



Synthèse contrôlée par additifs latex de nanoparticules mésoporeuses à base de TiO_2 : M (M=Pd, Ag, Cu, Ni...): caractérisation et applications en photocatalyse

Wafae Halim

► To cite this version:

Wafae Halim. Synthèse contrôlée par additifs latex de nanoparticules mésoporeuses à base de TiO_2 : M (M=Pd, Ag, Cu, Ni...): caractérisation et applications en photocatalyse. Matériaux. Le Mans Université; Université Hassan II (Casablanca, Maroc), 2021. Français. NNT: 2021LEMA1003 . tel-03279447

HAL Id: tel-03279447

<https://theses.hal.science/tel-03279447>

Submitted on 6 Jul 2021

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

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

THESE DE DOCTORAT DE PHYSIQUE



LE MANS UNIVERSITE
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

« Wafae HALIM »

**« Synthèse contrôlée par additifs latex de nanoparticules mésoporeuses
à base de TiO_2 : M (M=Pd, Ag, Cu, Ni...), caractérisation et applications
en photocatalyse »**

Thèse présentée et soutenue à « Université Hassan II-Casablanca », le « 01 Février 2021 »
Unité de recherche : Institut des Molécules et Matériaux du Mans
Thèse N°: 2021LEMA1003

Rapporteurs avant soutenance :

Souad AMMAR-MERAH	Professeure, Université Paris-Diderot VII, France
Rahma ADHIRI	Professeure, Université Hassan II –Casablanca, Maroc
Said GMOUH	Professeur, Université Hassan II -Casablanca, Maroc

Composition du Jury :

Président :	Rahma ADHIRI	Professeure, Université Hassan II –Casablanca, Maroc
Examineurs :	Souad AMMAR-MERAH	Professeure, Université Paris-Diderot VII, France
	Sandrine COSTE	MCF, Le Mans Université France
	Rahma ADHIRI	Professeure, Université Hassan II –Casablanca, Maroc
	Alain GIBAUD	Professeur, Le Mans Université France
	Said GMOUH	Professeur, Université Hassan II –Casablanca, Maroc
	Mohamed MOUSSETAD	Professeur, Université Hassan II –Casablanca, Maroc
Dir. de thèse :	Abdelhadi KASSIBA	Professeur, Le Mans Université France
Co-dir. de thèse :	Said OUASKIT	Professeur, Université Hassan II –Casablanca, Maroc

Titre : Synthèse contrôlée par additifs latex de nanoparticules mésoporeuses à base de TiO_2 : M (M=Pd, Ag, Cu, Ni...), caractérisation et applications en photocatalyse.

Mots clés : Photocatalyse, Adsorption, Nanoparticules, structures mésoporeuse, Dopage métallique (Pd, Ag, Cu, Ni), copolymères Latex

Résumé : Le renforcement des normes de la qualité de l'eau est un objectif ambitieux qui a attiré de nombreux chercheurs pour développer de nouveaux procédés physico-chimiques. La photocatalyse apparaît comme l'un des mécanismes réactionnels le moins onéreux à mettre en place pour conduire à la dégradation de polluants organiques. Le développement de matériaux photoactifs en exploitant leur nano-structuration et l'ingénierie de leurs structures électroniques constitue une contribution majeure pour améliorer l'efficacité photocatalytique. Le dioxyde de titane (TiO_2) demeure un des matériaux clés pour la photocatalyse et constitue la base d'une variante d'architectures dont l'organisation et la composition sont modulées par des opérations de fonctionnalisation, de dopage ou de formations d'hétérostructures. En effet, TiO_2 étant actif uniquement dans le domaine de l'ultraviolet qui représente 4-5% du rayonnement solaire, un enjeu majeur des travaux actuellement porte sur l'extension de sa réactivité photocatalytique dans le domaine du visible. Dans ce contexte, le présent travail a porté sur l'élaboration de nanoparticules mésoporeuses de dioxyde de titane dopées avec différents métaux (Pd, Ag, Cu et Ni) dans le but d'assurer une absorption dans le visible tout en restant actif sous rayonnement ultraviolet. Pour réaliser cet objectif, une nouvelle méthode de synthèse a

été développée en utilisant le copolymère latex afin d'obtenir des nanoparticules de dioxyde de titane mésoporeuse dopées et de morphologies contrôlées. Les nanopoudres obtenues ont été caractérisées systématiquement par différentes techniques structurales (DRX, Raman, IR-TF), morphologiques et texturales (MET, MEB, BET), optiques et électroniques (Spectroscopie UV-Visible, RPE). Afin d'améliorer les performances adsorption-photocatalytiques, une méthodologie du plan d'expérience a été mise en œuvre pour optimiser les paramètres de synthèse des nanoparticules mésoporeuses avec en particulier, la stabilisation du polymorphe anatase, avec une taille moyenne s'échelonnant de 5 à 20 nm et une surface spécifique maximale de $97\text{m}^2/\text{g}$. La deuxième partie de ce travail a porté sur la réalisation de nanoparticules de TiO_2 sous la forme mésoporeuse dopées avec des métaux (Pd, Ag, Cu, et Ni). Différentes teneurs du dopant jusqu'à 10% et des températures de calcination (500 - 800 °C) ont été utilisées et contribuent à moduler les caractéristiques structurales, morphologiques, optiques et électroniques des structures mésoporeuses dopées. Les études photocatalytiques ont été effectuées et comparées en fonction de l'effet des éléments dopants et des caractéristiques physiques et morphologiques des structures mésoporeuses à base de TiO_2 dopées.

Title: Controlled Synthesis by latex additive of TiO_2 mesoporous nanoparticles doped by metallic elements M=(Pd, Ag, Cu, Ni...), characterization and applications in photocatalysis.

Keywords : Photocatalyst, Adsorption, Nanoparticles, Mesoporous structure, M doped TiO_2 (M=Ag, Pd, Cu, Ni), Copolymeres Latex

Abstract: Improving the water quality standards is a challenging goal that has attracted the interest of a wide scientific community developing innovative classes of materials and new physico-chemical processes. Photocatalysis appears to be one of the relevant mechanisms leading to the degradation of organic pollutants. The development of photoactive materials by exploiting their nano-structuration and the engineering of their electronic structure is a major contribution to enhance the photocatalytic efficiency. Titanium dioxide (TiO_2) remains one of the key materials for the photocatalysis and forms the basis of a variant of architectures with defined organization, composition and physical features are modulated by the functionalization, doping or the built of heterostructures. Indeed, TiO_2 is active only in the ultraviolet range, which represents 4-5% of the solar radiation spectrum and the developed approaches currently focus on extending its photocatalytic activity in the visible range. In this context, the present thesis is devoted to the development of mesoporous titanium dioxide nanoparticles doped with different metals (Pd, Ag, Cu and Ni) with the aim to ensure the formation of efficient photocatalysts in the visible range of solar radiation. Thus, a new

synthesis method has been developed using latex copolymers to design mesoporous nanoparticles of doped titania with controlled morphologies. The obtained nanopowders were systematically characterized by different structural methods (DRX, Raman, FTIR), the morphology and texture (MET, MEB, BET), optical and electronic properties (UV-Visible Spectroscopy, EPR). In order to improve the combined adsorption-photocatalytic performance, a methodology of experiment design was implemented to optimize the synthesis parameters with stabilized the crystalline anatase polymorph with the particle size in the range from 5 to 20 nm and a specific surface area of $97\text{m}^2/\text{g}$. The second part of the thesis work was devoted to the synthesis of mesoporous TiO_2 nanoparticles with metallic doping by using Pd, Ag, Cu, and Ni. Different doping ratios up to 10% and the calcination temperature (500 – 800°C) have been used to modulate the structural, morphological, optical and electronic characteristics of doped mesoporous structures. Photocatalytic studies were conducted and compared based on the effect of doping elements, the morphological and structural characteristics on the electronic and optical properties of mesoporous TiO_2 doped structures

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre Le Mans Université (France) et l'Université Hassan II-Casablanca (Maroc). Une grande partie de ce travail a été réalisé au sein de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), je tiens donc tout d'abord à remercier Laurent FONTAINE pour son accueil.

Je voudrais exprimer une sincère gratitude à Madame Souad AMMAR-MERAH, Professeur des Universités à l'Université de Paris Diderot (France), à Madame Rahma ADHIRI Professeur des Universités à l'Université Hassan II-Casablanca (Maroc) et à Monsieur Said GMOUH, Professeur des Universités à l'Université Hassan II-Casablanca (Maroc) d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je suis également très reconnaissant à Madame Sandrine COSTE Maître de conférences à Le Mans Université (France), à Monsieur Alain GIBAUD Professeur des Universités à Le Mans Université (France), à Monsieur Mohamed MOUSSETAD, Professeur des Universités à l'Université Hassan II-Casablanca (Maroc) et à Madame Rahma ADHIRI Professeur des Universités à l'Université Hassan II-Casablanca (Maroc) d'avoir examiné mon travail et de présider les jurys de ma thèse.

J'exprime toute ma profonde gratitude à mes directeurs de thèse, le Professeur Saïd OUASKIT et le Professeur Abdelhadi KASSIBA sans lesquels cette thèse n'aurait pu être menée à bien. Je les remercie pour m'avoir accueilli dans leurs équipes, encadré et pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce projet, ainsi que pour leur écoute, leur soutien, leurs conseils tant sur le plan humain que scientifique durant ces années. Nos discussions et leurs commentaires constants m'ont aidé à affiner mes connaissances et ont fait de moi la chercheuse que je suis aujourd'hui, je me considère chanceuse d'avoir eu l'opportunité de travailler avec eux. C'est un grand honneur pour moi d'avoir été leur doctorante.

Je tiens à remercier encore une fois Sandrine COSTE pour l'aide qu'elle m'a apportée durant mon séjour à Le Mans Université. Je remercie également Anthony ROUSSEAU pour son aide au MET, Frédéric AMIARD pour son aide en spectroscopie Raman et IRTF, François GOUTENOIRE pour son aide sur la diffusion des rayons X, Fabien BOUCHER pour les analyses BET, Nicolas ERRIEN, Marie-Pierre CROSNIER-Lopez, Maud BARRE, Sandy AUGUSTE...

Merci à Martin GEOFFROY, Virginie FROGER, Saïda MENARD, Agnès RANGER, Eliane ELMALEH, Fanny LAUDE-MOLINA, Annie RUTTER et les autres membres de l'école doctorale et du service des Relations internationales de Le Mans Université de leur aide et accueil chaleureux.

Un remerciement spécial à mes amis de l'IMMM, en particulier: Drisya KARATHUPARATHOTTATHIL DAMODHARAN, Peng JIANGULI, Manel MISSAOUI et Christeena THERESA THOMAS. J'exprime également avec plaisir mes sincères remerciements à l'ensemble des personnes du département de physique de la faculté des sciences Ben M' SIK, l'Université Hassan II-Casablanca (Maroc).

Je tiens également à remercier le Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST-Rabat), le programme ERASMUS+ mobilité internationale de crédits et l'école doctorale 3M pour leur soutien financier.

Mes derniers remerciements vont aux personnes sans lesquelles je n'aurais pas pu dépasser les obstacles de la vie: à celles et ceux qui me sont chers et qui m'ont supportée tout au long de mon cursus scolaire, à ma famille en particulier mes parents qui m'ont toujours soutenu. Merci pour votre confiance, pour votre soutien et surtout d'être fiers de moi. Ma sœur, mes frères, je vous adore et merci d'avoir été là pour moi. Je n'oublie pas mes grands-parents, mes tantes, mes oncles, mes cousines et mes cousins qui se sont assurés que « ça va avec la thèse ».

Merci à tous ceux qui ont participé et qui m'ont aidé de près ou de loin durant ma thèse. Je m'estime chanceuse d'avoir eu l'occasion de faire de telles rencontres.

RESUME

Au cours de ces dernières années, la croissance de la population humaine, ainsi que l'intensification des activités agricoles et industrielles ont conduit à une augmentation de la pression sur l'approvisionnement en eau pour les utilisations domestiques et de façon inégale selon les pays. Pour juguler ce besoin croissant d'eau potable, le traitement des eaux usées pour la réutilisation est une solution prometteuse et efficace. En particulier, l'exploitation de la photocatalyse sous irradiation UV ou visible est capable de conduire à la dépollution de l'eau par la minéralisation des composés organiques en présence d'un photocatalyseur. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse associant des méthodes de synthèse des matériaux nanostructurés à base de TiO_2 en exploitant un additif à base de latex pour contrôler la morphologie des nanopoudres et l'étude de leurs propriétés physiques requises pour l'efficacité des procédés d'adsorption-photocatalyse sous rayonnement visible. Le problème du dopage métallique a été étudié en utilisant différents métaux et leurs réponses d'adsorption-photocatalyse ont été comparées en fonction du dopant métallique.

Une nouvelle méthode d'élaboration des nanoparticules de dioxyde de titane mésoporeux a été développée en utilisant le copolymère latex. L'intérêt principal d'utiliser le copolymère latex dans la synthèse est d'obtenir une structure mésoporeuse dans le but d'augmenter la surface spécifique du dioxyde de titane et par la suite son activité photocatalytique. Les propriétés structurales, optiques et morphologiques sont mises en évidence par plusieurs techniques de caractérisation (DRX, Raman, IR-TF, MET, BET et DRS).

La diffraction des rayons X montre la stabilisation de la structure Anatase du dioxyde de titane avec un contrôle de la taille moyenne des nanoparticules estimée de l'ordre de 14 nm. Les résultats de la diffraction des rayons X sont confirmés par la spectroscopie Raman à travers l'observation des modes Raman caractéristiques de la phase Anatase du TiO_2 . De même, les spectres IR-TF indiquent la présence de la large bande d'absorption dans la plage 400-900 cm^{-1} qui est caractéristique des vibrations d'étirement Ti-O et Ti-O-Ti de la phase Anatase du TiO_2 .

Les expériences de Brunauer-Emmett-Teller (BET) montrent que la nanopoudre synthétisée possède une surface spécifique de 98 m^2/g , tandis que le volume des pores est de l'ordre de 0.27 cm^3/g et donc une taille moyenne des pores de l'ordre de 11 nm; taille caractéristique des matériaux mésoporeux. Les observations MET à deux échelles différentes de 20 nm et 200 nm montrent clairement la disparition du copolymère latex après un recuit à 500 °C, favorisant la création des mésopores. Nous avons observé également que ces pores sont typiquement constitués de structures TiO_2 d'après les images MET-HR montrant les plans inter-réticulaire de 3.6 Å correspondant à la distance caractéristique des plans atomiques (101) de la phase Anatase de l'oxyde de titane. Pour les propriétés optiques des nanoparticules de TiO_2 , le gap optique de 3.14 eV est communément reporté

mais l'avantage des synthèses développées en utilisant l'additif latex, réside dans la morphologie mésoporeuse des nanoparticules.

L'étude du dopage a par la suite porté sur les métaux Argent, Palladium, Cuivre et Nickel. Les structures obtenues ont été caractérisées par diffraction de rayon X, BET, spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge, spectroscopie de réflectance diffuse, microscopie électronique à transmission afin d'optimiser les réponses d'adsorption-photocatalyse sous la lumière visible. En plus des pics caractéristiques de la phase Anatase, les résultats de la diffraction des rayons X montrent un pic supplémentaire à $2\theta=30.71^\circ$ pour les échantillons dopés Ag, Pd et Cu; pic attribué à l'orientation (121) de la phase Brookite du dioxyde de titane. Pour les échantillons dopés au Palladium, un pic de diffraction apparaît à $2\theta=33.74^\circ$ correspondant à l'orientation (110) de l'oxyde de Palladium. Les spectres Raman des nanoparticules d'oxyde de titane dopées Ag, Pd, Cu et Ni présentent des bandes caractéristiques du TiO_2 et confirment les résultats obtenus par diffractions des rayons X. Un décalage au niveau de la bande principale située à 144 cm^{-1} est observé et semble provenir de l'effet du dopant métallique.

Des expériences de Brunauer-Emmett-Teller ont été réalisées afin de mettre en évidence la structure mésoporeuse. Les caractéristiques morphologiques ont été déterminées en fonction du dopage. Il s'agit notamment de la taille des pores, le volume total des pores et la surface spécifique des matériaux mésoporeux à base de TiO_2 .

La spectroscopie d'absorption UV-Visa a été utilisée pour déterminer la réflectance des nanoparticules dont le traitement conduit à la bande interdite de ces structures dopées. Il a été ainsi montré que cette énergie varie en fonction du dopant et atteint un minimum de 2.49 eV avec un dopage de 2.5% d'Argent. L'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO_2 dopées a été étudiée en utilisant un colorant organique (bleu de méthylène) en solution. Les matériaux mésoporeux à base de TiO_2 dopés ont montré une combinaison séquentielle adsorption-photocatalyse avec différentes constantes caractéristiques de la cinétique des réactions en fonction de la nature du dopant métallique utilisé.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	I
RESUME	II
SOMMAIRE	IV
LISTE DES FIGURES	VII
LISTE DES TABLEAUX	IX
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. PHOTOCATALYSE HETEROGENE, PROCESSUS ET MATERIAUX	4
1 <i>Introduction</i>	4
2 <i>La photocatalyse hétérogène</i>	4
2.1 Généralités et historique	4
2.2 Semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques	6
2.3 Principe de la photocatalyse hétérogène	7
2.4 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	9
2.4.1 Influence de la concentration du catalyseur	10
2.4.2 Influence de la longueur d'onde	10
2.4.3 Influence de la concentration initiale du polluant	11
2.4.4 Influence de la température	11
2.4.5 Influence du flux lumineux	12
2.4.6 Influence du PH	12
2.4.7 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules	13
2.4.8 Influence de l'oxygène	14
2.5 Applications de la photocatalyse	14
2.6 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse	15
3 <i>Le photocatalyseur TiO₂</i>	16
3.1 Les propriétés physico-chimiques du TiO ₂	16
3.2 Applications	19
3.3 Limitations et améliorations de la photoactivité des matériaux à base de TiO ₂	20
4 <i>Le dopage du dioxyde de titane</i>	20
4.1 Le dopage cationique	20
4.2 Le dopage anionique	21
4.3 Le dopage par des métaux nobles	22
4.3.1 Contact métal/semi-conducteur	23
4.3.2 Mécanisme photocatalyse plasmonique	23
5 <i>Couplage adsorption- photocatalyse</i>	26
CONCLUSION	28
CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE SYNTHESE ET CARACTERISATION	29

1	<i>Synthèse assistée par copolymère latex</i>	29
1.1	Les précurseurs utilisés	30
1.2	Préparation de matériaux nano et mésoporeux de TiO_2 pur et TiO_2 dopé	31
1.2.1	Synthèse des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux	31
1.2.2	Synthèse des nanocomposites Pd/ TiO_2 mésoporeux	32
1.2.3	Synthèse des nanocomposites Ag/ TiO_2 mésoporeux	32
1.2.4	Synthèse des nanocomposites Cu/ TiO_2 mésoporeux	33
1.2.5	Synthèse des nanocomposites Ni/ TiO_2 et NiTiO_3 mésoporeux	34
1.3	Traitement thermique	34
2	<i>Caractérisation physico-chimique des matériaux photoactifs</i>	34
2.1	Diffraction des rayons X (DRX)	35
2.2	Spectroscopie Raman	36
2.3	Mesures de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)	38
2.4	Microscopie électronique à balayage (MEB)	40
2.5	Microscopie électronique en transmission (MET)	40
2.6	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	41
2.7	Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS)	42
2.8	Spectrophotométrie UV-Vis	43
2.9	Résonance paramagnétique électronique (RPE)	44
3	<i>Dispositif de mesures d'adsorption-photocatalyse</i>	46
	CONCLUSION	49

CHAPITRE III. ETUDE ET OPTIMISATION DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE DES MATÉRIEAUX NANO-MESOPOREUX A BASE DE TiO_2

	INTRODUCTION	50
1	<i>Synthèse assistée par copolymère latex: Optimisation du pH</i>	50
1.1	La diffraction des rayons X et Spectroscopie Raman	50
1.2	Mesures de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller	53
1.3	Microscopie électronique à balayage	53
1.4	Microscopie électronique en transmission	54
1.5	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	56
1.6	La spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse	56
1.7	Activités d'adsorption-photocatalyse	57
	CONCLUSION	58
2	<i>Propriétés des matériaux à base de TiO_2 dopé Pd</i>	59
2.1	La diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman	60
2.2	Analyse texturale et morphologique	62
2.3	Mesures vibrationnelles	64
2.4	Mesures optiques	65
2.5	Activités d'adsorption-photocatalyse	66
	CONCLUSION	67
3	<i>Propriétés des matériaux à base de TiO_2 dopé Ag</i>	68
3.1	Analyse par diffraction des rayons X et Spectroscopie Raman	68
3.2	Analyse texturale et morphologique	71

3.3	Mesures vibrationnelles	74
3.4	Mesures optiques	74
3.5	Activités d'adsorption-photocatalyse	76
CONCLUSION		77
CHAPITRE IV. SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES MATÉRIAUX NANO-MÉSOPOREUX À BASE DE (NiTiO₃, TiO₂) DOPES NI ET CU		79
1	<i>Effet de la température de calcination sur le nanocomposite Cu/TiO₂</i>	79
1.1	Propriétés structurales et morphologiques	79
1.2	Propriétés optiques et électroniques	86
1.3	Activités d'adsorption-photocatalyse	89
CONCLUSION		90
2	<i>Propriétés structurales, texturale, Optiques et électroniques de nanocomposites Ni/TiO₂</i>	91
2.1	Propriétés structurales et morphologiques	91
2.2	Propriétés optiques et électroniques	97
2.3	Activités d'adsorption-photocatalyse	100
CONCLUSION		101
3	<i>Effet de la température sur les différentes propriétés de poudres Ni/TiO₂</i>	102
3.1	Propriétés structurales et morphologiques	102
3.2	Propriétés optiques	108
3.3	Activités d'adsorption-photocatalyse	110
CONCLUSION		111
CONCLUSION GÉNÉRALE		113
BIBLIOGRAPHIE		116

LISTE DES FIGURES

Figure 1 Evolution du nombre de publications dont le titre contient la troncature Photocatal*(ISI Web Of Knowledge –Avril 2018).....	6
Figure 2 Position des bandes interdites de différents matériaux photocatalyseurs, par rapport aux potentiels redox des couples O_2/H_2O et $O_2/O_2^{\cdot -}$ [10].....	6
Figure 3 Quantité totale de colorant adsorbé par différentes oxydes en fonction du temps d'irradiation [14]..	7
Figure 4 Schéma de la photocatalyse à la surface d'une nanoparticule de TiO_2	9
Figure 5 Influence de (A) la masse du catalyseur, (B) la longueur d'onde de la lumière incidente (C) la concentration initiale du polluant (D) la température et (E)le flux lumineux sur la vitesse de réaction [2]...	10
Figure 6 Influence du pH sur la taille moyenne des particules de TiO_2 P25 en solution aqueuse ($[TiO_2]=0,2$ g/L) [48].....	13
Figure 7 Evolution du nombre de publications dont le titre contient la troncature TiO_2 (ISI Web Of Knowledge–Avril 2018).....	16
Figure 8 Les structures cristallines du TiO_2 à partir de pyramide TiO_3 en haut et d'octaèdres TiO_6 en bas pour Anatase (a), Rutile (b) et Brookite (c) [84].....	17
Figure 9 Diffractogrammes de poudres obtenus par DRX pour TiO_2 (a): sous air et (b) : sous vide, à différentes températures [89].....	18
Figure 10 Contact métal/semi-conducteur type n [167]	23
Figure 11 Positions des bandes d'énergie des matériaux courants en photocatalyse plasmonique [170]	24
Figure 12 Diagramme d'énergie en photocatalyse plasmonique [170].....	25
Figure 13(A) Mécanisme proposé pour la séparation de charge à l'interface entre une nanoparticule d'Argent et le TiO_2 ; (B) cheminement possible des électrons de nanoparticules d'Argent excitées vers une molécule d' O_2 [112].....	25
Figure 14 Niveaux d'énergie des particules d'or, du TiO_2 ainsi que de l' O_2 adsorbé [172].....	26
Figure 15 Représentation schématique de plans atomiques en positions de diffractions	35
Figure 16 Un diffractomètre X'pert MPD PRO de PANalytical.....	36
Figure 17 Schéma descriptif des différentes transitions inélastique et élastique lors de l'analyse Raman où V_0 est la fréquence d'excitation du laser et V_{vm} est la fréquence de vibration de la molécule analysée	37
Figure 18 Un spectromètre Xplora de Horiba Jobin-Yvon	38
Figure 19 Microscope électronique en transmission JEOL JEM 2010	41
Figure 20 Un spectromètre « Bruker Vertex-70V et Accessoire de Réflection Totale Atténuée (ATR)	42
Figure 21 Un spectrophotomètre à haute résolution (Ocean Optics HR4000).....	43
Figure 22Un spectrophotomètre UV-visible (Cary 60 UV-Vis)	44
Figure 23 Niveaux d'énergies des spins électroniques dans un champ magnétique statique	45
Figure 24 Un spectromètre BRUKER-EMX.....	45
Figure 25 Spectre d'absorption (à $2 \cdot 10^{-5}$ M), structure, masse moléculaire et droite d'étalonnage du bleu de méthylène	46
Figure 26 Dispositif expérimental adsorption suivie de photocatalyse	47
Figure 27 Diffractogrammes de rayons X du TiO_2 élaborés à différents pH recuits à 500 °C.....	51
Figure 28 Spectres Raman des échantillons de TiO_2 élaborés à différents pH recuit à 500 °C.....	52
Figure 29 Imagerie MEB du copolymère latex	54
Figure 30 a. Micrographie MET à 200 nm b. à 20 nm c. analyse EDS relative aux nanoparticules de TiO_2 à PH=9 et d. cliché de diffraction d'une zone sélectionnée de l'image a.	55
Figure 31 Spectre IR-TF du copolymère latex et des nanoparticules de TiO_2 calcinées à 500 °C.....	56
Figure 32 Spectres a. de réflectivité, b. d'absorption de Kubelka-Munk et c. de la bande interdite du TiO_2 mésoporeux.....	57
Figure 33a. l'effet des nanoparticules de TiO_2 mésoporeuses sur la performance d'adsorption-photocatalyse du BM et b. la vitesse de réaction photocatalytique	57
Figure 34 Diffractogrammes de rayons X des échantillons de TiO_2 dopé au Pd recuits à 500 °C.....	60
Figure 35 Spectres Raman des nanoparticules de TiO_2 et Pd/ TiO_2 recuits à 500 °C	62
Figure 36 (a) Images MET de TiO_2 à 200 nm, (b) Images MET de TiO_2 à 20 nm, (c) clichés de diffraction d'une zone sélectionnée de l'image a , (d) Images MET de 2.5% Pd/ TiO_2 à 200 nm, (e) Images MET de 2.5% Pd/ TiO_2 à 20 nm, (f) cliché de diffraction d'une zone sélectionnée de l'image d, (g) analyse EDS relative aux nanoparticules de TiO_2 , (h) analyse EDS relative aux nanoparticules de 2.5% Pd/ TiO_2 ,	63
Figure 37 Spectres IR-TF des nanoparticules de TiO_2 et Pd/ TiO_2 calcinés à 500 °C.....	64
Figure 38 Spectres d'absorption UV-visible des photocatalyseurs de Pd/ TiO_2 calcinés à 500 °C	65

Figure 39 Spectres de la bande interdite des photocatalyseurs de TiO_2 et Pd/TiO_2 calcinés à 500 °C	66
Figure 40 a. la performance d'adsorption-photocatalyse du BM et b. la vitesse de réaction photocatalytique des nanoparticules Pd/TiO_2 mésoporeuses	67
Figure 41 Diffractogrammes des rayons X des échantillons de TiO_2 dopé au Ag recuits à 500 °C.....	69
Figure 42 Spectres Raman des nanoparticules de TiO_2 et Ag/TiO_2 calcinés à 500 °C	70
Figure 43 Images MET de (a) TiO_2 , (b) 2.5% Ag/TiO_2 , (c) 5% Ag/TiO_2 , (d) 7.5% Ag/TiO_2 à 200 nm, Images MET et cliché de diffraction d'une zone sélectionnée de (e) TiO_2 , (f) 2.5% Ag/TiO_2 , (g) 5% Ag/TiO_2 , (h) 7.5% Ag/TiO_2 à 20 nm, analyse EDS relative aux nanoparticules de (i) TiO_2 , (j) 2.5% Ag/TiO_2 , (k) 5% Ag/TiO_2 , (l) 7.5% Ag/TiO_2 à 200 nm.....	72
Figure 44 Spectres IR-TF des nanoparticules de TiO_2 et Ag/TiO_2 calcinées à 500 °C	74
Figure 45 Spectres d'absorption UV-visible des photocatalyseurs d' Ag/TiO_2 calcinés à 500 °C	75
Figure 46 Spectres de la bande interdite des photocatalyseurs de TiO_2 et Ag/TiO_2 calcinés à 500 °C.....	76
Figure 47 a. Performance d'adsorption-photocatalyse du BM et b. vitesse de réaction photocatalytique des nanoparticules Ag/TiO_2 mésoporeuses.....	76
Figure 48 Diffractogrammes des rayons X des échantillons de Cu/TiO_2 calcinés à 500 °C.....	80
Figure 49 Diffractogrammes des rayons X des échantillons de Cu/TiO_2 calcinés à 600 °C.....	80
Figure 50 Spectres Raman des nanoparticules de TiO_2 et Cu/TiO_2 calcinées à 500 °C.....	82
Figure 51 Spectres Raman des nanoparticules de TiO_2 et Cu/TiO_2 calcinées à 600 °C.....	82
Figure 52a. Micrographie MET à 200 nm b. à 20 nm c. clichés de diffraction d'une zone sélectionnée de l'image a et d. analyse EDS relative aux 2.5% Cu/TiO_2 calcinés à 500 °C	84
Figure 53 Spectres IR-TF des nanoparticules de TiO_2 et Cu/TiO_2 calcinées à 500 °C	85
Figure 54 Spectres d'absorption UV-visible des photocatalyseurs de Cu/TiO_2 calcinés à 500 °C.....	86
Figure 55 Spectres de la bande interdite des photocatalyseurs de TiO_2 et Cu/TiO_2 calcinés à 500 °C	87
Figure 56 Spectres de RPE des nanoparticules de TiO_2 dopé au Cuivre calcinées à 500 °C	89
Figure 57 a. la performance d'adsorption-photocatalyse du BM et b. la vitesse de réaction photocatalytique des nanoparticules Cu/TiO_2 mésoporeuses.....	90
Figure 58 Diffractogrammes des rayons X des échantillons de TiO_2 et TiO_2 dopés au Ni calcinés à 500 °C	92
Figure 59 Spectres Raman des nanoparticules de TiO_2 et Ni/TiO_2 calcinées à 500 °C.....	93
Figure 60 Images MET et SAED de (a) 2.5% Ni/TiO_2 , (b) 5% Ni/TiO_2 , (c) 7.5% Ni/TiO_2 , (d) 10% Ni/TiO_2 à 200 nm, Images MET de (e) 2.5% Ni/TiO_2 , (f) 5% Ni/TiO_2 , (g) 7.5% Ni/TiO_2 , (h) 10% Ni/TiO_2 à 20 nm, analyse EDS relative aux nanoparticules de (i) 2.5% Ni/TiO_2 , (j) 5% Ni/TiO_2 , (k) 7.5% Ni/TiO_2 , (l) 10% Ni/TiO_2 à 200 nm	95
Figure 61 Spectres IR-TF des nanoparticules de TiO_2 et Ni/TiO_2 calcinées à 500 °C.....	97
Figure 62 Spectres d'absorption UV-visible des photocatalyseurs de TiO_2 et Ni/TiO_2 calcinés à 500 °C.....	97
Figure 63 Spectres de la bande interdite des photocatalyseurs de TiO_2 et Ni/TiO_2 recuits à 500 °C.....	98
Figure 64 Variation de l'énergie de gap et taille des particules en fonction de la teneur en Nickel des photocatalyseurs Ni/TiO_2	99
Figure 65 Spectres de RPE des nanoparticules de TiO_2 dopé au Nickel, calcinées à 500 °C	99
Figure 66 a. Performance d'adsorption-photocatalyse du BM et b. la vitesse de réaction photocatalytique des nanoparticules Ni/TiO_2 mésoporeuses.....	100
Figure 67 Diffractogrammes des rayons X de 10% Ni/TiO_2 calciné à différentes températures	103
Figure 68 Spectres Raman des nanoparticules de 10% Ni/TiO_2 traitées thermiquement à différentes températures	105
Figure 69a. Micrographie MET à 200 nm b. à 50 nm et c. analyse EDS relative au 10% Ni/TiO_2 traité thermiquement à 600 °C.....	107
Figure 70 Spectres IR-TF des nanoparticules de TiO_2 et Ni/TiO_2 traitées thermiquement à différentes températures	108
Figure 71 Spectres d'absorption UV-visible des photocatalyseurs de Ni/TiO_2 traités thermiquement à différentes températures	108
Figure 72 Spectres de la bande interdite des photocatalyseurs Ni/TiO_2 traités à différentes températures... ..	109
Figure 73 Variation de l'énergie de gap et la taille des particules en fonction de la température de traitement thermique des photocatalyseurs Ni/TiO_2	110
Figure 74 a. Performance d'adsorption-photocatalyse du BM et b. vitesse de réaction photocatalytique des nanoparticules 10% Ni/TiO_2 mésoporeuses calcinées à 500 et 600 °C.....	111

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Principaux procédés d'élimination de la matière organique [173]	26
Tableau 2 Plan général d'expérimentation pour la synthèse des TiO ₂ mésoporeux.....	31
Tableau 3 Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [204,205]	46
Tableau 4 Largeur à mi-hauteur (FWHM), distance réticulaire (d_{hkl}), position en 2theta, taille moyenne des cristallites et fraction Anatase des nanoparticules de TiO ₂ élaborés à différents pH en utilisant le plan (101).	52
Tableau 5 Surface spécifique, volume et diamètre des pores des photocatalyseurs TiO ₂ mésoporeux élaborés à pH=9	53
Tableau 6 Largeur à mi-hauteur (FWHM), distance réticulaire (d_{hkl}), position en 2theta et taille moyenne des cristallites des photocatalyseurs Pd/TiO ₂ calcinés à 500 °C estimée à partir du diagramme de DRX	61
Tableau 7 Surface spécifique, volume et diamètre des pores des photocatalyseurs Pd/TiO ₂ calcinés à 500 °C	62
Tableau 8 Bandes interdites des photocatalyseurs Pd/TiO ₂ calcinés à 500 °C.....	66
Tableau 9 Taille des particules des photocatalyseurs Ag/TiO ₂ calcinés à 500 °C estimée à partir du spectre DRX.....	70
Tableau 10 Surface spécifique, volume et diamètre des pores des photocatalyseurs Ag/TiO ₂ calcinés à 500 °C.....	71
Tableau 11 Bandes interdites des photocatalyseurs Ag/TiO ₂ calcinés à 500 °C	75
Tableau 12 Taille des particules des photocatalyseurs Cu/TiO ₂ calcinés à 500 et 600 °C estimée à partir du diagramme DRX.....	81
Tableau 13 Surface spécifique, volume et diamètre des pores des photocatalyseurs Cu/TiO ₂ calcinés à 500 et 600 °C.....	83
Tableau 14 Bandes interdites des photocatalyseurs Cu/TiO ₂ calcinés à 500 °C	88
Tableau 15 Taille des particules des photocatalyseurs Ni/TiO ₂ calcinés à 500 °C estimée à partir du spectre DRX.....	93
Tableau 16 Surface spécifique, volume et diamètre des pores des photocatalyseurs Ni/TiO ₂ calcinés à 500 °C	94
Tableau 17 Bandes interdites des photocatalyseurs Ni/TiO ₂ calcinés à 500 °C	98
Tableau 18 Taille des particules des différentes phases des photocatalyseurs Ni/TiO ₂ calcinés à différentes températures estimées à partir du spectre DRX.....	104
Tableau 19 Surface spécifique, volume et diamètre des pores des photocatalyseurs Ni/TiO ₂ recuits à 500 et 600 °C.....	106
Tableau 20 Bandes interdites des photocatalyseurs Ni/TiO ₂ traités à différentes températures.....	109

INTRODUCTION GENERALE

La qualité de l'eau est un besoin vital pour l'Homme et toutes les nations œuvrent pour la préserver et la rendre disponible en quantité suffisante tant les besoins sont de plus en plus importants. En effet, au cours de ces dernières années, la croissance de la population humaine, ainsi que l'intensification des activités agricoles et industrielles ont conduit à une augmentation de la pression sur l'approvisionnement en eau car des réserves peuvent se trouver altérées par la pollution. En effet les rejets domestiques, agricoles ou industriels sont multiples et d'intensité en constante croissance. En particulier, les rejets à base de colorants largement utilisés dans l'industrie textile, la nourriture, la pharmaceutique, les pigments et la cosmétique, sont autant de menaces qu'il faut résoudre à l'aide de procédés efficaces et économiquement viables. Les colorants organiques sont connus pour être des polluants qui impactent l'environnement et la santé. Cependant, certains polluants sont facilement biodégradables et d'autres ne sont dégradables que moyennant des traitements physico-chimiques ou biologiques. Dans ce sens, on peut citer différentes méthodes de traitements pour éliminer les polluants de l'eau. Il s'agit notamment de l'adsorption (charbons actifs, la chloration, la filtration...), la coagulation, l'oxydation thermique, le traitement électrochimique et la photocatalyse, avec des efficacités plus au moins importantes. Il est donc primordial de trouver des méthodes de traitement plus adaptées (moins coûteuses et plus efficaces) pour traiter les effluents avant leur rejet dans l'environnement ou de reconditionner des sources pour avoir une eau saine et consommable. Au cours de ces dernières années, plusieurs travaux de recherche se sont intéressés à développer des nouvelles méthodes de traitements. Parmi ces procédés, on trouve les procédés d'oxydation avancée qui apparaissent comme des techniques très prometteuses pour la dégradation des polluants organiques. Leur principe s'appuie sur l'oxydation complète des composants présents dans les polluants aqueux, les transformant en dioxyde de carbone (CO_2), eau (H_2O) et résidus inorganiques pouvant être captés par filtration. Dans ce contexte, la photocatalyse est considérée comme l'un des procédés d'oxydation le plus important pour la minéralisation des composés organiques en présence d'un photocatalyseur excité par une radiation adaptée à la structure électronique du matériau. En combinant le mécanisme de la photocatalyse avec celui de l'adsorption, on peut obtenir une bonne efficacité pour l'élimination des polluants. Il convient de noter que la filtration et l'adsorption ont été largement utilisées pour l'élimination des colorants des eaux polluées, en raison du captage des polluants. Cependant, l'utilisation du procédé photocatalytique est nécessaire pour une complète minéralisation des polluants en exploitant notamment le dioxyde de titane (TiO_2) qui offre des performances parmi les plus élevées comparativement à d'autres composés. Ce matériau se caractérise aussi par des propriétés intéressantes comme son faible coût, sa facilité de synthèse, sa stabilité chimique dans un milieu

aqueux. A ces propriétés intrinsèques s'ajoute celles résultant de la nanostructuration ou l'ingénierie de la structure de bandes par des dopages appropriés.

En effet, la plupart des applications du TiO_2 reposent sur l'absorption des rayons ultra-violet qui constituent néanmoins une petite partie du rayonnement visible du spectre solaire. Un nombre important de travaux ont donc vu le jour dans le but de décaler le seuil d'absorption optique de ce matériau vers la région des longueurs d'onde du visible. Pour accroître ou étendre les possibilités pour le catalyseur d'absorber dans le visible et élargir le champ d'application du système, le dopage ou la modification de ce catalyseur s'avère indispensable. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail consiste à la synthèse et à la caractérisation des nanoparticules (NPs) d'oxyde de titane avec des tailles contrôlées et des porosités ouvertes assurant d'importantes surfaces spécifiques. L'utilisation d'un additif à base de latex permet d'assurer les caractéristiques morphologiques optimales pour les NPs. Dans un second volet de ces travaux de thèse, le dopage par différents métaux tel que le Nickel (Ni), l'Argent (Ag), le Palladium (Pd) et le Cuivre (Cu) est dédié à moduler la structure électronique. Les études des propriétés d'adsorption et de l'efficacité photocatalytique sous irradiation d'un simulateur solaire permettent d'identifier les meilleures approches de synthèse et de dopage offrant les meilleures réponses photocatalytiques.

La structure de ce manuscrit de thèse se compose de quatre chapitres déclinés ci-dessous.

Le premier chapitre constitue une revue bibliographique subdivisée en quatre parties principales. La première partie est consacrée à une présentation du procédé de la photocatalyse hétérogène; les différents mécanismes de dégradation de polluants par photocatalyse, les paramètres physico-chimiques influençant l'efficacité de ce procédé et un bilan des avantages et inconvénients des approches. La deuxième partie présentera une étude sur les propriétés structurales, optiques et électroniques du dioxyde de titane, et leurs influences sur les mécanismes de la photocatalyse. La troisième partie détaillera la problématique d'absorption de TiO_2 dans le visible et les solutions possibles pour les résoudre. Quant à la quatrième partie, elle donnera quelques informations sur l'une des solutions possibles pour avoir une élimination complète du polluant, qui est l'association du procédé de photocatalyse à l'adsorption.

Le deuxième chapitre s'attache à présenter les aspects expérimentaux et se divise en trois parties. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description des principaux réactifs utilisés dans ce travail, le protocole de synthèse des différents composites à base de nanoparticules d'oxyde de titane dopées au Nickel, Argent, Palladium ou Cuivre. Dans la deuxième partie, nous détaillerons les différentes techniques de caractérisation et les méthodes d'analyse utilisées dans l'étude des propriétés physico-chimiques des photocatalyseurs. Finalement la troisième partie présentera la procédure adoptée pour réaliser les tests d'adsorption et de photocatalyse.

Le cœur de ce manuscrit est présenté sous forme de six parties qui font l'objet du troisième et du quatrième chapitre.

La première partie du chapitre trois sera consacrée à l'optimisation des conditions de synthèse des matériaux nano-méso-poreux à base de TiO_2 . La deuxième et la troisième partie du chapitre trois porteront sur le comportement physico-chimique des nanoparticules de TiO_2 dopées avec différentes concentrations en Palladium ou Argent avant de mesurer leurs activités d'adsorption-photocatalyse.

Les trois parties du chapitre quatre seront dédiées à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes caractérisations structurales, morphologiques et optiques effectuées sur les différents matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de titane dopées au Nickel ou au Cuivre et l'étude de l'activité d'adsorption-photocatalyse menée avec les deux types de dopage. Enfin, la conclusion générale de ce manuscrit sera l'occasion de faire un bilan global sur l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail, de rappeler les faits importants et marquants des différentes étapes de cette thèse, et dégager les principales perspectives ouvertes par nos résultats.

Chapitre I. Photocatalyse hétérogène, processus et matériaux

1 Introduction

Les colorants organiques ou inorganiques sont des composés nocifs pour l'environnement et le traitement des eaux polluées apparaît comme une nécessité à l'échelle internationale. La photocatalyse est parmi les procédés les plus efficaces permettant d'apporter des solutions à cette problématique.

Ce chapitre bibliographique est une brève présentation de notions de base nécessaires à la compréhension du travail réalisé dans le cadre de cette thèse.

Dans un premier temps, nous décrivons les principes de la photocatalyse hétérogène, en énumérant les différents mécanismes de dégradation de polluants par photocatalyse et en soulignant les paramètres physico-chimiques influençant l'efficacité de ce procédé, tout en montrant ses avantages et ses inconvénients.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des matériaux à base de dioxyde de titane en mettant l'accent sur les propriétés structurales, optiques et électroniques et leurs influences sur les mécanismes de la photocatalyse.

Nous nous focaliserons par la suite sur les problématiques de l'absorption limitée du TiO_2 dans le visible et les solutions possibles pour les résoudre.

L'une des solutions préconisées qui consisterait à associer la photocatalyse à l'adsorption pour une élimination complète du polluant sera abordée dans la dernière partie en se basant sur l'utilisation des matériaux mésoporeux.

2 La photocatalyse hétérogène

2.1 Généralités et historique

La photocatalyse est l'une des techniques d'oxydation avancée (TOA) qui peut être décrite comme un processus catalytique d'une réaction photochimique. Elle est utilisée pour la dégradation des composés organiques en CO_2 , H_2O et composés inorganiques [1]. Le terme photocatalyse signifie l'accélération de la vitesse d'une réaction photo induite en présence d'un catalyseur. Le processus photocatalytique consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par une lampe (halogène ou à incandescence) émettrice de lumière blanche, la solution siège de la réaction en présence d'un matériau photosensible utilisé comme photocatalyseur (dans notre cas par exemple le TiO_2). Cette irradiation conduit à l'accélération de la réaction à l'aide d'interactions entre les paires électron-trou et les produits organiques (réactifs) adsorbés à la surface du photocatalyseur. Les réactions catalytiques sont classées en deux catégories selon que le catalyseur est soluble dans le

milieu réactionnel, on parle dans ce cas de catalyse homogène, dans le cas contraire il s'agit de catalyse hétérogène. Dans ce dernier cas, le catalyseur est généralement solide, le milieu réactionnel gaz ou liquide et la réaction catalytique se produit à la surface du solide.

Dans notre étude, on considère le processus de photocatalyse hétérogène puisque les photocatalyseurs utilisés sont en phase solide (poudres) et le polluant est en phase aqueuse.

Généralement, le processus photocatalytique existe sous deux types [1]:

-Une photolyse catalysée, où la photo réaction est catalysée par un catalyseur non activé par les photons.

-Un processus de catalyse photogénérée, où le catalyseur intervenant lors de la réaction est activé par les photons.

Dans le cas d'un photocatalyseur à base de TiO_2 , c'est un processus de catalyse photogénérée puisque ce semi-conducteur est un catalyseur poreux activé sous l'effet de la lumière. Comme tout procédé de catalyse hétérogène, ce processus peut se diviser en cinq étapes indépendantes [2]:

1. Transfert des réactifs de la phase liquide vers la surface du photocatalyseur.
2. Adsorption d'au moins un réactif à la surface du photocatalyseur.
3. Réactions photocatalytiques sur la phase adsorbée où se déroule la réaction photocatalytique.
4. Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux.
5. Transferts de ces produits de la surface du photocatalyseur dans la phase liquide.

Historiquement, on se réfère toujours à 1972, quand Fujishima et Honda ont découvert la première décomposition de l'eau par photocatalyse en utilisant des électrodes de TiO_2 . Cette découverte est considérée comme le début des réactions redox photo-induites sur des surfaces semi-conductrices [3]. Quelques mois plus tard, Frank et Bard ont montré l'intérêt d'utiliser le TiO_2 pour la réduction du cyanure dans l'eau sous l'énergie solaire et par la suite son importance dans des applications environnementales [4]. La recherche dans ce domaine ne s'est pas arrêtée à ce niveau; l'intérêt s'est porté sur d'autres applications d'oxydes métalliques semi-conducteurs en se basant sur la destruction de polluants par photocatalyse avec TiO_2 dans l'eau. En 1991 O'Regan et Gratzel ont étudié l'efficacité d'une cellule photovoltaïque, cette cellule est composée d'une couche micrométrique de TiO_2 avec un revêtement d'une couche nanométrique d'un colorant à transfert de charge [5]. Plus tard, en 1994 Choi et al. ont étudié le rôle de dopage par des ions métalliques (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , V^{5+}) sur l'effet du confinement quantique lié à la taille des nanoparticules de TiO_2 en mesurant leurs photo-réactivités [6]. Depuis ce temps, le TiO_2 est considéré comme le semi-conducteur le plus performant en tant que photocatalyseur, pour la dégradation des polluants. La Figure 1 présente l'évolution du nombre de publications dans le domaine de la photocatalyse.

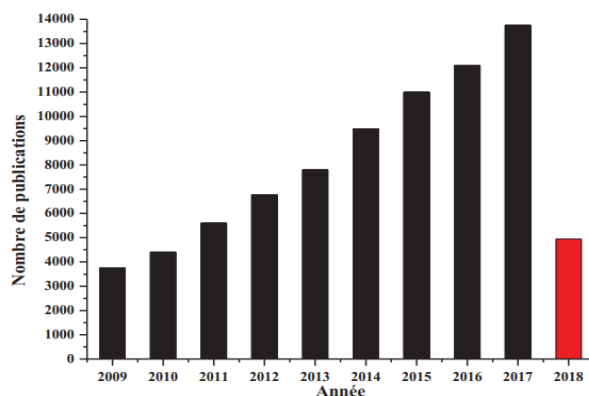


Figure 1 Evolution du nombre de publications dont le titre contient la troncature Photocatal*(ISI Web Of Knowledge –Avril 2018)

2.2 Semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques

La Figure 2 présente la position des bandes interdites de quelques semi-conducteurs par rapport aux potentiels redox des couples O_2/H_2O et $O_2/O_2^{\bullet-}$ responsables de la formation des espèces radicalaires oxydantes. Pour mieux choisir le matériau le plus convenable pour la photocatalyse, il faut bien situer le couple accepteur/donneur d'électron par rapport à la bande de valence/conduction du semi-conducteur. En effet, le potentiel redox des espèces du couple O_2/H_2O ($E^\circ = 1.23$ V/NHE) adsorbées sur la surface du semi-conducteur (TiO_2) doit être supérieur au potentiel redox des trous photogénérés de la bande de valence du semi-conducteur (TiO_2) ($E^\circ(TiO_2) = +3.5$ V/NHE), pour produire des radicaux $OH^\bullet$ pouvant oxyder le polluant et le potentiel du couple ($O_2/O_2^{\bullet-}$) ($E^\circ = -0.33$ V/NHE), doit être inférieur au potentiel redox des électrons de la bande de conduction ($E^\circ(TiO_2) = -0.1$ V/NHE) pour réduire l'oxygène adsorbé en surface, en anion super-oxyde $O_2^{\bullet-}$ [7]. Plusieurs semi-conducteurs ont été étudiés pour valider le matériau le plus convenable pour le processus photocatalytique tel que: GaP, CdS, CeO_2 , ZnS, TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , ZnO, WO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2/ZnS (Figure 2) [8,9].

N.B. : électrode normale à hydrogène (ENH) H^+/H_2 est utilisée comme référence.

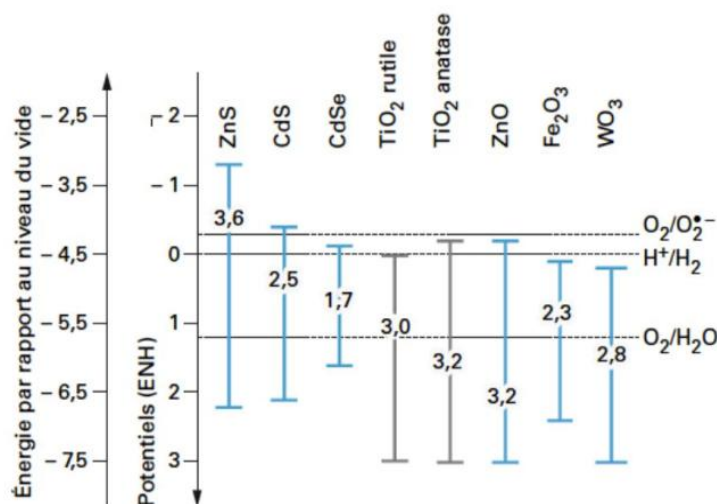


Figure 2 Position des bandes interdites de différents matériaux photocatalyseurs, par rapport aux potentiels redox des couples O_2/H_2O et $O_2/O_2^{\bullet-}$ [10]

Les résultats montrent que certains semi-conducteurs comme CdS et GaP sont capables d'absorber une fraction plus large du spectre solaire par rapport au TiO_2 , mais ils sont instables et se dégradent au cours du processus. D'autres études rapportent que ZnO est un semi-conducteur très actif lors de la dégradation de l'orthophonie-phénol en raison de sa structure électronique mais il est photo corrosif en milieu acide ce qui limite son utilisation [7,11–13]. Une autre étude révèle que le TiO_2 , le ZnO et le SrTiO_3 sont les semi-conducteurs les plus efficaces pour la dégradation du bleu de méthylène mais les deux derniers sont limités par le problème de la corrosion et la stabilité chimique (Figure 3) [14]. Du fait de sa non toxicité, son rendement élevé, sa bande interdite, sa stabilité photochimique, son faible coût et son inertie, le TiO_2 sous la forme Anatase est le semi-conducteur le plus utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation des polluants organiques [15–17].

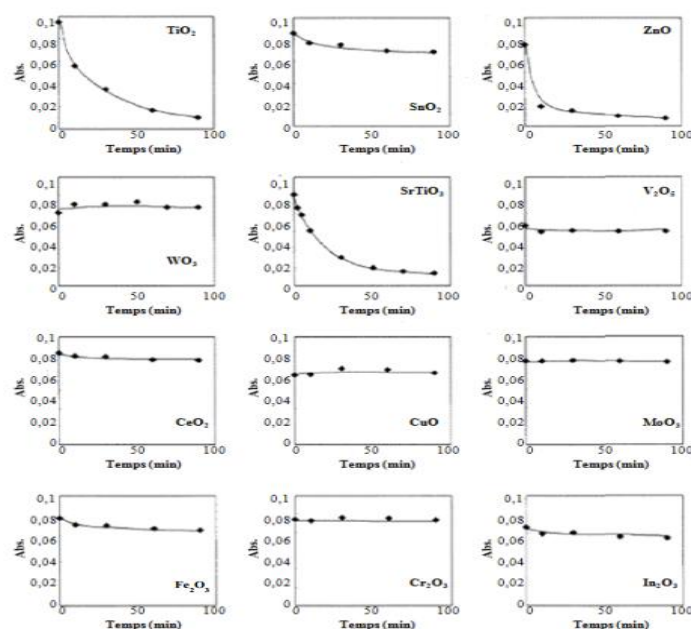
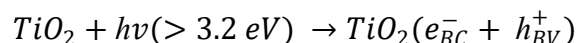


Figure 3 Quantité totale de colorant adsorbé par différentes oxydes en fonction du temps d'irradiation [14]

2.3 Principe de la photocatalyse hétérogène

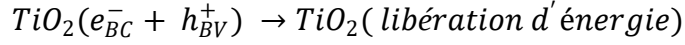
La photocatalyse est basée sur l'absorption d'un rayonnement lumineux dont l'énergie est égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur ($h\nu \geq E_g$). Cette irradiation permet de créer des paires électron-trou où les électrons passent à la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence selon la réaction suivant (cas de TiO_2) [2,18,19]:



Le transfert des réactifs de la phase liquide vers la surface du photocatalyseur est l'étape critique dans un processus photocatalytique durant lequel plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu [20]:

- En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons appropriés, les charges peuvent [21]:

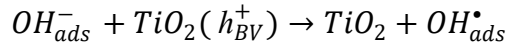
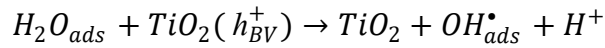
- Se recombiner entre elles au sein du matériau sans réagir avec les espèces adsorbées, suite à l'attraction électrostatique que subissent les deux charges, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons). En considérant que la durée de vie des paires électron-trou est de quelques nanosecondes.



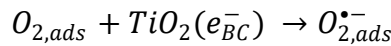
Cette réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène pour empêcher la recombinaison des électrons excités qui assurent le processus photocatalytique [1,22].

- Etre piégées sous forme de sites de défaut Ti^{3+} et O^- en surface du photocatalyseur.
- En présence des porteurs de charges, ces derniers peuvent, migrer à la surface du catalyseur et participer à des réactions d'oxydation en présence des trous (photo-oxydation) et/ ou des réactions de réduction en présence des électrons (photo-réduction) [23] :

- Les trous quant à eux réagissent avec les donneurs d'électrons tels que l'eau (H_2O_{ads}) et les anions hydroxyles (OH_{ads}^-) adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles ($OH_{ads}^\bullet$) qui sont des oxydants très puissants selon les réactions d'oxydation suivants [24]:

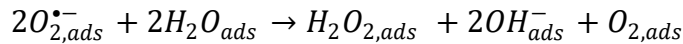


- Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons pour réduire les molécules d'oxygène adsorbées et former des radicaux super oxydes $O_{2,ads}^{\bullet-}$ capables de participer à des réactions d'oxydation selon l'équation suivant [25]:

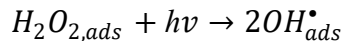
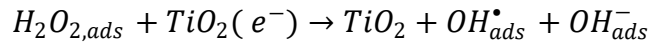


Cette réaction plutôt lente peut limiter les processus de la recombinaison des charges [26].

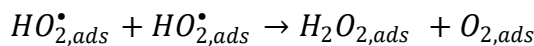
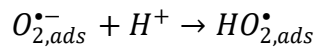
Les radicaux super oxydes $O_{2,ads}^{\bullet-}$ peuvent réagir avec l'eau pour former des éléments comme $H_2O_{2,ads}$, OH_{ads}^- et $O_{2,ads}$ suivant la réaction:



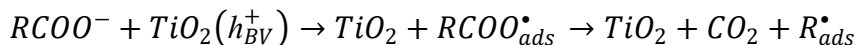
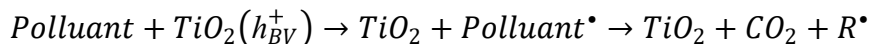
$H_2O_{2,ads}$ peut réagir à son tour avec des électrons selon l'équation suivant:



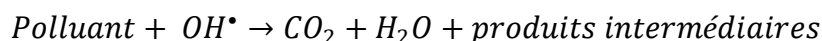
Les radicaux super oxydes $O_{2,ads}^{\bullet-}$ formés selon la réaction 5 peuvent alors réagir avec H^+ pour former le radical hydroperoxyde ($HO_{2,ads}^\bullet$) en produisant $H_2O_{2,ads}$ selon les réactions:



Selon ses potentiels d'oxydoréduction, certains composés organiques (polluant) peuvent également réagir avec les trous, suivant la réaction de photo-kolbe [27] comme dans le cas d'un groupement carboxyliques qui se decarboxyle pour générer un radical cation et CO_2 :



Les radicaux hydroxyles formés peuvent oxyder la grande majorité des molécules organiques adsorbées à la surface du semi-conducteur pour former des intermédiaires qui réagiront eux-mêmes jusqu'à la minéralisation totale en formant des produits de dégradation tels que CO_2 et H_2O selon les réactions suivantes:



Après le rejet de H_2O et CO_2 ces derniers sont désorbés de la surface du catalyseur pour régénérer les sites actifs.

On peut conclure que l'efficacité de ce processus dépend généralement de la recombinaison trou-électron [28].

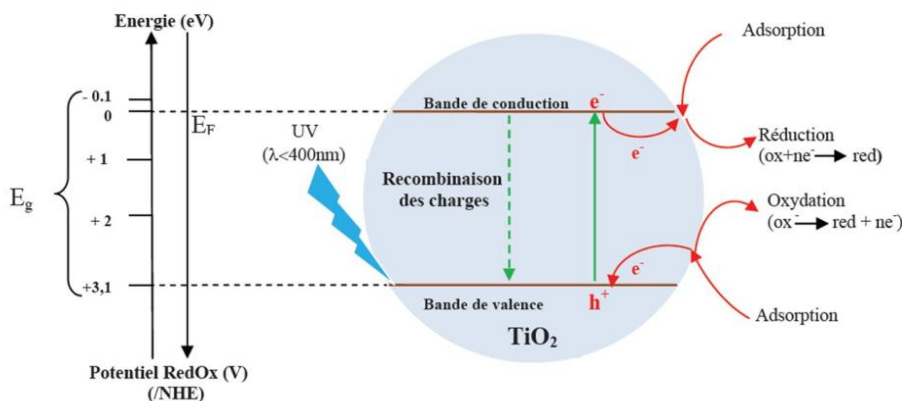


Figure 4 Schéma de la photocatalyse à la surface d'une nanoparticule de TiO_2

2.4 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Plusieurs paramètres peuvent influencer la vitesse de la réaction photocatalytique tels que: la concentration du catalyseur, la longueur d'onde de la lumière incidente, la concentration initiale du polluant, la température, le flux lumineux, le pH de la solution, la surface spécifique et la concentration en oxygène. Hermman a étudié les cinq principaux paramètres qui influencent le processus photocatalytique comme il est indiqué dans la Figure 5.

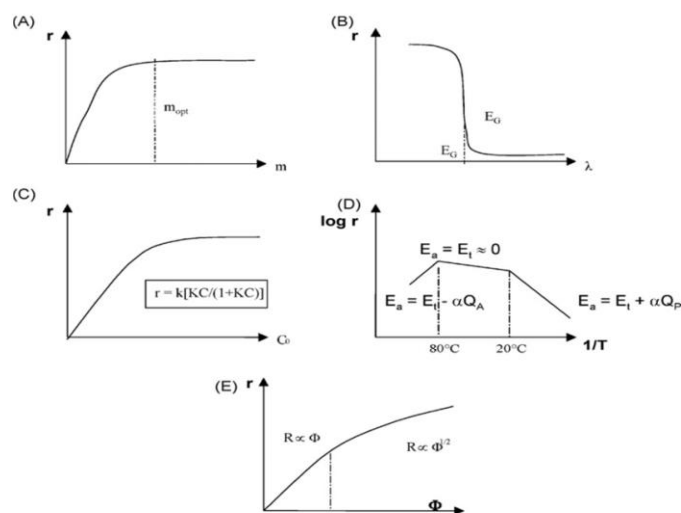


Figure 5 Influence de (A) la masse du catalyseur, (B) la longueur d'onde de la lumière incidente (C) la concentration initiale du polluant (D) la température et (E) le flux lumineux sur la vitesse de réaction [2]

2.4.1 Influence de la concentration du catalyseur

De nombreux travaux ont traité l'influence de la concentration du photocatalyseur sur le processus de la réaction photocatalytique. Ils ont montré que la concentration du catalyseur est liée directement à la concentration des paires électron-trou qui se traduit par la vitesse initiale de la réaction photocatalytique (Figure 5A). Cependant, jusqu'à une certaine quantité limite de catalyseur toute la surface des catalyseurs est exposée à la lumière au-delà de cette valeur, les particules présentes en excès font écran à leurs voisins, limitant ainsi la bonne propagation de la lumière dans la solution (la solution devient opaque) dans ce cas la vitesse du processus devient indépendante de la masse du catalyseur [29,30]. En général, cette limite varie en fonction des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur, la masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à éviter l'excès de catalyseur et assurer une absorption totale des photons [31].

2.4.2 Influence de la longueur d'onde

L'activité photocatalytique se base généralement sur l'activation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux, par conséquent la variation de la vitesse de la réaction suit la même allure que le spectre solaire (Figure 5B). Afin d'avoir une activation optimale du catalyseur, le polluant ne doit pas absorber dans les mêmes longueurs d'onde que le catalyseur. Pour avoir une bonne activation du catalyseur, il faut irradier le semi-conducteur avec des photons dont l'énergie $hc/\lambda \geq E_{BG}$ (bande interdite) afin de générer les paires électron-trou. Pour la phase Anatase de TiO_2 , la création des paires électron-trou nécessite d'irradier le photocatalyseur avec des photons dans la longueur d'onde $\lambda < 410 \text{ nm}$ vue que $E_{BG} = 3.2 \text{ eV}$ [32].

2.4.3 Influence de la concentration initiale du polluant

Généralement, l'efficacité de dégradation dans une réaction photocatalytique diminue avec l'augmentation de la concentration du polluant; une forte concentration du polluant limite la pénétration des photons à la surface du catalyseur.

A faible concentration, le modèle de Langmuir-Hinshelwood est le plus utilisé pour étudier les phénomènes d'adsorption [33]. Ce modèle a été utilisé la première fois pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse puis il a été développé pour décrire des réactions dans l'état liquide-solide après vérification de quelques hypothèses [34,35]:

- A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixé.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche).
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Dans le cas où ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le polluant, c'est-à-dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur [36]:

$$V = k \cdot \theta = \frac{k \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$$

Où :

V: la vitesse de la réaction (μmol/L/min).

θ: le taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat.

k: la constante cinétique de dégradation (μmol/L/min).

K: la constante d'adsorption du substrat (L/mmol).

C_e: la concentration à l'équilibre du polluant (mmol/L).

En milieu dilué ($C < 10^{-3}$ M), $K \cdot C_e \ll 1$, la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration de polluant, la réaction est du premier ordre:

Quand $K \cdot C_e \gg 1$, la vitesse de réaction atteint son maximum, et la réaction est alors d'ordre 0 (Figure 5C) [37,38]:

$$V = k$$

2.4.4 Influence de la température

Généralement, un système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur et fonctionne à température ambiante, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. Par conséquent, la vitesse de réaction ne dépend pas des petites variations de la température. Néanmoins, à basse

température (entre -40 °C et 0 °C), l'activité diminue et l'adsorption des produits est favorisée en tant que processus spontanément exothermique. Au-delà d'une température d'environ 80 °C, le phénomène de recombinaison des paires électron/trou augmente et la désorption des réactifs est favorisée, entraînant ainsi une diminution de l'activité photocatalytique [39]. La température optimale de fonctionnement lors d'une réaction photocatalytique étant comprise entre 20 °C et 80 °C, correspondant à une énergie d'activation faible (de l'ordre de quelques KJ.mol⁻¹), ceci justifie l'utilisation de systèmes de refroidissement lors des mesures photocatalytiques dans le cas des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs (Figure 5D) [40].

2.4.5 Influence du flux lumineux

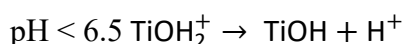
Plusieurs auteurs ont montré que la concentration des paires électron-trou dans le semi-conducteur est proportionnelle au flux de photons (ϕ); confirmant la nature photo induite du processus d'activation du semi-conducteur (Figure 5 E).

Grace à la vitesse de réaction, il est possible de faire la différence entre deux régimes. Pour un flux lumineux inférieur à 25 mW/cm², la vitesse de la réaction est proportionnelle au flux ($v=k*\phi$). Au-delà de cette valeur, la vitesse devient proportionnelle à $\phi^{1/2}$ ($v=k*\phi^{1/2}$), indiquant une augmentation des recombinaisons des paires électron-trou. D'autre part, pour des flux lumineux trop importants, la vitesse de la réaction est constante ($v=k*\phi^0$), indiquant que la réaction photocatalytique ne dépend pas du flux lumineux [41,42].

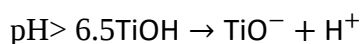
2.4.6 Influence du PH

Il est difficile d'interpréter l'effet de pH sur la vitesse de dégradation dans une réaction photocatalytique vue ses rôles multiples pendant une réaction photocatalytique. D'une part, le pH en solution aqueuse peut influencer sur la charge de la surface du TiO₂. D'autre part, il peut influencer sur les tailles des agrégats de particules dans l'eau [43,44]. En effet, le pH pour lequel la charge de surface du photocatalyseur est nulle s'appelle le point de charge nulle (PCN), point de zéro charge (PZC) ou le point isoélectrique (PIE). Dans le cas de TiO₂, le PZC est situé entre pH=6 et pH=7.5 [45]. Lorsqu'il s'agit de la poudre P25 (DEGUSSA), le matériau le plus utilisé en photocatalyse, son PZC est environ de pH=6.8 [46].

Selon la valeur du pH, la surface du photocatalyseur peut être chargée comme suit [28]:



$$K_{\text{TiOH}_2^+} = \frac{(\text{TiOH})(\text{H}^+)}{(\text{TiOH}_2^+)}$$



$$K_{\text{TiOH}} = \frac{(\text{TiO}^-)(\text{H}^+)}{(\text{TiOH})}$$

La surface de TiO_2 est chargée positivement (TiOH^{2+}) en milieu acide, ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique avec TiOH^{2+} . Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement (TiO^-) et les interactions avec les donneurs et les accepteurs d'électrons cationiques seront favorables.

Le pH a aussi une influence sur la taille des particules de dioxyde de titane (Figure 6). Lorsque le pH est proche du $\text{pH}=\text{PZC}$, TiO_2 possède autant de charge positive que négative et aura tendance à s'agglomérer du fait de la diminution des répulsions électrostatiques des particules de dioxyde de titane entre elles et la formation de clusters de TiO_2 est alors favorisée [47].

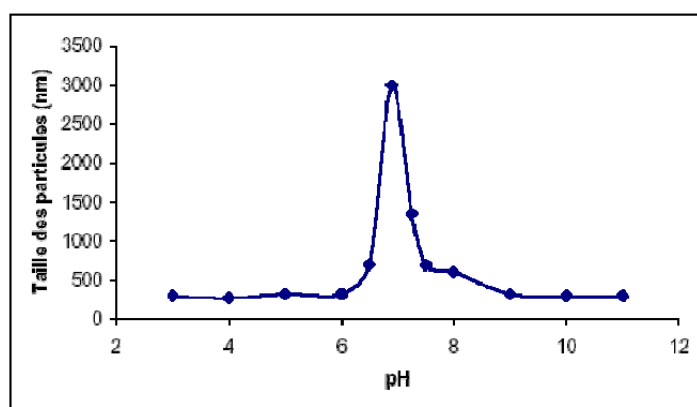


Figure 6 Influence du pH sur la taille moyenne des particules de TiO_2 P25 en solution aqueuse ($[\text{TiO}_2]=0,2 \text{ g/L}$) [48]

2.4.7 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

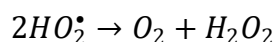
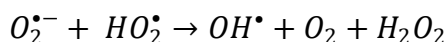
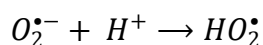
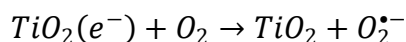
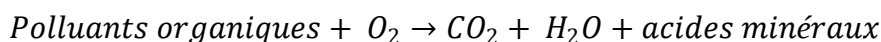
La surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique) est un facteur primordial dans la dégradation du photocatalyseur. Elle est inversement proportionnelle à la taille des particules et permet de déterminer le nombre de sites actifs disponibles à la surface du semi-conducteur. Quand on garde les paramètres de synthèse constants et qu'on augmente la surface spécifique, la vitesse de dégradation des paires électron-trou augmente.

La variation de la taille des particules influence également l'énergie de la bande interdite (c.à.d.) le nombre de photons adsorbés. Il est montré que plus la taille des particules est petite, plus la probabilité de recombinaison des paires électron-trou est petite, plus les polluants peuvent réagir facilement avec les radicaux hydroxyles formés à la surface du TiO_2 indiquant que pour une petite taille de particule, l'activité photocatalytique devient importante [49]. Certains chercheurs ont étudié l'activité photocatalytique de nanoparticules de TiO_2 de différentes tailles et ils ont montré qu'une taille inférieure à 30 nm favoriserait l'activité photocatalytique [50,51]. Ismat et al. ont comparé la photodégradation de solutions de 2-chlorophénol sous irradiation UV pour différentes tailles de TiO_2 Anatase. Ils ont observé une meilleure photo-réactivité de l'Anatase pour une taille

de 17 nm [52]. Hao et al. ont montré une augmentation de l'activité photocatalytique avec la diminution de la taille de particules [53].

2.4.8 Influence de l'oxygène

Dans un processus photocatalytique, la concentration en oxygène influe directement sur la vitesse de réaction [54–56]. L'oxygène contribue d'une façon directe à la minéralisation des polluants ou d'une façon indirecte en favorisant la création de radicaux hydroxyles qui à leur tour, initient les réactions oxydatives [57,58]:



Généralement l'oxygène dissout dans le milieu intervient comme un accepteur d'électron et réagit avec les électrons à la surface du semi-conducteur, les empêchant de se recombiner avec des paires électron-trou en formant $O_2^{\bullet -}$, ce qui permet de garder l'équilibre de charges et d'augmenter le rendement de la réaction photocatalytique [26]. L'ajout d'oxygène dans un réacteur photocatalytique n'est pas nécessaire. En effet une simple agitation est capable d'oxygéner l'eau. Alberici et al. ont comparé la vitesse de décomposition du phénol en présence de TiO_2 dans deux réacteurs aéré et non aéré et ils ont constaté une diminution de la vitesse de décomposition dans le réacteur non aéré. De nombreux travaux ont montré que l'augmentation de la quantité d'oxygène dans le milieu entraîne une augmentation de l'activité photocatalytique [59–61]. Différents modèles mathématiques ont montré que la variation de la vitesse de réaction en fonction de la pression partielle en oxygène suit l'équation Langmuir-Hinshelwood [62,63]:

$$k_p \propto \frac{K_{O_2} p_{O_2}}{1 + K_{O_2} p_{O_2}}$$

Où :

p_{O_2} : La pression partielle de l'oxygène présent dans le milieu réactif

k_p : La constante apparente de vitesse de dégradation des molécules organiques

K_{O_2} : La constante de vitesse d'adsorption de l'oxygène

2.5 Applications de la photocatalyse

La photocatalyse est déjà mise en place sur le marché pour différentes applications telles que [3,64–66]:

- la purification de l'eau,

- la purification de l'air,
- les surfaces autonettoyantes et antibuée,
- le reformage du méthanol,
- la production d'hydrogène,
- le stockage de l'énergie solaire,
- l'élimination des odeurs,
- la décoloration d'effluents aqueux colorés des industries textiles,
- la limitation de la prolifération bactérienne en milieu hospitalier et médical.

2.6 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse

Les avantages de la photocatalyse [67–70]

Parmi les avantages de la photocatalyse, on peut citer:

- Une installation économique et simple,
- La réaction se produit à température ambiante, à pression atmosphérique,
- Un rayonnement solaire est suffisant pour favoriser le processus,
- Pas d'additif chimique,
- Dégradation efficace des polluants organiques,
- Minéralisation complète,
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.

Les inconvénients de la photocatalyse

Parmi les inconvénients de la photocatalyse, on trouve:

- Activation du photocatalyseur seulement par irradiation UV,
- Récupération du photocatalyseur après le processus,
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée,
- Problème industriel à cause du faible rendement,
- Limitation par le transfert de masse.

Pour remédier à ces problèmes et augmenter l'activité photocatalytique, de nombreux travaux visent à modifier les propriétés électroniques et optiques d'oxydes photocatalyseurs par l'incorporation d'éléments dopants dans leur matrice.

3 Le photocatalyseur TiO_2

3.1 Les propriétés physico-chimiques du TiO_2

A l'heure actuelle, le dioxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur le plus utilisé depuis de nombreuses décennies dans une large gamme de procédés industriels tels que: les produits pharmaceutiques, les plastiques, les aliments, les peintures, les papiers et les crèmes solaires dues à ses propriétés chimiques et physiques: sa non-toxicité, sa biocompatibilité, sa stabilité chimique, son indice de réfraction, sa constante diélectrique élevée et son faible coût [71–73]. Le dioxyde de titane a été découvert la première fois en 1791 par William Gregor sous forme d'oxydes mixtes (liés à des éléments chimiques comme le fer par exemple sous la structure FeTiO_3) [74]. En 1910, les chercheurs ont pensé à produire le dioxyde de titane pur par des méthodes d'extraction en prenant comme exemple le procédé au sulfate et le procédé au chlore [75]. Le TiO_2 est commercialisé pour la première fois en tant que pigment blanc dans la peinture en 1923 [76]. Les chercheurs ont constamment développé de nouvelles applications pour le dioxyde de titane dont récemment les morphologies nanométriques ou mésoporeuses. La forme nanométrique de dioxyde de titane lui donne des nouvelles propriétés, la plus importante est son effet d'absorption, sa grande surface spécifique et sa grande dureté en comparaison au TiO_2 à l'échelle macroscopique [77]. Un regain d'intérêt existe donc dans plusieurs domaines incluant la production d'énergie renouvelable, les détecteurs de gaz, les dispositifs photovoltaïques et la photocatalyse [78–81]. Cette dernière application est découverte la première fois en 1972 par Fujishima et Honda, pour la décomposition photocatalytique de l'eau sur des électrodes de TiO_2 sous irradiation UV [3]. Cette expérience a donné naissance à toutes les propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane. L'intérêt scientifique pour ce composé n'a cessé de croître comme en témoigne le nombre de publications sur ce matériau dépassant les 14.000 publications par an (Figure7).

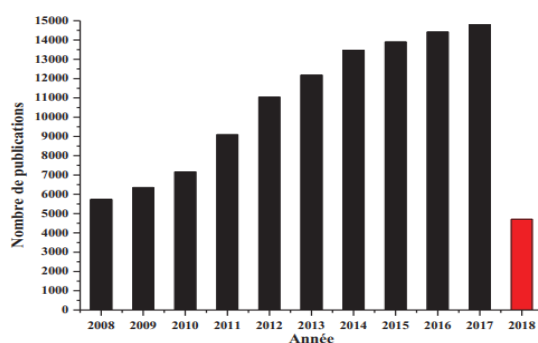


Figure 7 Evolution du nombre de publications dont le titre contient la troncature TiO_2 (ISI Web Of Knowledge–Avril 2018)

En général, le dioxyde de titane existe principalement sous trois formes cristallographiques qui sont, dans l'ordre de leur découverte: l'Anatase (1801), le Rutile (1803) et la Brookite (1825) [17]. Les

deux premières sont les plus fréquentes et les plus utilisées dans de nombreuses applications pratiques. La Brookite est une forme non-souhaitable car elle est presque inutilisable dans l'industrie du fait de son instabilité à température ambiante et de sa rareté due à sa difficulté de synthèse dans les laboratoires.

Les trois structures de TiO_2 peuvent être décrites en termes d'unités octaédriques (TiO_6); dans lesquelles les atomes d'oxygène occupent les sommets des octaèdres, chaque atome de titane est entouré par six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois de titane avec une organisation différente des octaèdres d'une phase à l'autre. L'Anatase cristallise dans une maille élémentaire quadratique et se compose d'octaèdres d'oxygène qui partagent leurs arêtes d'une manière irrégulière, créant les plans (101) et donnant une structure tétragonale. La forme Rutile du TiO_2 cristallise aussi dans le système quadratique où les octaèdres sont reliés par les sommets d'une façon régulière formant les plans (001) et donnant une structure tétragonale. La Brookite a une structure orthorhombique où les arêtes et les sommets sont partagés d'une manière régulière (Figure 8) [17,82,83].

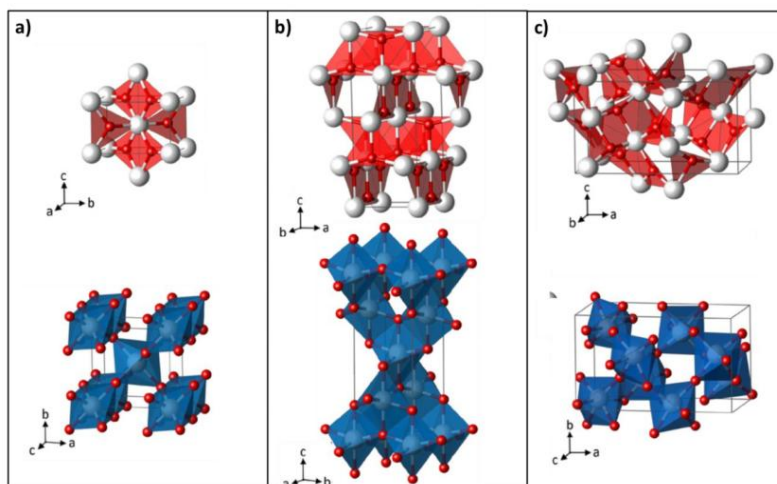


Figure 8 Les structures cristallines du TiO_2 à partir de pyramide TiO_3 en haut et d'octaèdres TiO_6 en bas pour Anatase (a), Rutile (b) et Brookite (c) [84]

La plupart du temps, la phase Anatase est celle obtenue lors des synthèses par chimie douce. Elle est cinétiquement stable, c'est-à-dire que sa transformation en Rutile à basse température est tellement lente qu'elle peut être négligée [17]. En tant que matériau massif, l'Anatase peut se transformer de façon irréversible en Rutile lors de la calcination à des températures supérieures à $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [85]. Entre $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'Anatase se transforme en Rutile et la croissance de ses particules se fait d'une façon très rapide. Au-delà de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, le Rutile devient la phase prédominante [86]. L'Anatase est considérée comme la phase du TiO_2 la plus stable thermodynamiquement quand la taille de ses particules est inférieure à 11 nm , tandis que le Rutile

est plus stable à des tailles supérieures à 35 nm [87]. La Brookite est une phase métastable et peut se transformer en Rutile stable à hautes températures (à partir de 670 °C) [88].

La structure Rutile est connue comme étant la forme la plus dense du dioxyde de titane TiO_2 et la phase la plus stable thermodynamiquement à toutes les températures et pour des pressions allant jusqu'à 60 Kbar. Ceci montre que la transformation des phases Anatase et Brookite en Rutile est accélérée quand la température et la pression augmentent [17]. N.Jagtap et al. ont montré que sous air la phase Anatase peut se transformer en phase Rutile à partir de 750 °C, une transformation complète peut avoir lieu à 900 °C. Sous vide, la phase Anatase se transforme en Rutile à partir de 900 °C en raison du manque de dioxygène (Figure 9) [89]. D'autres expériences ont montré que cette transformation est influencée par différents paramètres tels que le degré de cristallinité, les défauts de surface et la taille des particules (i.e. la stabilité de ces phases peut être modifiée lorsque les tailles de particules atteignent des valeurs suffisamment faibles) [90].

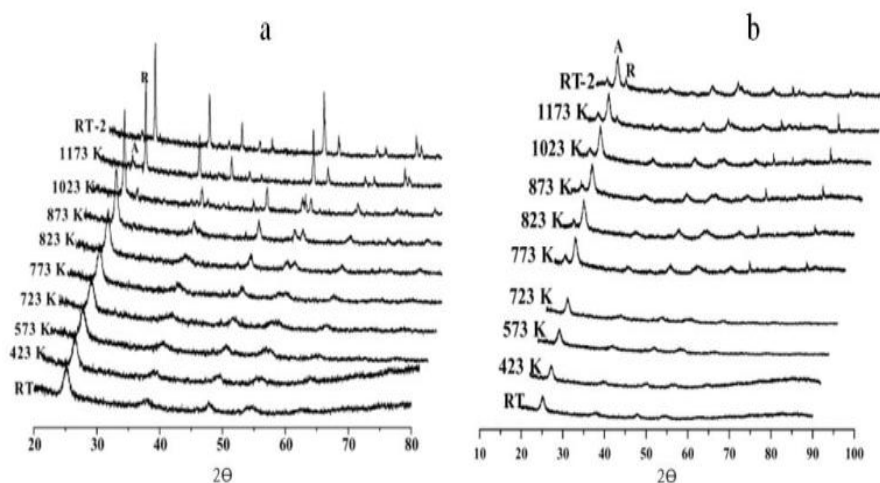


Figure 9 Diffractogrammes de poudres obtenus par DRX pour TiO_2 (a): sous air et (b) : sous vide, à différentes températures [89]

Principalement, le TiO_2 est un matériau avec un indice de réfraction élevé, entre 2.9467-2.6506, 2.5688-2.6584 et 2.809-2.677 pour le Rutile, l'Anatase et la Brookite, respectivement [91]. La phase Brookite a une masse volumique $\rho_m = 3.99 \text{ g/cm}^3$, intermédiaire entre celle de l'Anatase ($\rho_m = 3.79 \text{ g/cm}^3$) et du Rutile ($\rho_m = 4.13 \text{ g/cm}^3$) [91]. La compacité de TiO_2 diminue suivant la séquence Rutile > Brookite > Anatase. L'Anatase est considérée comme la phase la moins compacte des trois formes. La phase Brookite partage presque les mêmes propriétés que le Rutile, tels que: la dureté et la densité [92]. La structure Rutile possède une énergie de gap de 3.02 eV correspond à une longueur d'onde de 411 nm, l'Anatase a un gap 3.23 eV correspond à une longueur de 384 nm et la Brookite a un gap de 3.10 eV correspond à une longueur de 400 nm [93–95]. Les trois valeurs correspondent à des longueurs d'onde dans le domaine de l'ultraviolet. Donc quelle que soit sa structure, il absorbe dans l'ultraviolet. Ces différentes valeurs de gaps peuvent être modulées selon la taille du matériau par effet de confinement quantique [96]. Cet effet est observé lorsque les

propriétés électroniques et optiques sont mesurées sur des matériaux à l'échelle nanométrique; les dimensions des matériaux sont réduites par rapport à celles des mêmes matériaux massifs [97]. Dans le cas des nanoparticules de TiO_2 (phase Anatase) dont les tailles de cristallites sont comprises entre 4 et 15 nm, la bande interdite peut varier entre 3.2 eV et 3.4eV [6,98]. Généralement, cet effet est très important lorsque la taille des particules est inférieure à 3-4 nm [99]. La phase Anatase est plus active que la phase Rutile du point de vue photocatalytique en raison de la durée de vie des paires électron-trou plus importante dans la phase Anatase que dans la phase Rutile et de la faible capacité de la phase Rutile à adsorber l'oxygène. Cette différence entre les deux formes en photocatalyse peut être liée à un ensemble de paramètre comme la surface spécifique, la taille des grains, l'absorption des photons UV, la teneur en OH de la surface [100,101]. Le TiO_2 -P25 (DEGUSSA) est une poudre commercialisée de TiO_2 , constituée de 80% de la forme Anatase et 20% de Rutile avec les tailles moyennes des particules de 85 nm pour l'Anatase et 25 nm pour le Rutile et une surface spécifique de $56 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. C'est la poudre la plus utilisée en photocatalyse [102].

3.2 Applications

À l'échelle nanométrique ou micrométrique, le dioxyde de titane s'est révélé être un matériau très performant dans une large gamme d'applications, permises par ses nombreuses propriétés électroniques et structurales uniques. Le dioxyde de titane est l'un des matériaux les plus vendus en grande quantité à travers le monde. 70 % du dioxyde de titane est employé comme pigment blanc à cause de son indice élevé de réfraction de la lumière et son pouvoir couvrant. Il est également utilisé dans les cosmétiques en tant que principe actif dans les crèmes solaires à haut indice de protection. On le trouve aussi dans les revêtements, les encres d'imprimerie commerciales, les plastiques, la papeterie, les matériaux de construction, les émaux sur la tôle, les céramiques, les cuirs, les caoutchoucs et les fibres [71,103–105]. En plus de ces domaines d'utilisation, le TiO_2 est également retrouvé dans les produits alimentaires (E171 dans la pâtisserie) et pharmaceutiques (adjuvant dans les dentifrices et les pommades) [106].

À cause de son effet antibactérien, le TiO_2 est employé en microbiologie en tant que microbicide [107]. Ses propriétés super hydrophile sous irradiation UV ont conduit à des applications « antibuée et antitache » [108]. Dû à ses propriétés électriques intéressantes, TiO_2 peut être utilisé comme détecteur de plusieurs gaz (CO , H_2) ou d'humidité [109]. Grâce à sa constante diélectrique plus élevée que dans d'autres matériaux comme SiO_2 , la structure Rutile de TiO_2 est utilisée dans plusieurs dispositifs électroniques tels que : les condensateurs, les circuits de puissance, les filtres [110]. Le TiO_2 possède d'autres applications, on peut citer son utilisation pour les systèmes anti-réflexion, les batteries à base de Lithium, les guides d'onde et les dispositifs photochromiques, ou électro chromiques dans lesquels il joue le rôle d'un conducteur [111–115].

Dans le domaine de l'énergie, le TiO_2 en tant que matériau semi-conducteur a attiré beaucoup d'attention dans les dernières années comme support de production et de stockage d'énergie non polluante, via la production d'électricité dans les cellules solaires et la production d'hydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau [5,116]. En plus de ces domaines d'application, il est aussi très utilisé en catalyse hétérogène, comme photocatalyseur pour le traitement et la purification de l'eau et de l'air [117,118].

3.3 Limitations et améliorations de la photoactivité des matériaux à base de TiO_2

Le dioxyde de titane est utilisé dans plusieurs applications environnementales et énergétiques, qui ne sont possibles que pour des longueurs d'onde situées dans l'ultraviolet en raison de sa bande interdite (3.2eV). Cette région représente 3 à 5% de la quantité totale du rayonnement solaire atteignant la terre [119,120]. D'autre part, la recombinaison des porteurs de charges peut avoir lieu soit sur la surface du semi-conducteur soit à l'intérieur. Cette recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur et diminue le rendement quantique de réaction.

De nombreuses recherches ont été effectuées sur la modification des propriétés physico-chimiques du TiO_2 dans le but de décaler son seuil d'absorption jusqu'à la région du visible et de séparer les charges photo-induite [121,122]. Ceci est possible en le couplant à des colorants organiques ou inorganiques [78,123], ou en modifiant sa surface avec d'autres semi-conducteurs [124], en le dopant avec des cations, des anions ou des métaux [125] ou finalement en utilisant des formes plus réduites du titane [126].

4 Le dopage du dioxyde de titane

Les propriétés optiques d'un matériau sont liées à sa composition chimique, sa structure cristallographique et sa dimension. Le dopage cationique, anionique ou métallique peut s'avérer un moyen efficace pour modifier les propriétés optiques de TiO_2 [127,128].

4.1 Le dopage cationique

Le dopage du dioxyde de titane par les cations métalliques a fait l'objet de nombreuses recherches. Il consiste à remplacer l'ion Ti^{4+} par un autre métal. Ces cations sont introduits par différentes méthodes comme la déposition par CVD ou PVD, les procédés sol-gel ou par implantation plasma. Dans tous les cas, les métaux employés peuvent être répartis de trois façons: les lanthanides La, Ce, Nd [129,130], les ions métalliques V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Sn, W [131,132] ou encore les alcalins Li, Na, K [133]. Dépendant des conditions initiales et du pourcentage des cations utilisé lors du dopage, certaines propriétés du matériau peuvent être modifiées telles que la largeur de la bande interdite, le taux de recombinaison de paires électron-trou et la photo-réactivité [125,127].

Généralement, le dopage par les cations métalliques (Fe^{3+} , V^{4+} et Mo^{5+}) permet de créer de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite de TiO_2 et par la suite décaler le spectre d'absorption vers le visible [131,134]. D'autres études ont montré qu'à l'aide d'une substitution par les ions Nd^{3+} , un nouveau niveau est créé au-dessus de la bande de valence du dioxyde de titane et sa bande interdite est réduite de 0.55 eV [135]. D'autres travaux ont rapporté une activité photocatalytique de 42% pour le TiO_2 dopé par 1.5% de Fe^{3+} alors que pour le TiO_2 pur, l'activité est de 64% et pour 0.1% de Fe^{3+} l'activité devient égale à 60% [136]. Di Paola *et al.* ont rapporté que le dopage de TiO_2 par quelques métaux de transition (Co, Cr, Cu, Fe, Mo, V) ont des effets négatifs sur la vitesse de dégradation du 4-nitrophénol [137,138]. D'autres travaux ont montré que le dopage par le fer a un effet négatif sur la dégradation du polluant [139]. Des travaux récents ont souligné que le dopage cationique permet de réduire la largeur de la bande interdite de TiO_2 [140], mais la majorité des travaux confirment que ce type de dopage augmente la recombinaison des paires électron-trou [138]. Le dopage par le lanthane n'a pas un grand effet sur la bande interdite de TiO_2 [141], contrairement à une autre étude qui a montré qu'à des concentrations élevées en lanthane la bande d'absorption de TiO_2 est décalée vers le visible [142].

4.2 Le dopage anionique

Le premier rapport sur le dopage anionique est réalisé en 1986 par Sato *et al.* [143] où les auteurs ont utilisé l'azote comme dopant. Dans ce type de dopage, les ions O^{2-} sont remplacés par des atomes non métalliques. Un certain nombre de chercheurs ont montré que l'introduction des hétéroatomes tels que: B, C, N, O, F, S, Cl et Br en tant que dopant dans le réseau de TiO_2 induit une diminution de la bande interdite en introduisant des niveaux localisés entre la bande de conduction et la bande de valence [53,144].

En effet, lorsque ces éléments se lient au titane, des modifications au niveau orbitalaire apparaissent et entraînent une diminution de la largeur de la bande interdite du photocatalyseur [145]. Ce type de dopage est réalisé par différentes méthodes:

- l'hydrolyse du TiCl_4 en présence de Bu_4NOH suivi d'un recuit pour l'obtention de TiO_2 dopé carbone [146].
- l'hydrolyse du TTIP dans un milieu de fluorure d'ammonium eau/ NH_4F , permet la synthèse de poudres dopées au fluor [147].
- la méthode sol-gel en utilisant H_3BO_3 comme précurseur pour former des poudres B- TiO_2 [148], un recuit à 600 °C du TiS_2 sous air pour produire le TiO_2 dopé soufre [135].

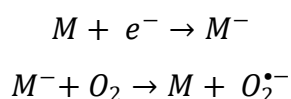
Di Valentin *et al.* ont rapporté que le dopage de TiO_2 par l'azote (N- TiO_2) augmente l'activité photocatalytique sous lumière visible [149]. Une large bande spectrale dans le visible ($410 < \lambda < 535$ nm) est aperçue, lors du dopage de dioxyde de titane par l'azote, cette bande est attribuée aux nouveaux niveaux énergétiques créés dans la bande interdite de TiO_2 [150]. Korosi *et al.* ont montré

que la modification de TiO_2 par le phosphore a conduit à un décalage vers les courtes longueurs d'ondes de spectre d'absorption ultraviolet [151]. Par ailleurs le dopage de TiO_2 avec le carbone, l'azote et le soufre entraînent un décalage du seuil d'absorption vers le visible [152,153]. Asahi et al. ont étudié l'effet d'un dopage substitutionnel par N, C, S, F et P sur l'activité de la phase Anatase du TiO_2 et ils ont montré que l'azote est le plus efficace comparativement aux autres éléments [154].

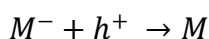
4.3 Le dopage par des métaux nobles

Une autre façon pour améliorer l'activité photocatalytique du TiO_2 dans le visible est la déposition des nanoparticules de métaux nobles sur sa surface [155–157]. Plusieurs métaux, parmi lesquels Ag, Pd, Pt, Au, ont montré une meilleure activité photocatalytique après leurs dépositions sur la surface de TiO_2 sous forme de nanoparticules, du fait de leur capacité à absorber la lumière visible grâce à la résonance plasmonique de surface localisée [158]. Ce phénomène est attribué à l'absorption d'un faisceau lumineux dont la longueur d'onde correspond à la fréquence de l'oscillation des électrons libres de la bande de conduction du métal, cette oscillation mène alors à une résonance pour une longueur donnée de la lumière [158].

A faible concentration (inférieure à 1%), les métaux nobles agissent comme des pièges à électrons et des séparateurs de charges. Ce qui conduit à une diminution du taux de recombinaison des charges suivant les réactions:



Au contraire, un taux de dopage élevé permet de créer des centres de recombinaison; l'oxydation du métal réduit par les trous (équation suivante) entre en compétition avec les deux réactions précédentes.



Dans le cas d'un dopage convenable, l'ajout d'un métal noble sur la surface du TiO_2 permet d'avoir une meilleure séparation de charges photo induites et de créer des nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur suivi par une extension de la gamme spectrale vers le visible. En effet, des transitions électroniques à des longueurs d'onde visibles ont lieu entre ces nouveaux niveaux d'énergie et la bande de valence du semi-conducteur. Lors de dopages Au/ TiO_2 et Ag/ TiO_2 des niveaux d'énergie sont créés dans la bande interdite du TiO_2 impliquant un déplacement de l'absorption de TiO_2 vers le visible [159]. L'addition des nanoparticules de Pd à la surface de TiO_2 permet d'améliorer leur activité photocatalytique pour la dégradation des polluants [160–164]. Une absorption de la lumière visible dans le domaine de 450 à 750 nm est observée dans le cas de Pd/ TiO_2 et de 430 à 700 nm dans le cas Au/ TiO_2 [160]. Une absorption de lumière visible est observée après un dopage de 9 à 23 % de TiO_2 par $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ [165].

4.3.1 Contact métal/semi-conducteur

Lorsqu'un métal est couplé à un semi-conducteur de type n (TiO_2), un transfert d'électrons est favorisé et deux types de connexions peuvent être distinguées; les contacts Schottky et Ohmique, selon le rapport entre les composants, leur nature, leurs niveaux d'énergie et leurs interactions.

Dans le cas où le niveau de Fermi du métal est inférieur à celui du semi-conducteur, les électrons migrent du semi-conducteur (TiO_2) vers le métal, laissant des dopants fixes chargés positivement dans le semi-conducteur. Cette migration des électrons provoque la redistribution des densités d'électrons pour minimiser l'énergie d'interface, assurant l'équilibre des niveaux de Fermi suivi par une courbure des niveaux d'énergie de la bande de conduction (BC) et bande de valence (BV) tout en maintenant constante la hauteur du gap d'énergie. Une jonction se forme à chaque interface métal/semi-conducteur (une barrière Schottky) [166]. Au-delà de l'équilibre, le courant passe sans obstacle du métal vers le semi-conducteur, mais il faut fournir de l'énergie aux électrons pour les faire circuler vers le sens inverse (Figure 10 a).

Dans l'autre cas si le niveau de Fermi du métal est supérieur à celui du semi-conducteur, les électrons peuvent circuler du métal vers le semi-conducteur sans obstacle pour établir l'équilibre, formant une jonction ohmique (Figure 10 b).

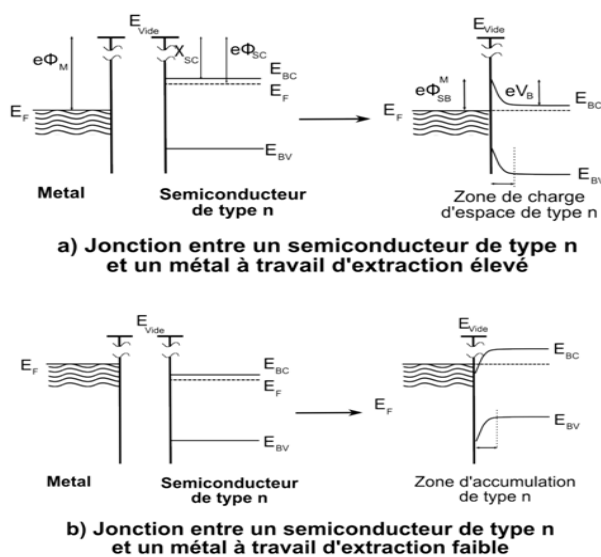


Figure 10 Contact métal/semi-conducteur type n [167]

4.3.2 Mécanisme photocatalyse plasmonique

La photocatalyse plasmonique repose sur des jonctions métal/semi-conducteur où la position des bandes d'énergie des matériaux est très importante.

Trois mécanismes peuvent avoir lieu entre le métal et le semi-conducteur [168]:

- (i) sous irradiation UV, les niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur sont équilibrés, ce qui favorise le transfert d'électrons du semi-conducteur vers le métal.

- (ii) irradiation visible, le métal absorbe la lumière et les électrons peuvent être déplacés de la particule photo excitée vers la bande de conduction du semi-conducteur.
- (iii) la création de la barrière de Schottky entre le métal et le semi-conducteur où la particule métallique joue le rôle de puits de potentiel piégeant les électrons de la bande de conduction du semi-conducteur.

Dans les trois cas une diminution de la recombinaison des porteurs de charge et une augmentation de l'efficacité photocatalytique a été démontrée [169].

La Figure 11 présente le diagramme d'oxydo-réduction des matériaux utilisés en photocatalyse plasmonique (cas Ag/TiO₂). Les positions du côté droit présentent les niveaux des potentiels de groupes redox communs : O₂/O₂⁻, H₂/H⁺, O₂/OH⁻, O₂/H₂O₂, Ag/Ag⁺, O₂/H₂O où ils sont exprimés par rapport à celui d'une électrode à hydrogène standard (SHE) (noté aussi ENH électrode normalisée d'hydrogène). Le travail d'extraction de l'Ag est présenté au milieu du diagramme et les positions de la bande de conduction et la bande de valence de TiO₂ sont montrées du côté gauche.

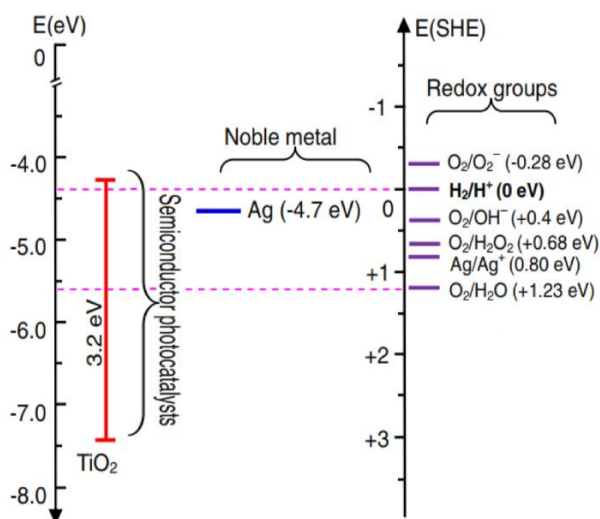


Figure 11 Positions des bandes d'énergie des matériaux courants en photocatalyse plasmonique [170]

Avant le contact, le niveau de Fermi du semi-conducteur (E_f), le potentiel électrochimique du groupe redox (E_{redox}) et le travail d'extraction du métal noble (W) peuvent être différentes (Figure 12 a). Lorsqu'ils entrent en contact, les électrons et les trous s'écoulent, assurant l'équilibre entre E_f , W et E_{redox} (Figure 12 b). Dans un système photocatalytique, les états d'énergie disponibles dans le photocatalyseur semi-conducteur et dans les nanoparticules de métaux nobles sont beaucoup moins nombreux que ceux de la solution en raison des surfaces totales relativement petites. Dans ces conditions, E_{redox} ne change pas de manière significative tandis que les deux autres s'alignent avec E_{redox} . Une région de charge d'espace s'accumule dans le photocatalyseur et aide à séparer les électrons et les trous. Il est à noter que dans la région non couverte par le métal noble, le

photocatalyseur est en contact direct avec la solution et une région de charge d'espace similaire pourrait être construite [170].

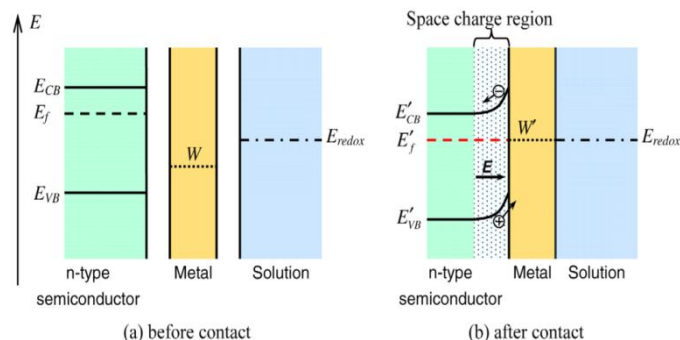


Figure 12 Diagramme d'énergie en photocatalyse plasmonique [170]

Cas Ag/TiO₂

Une barrière de Schottky est créée lors d'un contact Ag/TiO₂, du fait que le travail d'extraction de l'Argent est supérieur à celui du TiO₂. Sous irradiation de la lumière visible, les nanoparticules d'Ag sont excitées, produisant une excitation des électrons (présence des ions Ag⁺). La hauteur de la barrière Schottky est suffisamment basse pour que les électrons excités puissent se déplacer du niveau de Fermi de l'Argent vers la bande de conduction du TiO₂ (Figure 13 A) et se transfèrent vers l'O₂ adsorbé. Les auteurs montrent la possibilité d'un transfert électronique via les nanoparticules d'Ag non excitées et d'un transfert direct des nanoparticules excitées vers O₂ (Figure 13 B) [112,171].

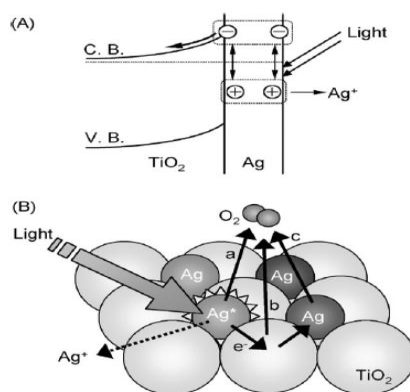


Figure 13(A) Mécanisme proposé pour la séparation de charge à l'interface entre une nanoparticule d'Argent et le TiO₂ ; (B) cheminement possible des électrons de nanoparticules d'Argent excitées vers une molécule d'O₂ [112]

Cas Au/TiO₂

Le mécanisme de transfert des électrons, dans les nanoparticules mixtes TiO₂ et or (Au/TiO₂) sous l'effet d'irradiation par la lumière UV Visible, dépend essentiellement du confinement lié à la taille des nanoparticules métalliques. Comme le montre la Figure 14, pour les particules de grande taille, le niveau de Fermi est inférieur au niveau de O₂ ce qui défavorise le transfert d'électron. Dans le cas

contraire où le niveau de Fermi est supérieur au niveau d' O_2 , les électrons sont excités à la surface du TiO_2 et se déplacent vers l'or puis ils se transfèrent aux molécules d' O_2 .

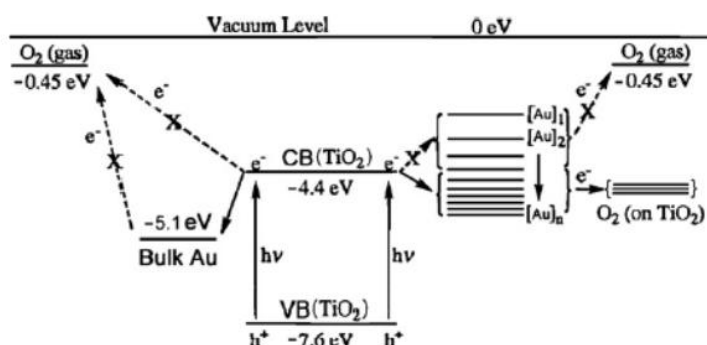


Figure 14 Niveaux d'énergie des particules d'or, du TiO_2 ainsi que de l' O_2 adsorbé [172]

5 Couplage adsorption- photocatalyse

Plusieurs méthodes physiques et chimiques ont été utilisées pour le traitement des eaux polluées tels que les procédés membranaires, biologiques, l'échange ionique, la coagulation, l'adsorption, la photocatalyse, etc. Un procédé idéal pour la dégradation des polluants n'existe pas. Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients comme il est montré dans le Tableau 1.

Tableau 1 Principaux procédés d'élimination de la matière organique [173]

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Procédés membranaires	-Efficace pour enlever les fractions fines de la matière organique	-Saturation de la membrane -Cher et énergétique
Procédés biologiques	-Fractions biodégradables de la matière organique éliminées	-Ajout de nutriment -Production de boue
Echange ionique	-Efficace dans le traitement de la fraction hydrophile de la matière organique	-Coût élevé
Coagulation	-Taux d'élimination élevé -Faible coût	-Grande consommation de produits chimiques -Concentration élevée en aluminium dans l'eau traitée -Production de boue riche en aluminium
Adsorption	-Fort taux d'élimination atteint -Mise en place simple -Utilisation simple	-Efficacité trop dépendante de certains paramètres (exemple pH) -Saturation de l'adsorbant
Photocatalyse	-Efficacité et rapidité -Pas de produit chimique -Peut être incorporé à un système de traitement déjà existant	-Energétique, si source non solaire

Le choix d'une méthode par rapport aux autres dans le traitement des eaux polluées dépend généralement du pourcentage d'élimination du polluant, la consommation d'énergie, la simplicité du procédé... Parmi les méthodes décrites, l'adsorption et la photocatalyse sont des procédés préférés par rapport aux autres en raison de la simplicité de leur mise en œuvre, leur fonctionnement, leur efficacité et leur conception. Ces deux méthodes ont retenu l'attention de plusieurs chercheurs et donnent des résultats couronnés par l'élimination des contaminants organiques et inorganiques.

Malgré cela, l'efficacité relative de la photocatalyse dans le traitement des eaux usées est faible. En effet, ce procédé ne peut pas être utilisé seul car il est peu adapté aux effluents ayant une demande chimique en oxygène élevée et il ne permet pas d'avoir une élimination totale des substances polluantes. La quantité résiduelle est toujours susceptible de former les sous-produits de désinfection. C'est pourquoi, le couplage de deux procédés d'oxydation avancée semble une voie intéressante pour obtenir un procédé capable de traiter des quantités très importantes de polluants [174,175].

En combinant la photocatalyse hétérogène à l'adsorption, l'efficacité globale du processus de dégradation peut être améliorée, bien qu'aucune modification du mécanisme photocatalytique ne se produise. L'adsorption est parmi les méthodes les plus employées dans le traitement des eaux polluées [176,177], dans lequel les polluants se fixent à la surface dans le milieu solide poreux (adsorbat) sans subir de destruction. De nombreux adsorbants ont été étudiés pour l'adsorption des polluants en milieu aqueux. Il s'agit du charbon actif [173,178], de la zéolite [179], des argiles et minéraux argileux [180,181]...

Dans un processus adsorption-photocatalyse, un adsorbant approprié est ajouté à l'eau polluée dans le but de collecter les polluants en solution. Une fois l'adsorbant saturé, il perd sa capacité à éliminer le contaminant organique et il sera séparé de l'eau traitée. Par la suite, un photocatalyseur est ajouté dans le milieu pour atteindre le processus d'élimination des contaminants organiques sous irradiation UV-Visible. Selon les auteurs, le couplage du photocatalyseur TiO_2 avec des adsorbants comme le charbon actif permet d'augmenter l'efficacité photocatalytique de TiO_2 [182,183]. Cependant, d'autres études ont montré que l'association adsorbant- TiO_2 ne donne pas toujours des meilleurs résultats par rapport au dioxyde de titane seul [184,185]. Le charbon actif, la zéolite, etc. ont montré leurs efficacités dans le traitement des eaux polluées mais leurs coûts élevés limitent leurs utilisations [70,186,187]. Le processus adsorption-photocatalyse peut être considérablement simplifié et leur coût diminué en utilisant un matériau qui combine simultanément de bonnes propriétés d'adsorption et de photocatalyse. Dans ce cas, après adsorption du polluant, l'irradiation de l'adsorbant entraînera la dégradation du polluant et la récupération de l'adsorbant (catalyseur). Ce processus par étapes est une bonne stratégie pour réaliser l'assainissement des systèmes d'eaux polluées sans irradiation comme condition préalable et permet la récupération du matériau adsorbant/catalyseur ce qui représente un avantage pratique et de moindre coût.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le principe de la photocatalyse, les facteurs influençant la cinétique de photodégradation, ses avantages et ses inconvénients. La photocatalyse se révèle être un procédé très efficace pour la dégradation des polluants et son efficacité est liée aux propriétés physico-chimiques du photocatalyseur utilisé. Nous avons montré que la forme Anatase de TiO_2 est considérée comme le photocatalyseur le plus efficace sous irradiation ultraviolet ce qui ne représente qu'environ 3-5 % du spectre solaire. Pour surmonter cette problématique, la modification de TiO_2 par l'introduction des métaux permet de changer ses propriétés et d'élargir sa bande d'absorption pour englober l'ensemble du spectre de la lumière visible. Comme nous l'avons présenté, l'élimination du polluant en utilisant ce procédé n'est pas totale et le couplage de la photocatalyse avec un autre traitement comme l'adsorption est une voie prometteuse.

Notre travail de recherche porte sur la synthèse et la caractérisation des matériaux mésoporeux à base de TiO_2 dopé Argent, Palladium, Nickel ou Cuivre pour élargir la gamme spectrale d'absorption de TiO_2 vers le domaine du visible et de les utiliser en tant que photocatalyseurs pour la photodégradation des polluants organiques.

Chapitre II. Techniques expérimentales de synthèse et caractérisation

Dans le domaine de la catalyse et photocatalyse, de nombreux procédés utilisant différents types de matériaux sont testés pour l'élimination de bleu de méthylène présent dans les eaux usées. Dans cette étude, nous avons choisi d'élaborer un matériau à base de dioxyde de titane nanostructuré qui joue en même temps le rôle d'un adsorbant et catalyseur. Ce matériau présente plusieurs avantages déjà décrits dans le chapitre précédent, tout en notant que le TiO_2 possède une énergie de gap de 3.2 eV ce qui correspond à une longueur d'onde de 384 nm se situant dans le domaine de l'ultraviolet. Le couplage du dioxyde de titane avec un métal permet d'augmenter l'efficacité photocatalytique dans le domaine visible.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description des méthodes expérimentales de synthèse et leurs optimisations à partir des différents résultats de caractérisation. Dans la deuxième partie, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour suivre la structure des échantillons, leur absorbance, leur composition, leur porosité, leur taille et leur morphologie. Dans la troisième partie, nous donnerons le protocole et les conditions opératoires utilisées pour la réalisation des tests d'adsorption-photocatalyse.

Les expériences d'élaboration et de caractérisations ont été effectuées à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) de la Mans université.

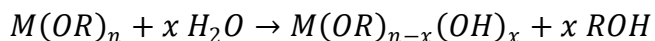
1 Synthèse assistée par copolymère latex

L'objectif de cette partie est de présenter la méthode d'élaboration des matériaux nanostructurés à base de dioxyde de titane dans l'objectif de réaliser un matériau possédant une activité d'adsorption et photocatalytique en même temps.

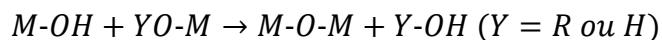
Le TiO_2 est choisi pour ses diverses propriétés comme il est décrit dans le premier chapitre. Sous forme mésoporeuse, le TiO_2 possède une surface spécifique très importante ce qui permet d'augmenter sa capacité d'adsorption. D'où notre intérêt d'élaborer des nanoparticules à base de TiO_2 sous forme mésoporeuse.

Pour former de telles nanoparticules, le choix s'est porté sur la méthode sol-gel optimisée avec l'ajout d'un copolymère latex. La synthèse de nanoparticules de TiO_2 par cette méthode résulte des transformations physiques et chimiques du précurseur dans un solvant adéquat. Cette méthode est basée sur deux étapes nécessaires, l'hydrolyse et la condensation:

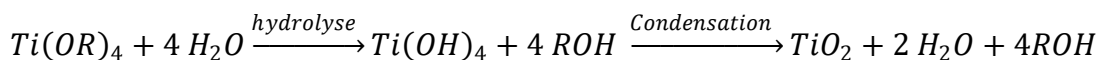
L'hydrolyse est l'étape nécessaire pour la génération des groupements hydroxyles $-\text{OH}$. Elle peut avoir lieu dès l'ajout de l'eau ou d'un mélange eau/alcool dans une solution contenant l'alcoxyde selon la réaction:



La condensation du sol permet de former un gel et commence dès que les groupements hydroxyles sont formés. Les groupements –OH sont de bons nucléophiles et vont, au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M:



Dans le cas du TiO₂, l'ensemble des réactions peut être décrit comme suit :



Plusieurs paramètres sont contrôlés lors de la synthèse pour maîtriser la composition chimique, la morphologie et la structure cristallographique des particules. Ces paramètres permettent de modifier les étapes de nucléation et de croissance des nanoparticules.

Cette partie sera divisée en deux étapes :

- Dans un premier temps, nous allons décrire brièvement la procédure d'élaboration de nanoparticules d'oxydes de titane, on présentera de façon détaillée le plan d'expérience permettant d'optimiser les conditions d'élaboration.
- Dans un deuxième temps, les nanoparticules de TiO₂ seront dopées par différents métaux tels que le Palladium, l'Argent, le Cuivre et le Nickel. Le protocole de synthèse de TiO₂ dopé reste similaire à celui de TiO₂ pur mais en ajoutant une étape supplémentaire qui consiste à rajouter une solution du dopant dans la solution de départ.

1.1 Les précurseurs utilisés

Les produits chimiques employés au cours de cette étude sont présentés en dessous :

Le copolymère latex est une émulsion aqueuse de copolymère à base d'acétate de vinyle et de versatate de vinyle qui agit à la fois comme stabilisateur et agent réducteur. Cette émulsion de copolymères est non seulement un très bon stabilisant, mais pourrait être utilisée également comme un nano-réacteur pour la formation de nanoparticules métalliques. Le copolymère latex a été utilisé pour générer des matériaux mésoporeux de haute surface spécifique et construire des nanoparticules métalliques avec des tailles très petites. Dans le cas de l'élaboration des nanoparticules d'Argent, le latex permet de réduire les ions Ag⁺ en atomes Ag⁰ qui vont être agglomérés par la suite pour former des nanoparticules.

Le précurseur utilisé pour la synthèse d'oxydes de titane est **l'isopropoxide de titane** de formule Ti(OCH(CH₃)₂)₄.

Un sel de **nitrate d'argent** (AgNO₃) a été employé comme précurseur d'Argent.

Un sel métallique de **tétra chloropalladate de potassium (II)** (K₂PdCl₄) a été utilisé en tant que précurseur de Palladium.

Un sel métallique de **chlorure de nickel (II) hydraté** (NiCl₂ 6H₂O) a été pris comme source de Nickel.

Le chlorure de cuivre(II) (CuCl_2) a été utilisé en tant que précurseur de Cuivre.

L'éthylène glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) à été utilisé en tant que solvant et milieu de dispersion due à sa grande valeur $\tan\delta$ (1.350).

L'éthanol absolu de formule chimique $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (99,9%) a servi pour la synthèse des matériaux, alors que **l'éthanol technique** (95%) a été employé pour le lavage.

L'hydrazine hydratée (N_2H_4 , H_2O) a été prise comme agent réducteur.

L'hydroxyde de sodium (NaOH) a permis de contrôler la réactivité du précurseur de titane, ajuster le pH et précipiter le TiO_2 au cours de la synthèse des matériaux mésoporeux.

1.2 Préparation de matériaux nano et mésoporeux de TiO_2 pur et TiO_2 dopé

1.2.1 Synthèse des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux

Tableau 2 Plan général d'expérimentation pour la synthèse des TiO_2 mésoporeux

Conditions expérimentales	Concentration de TTIP (M)	Temps de réaction (min)	Température de calcination ($^{\circ}\text{C}$)	Concentration du latex (g/L)	pH
Noms des échantillons					
TiO_2_1	0.09	60	400	1.1	7
TiO_2_2	0.09	60	500	1.1	7
TiO_2_3	0.09	120	400	1.1	7
TiO_2_4	0.09	120	500	1.1	7
TiO_2_5	0.11	60	400	1.1	7
TiO_2_6	0.11	60	500	1.1	7
TiO_2_7	0.11	120	400	1.1	7
TiO_2_8	0.11	120	500	1.1	7
TiO_2_9	0.13	60	500	1.1	7
TiO_2_10	0.13	120	500	1.1	7
TiO_2_11	0.11	180	500	1.1	7
TiO_2_12	0.11	60	500	1.1	8
TiO_2_13	0.11	60	500	1.1	5
TiO_2_14	0.11	60	500	1.1	6
TiO_2_15	0.11	60	500	1.1	9
TiO_2_16	0.11	60	500	1.1	10
TiO_2_17	0.11	60	500	0	9

Le TiO_2 mésoporeux a été préparé selon le protocole suivant: 13 mg de copolymère latex ont été dissous dans 30 mL d'éthanol puis 0.09 M d'isopropoxide de titane ont été ajoutés à la solution sous agitation magnétique pendant 10 min jusqu'à l'obtention d'une solution transparente et homogène. Ensuite, 3 mL de NaOH (0.05 M) ont été ajoutées goutte à goutte à la suspension obtenue maintenue sous agitation magnétique pendant 1h à 80 °C. L'ajout de NaOH trouble progressivement le milieu jusqu'à atteindre un aspect laiteux blanc (la solution se transforme en gel de viscosité croissante). Le gel obtenu est refroidi à température ambiante, centrifugé à 8000 tours/min pendant 10 min pour séparer le précipité de la solution. Le précipité obtenu est lavé avec l'éthanol et l'eau ultra pure et séché dans une étuve à 100 °C pendant 12h. Finalement, la poudre obtenue est calcinée à 500 °C pendant 2 h pour obtenir des nanoparticules de TiO_2 sous forme Anatase.

Nous avons adopté une stratégie permettant d'optimiser les différents paramètres de synthèse de façon à obtenir une structure cristallisée de TiO_2 sous la forme Anatase avec des tailles de particules petites et une morphologie mésoporeuse. Les différents paramètres de synthèse sont regroupés dans le Tableau 2.

1.2.2 Synthèse des nanocomposites Pd/ TiO_2 mésoporeux

Les échantillons de TiO_2 mésoporeux dopé Palladium sont préparés à quatre teneurs différentes en Palladium: 1.4%, 2.5%, 5% et 7.5% et ils seront symbolisés dans la suite de notre travail par 1.4% Pd/ TiO_2 , 2.5%Pd/ TiO_2 , 5% Pd/ TiO_2 et 7.5% Pd/ TiO_2 .

Une solution homogène de polymère est préparée en dissolvant une certaine quantité de latex dans 30 mL d'éthanol, puis 0.11M d'isopropoxide de titane ont été ajoutés à la solution sous agitation magnétique pendant 10 min (solution A).

Une autre solution de Palladium est préparée en dissolvant 50 mg de copolymère latex dans 20 mL d'éthylène glycol. Une certaine quantité de tétra chloropalladate de potassium (II) a été ajoutée à la solution sous agitation. La solution est ensuite chauffée sous agitation à 60 °C pendant 30 min. Après réaction, une solution de couleur marron est obtenue, caractéristique de la formation de nanoparticules de Palladium en solution. Après refroidissement à température ambiante, cette solution est ajoutée à la solution A maintenue sous agitation pendant 15 min à température ambiante. Par la suite, 2 mL de NaOH (0.05 M) ont été ajoutés au mélange qui subit une agitation pendant 1h à 80 °C. On peut remarquer que le gel obtenu cette fois possède une viscosité plus élevée que celle pour le TiO_2 pur. Après la centrifugation, le produit est lavé successivement avec l'éthanol et l'eau ultra pure, le précipité est séché à 100 °C pendant 12h afin d'évaporer l'eau et les composés organiques volatils résiduels. Finalement, la poudre obtenue est calcinée à 500 °C pendant 2 h pour obtenir les nanoparticules de Pd/ TiO_2 .

1.2.3 Synthèse des nanocomposites Ag/ TiO_2 mésoporeux

Ces nanocomposites sont préparés en utilisant la procédure suivante : une solution de titane est préparée en dissolvant 26 mg de copolymère latex dans 30 mL d'éthanol, puis 0.11M d'isopropoxide de titane ont été ajoutés à la solution sous agitation magnétique pendant 10 min à température ambiante (solution A).

AgNO_3 est réduit par l'éthanol en présence du copolymère latex. 42 mg de copolymère latex ont été dispersés dans 30 mL d'éthanol puis une certaine quantité de nitrate d'Argent (AgNO_3) a été ajoutée à la solution sous agitation magnétique à 60°C pendant 10 min.

La solution se colore progressivement en jaune dorée, indiquant la formation des nanoparticules d'Argent (solution B).

Après retour à température ambiante, la solution B est ajoutée goutte à goutte dans la solution A sous agitation magnétique. On ajoute 2 mL de NaOH (0.05 M) au mélange obtenu en maintenant une agitation magnétique pendant 1h à 80 °C. Le gel obtenu est centrifugé à 8000 tours/min pendant 10 min puis lavé avec l'éthanol et l'eau ultra pure. Finalement, les nanoparticules de l'oxyde de titane dopé Argent (Ag/TiO_2) sont séchées durant 12h à 100 °C puis calcinées à 500 °C sous air pendant 2h.

Ces nanoparticules sont élaborées en faisant varier le pourcentage massique entre TiO_2 et Ag avec $x = 2.5, 5, 7.5$ et 10% par rapport à la masse de TiO_2 et les catalyseurs sont nommés $x\% \text{ Ag/TiO}_2$.

1.2.4 Synthèse des nanocomposites Cu/TiO_2 mésoporeux

Les nanoparticules de Cuivre dispersées dans le TiO_2 mésoporeux ont été préparées selon le protocole suivant :

La procédure consiste à préparer une solution principale d'oxyde de titane de la même manière que celle correspondant à la préparation de la solution A dans le cas des nanoparticules Ag/TiO_2 .

Différentes quantités de chlorure de Cuivre sont dispersées dans un mélange contenant 30 mL d'éthylène glycol et 56 mg de latex sous agitation pendant 10 min. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à la solution A. Le mélange obtenu est maintenu sous agitation pendant 15 min à 60 °C.

Après l'ajout de 2 mL de NaOH (0.05 M), le mélange est maintenu sous agitation pendant 2h à 80 °C puis refroidi à température ambiante, ensuite centrifugé pendant 10 min à 8000 tours/min, avant d'être lavé d'abord par l'éthanol pour enlever complètement les impuretés organiques puis en utilisant l'eau ultra pure et enfin séché à 100 °C pendant 12h dans une étuve. Le produit obtenu est broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène, qui sera soumise à une calcination sous air à 500 °C pour 2h. Les poudres de TiO_2 mésoporeux dopé au Cuivre sont préparées selon quatre teneurs différentes en Cuivre : 2.5%, 5%, 7.5% et 10% et ils seront nommés dans la suite de notre travail par 2.5% Cu/TiO_2 , 5% Cu/TiO_2 , 7.5% Cu/TiO_2 et 10% Cu/TiO_2 .

Deux températures (500 et 600 °C) sont testées pour étudier leurs effets sur les propriétés physico-chimiques des nanoparticules Cu/TiO₂.

1.2.5 Synthèse des nanocomposites Ni/TiO₂ et NiTiO₃ mésoporeux

La solution principale de TiO₂ a été préparée à partir de l'isopropoxide de titane, l'éthanol et le latex de la même manière que pour les synthèses précédentes.

Une quantité de chlorure de Nickel (II) hydraté a été ajoutée dans un bécher contenant 30 mL d'éthylène glycol et 56 mg de latex. Le mélange est laissé sous agitation pendant une dizaine de minutes. Puis 0.3 mL d'hydrazine de faible concentration ont été ajoutés au mélange pour la réduction chimique de sel de Nickel. Ensuite, l'échantillon a été chauffé en utilisant une agitation magnétique pendant 1h et la solution incolore devient progressivement noire. Après refroidissement, cette solution est mélangée à la solution A sous agitation, puis 2 mL de NaOH ont été ajoutés goutte à goutte dans ce mélange. La suspension obtenue est agitée pendant 1 h à 80 °C et laissée au repos jusqu'au refroidissement. Après centrifugation à 8000 tours/min pendant 10 min, le gel est lavé plusieurs fois à l'éthanol et l'eau ultra pure, séché à 100 °C pendant 12h puis broyé pour assurer une homogénéisation. Finalement, les échantillons ont été traités pendant 2h à quatre températures différentes (500, 600, 700 et 800 °C) obtenant ainsi des composites Ni/TiO₂ avec différents taux de dopage en Nickel: 2.5, 5, 7.5 et 10%. Il faut noter que cette étape permet de faire cristalliser les nanoparticules qui sont initialement amorphes.

1.3 Traitement thermique

Après le séchage, les matériaux élaborés sont sous forme amorphe. Il est donc nécessaire de réaliser un traitement thermique pour obtenir des structures cristallines et éliminer toutes traces de chaînes organiques, d'eau et de solvants... Ce traitement s'effectue dans un four CARBOLITE, dans des creusets en platine supportant des températures élevées et équipé d'un régulateur de température programmable. La vitesse de chauffage utilisée est de 5 °C/min et plusieurs températures ont été testées.

2 Caractérisation physico-chimique des matériaux photoactifs

La connaissance des propriétés physico-chimiques d'un matériau est très importante pour contribuer à la compréhension des phénomènes photoinduits mis en jeu dans le matériau. Dans ce contexte, plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées et leurs modes de fonctionnement sont présentés ci-après :

2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La première caractérisation à effectuer après la synthèse des échantillons est la diffraction des rayons X. C'est une technique d'analyse non-destructive qui permet d'étudier des échantillons solides cristallisés tels que les nanoparticules. Elle est utilisée essentiellement pour caractériser les structures cristallographiques grâce à la position des pics présents sur le diffractogramme, ce qui permet d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans les matériaux analysés, évaluer les paramètres de maille, les empilements des atomes, les changements de structure lors des traitements thermiques ainsi que la taille des cristallites en utilisant la relation de Scherrer [188,189].

Suite à l'interaction entre les rayons X et le matériau cristallin, les intensités de photons diffractés en fonction de l'angle 2θ apparaissent sur les diffractogrammes. À partir de l'intensité, la largeur et l'angle de diffraction des raies observées plusieurs paramètres peuvent être déterminés :

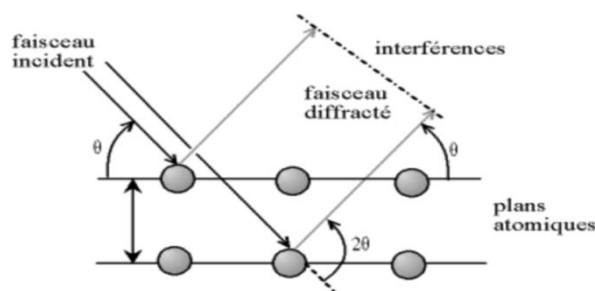


Figure 15 Représentation schématique de plans atomiques en positions de diffractions

- La distance inter- réticulaire d pour une famille de plans (hkl) est déterminée en utilisant la loi de Bragg [190]:

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

Où

n : l'ordre de la diffraction

d : la distance entre les plans inter-réticulaires (hkl)

θ : l'angle entre la surface de la poudre et le faisceau incident des rayons X

λ : la longueur d'onde du faisceau incident des rayons X

Chaque phase cristallisée est caractérisée par un diffractogramme spécifique. En effet, les positions des pics dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Les phases obtenues sont identifiées en comparant les pics du diffractogramme à ceux de la banque de données ICDD (International Center for Diffraction Data).

- La taille moyenne des cristallites peut être estimée à partir de l'équation de Debye-Scherrer [191]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où:

D: la taille moyenne des particules en nm

K: un facteur géométrique, égal à 0.94 pour TiO_2 [192]

λ : la longueur d'onde de la radiation des rayons X

β : la largeur à mi-hauteur des principaux pics

θ : l'angle de Bragg

Les analyses de diffraction des rayons X sur les poudres ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre X'pert MPD PRO de PANalytical (Figure 16), opérant en géométrie Bragg-Brentano. La source d'irradiation est équipée d'une anticathode de Cuivre, alimentée d'un générateur fonctionnant sous une différence de potentiel de 45 kV et un courant de 30 mA émettant à une longueur d'onde $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$.

La poudre à analyser est lissée sur un porte-échantillon qui est ensuite inséré à l'intérieur du diffractomètre. Les spectres de diffraction sont collectés dans une gamme angulaire de 20° à 80° en 2θ avec un pas de 0.0393° .



Figure 16 Un diffractomètre X'pert MPD PRO de PANalytical

2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations structurales complémentaires à celles fournies par la DRX. C'est une technique de spectroscopie vibrationnelle non destructive basée sur la diffusion inélastique des photons résultant de l'interaction de la lumière monochromatique avec la matière. Cette technique permet de donner des informations relatives aux différents modes vibrationnels et rotationnels des liaisons moléculaires qui existent dans le matériau et qui se manifestent aussi en fonction de la symétrie cristalline.

Lorsqu'un faisceau monochromatique issu d'un laser éclaire un échantillon, ce dernier se porte à un état énergétique élevé (état virtuel). Une grande partie des photons de la radiation peut être

réfléchi, transmise et/ou absorbée alors qu'une faible partie sera diffusée dans l'espace. Dans le cas de la diffusion de la lumière trois cas peuvent être envisagés:

- La majorité de la lumière diffusée possède la même longueur d'onde que le faisceau incident sans changement d'énergie par les molécules, c'est la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh.
- La lumière diffusée possède une fréquence inférieure à celle du faisceau incident ; la matière absorbe de l'énergie aux photons incidents produisant les radiations de Stokes (la diffusion inélastique ou diffusion Raman Stokes).
- La lumière diffusée possède une fréquence supérieure à celle du faisceau incident; la matière cède de l'énergie aux photons incidents produisant les radiations d'anti-stokes (la diffusion inélastique ou diffusion Raman anti-stokes).

Pour la diffusion Raman inélastique (Stokes et anti-stokes), la différence entre la longueur d'onde du photon incident et celle du photon diffusé ne dépend pas du type du faisceau excitateur, mais elle dépend des niveaux énergétiques vibrationnels ou rotationnels de la molécule étudiée ; en effet, les vibrations des atomes dépendent de leur nature, de la distance entre les atomes et de la force des liaisons interatomiques.

La Figure 17 schématise les processus de diffusion Raman inélastique (Stokes et anti-stokes) et élastique (Rayleigh) en utilisant les états énergétiques virtuels. Le spectre de diffusion comporte une raie principale de même fréquence que l'onde incidente (diffusion Rayleigh), et d'autres raies fines et symétriques par rapport à la raie principale avec des intensités différentes (spectres Raman Stokes et anti-stokes). Il faut noter que dans le cas des matériaux désordonnés, on observe des bandes larges au lieu de raies fines.

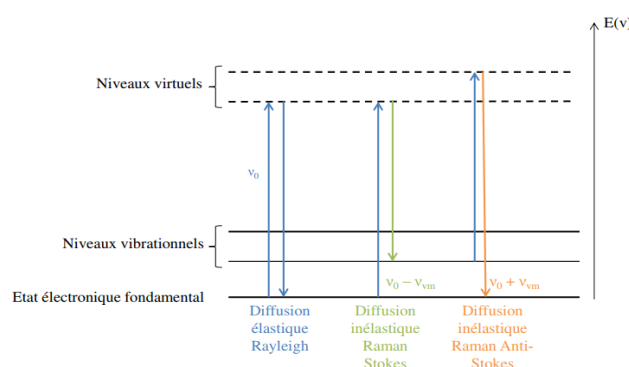


Figure 17 Schéma descriptif des différentes transitions inélastique et élastique lors de l'analyse Raman où ν_0 est la fréquence d'excitation du laser et ν_{vm} est la fréquence de vibration de la molécule analysée

Les spectroscopies Raman et Infrarouge sont deux techniques complémentaires. Elles donnent accès aux niveaux vibrationnels (rotationnels) de la molécule en se basant sur des règles de sélection différentes. La différence entre les techniques est due au fait que :

- La spectroscopie Infrarouge dont l'origine est liée aux vibrations moléculaires se traduisant par l'émission et l'absorption d'ondes électromagnétiques de fréquences comprises entre 12800 et 10 cm^{-1} .
- La spectroscopie Raman à l'origine de l'effet Raman c.à.d. que certaines vibrations seront seulement actives en Raman.

Parfois, les vibrations entre les atomes seront actives pour les deux ou ni l'un ni l'autre.

Dans ce travail, la technique Raman permet de caractériser la phase cristalline du dioxyde de titane et d'observer la présence des métaux. La position de pics Raman s'exprime en général en nombre d'ondes (en cm^{-1}). Les analyses Raman sont effectuées, à température ambiante, de 100 à 800 cm^{-1} avec une résolution spatiale et spectrale de 10 μm et 4 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre Xplora de Horiba Jobin-Yvon équipé d'un détecteur CCD (Charge Coupled Device) 1650 x 200 pixels refroidi par air, un microscope confocal (100x), une table motorisée (XY) et muni de 4 réseaux 600-1200-1800-2400 traits/mm (Figure18).

Approximativement, 20 mg de chaque échantillon sont excitées par un laser d'Argon dont les longueurs d'onde 532, 638 et 785 nm. Dans toutes les études, le faisceau est appliqué à une faible puissance sur l'échantillon pour éviter tout échauffement. Le spectromètre est calibré avec un échantillon de silicium. La durée d'une manipulation est de 5 min en moyenne pour chaque spectre. Le logiciel LabSpec 6 permet l'acquisition et le traitement des résultats obtenus.

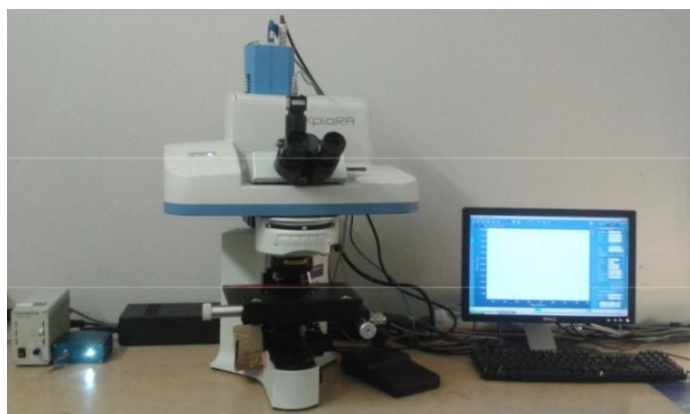


Figure 18 Un spectromètre Xplora de Horiba Jobin-Yvon

2.3 Mesures de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)

L'objectif de cette technique est de déterminer la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de la taille des pores d'une poudre [193].

La surface spécifique représente la surface totale accessible développée par une poudre par unité de masse. La connaissance de la surface spécifique est très importante pour la dégradation des polluants car une grande surface spécifique augmente la réactivité du matériau.

Cette méthode a été développée par Brunauer, Emmett et Teller en 1938. Son principe est basé sur la théorie d'adsorption en multicouches de l'azote à la surface de l'échantillon. Ce phénomène prend

naissance grâce à des forces intermoléculaires faibles ou secondaires (forces de Van der Waals). Ces forces agissent sur les molécules de gaz qui entourent l'échantillon.

Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. Il est obtenu à partir du volume adsorbé en monocouche V_m , en linéarisation, selon l'équation BET pour des pressions relatives P/P_0 [194]. Selon Brunauer, Emmett et Teller, cette équation est basée sur trois hypothèses :

- Les molécules gazeuses s'adsorbent sur le solide en formant des multicouches.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- Il existe un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et se désorbent.

L'équation BET est :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads}(1 - \frac{P}{P_0})} = \left(\frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Où:

P: la pression d'équilibre

P_0 : la pression de vapeur saturante

V_{ads} : le volume de gaz adsorbé à P/P_0

C: une constante caractéristique du système gaz- solide étudié

V_m : le volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une monocouche moléculaire

Une fois ce volume déterminé, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{BET} = \frac{\sigma N_a V_m}{V_M}$$

Où:

S_{BET} : la surface spécifique de l'échantillon

N_a : le nombre d'Avogadro (6.02×10^{23} mol)

σ : la surface occupée par une molécule d'azote, $\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$ pour N_2 à 77°K

V_M : le volume occupé par une mole de gaz (22.4 l/mol)

V_m : le volume de gaz adsorbé, qui est déterminé en traçant la variation de $V_{ads}(1 - \frac{P}{P_0})$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, $V_m = \frac{1}{a+b}$ c'est l'équation d'une droite (a est la pente de la droite et b est son ordonnée à l'origine).

Les analyses ont été réalisées sur un appareil Micrometrics, modèle Tristar 3000. Après le pesage de la poudre, le dégazage de l'échantillon est réalisé sous vide à 100 °C pendant 12h pour nettoyer la surface des molécules adsorbées (eau, dioxyde de carbone, résidus de la synthèse...), cette température étant choisie pour ne pas changer leurs propriétés physiques au cours du dégazage. Directement, après cette étape, un flux d'azote liquide est injecté pour refroidir l'échantillon à 77K.

La quantité d'azote adsorbée à la surface du catalyseur a été mesurée par volumétrie sur un appareillage multipoint méthode BET. Quelle que soit la nature chimique de l'échantillon, l'analyse s'effectue toujours à basse température.

2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur les interactions électrons - matière. Son principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons accélérés. Sous l'impact de ce faisceau, certains rayonnements (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X) sont émis par la cible. Différents détecteurs permettent d'analyser ces rayonnements pour reconstruire une image de la surface et déterminer la présence des éléments dans la zone analysée. La caractérisation morphologique et microstructurale du copolymère latex a été réalisée avec un appareil JEOL-JSM-7100F.

2.5 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique puissante de microscopie permettant de visualiser la morphologie de l'échantillon à l'échelle nanométrique, déterminer la distribution de taille, étudier la composition chimique, la cristallinité de la structure et vérifier la présence de défauts cristallins. Son principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons accélérés par une différence de potentiel d'environ 80 à 120 kV sur un échantillon très mince pour assurer la traversée des électrons incidents. L'interaction entre le faisceau transmis et l'échantillon conduit à la formation d'une image correspondant à la structure interne du matériau [195]. La résolution de l'image peut atteindre jusqu'à 0.08 nanomètre.

Cette technique possède généralement deux modes d'analyse, selon les informations qu'on veut extraire: soit le mode diffraction électronique pour remonter à la structure cristallographique de l'échantillon analysé, soit le mode image pour visualiser la morphologie.

En complément, une spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS) couplée à la microscopie électronique en transmission est un moyen pour étudier la composition chimique et l'homogénéité de l'échantillon.

Dans notre cas, cette technique est utilisée pour observer la morphologie générale des poudres de TiO_2 , la distribution de la taille et la localisation du métal noble.

La caractérisation morphologique des particules de TiO_2 a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique en transmission JEOL JEM 2010 dont le canon thermoélectronique est équipé d'une cathode en hexaborure de lanthane (LaB_6) et d'un système d'analyse par spectrométrie en dispersion d'énergie EDS JEOL (SM-JED 2300T) pour déterminer la composition de l'échantillon (Figure 19). Ce microscope fonctionne à des tensions d'accélération de 20 à 200 kV avec un grossissement de x 50 à 1.5 M. Il permet d'obtenir une résolution de 0.22 nm. Il offre la possibilité

de travailler dans l'espace réel en mode image et dans l'espace réciproque en mode diffraction par sélection d'aire (SAED =Selected Area Electron Diffraction).

Avant de commencer les mesures, les échantillons sont préparés d'une manière spécifique. Une petite quantité des nanoparticules est broyée et mise en suspension dans l'éthanol puis dispersée dans un bain à ultrasons pour la désagrégation des nanoparticules. Une goutte de cette suspension est ensuite prélevée et déposée sur un film de carbone supporté par une grille en Cuivre. Après le séchage à l'air, la grille est introduite dans le porte-objet et observée au MET. La taille des particules a été déterminée en utilisant le logiciel image J.



Figure 19 Microscope électronique en transmission JEOL JEM 2010

2.6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier est une technique rapide et non destructrice qui permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques dans une solution ou un matériau solide donné et par transformation de Fourier ces informations vont générer des bandes d'absorption [196].

Cette technique est basée sur l'interaction du rayonnement électromagnétique infrarouge avec le matériau analysé. Le domaine des ondes infrarouges est situé entre le visible et les micro-ondes (entre 12800 et 10 cm^{-1}). Dans notre étude, on s'intéresse à la région (4000 – 400 cm^{-1}) qui correspond au domaine de vibration de la plupart des molécules adsorbées.

Lors de l'interaction d'un rayonnement IR avec l'échantillon, ce dernier absorbe une partie de ce rayonnement dont l'intensité diminue. Lorsque l'énergie de la lumière incidente est proche de l'énergie de vibration de la molécule, une bande d'absorption dont la longueur d'onde est liée à la force de la liaison et au milieu environnant apparaît sur le spectre.

Chaque groupement vibre à sa propre longueur d'onde et chacune de ces vibrations donne lieu à une bande d'absorption qui permet alors de remonter à la structure des molécules (chaque minéral possède une signature propre).

Les liaisons moléculaires vibrent selon deux types de vibrations :

- Le premier est une élongation, qui consiste en un mouvement le long de la liaison chimique de telle manière que la distance interatomique varie.

- La seconde est une rotation, qui fait intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome.

Les spectres IR-TF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre « Bruker Vertex-70V », équipé d'une source dans le moyen et proche infrarouge. L'analyse des échantillons est faite par une mesure directe au niveau de l'appareil en mode réflexion diffuse en utilisant un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR)(Figure 20) par accumulation de 20 scans, avec une résolution spectrale fixée à 4 cm^{-1} sur une plage de longueur d'onde de $400\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$. Les spectres sont présentés en mode pseudo-absorbance et le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel Opus.

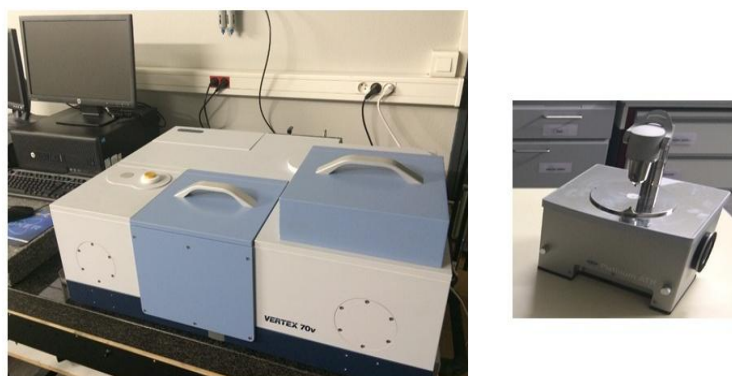


Figure 20 Un spectromètre « Bruker Vertex-70V et Accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR)

2.7 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS)

La spectroscopie par réflectance diffuse est une technique similaire à la spectroscopie UV-Vis, mais elle est appliquée pour les poudres. Cette technique permet de mesurer de façon indirecte le domaine d'absorption de nos échantillons et de déterminer leur énergie de gap. Son principe repose sur l'absorption du rayonnement UV-visible par la matière, cette dernière interagit avec les rayonnements et passe d'un état fondamental aussi bien électronique que vibrationnel vers un état excité. La transition électronique d'un état à un autre état d'énergie plus élevée demande l'absorption des photons ce qui conduit à une diminution de l'intensité de la lumière incidente.

Les énergies de la bande interdite ont été déterminées en se basant sur la théorie de Kubelka Munk [197].

Les valeurs de la réflectance obtenues peuvent être liées à l'absorbance par la fonction de Kubelka-Munk suivant l'expression [198].

$$F(R) = \alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Où

$R = 10^{-A}$: le coefficient de réflexion de l'échantillon

α : le coefficient d'absorption

$F(R)$: la fonction de Kubelka-Munk

La longueur de la bande interdite du semi-conducteur (E_g) peut être reliée au coefficient d'absorption effectif α et l'énergie du photon absorbé ($h\nu$) par la relation de Tauc [199,200].

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2$$

Où

h : la constante de Planck

ν : la fréquence de photon

B : une constante dépendant du type de matériau

L'énergie de la bande interdite peut donc être obtenue graphiquement en traçant la courbe de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de ($h\nu$). L'intersection entre l'axe des abscisses X ($h\nu$) et la droite tangente à la partie linéaire de la courbe correspond à $E_g = h\nu$.

Dans ce travail, les propriétés optiques des poudres ont été déduites à partir des spectres de réflectance diffuse. Les mesures sont effectuées sur un spectrophotomètre à haute résolution (Ocean Optics HR4000), équipé d'une sphère d'intégration et une source de lumière DH-2000-Bal UV-VIS-NIR (Figure 21). Les poudres sont broyées soigneusement dans un mortier pour les homogénéiser et ensuite compressées dans un porte échantillon spécifique puis analysées dans la gamme spectrale comprise entre 200 et 800 nm avec une vitesse de balayage de 600 nm/min à température ambiante. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel Spectra Suite.



Figure 21 Un spectrophotomètre à haute résolution (Ocean Optics HR4000)

2.8 Spectrophotométrie UV-Vis

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de caractérisation qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique en milieu liquide à une longueur d'onde donnée généralement ce domaine est située dans l'UV - visible.

Lorsqu'un rayon lumineux d'intensité I_0 traverse une solution, une partie de ce rayonnement sera absorbée et une autre sera transmise avec une intensité I .

La loi de Beer-Lambert est utilisée pour présenter la relation entre l'absorbance, la transmittance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes [201]:

$$A = -\log T = \varepsilon l C$$

Où

$A = \log \frac{I_0}{I}$: L'absorbance

I: l'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I: l'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

T: la transmittance

l: la distance traversée par la lumière (Epaisseur de la cuve en cm)

C: la concentration des espèces absorbantes (mol.L^{-1})

ε : le coefficient d'extinction molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Cette technique est utilisée pour suivre la cinétique de photodégradation de bleu de méthylène, en présence des nanoparticules, en mesurant à chaque fois la concentration durant la réaction photocatalytique.

Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre UV-visible de type Cary 60 UV-Vis Agilent (Figure 22), couplé à une sonde à fibre qui fournit des résultats plus précis sans cuvette avec une vitesse de balayage allant jusqu'à 24 000 nm/min. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel Cary Win UV.



Figure 22 Un spectrophotomètre UV-visible (Cary 60 UV-Vis)

2.9 Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une technique de caractérisation des centres paramagnétiques dans le matériau. Il s'agit tout autant d'ions dopants, de lacunes chargées, de valences mixtes de certains ions, de radicaux libres ou espèces radicalaires (O_2^- , OH^- ,...). Dans le présent travail, nous avons utilisé cette technique pour suivre l'évolution des espèces paramagnétiques issues du dopage (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{3+}) ou les radicaux superoxydes qui peuvent être adsorbés sur la surfaces de matériaux mésoporeux TiO_2 .

Cette technique est basée sur l'interaction d'un champ magnétique et d'un moment magnétique issu du spin de l'espèce paramagnétique. Dans le cas simple d'un ion à spin $\frac{1}{2}$, l'effet d'un champ

magnétique statique appliqué H conduit à une levée de dégénérescence des états de spins ($\pm \frac{1}{2}$), créant ainsi deux niveaux d'énergie distincts par effet Zeeman (Figure 23):

$$E = \pm \frac{1}{2} g \beta H$$

En présence d'une onde électromagnétique de fréquence ν (micro-ondes), un électron libre peut passer d'un état à l'autre par absorption ou par émission d'un photon d'énergie $h\nu$ si:

$$h\nu = \beta g H$$

Où

h : la constante de Planck ($h = 6.6261 \times 10^{-34}$ J.S)

ν : la fréquence de l'onde électromagnétique

g : le facteur de Landé (pour un électron libre, $g_e = 2.0023$)

β : le magnéton de Bohr (9.2741×10^{-24} J.T⁻¹)

H : la valeur du champ magnétique

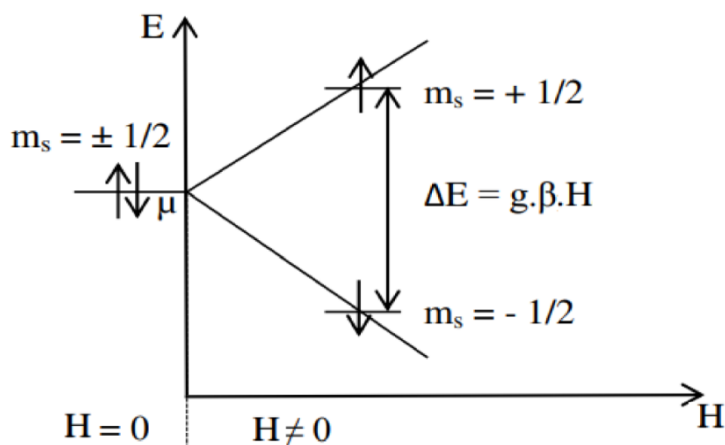


Figure 23 Niveaux d'énergies des spins électroniques dans un champ magnétique statique

Les analyses RPE sont effectuées sur les échantillons de Cu/TiO₂ et Ni/TiO₂ avec un spectromètre BRUKER-EMX équipé d'une bande X (9.5 GHz) (Figure 24).



Figure 24 Un spectromètre BRUKER-EMX

3 Dispositif de mesures d'adsorption-photocatalyse

Dans le cadre de ce travail, nous avons suivi la vitesse d'élimination de bleu de méthylène, en combinant les deux processus adsorption (en absence du rayonnement) et photocatalyse (en présence d'un simulateur solaire).

Polluant : bleu de méthylène (BM) [202,203]

Le composé choisi pour évaluer l'activité du M/TiO₂ est le bleu de méthylène de formule chimique C₁₆H₁₈ClN₃S. C'est une molécule polycyclique qui contient des hétéroatomes de soufre et d'azote dans sa structure. Le Tableau 3 résume quelques propriétés physico-chimiques de ce polluant.

Tableau 3 Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [204,205]

Propriétés/Composé	Bleu de méthylène
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire	319.86 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	50 g.L ⁻¹ (20 °C)
Point de fusion	180 °C
$\lambda_{\max}$ (nm)	664 nm
pH (T=25 °C, C=5 mg/L)	6.2
Nom technique	Bleu de méthylène

Les solutions de bleu de méthylène sont préparées en dissolvant des quantités définies dans une eau déminéralisée. La détermination de la concentration de bleu de méthylène a été effectuée par un spectrophotomètre UV-visible de type Cary 60 UV-Vis. La droite d'étalonnage (effectuée afin de vérifier que l'absorbance est proportionnelle à la concentration du colorant), le spectre d'absorption, la structure et la masse moléculaire du bleu de méthylène sont représentés dans la Figure 25.

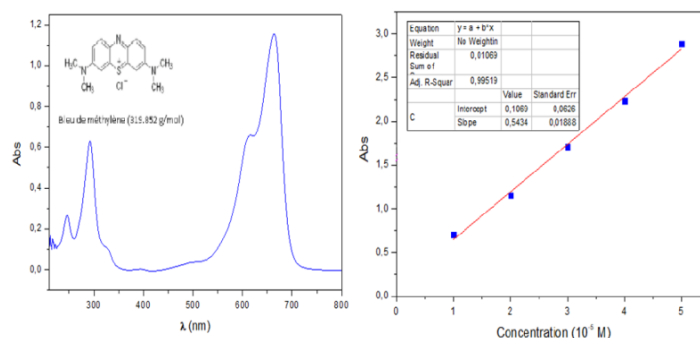


Figure 25 Spectre d'absorption (à 2*10⁻⁵ M), structure, masse moléculaire et droite d'étalonnage du bleu de méthylène

Comme il est montré dans la Figure 25 trois pics d'absorption apparaissent à 246 nm, 293 nm et 662 nm. Pour toutes les manipulations, le suivi de l'absorption de la solution de bleu de méthylène a été effectué à 662 nm puisqu'à cette longueur d'onde, on obtient le pic responsable de la coloration bleue de la solution.

De plus, le bleu de méthylène a été choisi lors de cette étude pour les raisons suivantes:

- La diminution de la concentration de ces molécules est facile à suivre.
- Sa solubilité dans l'eau (50 g/L à 20 °C)
- Son utilisation dans plusieurs domaines d'application

Dispositif expérimental

Au cours de cette étude, les expériences adsorption-photocatalyse ont été réalisées dans un montage expérimental (Figure 26) qui comprend :

- Un réacteur cylindrique en verre Pyrex ouvert à l'atmosphère, de 10 cm de diamètre et d'un volume de 250 mL. Il est placé dans une boîte noire afin de déterminer l'équilibre absorption-désorption sans lumière.
- La source d'irradiation lumineuse est un simulateur solaire LS0106, équipée d'une lampe à Xénon 150 W, d'un filtre pour contrôler la lumière incidente et un système de régulation de la température permettant de travailler à température constante. Dans ce travail, le simulateur a été placé horizontalement à 8 cm en dessous du réacteur ce qui conduit à une puissance de 1.03 mW.cm^{-2} . Cette puissance est mesurée à l'aide d'un radiomètre avec une cellule de diamètre de 1 cm.
- Lors des expériences, un système de circulation d'eau est installé autour de réacteur pour contrôler la température à $22 \pm 2 \text{ °C}$, éviter l'échauffement du réacteur et par la suite de la solution.
- Une agitation magnétique est utilisée pour homogénéiser la solution à dégrader et faciliter l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface du catalyseur.
- La solution est séparée de la poudre à l'aide d'une mini centrifugeuse d'Eppendorf.
- La cinétique de dégradation du colorant est suivie par spectrophotométrie UV-visible.

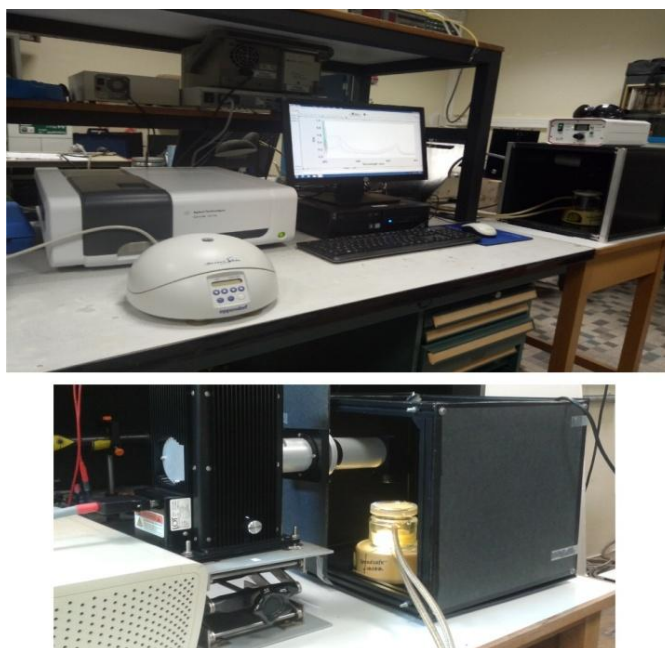


Figure 26 Dispositif expérimental adsorption suivie de photocatalyse

Protocole expérimental adsorption suivie de photocatalyse

Une solution de bleu de méthylène de concentration initiale de concentration $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L a été préparée dans de l'eau ultra pure provenant d'un appareil Waters Direct-3Q UV.

20 mL de la solution sont placés dans le réacteur de 250 mL. Une masse de 5 mg des nanoparticules est ajoutée à la solution de 20 mL et l'ensemble est mis sous agitation magnétique à l'obscurité pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur. Des prélèvements de 2 mL du bleu de méthylène sont effectués à des intervalles de temps réguliers puis centrifugés à la vitesse de 9 000 tours/min pendant 1 minute afin d'éliminer la poudre et analyser la solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible.

Après l'adsorption, la solution continuellement maintenue sous agitation est ensuite irradiée par le simulateur solaire. La puissance d'irradiation est vérifiée régulièrement au début de chaque test photocatalytique afin de s'assurer de la stabilité du flux photonique de la lampe.

Les mêmes expériences ont été effectuées en utilisant les différents échantillons préparés afin de comparer leur rendement.

La dégradation de bleu de méthylène en présence de M/TiO₂ se traduit par la diminution de la concentration du polluant qui est liée directement à l'absorption en appliquant la loi de Beer-Lambert:

$$A = -\log T = \varepsilon l C$$

Par conséquent: $\frac{A_0}{A} = \frac{C_0}{C}$

Qui peut s'écrire sous la forme: $\log \frac{C_0}{C} = Kt$

Où:

A₀: absorbance initiale

A: absorbance à l'instant t

C₀: concentration initiale

C: concentration à l'instant t

K: coefficient de la vitesse apparente (min⁻¹)

La capacité d'adsorption à l'instant t, q_t (mg/g) est calculée selon l'équation:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

Où:

V: le volume de la solution (litre)

m: la masse d'adsorbant introduite (gramme)

Le taux d'élimination du substrat, est obtenu selon l'équation:

$$\%Ads = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100$$

Où:

C_0 représente la concentration initiale du substrat

C_t représente la concentration du substrat à l'instant t .

La constante de vitesse apparente (k_{app}) a été calculée à partir de la réaction de pseudo premier ordre comme suit:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = -k_{app} t$$

L'activité photocatalytique est exprimée en termes de constante de vitesse apparente.

Conclusion

Nous avons divisé ce chapitre en trois parties dans lesquelles nous avons présenté toute la partie expérimentale de ce travail de thèse. Dans la première partie, la procédure expérimentale d'élaboration des matériaux nanostructurés à base de dioxyde de titane mésoporeux avec un additif latex a été présentée, ainsi que les précurseurs utilisés pour cette étude. Cette procédure a pour objectif d'élaborer, en utilisant le copolymère latex, des matériaux mésoporeux possédant conjointement des activités d'adsorption et photocatalytique. Le contrôle de la concentration des dopants métalliques et la température de calcination sont deux facteurs très importants lors de la préparation de ces nanocomposites. La deuxième partie a été consacrée à la description des différentes techniques d'analyse permettant d'extraire les propriétés physico-chimiques des nanocomposites. Le principe des différents équipements, les conditions de travail de chaque technique pour les besoins de nos travaux et les outils d'analyse ont été détaillés pour extraire les différentes propriétés des échantillons. La diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman permettent de déterminer la structure, les phases cristallines et une estimation de la taille des nanoparticules. La spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse permet de déterminer divers paramètres optiques, surtout le gap optique des nanocomposites. La méthode BET a pour objectif de mesurer la taille des pores et la surface spécifique. Le microscope électronique en transmission met en évidence la morphologie et la taille des grains. La spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie permet d'identifier les compositions chimiques des éléments constituant les nanocomposites. La résonance paramagnétique électronique permet d'identifier les défauts électroniques actifs dans les matériaux avec ou sans dopage.

Dans la troisième partie, le montage expérimental et les conditions de travail qui permettent d'estimer l'activité d'adsorption-photocatalyse ont été décrits en détail. Nous présenterons dans les chapitres suivants comment ces techniques nous ont permis de réaliser les objectifs fixés dans le cadre de ce travail.

Chapitre III. Etude et optimisation des conditions de synthèse des matériaux nano-mésoporeux à base de TiO_2

Introduction

Notre étude a pour but d'élaborer des matériaux mésoporeux de TiO_2 sous forme Anatase par la méthode sol-gel à partir de réactifs organométalliques et de sels et en exploitant l'additif à base d'un copolymère latex. Les propriétés physico-chimiques et morphologiques sont intimement liées aux paramètres de synthèse incluant les réactions entre précurseurs et les conditions de concentration, température, solvant ou pH.

Pour tenir compte de ces paramètres, la première partie de ce chapitre est dédiée à la méthodologie d'optimisation des paramètres expérimentaux afin d'accéder aux résultats attendus tout en réduisant au maximum les coûts et les temps d'expérimentation. Cette méthodologie repose sur l'élaboration de plans expérimentaux qui décrivent l'ensemble des approches mises en œuvre pour la synthèse de nos matériaux. Ce processus de synthèse est suivi par leurs caractérisations structurales à l'aide des méthodes décrites dans le chapitre précédent.

Ainsi, 17 expériences ont été réalisées et les différents paramètres de synthèse sont présentés dans le Tableau 2 chapitre II. Les premiers travaux portent sur le rôle très sensible du pH dans l'évolution des propriétés physico-chimiques du TiO_2 . Dans une seconde phase, nous avons étudié l'influence de la teneur du Palladium sur les différentes propriétés structurales, vibrationnelles, optiques, et morphologiques des nanoparticules Pd/TiO_2 . Un travail similaire a été dédié aussi au dopage à l'Argent en comparant les caractéristiques des matériaux aux autres dopages.

1 Synthèse assistée par copolymère latex: Optimisation du pH

Dans cette partie, nous avons réalisé les mêmes expériences décrites dans le chapitre II en faisant varier la concentration de NaOH (échantillons 6, 12 à 17 du Tableau 2 chapitre II). Un certain nombre de caractérisations ont été faites sur les poudres de TiO_2 pour étudier leurs propriétés physico-chimiques, optiques et photocatalytiques.

1.1 La diffraction des rayons X et Spectroscopie Raman

On présente ci-dessous les études de la détermination des propriétés structurales, la taille des cristallites et l'identification de phase des poudres en utilisant la diffraction des rayons X. La Figure 27 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons de TiO_2 préparés à différents pH. En comparant les diffractogrammes obtenus et les fiches JCPDS, on remarque que le pH affecte considérablement le degré de cristallinité des échantillons. Alors qu'une phase amorphe est majoritairement obtenue dans le cas d'un échantillon préparé à $\text{pH}=5$, on constate que les

poudres préparées à des pH=9 et 10 sont composées de deux phases cristallines du TiO_2 , à savoir l'Anatase et la Brookite [JCPDS No. 21-1272 et JCPDS No. 29-1360]. Les principaux pics observés à 25.22, 37.89, 47.89, 54.06, 54.98, 62.94, 69.16, 70.18 et 75.17° peuvent être attribués aux plans (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) et (215), respectivement de la phase tétragonale de TiO_2 -Anatase. Le pic observé à 30.74° correspond au plan (121) de la phase Brookite de TiO_2 . On peut noter que la phase Anatase représente la majoritaire des cristallites (98% massiques) tandis que la phase Brookite n'est présente qu'en faible proportion (2% massiques).

D'après la Figure 27, la phase Anatase commence à nettement se former lorsque la valeur du pH augmente au-delà d'une valeur du pH de 6. En particulier, dans une plage d'acidité moyenne (pH=6), le précipité d'hydroxyde de titane est lentement cristallisé en phase Anatase tandis qu'une phase Anatase presque pure est observée à un pH=9 et pH=10. Dans ce cas, on constate qu'une basicité élevée favorisera la formation de la phase Anatase, ce qui est confirmée par d'autres travaux [206,207].

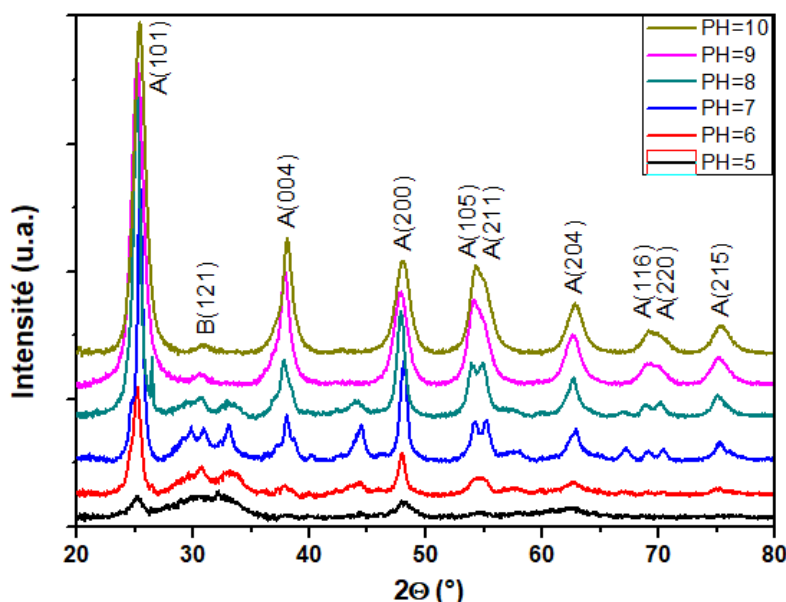


Figure 27 Diffractogrammes de rayons X du TiO_2 élaborés à différents pH recuits à 500 °C

La taille moyenne des cristallites de la phase Anatase est estimée à partir de l'élargissement de la raie de diffraction positionnée à $2\theta = 25.22^\circ$ en utilisant l'équation de Scherrer (cette raie a été utilisée en raison de son intensité appréciable). La largeur à demi-hauteur (FWHM), la distance réticulaire (d_{hkl}), la position 2θ , la taille moyenne des cristallites et la fraction de la phase Anatase des nanoparticules de TiO_2 à différents pH sont résumées dans le Tableau 4. On remarque que la fraction de la phase Anatase augmente lorsque le pH augmente dans les échantillons. La grandeur FWHM de la raie de diffraction associée au plan (101) diminue de 0.90 à 0.54° avec l'augmentation de la valeur de pH de 6 à 7, alors que FWHM augmente de 0.68 à 0.9° lorsque la valeur de pH augmente de 8 à 10. La taille moyenne des cristallites varie de 10 à 18 nm, ce qui laisse supposer

dans ce cas que la surface spécifique devrait être plus importante. Cette hypothèse sera confirmée par la suite à l'aide de la mesure directe de la surface spécifique par la méthode BET.

Tableau 4 Largeur à mi-hauteur (FWHM), distance réticulaire (d_{hkl}), position en 2theta, taille moyenne des cristallites et fraction Anatase des nanoparticules de TiO₂ élaborés à différents pH en utilisant le plan (101).

Valeurs du PH	2θ°	FWHM	d_{hkl}	Taille moyenne (nm)	Fraction de l'Anatase (%)
6	25.16	0.90	3.53	10	87
7	25.40	0.54	3.50	18	91
8	25.14	0.68	3.53	14	97
9	25.22	0.80	3.52	11	98
10	25.39	0.90	3.50	10	98

Dans le but de confirmer les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, de vérifier la présence de différentes phases de TiO₂ et d'analyser les modes de vibration des nanoparticules, une analyse structurale a été réalisée en utilisant la spectroscopie Raman.

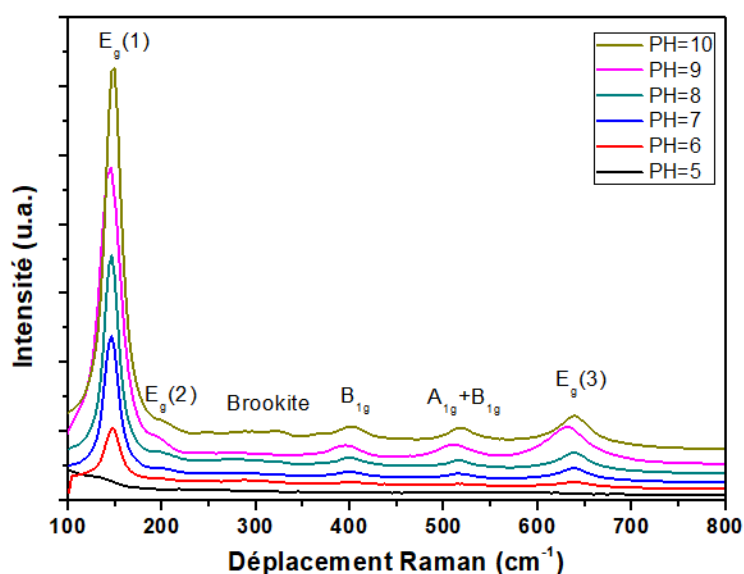


Figure 28 Spectres Raman des échantillons de TiO₂ élaborés à différents pH recuit à 500 °C

La Figure 28 montre les spectres Raman des différentes poudres afin de comparer l'effet du pH sur la structure vibrationnelle des poudres. On observe que la structure des nanoparticules de TiO₂ obtenue à pH=5 ne présente quasiment pas de vibration caractéristique de la phase Anatase, (courbe noire sur la Figure 28). Lors de la diminution de l'acidité de l'échantillon, les résultats de la spectroscopie Raman montrent une augmentation de la cristallinité par rapport à l'état quasi-amorphe dans le cas d'échantillons préparés à pH=5. En général, l'intensité de tous les pics Raman

augmente progressivement à mesure que le pH augmente et tous les modes Raman sont passés à des longueurs d'onde plus basses. Les réseaux de nanoparticules TiO₂ préparées au-delà de la valeur optimale du pH affichent des signaux Raman à 144 cm⁻¹ (E_g), 197 cm⁻¹ (E_g), 399 cm⁻¹ (B_{1g}), 515 cm⁻¹ (A_{1g} + B_{1g}) et 639 cm⁻¹ (E_g) correspondant aux modes de vibration de la phase Anatase de l'oxyde de titane. Nous notons aussi la présence d'un nouveau pic avec une faible proportion à 261 cm⁻¹ pour l'échantillon préparé à pH=10 indiquant la présence d'une autre phase. Ce nouveau pic peut être associé à la phase Brookite. Les résultats obtenus sont en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X. À la fin de cette expérience, nous avons optimisé l'une des conditions expérimentales et nous avons choisi comme valeur optimale un pH=9 pour la poursuite de cette thèse.

1.2 Mesures de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller

Des expériences de Brunauer-Emmett-Teller (BET) ont été réalisées afin de mettre en évidence la structure mésoporeuse. Les valeurs de la taille des pores, le volume total des pores et la surface spécifique des matériaux TiO₂ mésoporeux sont rassemblés dans le Tableau 5.

D'après les résultats obtenus, on remarque que la poudre synthétisée possède une surface spécifique de 98 m²/g, tandis que le volume des pores est de l'ordre de 0.27cm³/g. La taille moyenne des pores est de 11 nm qui est une taille caractéristique des matériaux mésoporeux [208,209]. On remarque que la surface spécifique du TiO₂ préparé est importante en raison de la présence de la structure mésoporeuse; par conséquent, la réaction photocatalytique utilisant le TiO₂ élaboré se produirait efficacement.

Tableau 5 Surface spécifique, volume et diamètre des pores des photocatalyseurs TiO₂ mésoporeux élaborés à pH=9

Echantillon	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _p ^b (cm ³ /g)	S _p ^c (nm)	D _n ^d (nm)
NPs TiO ₂	98	0.27	11	11

a: Surface spécifique calculé par la méthode BET;

b: Volume total des pores;

c: Taille moyenne des pores ;

d: Diamètre moyen des nanoparticules déterminé à partir de la DRX.

1.3 Microscopie électronique à balayage

Dans cette étude, nous avons mis au point une nouvelle méthode de fabrication de la structure mésoporeuse en utilisant le copolymère latex. Des expériences de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées afin de mettre en évidence les caractéristiques des structures mésoporeuses.

Pour montrer l'effet du copolymère latex sur la structure et la morphologie obtenues du nanocomposite, nous avons préparé une solution du copolymère latex pur et les résultats de

l'imagerie MEB sont montrés dans la Figure 29. On remarque que le copolymère latex présente deux formes de structures: des micelles sphériques (100-200 nm de diamètre) correspondent à des blocs non miscibles de monomères d'acétate (hydrophobes) et des structures mésoporeuses avec un diamètre compris entre 3 et 4 μm , correspondent aux chaînes du copolymère (acétate-versatate). On peut observer également que ces structures mésoporeuses contiennent un certain nombre de pores d'un diamètre d'environ 100-200 nm. Ces pores jouent un rôle crucial dans les processus de nucléation et de croissance des nanoparticules du TiO_2 et sont responsables de la taille et de la forme finale des nanoparticules et par conséquent de la structure finale des nanocomposites mésoporeux.

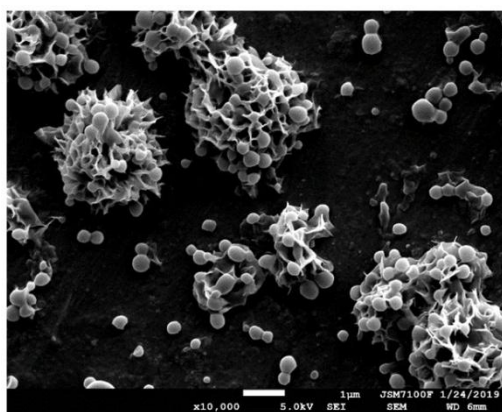


Figure 29 Imagerie MEB du copolymère latex

1.4 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission liée à EDS est réalisée sur la poudre de TiO_2 préparée à $\text{pH} = 9$ pour déterminer la composition chimique, la structure, la morphologie et la taille des particules synthétisées. Les résultats correspondant sont indiqués sur la Figure 30.

Micrographie MET

Les clichés obtenus par MET à basse (200 nm) et haute (20 nm) résolution (Figure 30.a et 30.b) montrent clairement la disparition de copolymère latex ce qui est tout à fait normal après un recuit à 500 °C pendant 2h et la présence des mésopores au niveau de la structure ; en effet, l'agrégation entre les particules, définit une mésoporosité inter-grains constante. Nous observons également que ces pores sont typiquement constitués de nanoparticules de TiO_2 qui sont très bien définies de morphologie en moyenne sphérique. D'autre part, nous pouvons observer que la distribution de la taille est presque homogène. Compte tenu de la qualité des images MET obtenues, la taille des nanoparticules préparées varie entre 5 nm et 20 nm en moyenne. Cette taille de particule est en accord avec la taille des particules déterminée par la formule de Scherrer à partir de la diffraction des rayons X.

La Figure 30.b représente une image MET à haute résolution de la poudre du TiO_2 . Ce cliché montre des cristaux avec différentes orientations cristallines. La distance entre les deux traits parallèles observables sur la micrographie est égale à 3.6 Å, correspondant à la distance

caractéristique d du plan atomique (101) de la phase Anatase de l'oxyde de titane (cette distance est de 3.51 Å en théorie).

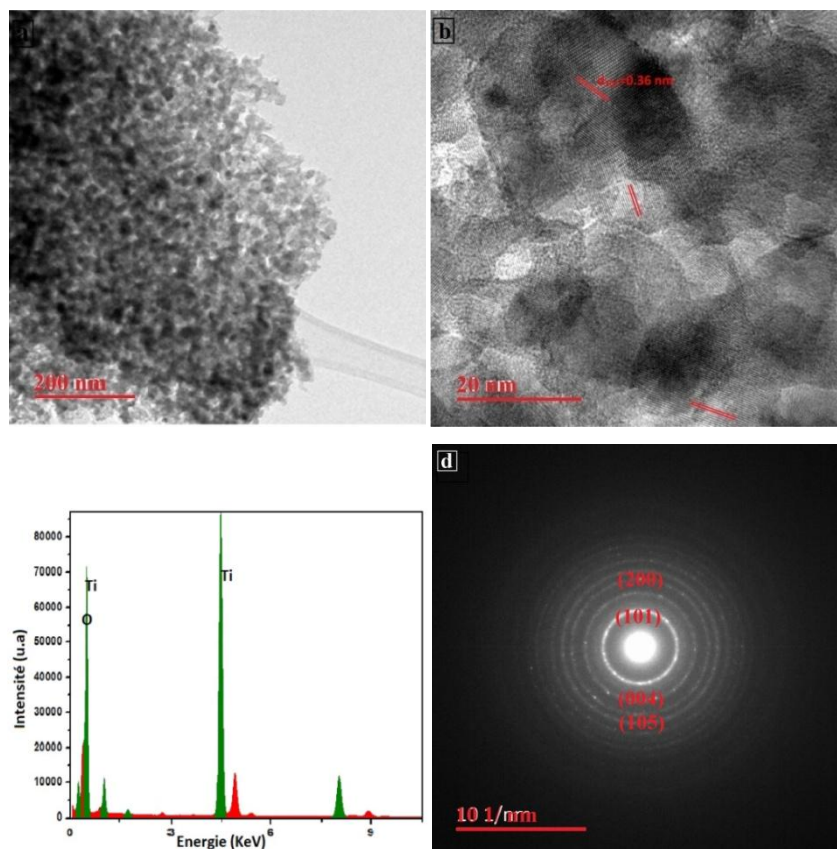


Figure 30 a. Micrographie MET à 200 nm b. à 20 nm c. analyse EDS relative aux nanoparticules de TiO_2 à PH=9 et d. cliché de diffraction d'une zone sélectionnée de l'image a.

Analyse chimique EDS

Pour identifier les éléments contenus dans la poudre synthétisée et déterminer leurs compositions, une analyse chimique a été réalisée sur le catalyseur de TiO_2 . Le spectre d'analyse EDS (Figure 30.c) montre clairement la présence des éléments chimiques titane et oxygène, indiquant la pureté de l'échantillon synthétisé. En effet, des pics $K\alpha$ correspondant à O et Ti, à 0.52 et 4.50 KeV respectivement, sont présents sur le spectre de TiO_2 avec de fortes intensités. En tenant compte de l'erreur instrumentale, la composition chimique élémentaire des différents éléments constituant le catalyseur sont estimés à 62.3 et 37.7% en masse pour les éléments Ti et O respectivement, ce qui est en accord avec la stœchiométrie de TiO_2 .

La diffraction électronique de zone sélectionnée (SEAD)

La série d'anneaux de diffraction apparus dans le modèle de diffraction électronique de zone sélectionnée (SEAD) de la Figure 30.d révèle un diagramme en anneaux à des distances interréticulaires d'environ 3.6, 2.4, 1.9 et 1.7 Å correspondants respectivement aux plans de réflexions (101), (004), (200) et (105) de la phase Anatase polycristalline, comme le confirment les données de radiographie.

1.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les compositions chimiques de la surface du copolymère latex et du TiO_2 mésoporeux ont été étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et les résultats sont présentés dans la Figure 31. Dans le cas du copolymère latex pur, la bande d'absorption à 621 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'étirement C-O dans les groupes carboxyle (COO^-). La bande à 3324 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyle ($-\text{OH}$). Le pic observé à 1380 cm^{-1} a été attribué à l'absorption des vibrations de la liaison C-H. Comme le montre le spectre IR-TF du TiO_2 mésoporeux, la large bande d'absorption observée dans la gamme $400\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations d'étirement Ti-O et Ti-O-Ti de la phase Anatase, tandis que l'apparition des bandes vers 1220 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} montre une formation nette des liaisons Ti-O et C-O. Les bandes à 1430 cm^{-1} et 1380 cm^{-1} proviennent de la vibration d'étirement des groupes carboxyle. Par contre, les pics entre 2970 cm^{-1} et 2830 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement des groupes Ti – OH. La présence des ions hydroxyle dans la structure a été confirmée par la large bande d'absorption dans la région de $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ et le pic à 1630 cm^{-1} , qui correspondent aux modes de vibration d'étirement et de flexion des O-H adsorbés à la surface du TiO_2 .

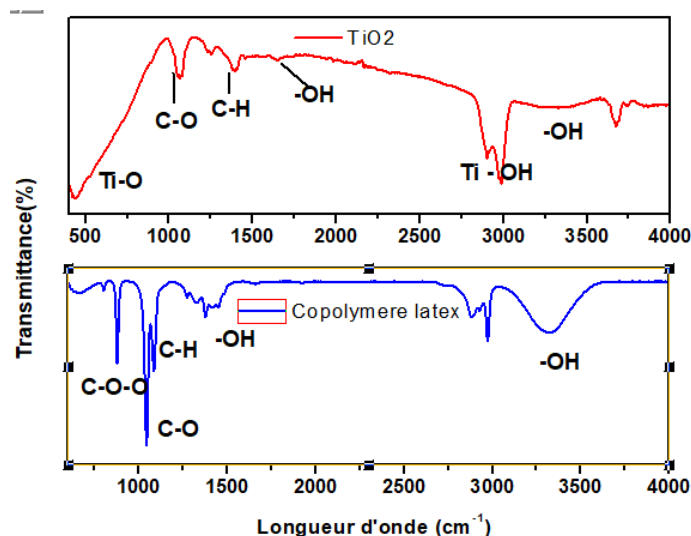


Figure 31 Spectre IR-TF du copolymère latex et des nanoparticules de TiO_2 calcinées à $500\text{ }^\circ\text{C}$

1.6 La spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse

La connaissance du domaine d'absorption des nanoparticules préparées est très importante pour l'application en photocatalyse. Dans ce but, des mesures optiques ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre UV-visible en réflexion diffuse, dans la gamme des longueurs d'onde de $200\text{ à }800\text{ nm}$, en vue d'étudier les propriétés optiques de catalyseur élaboré à $\text{pH}=9$. Les analyses de cette technique consistent à mesurer la réflectance du TiO_2 et déduire son énergie de bande interdite. Le spectre de réflectivité, de la fonction de Kubelka-Munk et de la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons incidents du TiO_2 sont représentés sur la Figure 32.

Comme il est reporté sur la Figure 32.a, les nanoparticules de TiO_2 présentent un taux de réflexion important dans le domaine UV et une partie dans le domaine visible, attribuée généralement au transfert de charge de la bande de valence (principalement formée par les orbitales 2p des anions d'oxyde) à la bande de conduction (principalement formée par les orbitales 3d t2g des cations Ti^{4+}) [210].

La fonction de Kubelka-Munk a été tracée en fonction de l'énergie de radiation pour calculer graphiquement la bande interdite. La valeur de la bande interdite de ces particules (Figure 32.c) est estimée à 3.22 eV, ce qui correspond à une valeur d'un gap optique indirect. On peut observer que la valeur obtenue est en corrélation avec le seuil d'absorption de TiO_2 sous forme Anatase (3.2 eV). Ceci est en accord avec les caractérisations par diffraction des rayons X (le matériau est toujours composé de la phase Anatase de TiO_2).

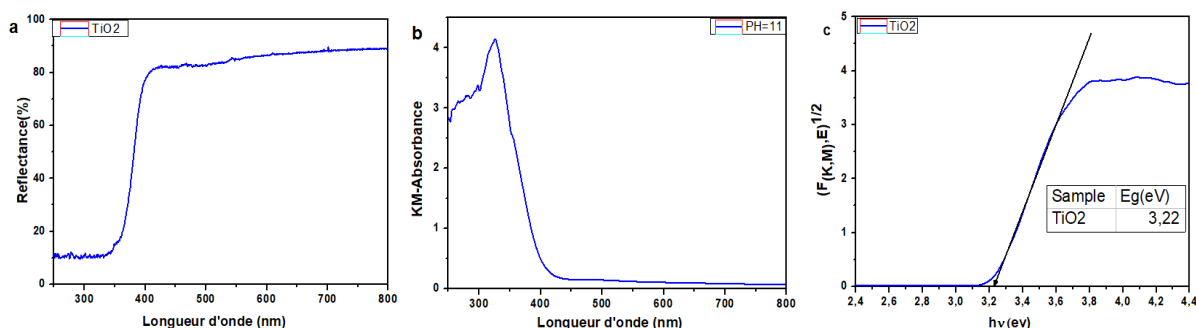


Figure 32 Spectres a. de réflectivité, b. d'absorption de Kubelka-Munk et c. de la bande interdite du TiO_2 mésoporeux

1.7 Activités d'adsorption-photocatalyse

Pour évaluer l'activité d'adsorption-photocatalyse des nanoparticules de TiO_2 mésoporeuses préparées, le bleu de méthylène (BM) a été choisi comme polluant modèle dans cette étude. Selon plusieurs études [211], l'adsorption pourrait être la première étape de tout processus photocatalytique et pourrait affecter l'activité de dégradation du polluant. Par conséquent, l'étude des propriétés d'adsorption a joué un rôle crucial dans le processus de la purification d'eau.

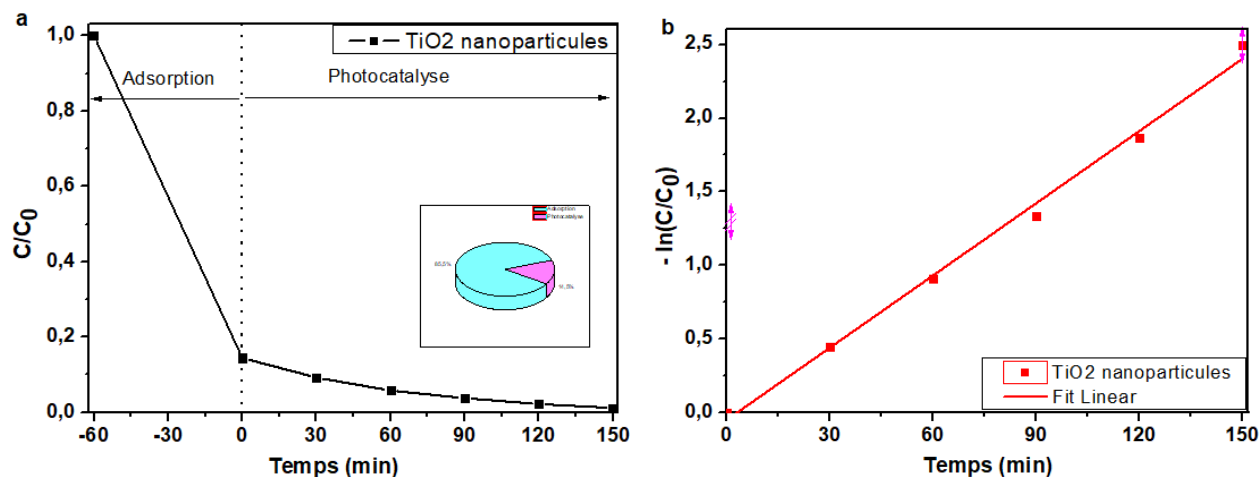


Figure 33a. l'effet des nanoparticules de TiO_2 mésoporeuses sur la performance d'adsorption-photocatalyse du BM et b. la vitesse de réaction photocatalytique

La masse du photocatalyseur (0.25 g/L) et la concentration du bleu de méthylène (2×10^{-5} mol/L) ont été soigneusement choisies pour montrer la performance des nanoparticules par adsorption et réaction photocatalytique en même temps.

Des expériences d'adsorption ont été réalisées pendant 60 minutes pour éliminer le bleu de méthylène et atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption. Comme le montre la Figure 33.a, après 60 minutes dans l'obscurité, 85.5% du bleu de méthylène a été éliminé à l'aide des nanoparticules de TiO₂ mésoporeuses. Nous avons constaté que les nanoparticules préparées présentent une meilleure capacité d'adsorption ce qui a été attribué aux grandes surfaces spécifiques et de nombreux sites actifs existant dans l'échantillon.

Lorsque la suspension a été exposée à la lumière visible, la concentration résiduelle du bleu de méthylène a diminué de manière significative. Cela indique que les nanoparticules de TiO₂ mésoporeuses présentent une forte photoactivité en lumière visible pour la réduction du bleu de méthylène. La haute performance photocatalytique sous la lumière visible a été principalement attribuée à la création d'un désordre de surface et à l'introduction des espèces d'oxygène et Ti³⁺ en surface, qui ont prolongé l'absorption de la lumière et réduit la recombinaison des paires électron-trou.

Pour évaluer quantitativement la cinétique de dégradation, le processus de dégradation photocatalytique a été suivi par le modèle cinétique du pseudo premier ordre. La figure 33.b décrit la cinétique de dégradation du bleu de méthylène sur le photocatalyseur. Une constante de vitesse de 0.016 min^{-1} a été obtenue pour les nanoparticules de TiO₂ mésoporeuses préparées.

Conclusion

Dans la présente étude, le tétra isopropoxide de titane (TTIP) en présence du copolymère latex, constitue une nouvelle voie pour la synthèse des nanoparticules de titane possédant une structure mésoporeuse. La méthodologie du plan d'expérience a été utilisée pour optimiser les conditions de synthèse des nanoparticules du TiO₂. Cinq paramètres expérimentaux ont été choisis comme variables: le pH, la concentration du TTIP, la concentration du latex, le temps de réaction et la température de calcination. Des études de sélection ont montré que le pH est le paramètre qui joue un rôle important dans la nature des phases et la taille des nanoparticules de dioxyde de titane synthétisées. Sur la base des résultats de l'analyse DRX et Raman, il a été constaté que la composition cristalline, le niveau de cristallinité et la taille des particules étaient affectés par ces paramètres et principalement le pH. La diffraction des rayons X a révélé la formation d'une phase cristalline Anatase de TiO₂ pure dans le cas d'un échantillon préparé à un pH de 9. En général, plus le pH est élevé, plus le degré de cristallinité des nanoparticules est important. La taille moyenne des

cristallites a été calculée à partir des diagrammes de diffraction des rayons X, en utilisant la formule de Scherrer. Le pH s'est avéré avoir une légère influence sur la taille des cristallites. La taille des particules de la phase Anatase a augmentée de 10 à 18 nm lorsque le pH a augmenté de 6 à 7, puis elle a diminuée à 10 nm lorsque le pH a encore augmenté à 10. Les principales différences entre les matériaux synthétisés étaient la taille des particules et la cristallinité. Ces résultats sont confirmés par la spectroscopie Raman. Un pH de 9 est la valeur optimale assurant une taille moyenne de 10 nm et une meilleure cristallinité de la phase Anatase. La mesure BET a montré que les nanoparticules ont une surface spécifique de 98 m²/g et l'analyse MET a révélé des particules de forme globalement sphérique avec un diamètre allant de 5 nm à 20 nm insérées dans une structure mésoporeuse. La bande interdite a été calculée à partir des spectres DRS en utilisant la fonction de Kubelka-Munk. Les résultats ont montré une bande interdite de 3.2 eV correspond au seuil d'absorption de TiO₂ en phase Anatase.

Finalement, les nanoparticules de TiO₂ préparées par la méthode sol-gel ont été optimisées du point de vue taille et structure en utilisant le copolymère latex. Les conditions optimales correspondent à un pH de 9, une concentration de TTIP de 0.11 M, un temps de réaction d'une heure, une température de calcination de 500 °C et une concentration en latex de 1.1 g/L. Ces conditions ont produit un meilleur candidat pour la suite de ce travail. Une élimination totale du bleu de méthylène a été atteinte par les nanoparticules de TiO₂ mésoporeuses préparées en combinant les deux processus d'adsorption-photocatalyse.

L'étude de l'effet de dopage sur ce type de nanoparticules fait l'objet des paragraphes qui suivent.

2 Propriétés des matériaux à base de TiO₂ dopé Pd

Les nanoparticules de TiO₂ dopé au Pd ont été synthétisées par la méthode décrite dans le chapitre 2. L'influence de différentes quantités de Palladium (1.4% à 7.5%) sur la structure, la morphologie, les états chimiques de surface et la surface spécifique a été étudiée respectivement à l'aide de plusieurs techniques: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, l'analyse par adsorption Brunauer-Emmett-Teller (BET), la spectroscopie UV-vis DRS, la microscopie électronique en transmission (MET), la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF). Les nanoparticules de TiO₂ pur et dopé au Pd ainsi synthétisées ont été utilisées pour tester leurs activités d'adsorption-photocatalyse lors de la dégradation du bleu de méthylène sous un simulateur solaire.

2.1 La diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman

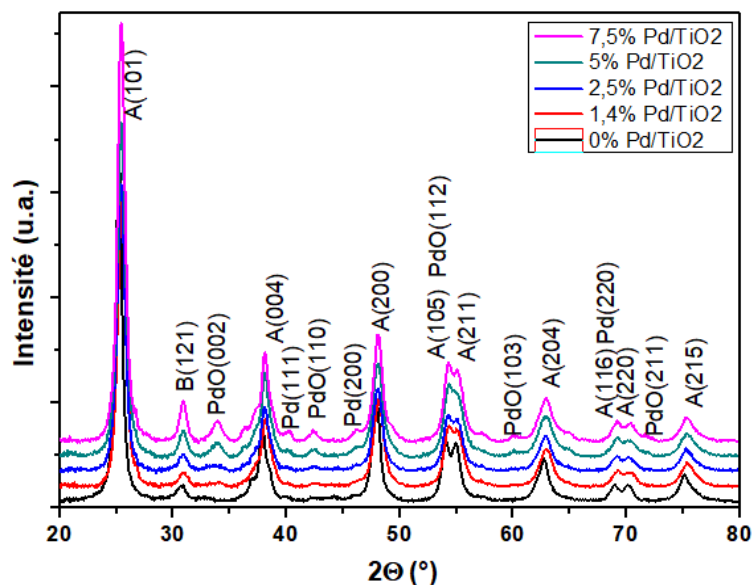


Figure 34 Diffractogrammes de rayons X des échantillons de TiO_2 dopé au Pd recuits à 500 °C

La Figure 34 montre les diagrammes de diffraction des rayons X du TiO_2 non dopé et du TiO_2 dopé au Palladium à 1.4%, 2.5%, 5% et 7.5%, calcinés à 500 °C. Dans le cas du TiO_2 pur, on peut constater que les pics à 25.22, 37.89, 47.89, 54.06, 54.98, 62.94, 69.16, 70.18 et 75.17° correspondent respectivement aux plans cristallins (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) et (215) de la structure Anatase du TiO_2 [JCPDS No. 21-1272] tandis que le pic de diffraction à 30.74° peut être parfaitement indexé au plan cristallin (121) de la phase Brookite du TiO_2 [JCPDS No. 29-1360]. Les diffractogrammes des rayons X des échantillons synthétisés avec 1.4% et 2.5% de Palladium n'ont montré aucune phase du Palladium. Cela pourrait révéler que le Palladium est uniformément dispersé dans la matrice de TiO_2 . À cette composition, on a remarqué que l'ajout de Palladium à 2.5% a provoqué un effet de stabilisation de la phase Anatase, inhibant la formation d'autres phases cristallines. Ceci est en accord avec d'autres travaux, l'ajout de Palladium permettant d'améliorer la stabilisation de la phase Anatase en modifiant la croissance du cristal [212].

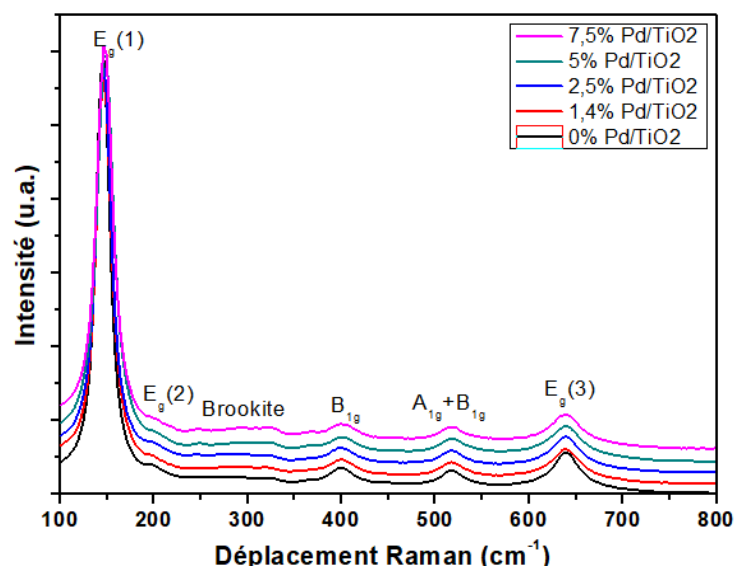
L'augmentation de Pd à 5% et 7.5% a saturé le réseau cristallin de la phase Anatase et entraîné par conséquent, la formation d'autres phases. On peut voir que les pics de DRX à 40.20, 46.15 et 68.21° ont été attribués respectivement aux plans cristallins (111), (200) et (220) du Palladium [JCPDS No. 87-0638] tandis que les pics à 33.94, 42.26, 54.82, 60.09 et 71.65° correspondent aux plans de réflexions (002), (110), (112), (103) et (211) de l'oxyde de Palladium [JCPDS No. 41-1107]. Cependant ces pics sont beaucoup plus faibles en intensité par rapport à celles de la phase Anatase. En outre, l'apparition des pics de diffraction du Palladium indique que ce dernier pourrait être incorporé sur la surface du TiO_2 au lieu d'être inséré dans le réseau du TiO_2 . Aucun pic d'impureté n'est observé, ce qui indique la grande pureté des produits obtenus. En général la forme des pics de diffraction de la phase Anatase des plans cristallins du TiO_2 pur est assez similaire à celle du

Pd/TiO₂. L'intensité des pics correspondant au Palladium et à l'oxyde de Palladium augmente avec l'augmentation du pourcentage de dopant. En outre, la taille moyenne des cristallites de TiO₂ pur et dopé au Pd a été calculée à partir de l'élargissement des pics de DRX à (101) en utilisant l'équation de Scherrer et les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 Largeur à mi-hauteur (FWHM), distance réticulaire (d_{hkl}), position en 2theta et taille moyenne des cristallites des photocatalyseurs Pd/TiO₂ calcinés à 500 °C estimée à partir du diagramme de DRX

Echantillons	2θ°	FWHM	d_{hkl}	Taille moyenne (nm)
TiO ₂	25.18	0.64	3.53	15
1.4%Pd/TiO ₂	25.46	0.87	3.49	10
2.5%Pd/TiO ₂	25.44	0.83	3.49	11
5%Pd/TiO ₂	25.44	0.92	3.49	10
7.5%Pd/TiO ₂	25.21	0.74	3.52	13

La Figure 35 montre les spectres Raman des échantillons de TiO₂ et de Pd/TiO₂. Tous les spectres Raman présentent cinq modes de liaison actifs à environ de 144, 197, 397, 518 et 640 cm⁻¹ et peuvent être attribuées aux modes E_g(1), E_g(2), B_{1g}(1), A_{1g}+B_{1g}(2), et E_g(3) de la phase Anatase du TiO₂. Alors que les pics Raman à 261 cm⁻¹ sont attribués au système cristallin de la phase Brookite [213,214]. On peut observer que les spectres Raman du TiO₂ modifié au Palladium montrent les mêmes bandes Raman que celles du TiO₂ pur. Ceci indique que le dopant a été chargé sur le TiO₂ sans aucun changement dans la structure cristalline de ce dernier. Les signaux de l'oxyde de Palladium et du Palladium (à ~663 cm⁻¹) n'ont pas été identifiés dans les poudres Pd/TiO₂, probablement en raison du chevauchement avec la bande de la phase Anatase à 640 cm⁻¹. On remarque également que les bandes Raman présentent une nette diminution de leurs intensités. En général, la diminution des bandes Raman corrèle avec la quantité des dopants [215]. On peut conclure que les spectres Raman présentés à la Figure 35 sont en corrélation avec les données DRX précédentes selon lesquelles la phase Anatase du TiO₂ est la phase majoritairement présente dans les échantillons.

Figure 35 Spectres Raman des nanoparticules de TiO₂ et Pd/TiO₂ recuits à 500 °C

2.2 Analyse texturale et morphologique

Des mesures des isothermes d'adsorption de l'azote ont été effectuées pour détecter les propriétés d'adsorption de surface de l'échantillon par la méthodologie Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La surface BET (S_{BET}), le diamètre des pores (S_p) et le volume des pores (V_p) des photocatalyseurs préparés sont indiqués dans le Tableau 7. Tous les échantillons présentent une isotherme d'azote de type IV en raison de la taille des pores mesurée (11 -15.8 nm), qui est caractéristique des matériaux mésoporeux (Tableau 7) [128,209].

Une diminution de la surface spécifique et une augmentation du diamètre moyen des pores a été observée après le dopage du TiO₂ au Palladium. Ces changements de la surface spécifique et du diamètre moyen des pores peuvent être attribués au blocage des pores du TiO₂ par les nanoparticules de Palladium [216], ce qui peut éliminer les effets de la surface spécifique pour l'adsorption des molécules de CO₂.

Il est important de mentionner que la surface spécifique du TiO₂ pur est estimée à 98 m²/g et le catalyseur 1.4% Pd/TiO₂ présente la surface spécifique la plus faible et le diamètre moyen des pores le plus grand.

Tableau 7 Surface spécifique, volume et diamètre des pores des photocatalyseurs Pd/TiO₂ calcinés à 500 °C

Echantillons	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m ² /g)	V_p^{b} (cm ³ /g)	S_p^{c} (nm)
TiO ₂	98	0.27	11.0
1.4%Pd/TiO ₂	57	0.22	15.8
2.5%Pd/TiO ₂	74	0.20	11.0
5%Pd/TiO ₂	88	0.34	15.5

- a: Surface spécifique calculée par la méthode BET;
- b: Volume total des pores;
- c: Taille moyenne des pores;

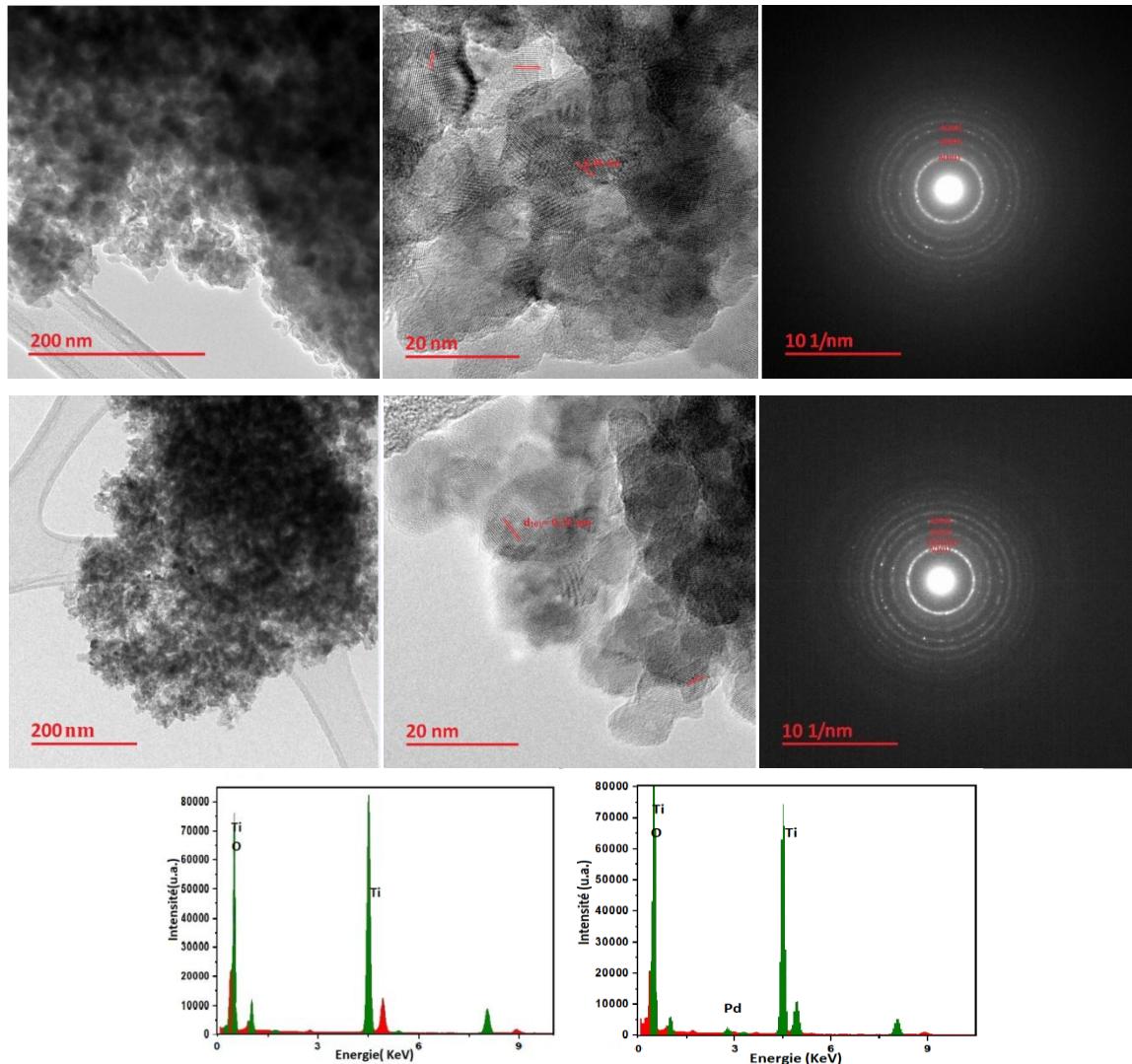


Figure 36 (a) Images MET de TiO_2 à 200 nm, (b) Images MET de TiO_2 à 20 nm, (c) clichés de diffraction d'une zone sélectionnée de l'image a, (d) Images MET de 2.5% Pd/ TiO_2 à 200 nm, (e) Images MET de 2.5% Pd/ TiO_2 à 20 nm, (f) cliché de diffraction d'une zone sélectionnée de l'image d, (g) analyse EDS relative aux nanoparticules de TiO_2 , (h) analyse EDS relative aux nanoparticules de 2.5% Pd/ TiO_2 ,

La morphologie et la taille des nanoparticules du TiO_2 et 2.5% Pd/ TiO_2 ont été étudiées par microscopie électronique en transmission (MET) et les résultats sont illustrés dans les Figures 36 (a)-(h). On peut clairement voir que le TiO_2 pur est constitué d'un matériau cristallin où les nanoparticules ont une forme et une taille assez uniformes (Figure 36 (a)). On estime que la taille des nanoparticules a un diamètre moyen de 5 à 20 nm. Il est important de souligner que les tailles des particules observées par MET sont conformes aux résultats de l'analyse par rayons X. L'image MET à haute résolution (20 nm) (Figure 36 (b et c)) présente un ensemble de franges du réseau nettes et claires de la phase Anatase avec une distance interréticulaire d'environ 0.35 nm qui peut être associée aux plans (101) du réseau de la phase Anatase du TiO_2 [212,217].

Cependant, l'examen de nombreuses micrographies MET de 2.5% Pd/TiO_2 n'a pas permis de trouver de franges de réseau de phases de Pd. La raison probable de ce phénomène peut être attribuée à la faible proportion de nanoparticules de Pd (Figure 36 (d et e)). Il est à noter qu'une observation comparative entre les Figures 36 (b) et 36 (e) révèle un maintien morphologique par la charge de Pd. Pour confirmer la présence de Pd dans toute la structure des photocatalyseurs, l'analyse de la composition a été examinée en utilisant la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Le résultat a été enregistré dans la région d'énergie de liaison de 0 à 10.5 KeV comme il est indiqué aux Figures 36 (g) et 36 (h). Le spectre révèle clairement la présence d'un ensemble de pics d'intensité différents; les pics de Cu sont attribués aux grilles de Cuivre, les pics autour de 4.5 et 0.5 KeV sont attribués au TiO_2 et les pics autour de 3 KeV sont attribués au Pd ce qui suggère la grande pureté des produits. L'analyse EDS confirme en outre l'existence d'atomes de Pd dans la matrice de TiO_2 .

2.3 Mesures vibrationnelles

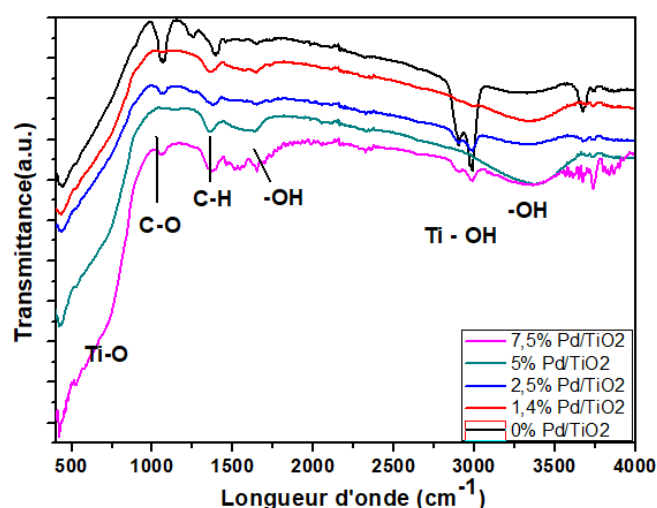


Figure 37 Spectres IR-TF des nanoparticules de TiO_2 et Pd/TiO_2 calcinés à 500 °C

Les spectres IR-TF des nanoparticules de TiO_2 et Pd/TiO_2 sont présentés à la Figure 37. Tous les échantillons montrent des spectres similaires ayant les mêmes groupes fonctionnels. Cependant, le pourcentage de quelques groupes fonctionnels augmente avec le pourcentage de dopage. La large bande vibrationnelle entre 500-800 cm^{-1} observée pour tous les échantillons est attribuée aux vibrations d'étirement de la liaison Ti-O [218]. Lorsque les ions de Pd sont présents à la surface de TiO_2 , la bande d'absorption se transforme et une nouvelle bande d'absorption apparaît. Lors de l'ajout du Pd, un petit changement a été détecté pour la vibration d'étirement de Ti-O [219]. Le pic à 1050 cm^{-1} observé dans le cas de TiO_2 pur, 2.5% Pd/TiO_2 et 7.5% Pd/TiO_2 correspond à la liaison C-O. Le pic à 1392 cm^{-1} fait référence à la liaison C-H. Les bandes d'élongations centrées à 2850 et 2960 cm^{-1} sont attribuées à la liaison Ti-OH [220].

Le large pic allant de 3300 à 3600 cm^{-1} et celui à 1630 cm^{-1} sont attribués aux différentes vibrations des liaisons H-O et/ou H-O-H dans l'hydroxyle de surface et l'eau adsorbée [221–223]. La diminution de la vibration O-H située à 3363 cm^{-1} est souvent attribuée à l'affaiblissement de l'interaction de liaison à l'hydrogène, qui change progressivement la fréquence vibratoire de cette bande. La présence d'une bande étroite d'intensité faible à 3660 cm^{-1} pour TiO_2 pur et 7.5% Pd/ TiO_2 est due à l'existence du groupe hydroxyle libre sur la surface de ces matériaux. Mais ce groupe fonctionnel disparaît dans les autres échantillons en raison de l'interaction entre TiO_2 et Pd [224].

2.4 Mesures optiques

Les spectres UV-visible des échantillons de TiO_2 non dopé et TiO_2 dopé au Palladium sont présentés à la Figure 38. Les spectres d'absorption du TiO_2 et Pd/ TiO_2 montrent que tous les échantillons ont une bande d'absorption dans la région des longueurs d'onde les plus courtes (de 200 à 390 nm), ce résultat informe que tous les échantillons peuvent être photo-activés sous l'éclairage de la lumière ultra-violet. De plus, les échantillons dopés au Palladium présentent une meilleure capacité de réponse optique avec une absorption allant de 390 - 700 nm qui est plus élevée que celle du TiO_2 pur. On sait que le dopage par divers ions de métaux de transition dans le TiO_2 pourrait déplacer son bord d'absorption optique de l'UV vers le domaine de la lumière visible [225]. Ce résultat montre que l'intensité d'absorption du TiO_2 dans la région de la lumière visible peut être augmentée en chargeant la concentration du Pd. D'après la littérature les variations de la bande d'absorption sont liées aux transitions d-d du PdO [226] et aux transitions vers des niveaux électroniques créés par le Pd [160].

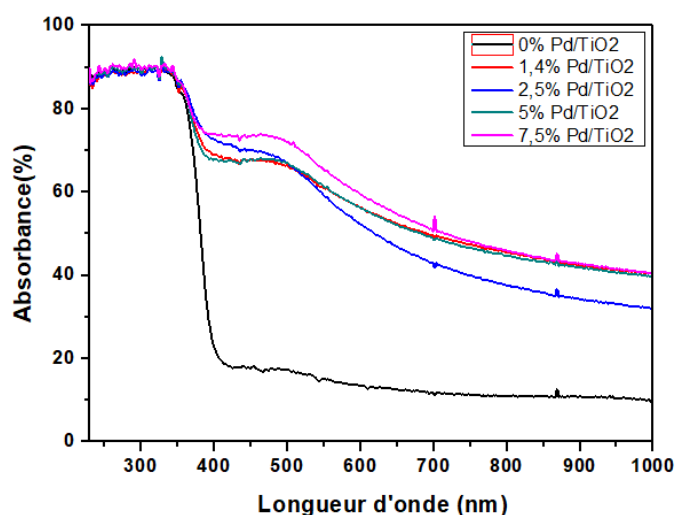


Figure 38 Spectres d'absorption UV-visible des photocatalyseurs de Pd/ TiO_2 calcinés à 500 °C

La Figure 39 montre les diagrammes Tauc du Pd/ TiO_2 à différentes charges métalliques en appliquant le modèle de Kubelka-Munk (K-M) et les résultats des énergies de bande interdite du TiO_2 et Pd/ TiO_2 sont donnés dans le Tableau 8.

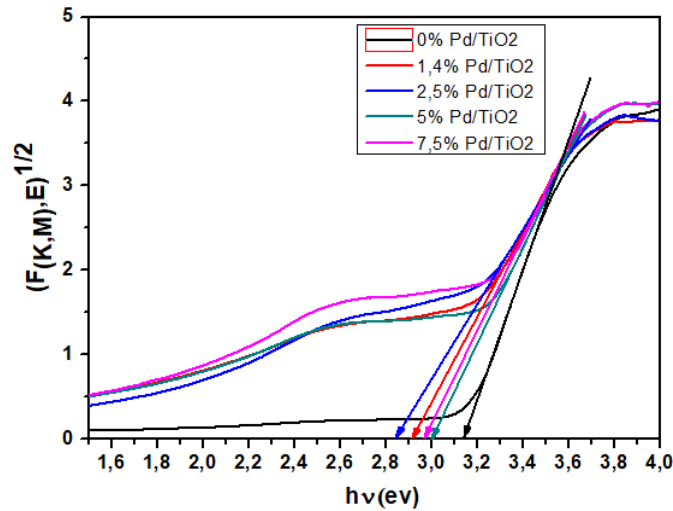


Figure 39 Spectres de la bande interdite des photocatalyseurs de TiO_2 et Pd/TiO_2 calcinés à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

On peut observer d'après ce tableau que la bande interdite du TiO_2 dopé à 2,5% du Pd est estimée à 2,84 eV, ce qui représente une réduction significative par rapport à la bande interdite de 3,14 eV pour le TiO_2 pur. Le phénomène de diminution de la bande interdite peut être attribué à la résonance plasmonique de surface (SPR) des nanoparticules du Pd, qui aura une influence sur la distribution de la charge de surface du TiO_2 , entraînant un rétrécissement de la bande interdite [227–230]. Les faibles charges de Pd donnent lieu à des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite du TiO_2 et par suite les électrons de la bande de valence du TiO_2 sont excités à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm [231]. On remarque également que l'augmentation de la concentration du Palladium à 5% permet d'avoir une inversion de la tendance de l'énergie de la bande interdite. En effet, une charge excessive de métaux nobles peut conduire à des surfaces spécifiques de photocatalyseur plus petites, avec des cristallites métalliques plus grandes formées d'inclusions de PdO [232].

Tableau 8 Bandes interdites des photocatalyseurs Pd/TiO_2 calcinés à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Echantillons	TiO_2	1.4%Pd/ TiO_2	2.5%Pd/ TiO_2	5%Pd/ TiO_2	7.5%Pd/ TiO_2
Eg(eV)	3.14	2.91	2.84	2.99	2.96

2.5 Activités d'adsorption-photocatalyse

Les performances d'adsorption et de photocatalyse des nanoparticules de TiO_2 dopé au Palladium à 1,4%, 2,5%, 5% et 7,5% ont été évaluées en analysant l'élimination du bleu de méthylène. 5 mg du matériau ainsi fabriqués ont été dispersés dans 20 mL de la solution de bleu de méthylène pour les expériences d'adsorption. Avant l'irradiation à la lumière visible, la suspension a été maintenue sous agitation pendant 60 min dans l'obscurité pour que l'équilibre d'adsorption-désorption soit atteint. Comme le montre la Figure 40.a, en augmentant la teneur du Palladium dans les échantillons, la capacité d'adsorption du bleu de méthylène augmente de manière significative, où environ 81,6,

83.8 et 90.6% du bleu de méthylène ont été adsorbés pour 1.4% Pd/ TiO_2 , 2.5% Pd/ TiO_2 et 5% Pd/ TiO_2 , respectivement. Alors que l'augmentation de la teneur du Palladium à 7.5% a conduit à une diminution de la capacité d'adsorption à 78.7%. Cela peut être attribué à la structure mésoporeuse des échantillons due à l'utilisation du copolymère latex. D'après la Figure 40.b, nous pouvons remarquer que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la surface spécifique attribuée à l'augmentation de la concentration du Palladium.

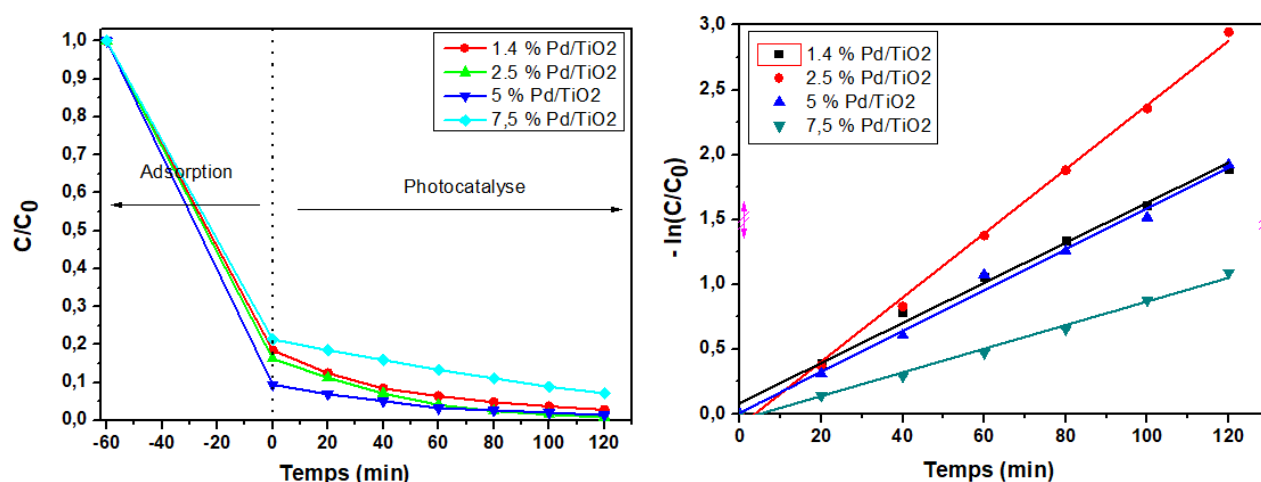


Figure 40 a. la performance d'adsorption-photocatalyse du BM et b. la vitesse de réaction photocatalytique des nanoparticules Pd/ TiO_2 mésoporeuses

Après l'irradiation de la suspension pendant 120 minutes, nous avons obtenu une dégradation de 15.5, 16.2, 8 et 14.3% du bleu de méthylène en utilisant 1.4% Pd/ TiO_2 , 2.5% Pd/ TiO_2 , 5% Pd/ TiO_2 et 7.5% Pd/ TiO_2 , respectivement. En comparaison, 97.1, 100, 98.6 et 93% du bleu de méthylène ont été éliminés par 1.4% Pd/ TiO_2 , 2.5% Pd/ TiO_2 , 5% Pd/ TiO_2 et 7.5% Pd/ TiO_2 , respectivement en combinant les deux processus d'adsorption-photocatalyse. Comme le montre la Figure 40.c, la constante cinétique du 2.5% Pd/ TiO_2 pour l'élimination du BM (0.02474 min^{-1}) était plus élevée que celle du 1.4% Pd/ TiO_2 (0.01545 min^{-1}), 5% Pd/ TiO_2 (0.01575 min^{-1}) et 7.5% Pd/ TiO_2 (0.0091 min^{-1}). Selon toutes les données des expériences de dégradation photocatalytique, les nanoparticules de TiO_2 mésoporeux dopé Palladium ont montré une amélioration significative des activités photocatalytiques.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons rapporté les différentes caractérisations réalisées sur une série d'échantillons à base d'oxyde de titane dopé au Palladium avec différentes concentrations (1.4%, 2.5%, 5% et 7.5%), calcinés à 500 °C. Les catalyseurs TiO_2 et Pd/ TiO_2 sont des systèmes cristallins qui correspondent à la phase Anatase comme phase principale, à l'oxyde de Palladium et au Palladium comme des phases secondaires. Ces deux dernières phases sont observables seulement

dans le cas des échantillons dopés à 5% et 7.5% de Palladium. Alors que le dopage à 1.4% et 2.5% n'a pas entraîné la formation observable d'une nouvelle phase cristalline mais conduit plutôt à un effet de stabilisation de la phase Anatase. Une taille moyenne de l'ordre de 10 à 15 nm est estimée pour tous les catalyseurs en se basant sur l'équation de Scherrer et l'augmentation de la taille moyenne des nanoparticules dans le cas d'échantillons dopés à 7.5% n'a pas d'effet significatif. Les résultats de la spectroscopie Raman confirment que l'addition de Palladium ne conduit pas à un changement de la structure des nanoparticules de TiO_2 pur. Il a été montré que les matériaux synthétisés ont une structure mésoporeuse et que l'augmentation de la concentration en Palladium permet de diminuer la surface spécifique et d'augmenter le diamètre moyen des pores, ceci peut diminuer les effets de la surface spécifique pour l'adsorption des molécules de CO_2 . Il a été confirmé que l'addition de Pd dans la matrice de TiO_2 déplace la bande d'absorption du TiO_2 vers la lumière visible, tout en diminuant la bande interdite des matériaux dopés au Palladium. La présence du Palladium est confirmée par la spectroscopie EDS. L'analyse de la spectroscopie IR-TF a démontré que les systèmes dopés au Palladium présentent une nouvelle vibration vers 580 cm^{-1} , qui peut être due à l'existence des interactions entre le TiO_2 et le Palladium. Lors de cette étude, nous avons démontré que le dopage du TiO_2 par le Palladium entraîne certains changements structuraux, morphologiques et optiques dans les propriétés des catalyseurs. Ces changements sont les raisons possibles de l'amélioration de l'activité d'adsorption-photocatalyse. Les résultats de la performance d'adsorption-photocatalyse des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux dopé à différentes teneurs en Palladium ont montré une capacité d'élimination très importante du bleu de méthylène dans l'obscurité et sous irradiation de la lumière visible.

3 Propriétés des matériaux à base de TiO_2 dopé Ag

La dernière partie de ce chapitre est dédiée à l'étude des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé à l'Argent à différentes teneurs 2.5, 5, 7.5 et 10%. Ces échantillons ont été calcinés à $500\text{ }^\circ\text{C}$. L'avantage d'utiliser l'Argent comme dopant réside dans son efficacité d'augmenter l'activité photocatalytique de TiO_2 [233] grâce à son efficacité à piéger les électrons excités à la surface du photocatalyseur, ce qui contribue donc à diminuer la recombinaison des charges de TiO_2 . Dans la suite, on présente l'effet de l'ajout de quatre différentes teneurs de nitrate d'Argent sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux. Les différentes propriétés de ces échantillons ont été comparées à celles des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux.

3.1 Analyse par diffraction des rayons X et Spectroscopie Raman

La Figure 41 présente les diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé à l'Argent à différentes teneurs 2.5, 5, 7.5 et 10% après un recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Les résultats des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé à l'Argent à différentes teneurs 2.5, 5, 7.5 et 10% montre que quel que soit le pourcentage d'Argent utilisé, la structure de la phase Anatase de TiO_2 [JCPDS No. 21-1272] est maintenue après introduction de l'Argent. On observe que le spectre généré par les nanoparticules de TiO_2 mésoporeux présente des signaux beaucoup plus importants que sur celles des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux dopé à l'Argent, c'est-à-dire que les nanoparticules de TiO_2 mésoporeux dopé à l'Argent sont moins cristallines que les nanoparticules de TiO_2 mésoporeux non dopé; en effet, l'augmentation du dopage en Argent tend à diminuer la cristallisation du TiO_2 . Ces résultats sont en accord avec l'étude de G. Léonard et al. [234] qui met en évidence que, la présence de particules d'Argent bloque la croissance des grains de TiO_2 . Il est également à noter qu'aucun pic de diffraction correspondant à des phases d'Ag ou d'oxyde d'Argent n'est détecté quelle que soit la concentration d'Argent utilisée sauf l'augmentation d'intensité du pic (004) de la phase Anatase qui peut être due au chevauchement avec la raie (111) des nanoparticules d'Ag, conséquence des très petites tailles des cristallites d'Argent incorporées au sein de la matrice de TiO_2 [234]. Généralement, la présence d'Argent permet d'augmenter l'énergie d'activation de germination, empêchant la cristallisation de la phase Anatase comme il a été signalé par d'autres travaux sur l'incorporation d'Argent dans le TiO_2 [235,236]. On remarque également que les raies des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux dopé à l'Argent sont déplacées vers les grands angles pour toutes les concentrations d'Argent ce qui traduit une diminution du paramètre de maille en raison d'une densification de la mésostructure de TiO_2 à teneur élevée en Argent [237].

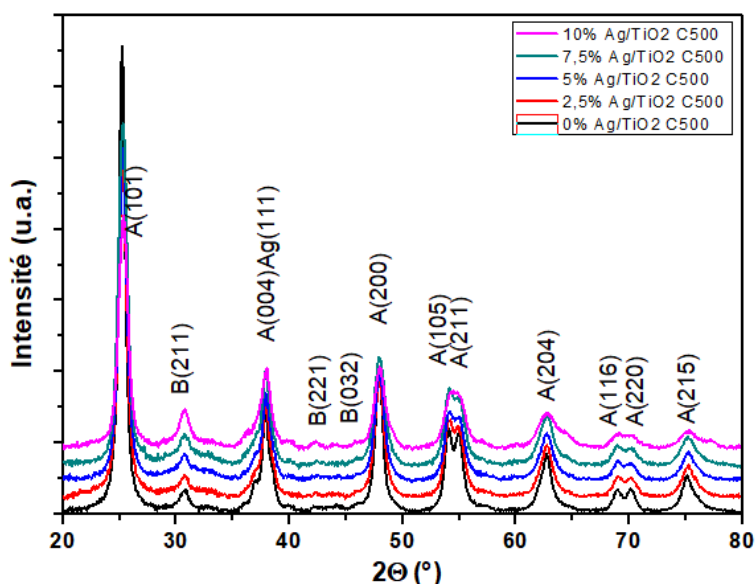


Figure 41 Diffractogrammes des rayons X des échantillons de TiO_2 dopé au Ag recuits à 500 °C

Les tailles moyennes des cristallites peuvent être obtenues à partir des largeurs à mi hauteur (FWHM) du pic de diffraction du plan principal (101) de la phase Anatase en utilisant l'équation de

Scherrer et les résultats sont regroupés dans le Tableau 9. Ces résultats montrent qu'en augmentant le pourcentage d'Ag, la taille moyenne des cristallites diminue de 15 à 9 nm.

Tableau 9 Taille des particules des photocatalyseurs Ag/TiO₂ calcinés à 500 °C estimée à partir du spectre DRX

Echantillons	2 θ	FWHM	d_{hkl}	Taille moyenne (nm)
TiO ₂	25.181	0.641	3.530	15
2.5% Ag/TiO ₂	25.283	0.818	3.528	11
5% Ag/TiO ₂	25.310	0.855	3.524	10
7.5% Ag/TiO ₂	25.24	0.917	3.524	10
10% Ag/TiO ₂	25.286	0.949	3.519	9

Des études par spectrométrie Raman ont été réalisées afin de confirmer les résultats des phases structurales des nanoparticules de TiO₂ mésoporeux et TiO₂ mésoporeux dopé à l'Argent à différentes teneurs 2.5, 5, 7.5 et 10% obtenus par DRX. La Figure 42 illustre les spectres Raman de ces échantillons. En effet, les spectres Raman concernant les nanoparticules de TiO₂ mésoporeux pures et TiO₂ mésoporeux dopé à l'Argent mettent en évidence un spectre Raman montrant des pics à 144 cm⁻¹ (E_g), 197 cm⁻¹ (E_g), 399 cm⁻¹ (B_{1g}), 513 cm⁻¹ (A_{1g}), 519 cm⁻¹ (B_{1g}) et 639 cm⁻¹ (E_g) tout à fait similaire à celui du TiO₂ Anatase [238].

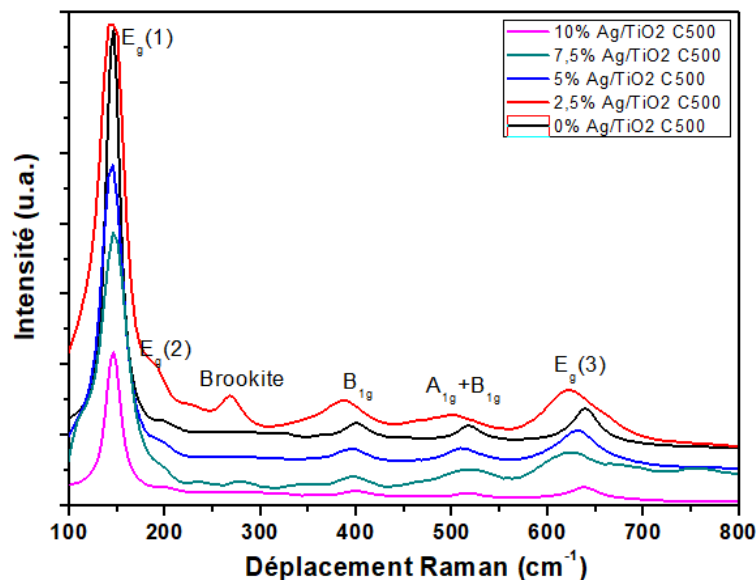


Figure 42 Spectres Raman des nanoparticules de TiO₂ et Ag/TiO₂ calcinés à 500 °C

D'autre part, aucun pic actif correspondant à l'Argent ou l'oxyde d'Argent n'a été observé, même pour les échantillons fortement dopés, ce qui indique que la phase Anatase connue pour être la phase la plus photo active est le constituant principal des cinq échantillons. Cela signifie que les

résultats de spectrométrie Raman sont en bon accord avec l'observation DRX. De plus, les nanoparticules constituant les matériaux mésoporeux dopés à l'Argent ont préservé la structure de la phase Anatase, ce qui suggère que les nanoparticules d'Ag sont incorporées de manière substitutive dans la structure des nanoparticules de TiO₂ mésoporeux.

Une observation intéressante est que les intensités des pics ont diminué avec l'augmentation de la concentration d'Ag, alors que la position du signal Raman est restée la même, indiquant que la cristallinité de la phase Anatase est détériorée, ce qui correspond également aux résultats de la DRX.

3.2 Analyse texturale et morphologique

L'analyse texturale des nanoparticules de TiO₂ mésoporeux et TiO₂ mésoporeux dopé à l'Argent à différentes teneurs 2.5, 5 et 7.5% a été déterminée par adsorption d'azote à 77 K. Le Tableau 10 rassemble les résultats de la surface spécifique, la distribution des tailles et les volumes de pores.

L'analyse des textures met en évidence une surface spécifique importante pour tous les échantillons. On remarque que la surface spécifique est de 98 m²/g pour TiO₂, tandis qu'elle est de 69 m²/g, 66 m²/g et 60 m²/g pour 2.5% Ag/TiO₂, 5% Ag/TiO₂ et 7.5% Ag/TiO₂, respectivement. On observe que les échantillons dopés à l'Argent présentent des surfaces spécifiques moins importantes, par comparaison à celle des nanoparticules de TiO₂ mésoporeux. La diminution de la surface spécifique peut être due au blocage des pores du TiO₂ par les ions d'Argent. D'après le même Tableau, on observe que la distribution des tailles de pore a évidemment augmenté de 11.0 nm à 16.3 nm après un dopage de 2.5% d'Argent. Cette taille traduit la présence des mésopores [208,209]. Ces résultats seront confirmés par les analyses de MET.

Tableau 10 Surface spécifique, volume et diamètre des pores des photocatalyseurs Ag/TiO₂ calcinés à 500 °C

Echantillons	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _p ^b (cm ³ /g)	S _p ^c (nm)
TiO ₂	98	0.27	11.0
2.5%Ag/TiO ₂	69	0.28	16.3
5%Ag/TiO ₂	66	0.25	14.9
7.5%Ag /TiO ₂	60	0.19	12.9

a: Surface spécifique calculée par la méthode BET ;

b: Volume total des pores ;

c: Taille moyenne des pores ;

La morphologie et la taille des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé à l'Argent à différentes teneurs 2.5, 5 et 7.5% recuites à 500 °C ont été évaluées par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure 43). Deux différents grossissements de microscopie ont été choisis pour mieux contrôler la dispersion des nanoparticules d'Argent dans la structure mésoporeuse de TiO_2 et identifier les plans cristallins des nanoparticules. L'analyse EDS a été utilisée pour confirmer la présence de l'Argent dans les échantillons.

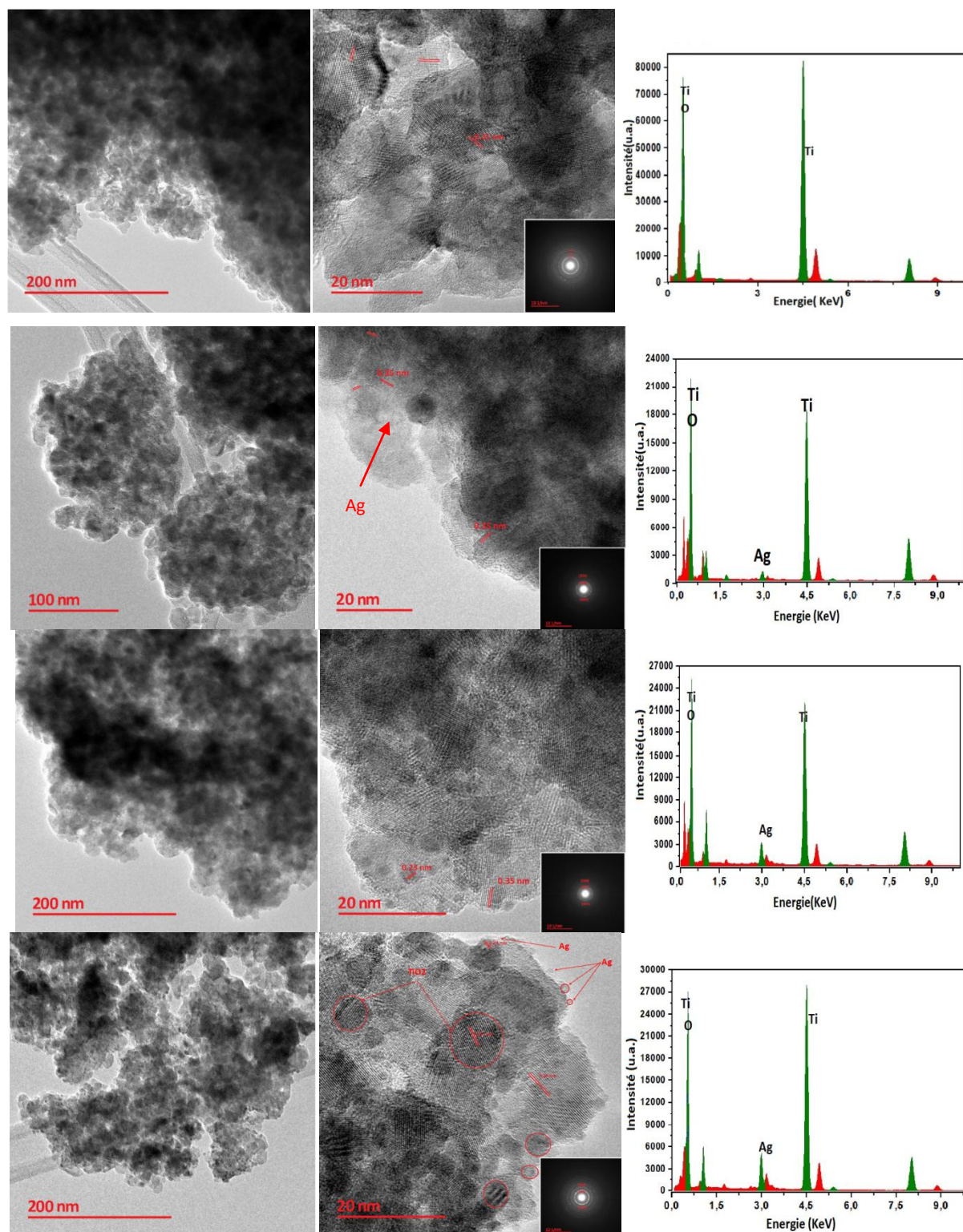


Figure 43 Images MET de (a) TiO_2 , (b) 2.5% Ag/ TiO_2 , (c) 5% Ag/ TiO_2 , (d) 7.5% Ag/ TiO_2 à 200 nm, Images MET et cliché de diffraction d'une zone sélectionnée de (e) TiO_2 , (f) 2.5% Ag/ TiO_2 , (g) 5% Ag/ TiO_2 , (h) 7.5% Ag/ TiO_2 à 20 nm, analyse EDS relative aux nanoparticules de (i) TiO_2 , (j) 2.5% Ag/ TiO_2 , (k) 5% Ag/ TiO_2 , (l) 7.5% Ag/ TiO_2 à 200 nm

La Figure 43.a des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux met en évidence des cristallites non agglomérées de forme globalement sphérique avec des tailles variant entre 5 et 20 nm. On peut voir à partir de la Figure 43.e les plans cristallins des nanoparticules de TiO_2 et mesurer la distance entre eux qui est estimée à 0.35 nm, cette distance est caractéristique de la maille cristalline de la phase Anatase du TiO_2 (101). A partir de l'analyse EDS (Figure 43.i) relative à ces nanoparticules aucune impureté n'est présentée dans l'échantillon ce qui montre la grande pureté des nanoparticules de TiO_2 . Dans le cas des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux dopé à 2.5% d'Argent (Figure 43.b, f), on observe l'apparition de deux types de nanoparticules. D'une part, on observe celles de TiO_2 qui ont été identifiées par leurs plans interréticulaires dans les images de SEAD et la distance entre les plans cristallins qu'on a mesurée à partir de la Figure 43.f et estimée à 0.35 nm qui correspond au plan (101) de la phase Anatase. D'autre part, des nanoparticules d'Argent sont mises en évidence avec un contraste plus élève et une forme sphérique, les tailles étant très petites de l'ordre de 5 nm. L'analyse EDS (Figure 43.j) relative aux nanoparticules de TiO_2 dopé à 2.5% d'Ag montre l'apparition de l'Argent en faible quantité. On remarque également que les nanoparticules de TiO_2 dopé gardent la même morphologie que celle des nanoparticules de TiO_2 non dopé.

Les Figures 43.c, g montrent les images MET des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé à 5 et 7.5% d'Argent. On peut distinguer les nanoparticules d'Argent par leur couleur plus sombre par rapport aux nanoparticules de TiO_2 (plus clair).

L'image MET à basse résolution (200 nm) (Figure 43.d) montre clairement que l'Argent a été bien distribué à la surface des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux. En plus, l'image MET à haute résolution (Figure 43.h) illustre que les nanoparticules de TiO_2 mésoporeux dopé à 5 et 7.5% d'Argent ont une nature hautement cristalline avec un espacement des plans de 0.35 nm et 0.24 nm, ce qui correspond bien aux plans (101) de la phase Anatase du TiO_2 et (200) d'Ag respectivement. Ces paramètres du réseau sont en accord avec les spectres de diffraction des rayons X (DRX). L'analyse EDS (Figure 43.k, l) relative aux TiO_2 dopé à 5 et 7.5% d'Argent montre l'apparition de l'Argent avec une quantité plus importante que celles des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux et que cette quantité augmente avec l'augmentation de la teneur d'Ag. On observe également que le diamètre moyen des plots d'Argent est entre 1 et 5 nm tandis que la taille des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux dopé à 5 et 7.5% d'Argent est diminuée avec le dopage. Ces résultats indiquent que le dopage à l'Argent permet de réduire la taille des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux. En général, le dopage aux ions métalliques limite la croissance des particules, cet effet a été déjà signalé par d'autres chercheurs [239,240]. En accord avec les données de DRX, la MET a également suggéré que le diamètre des cristallites de TiO_2 NPs diminue avec l'augmentation du dopage à l'Argent.

3.3 Mesures vibrationnelles

Pour étudier le comportement des groupes intermédiaires de réaction et des groupes fonctionnels présents dans les nanoparticules de TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé à l'Argent à différentes teneurs 2.5, 5, 7.5 et 10%, des spectres IR-TF ont été enregistrés dans la gamme de fréquences $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ et les résultats sont montrés dans la Figure 44.

La présence d'une bande étroite d'intensité faible à 3660 cm^{-1} pour le TiO_2 pur est due à l'existence du groupe hydroxyle libre sur la surface de TiO_2 . Mais ce groupe fonctionnel disparaît dans les échantillons dopés en raison de l'interaction métal/ TiO_2 [224]. La large bande apparue à 3386 cm^{-1} et les bandes situées à 1634 cm^{-1} sont attribuées respectivement à la vibration d'élongation, de flexion et de déformation des groupements O-H qui se produit en raison des molécules l'eau adsorbée en surface [241]. La présence de ces groupes est importante pour améliorer l'activité photocatalytique, car il agit comme le principal capteur d'électrons et de trous photogénérés, ce qui entraîne la formation des radicaux hydroxyles nécessaires à la dégradation du colorant BM. La bande située à $2960\text{--}2892\text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations symétriques et antisymétriques de la liaison Ti-OH [220]. Nous constatons la présence d'un pic d'absorption, situé à 1386 cm^{-1} , attribué à l'absorption des vibrations de la liaison C-H. Le pic situé à 1050 cm^{-1} correspond à la liaison C-O. La large bande à $450\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ est attribuée au mode de la vibration de flexion Ti-O qui confirme la présence d'une liaison métal-oxygène [242]. Les spectres IR-TF des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux dopé à l'Argent à différentes teneurs ont révélé la présence d'un pic d'absorption à environ 500 cm^{-1} . L'intensité de ce pic a augmenté avec l'augmentation de la teneur en Argent dans les échantillons. Le pic à 500 cm^{-1} peut être attribué à l'interaction entre les particules Ag et TiO_2 .

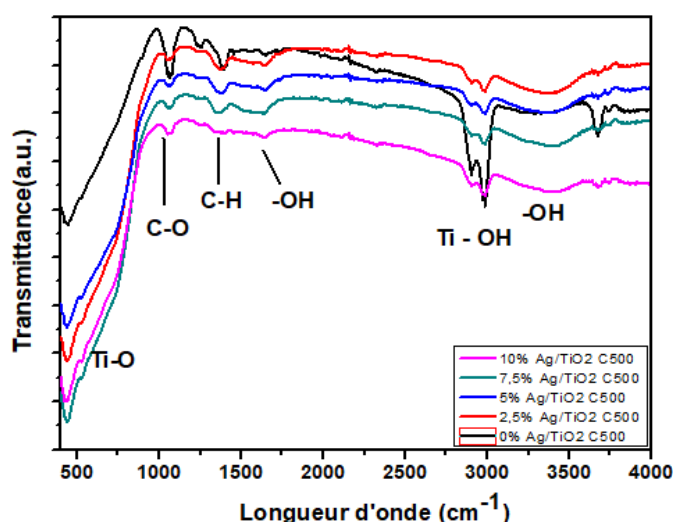


Figure 44 Spectres IR-TF des nanoparticules de TiO_2 et Ag/TiO_2 calcinées à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.4 Mesures optiques

Afin d'étudier les propriétés optiques des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopés à l'Argent à différentes teneurs 2.5, 5, 7.5 et 10%, nous avons réalisé des spectres

d'absorption UV-visible de tous les échantillons et les spectres sont reportés sur la Figure 45. Les données d'absorption montrent que les catalyseurs TiO_2 non dopé et dopé Argent ont un seuil d'absorption dans l'ultraviolet (la zone spectrale 200 à 390 nm) correspondant au seuil d'absorption de TiO_2 [93]. Avec le dopage, les spectres d'absorption indiquent qu'il y a un élargissement de la bande d'absorption (390 nm 800 nm) vers le visible par rapport au TiO_2 (Anatase) pur qui correspond à la résonance plasmonique de surface des particules d'Argent qui sont bien présentes dans l'échantillon. En effet, l'absorption dans le visible est liée à la superposition des niveaux énergétiques des dopants qui se localisent entre la bande de valence et de conduction du TiO_2 . On observe également que le niveau de décalage vers le rouge augmente avec l'augmentation de la concentration en Ag, ce qui pourrait s'expliquer par l'interaction entre le métal et le TiO_2 [243]. Ce résultat entraîne une amélioration considérable de l'activité photocatalytique des TiO_2 mésoporeux dopé à l'Argent.

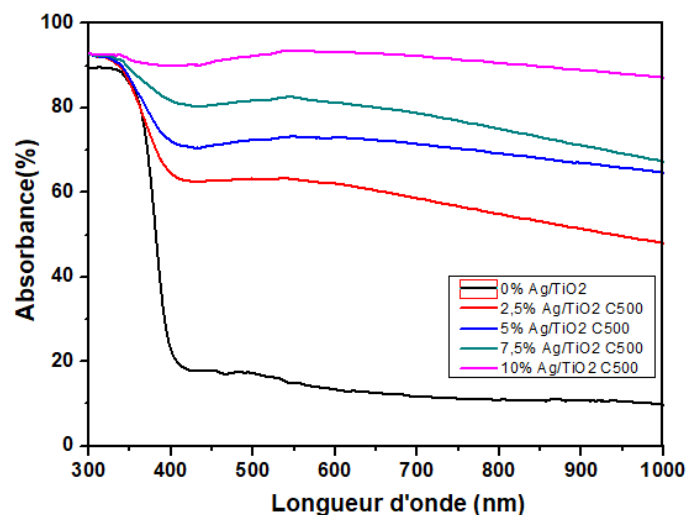


Figure 45 Spectres d'absorption UV-visible des photocatalyseurs d'Ag/ TiO_2 calcinés à 500 °C

L'énergie de la bande interdite optique des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé à l'Argent a été calculée en extrapolant la région linéaire du tracé du graphique à $h\nu = 0$ comme indiqué sur la Figure 46. Les résultats de la bande sont présentés au Tableau 11.

Tableau 11 Bandes interdites des photocatalyseurs Ag/ TiO_2 calcinés à 500 °C

Echantillons	TiO_2	2.5%Ag/ TiO_2	5%Ag/ TiO_2	7.5%Ag/ TiO_2	10%Ag/ TiO_2
$E_g(\text{eV})$	3.14	3.00	2.89	2.65	2.16

À partir des graphiques de Tauc, les valeurs de la bande interdite ont été estimées à 3.14, 3.0, 2.89, 2.65 et 2.16 eV pour TiO_2 , 2.5% Ag/ TiO_2 , 5% Ag/ TiO_2 , 7.5% Ag/ TiO_2 et 10% Ag/ TiO_2 , respectivement. Nous pouvons voir que l'énergie de la bande interdite (E_g) des nanoparticules de TiO_2 diminue de 3.14 eV à 2.16 eV avec l'augmentation de la concentration en Argent. La réduction

de l'énergie de la bande interdite est due au fait que le niveau de Fermi de l'Ag est inférieur à celui du TiO_2 . En raison du décalage vers le rouge de l'absorption, le taux de recombinaison des électrons et des trous photoinduits diminue, ce qui améliore l'activité photocatalytique.

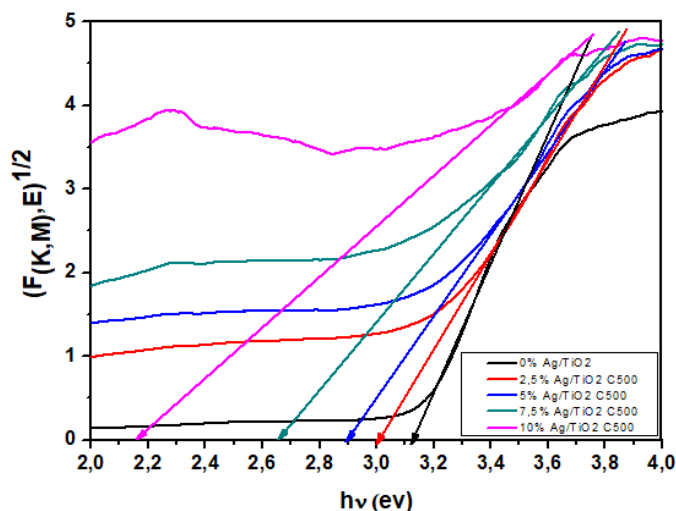


Figure 46 Spectres de la bande interdite des photocatalyseurs de TiO_2 et Ag/TiO_2 calcinés à 500°C

3.5 Activités d'adsorption-photocatalyse

La performance d'adsorption-photocatalyse des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux dopé à différentes teneurs en Argent (2.5, 5, 7.5 et 10%) ont été comparées sous irradiation de la lumière visible. Tous les échantillons ont été utilisés pour tester l'adsorption et la photodégradation du bleu de méthylène, respectivement (Figure 47.a).

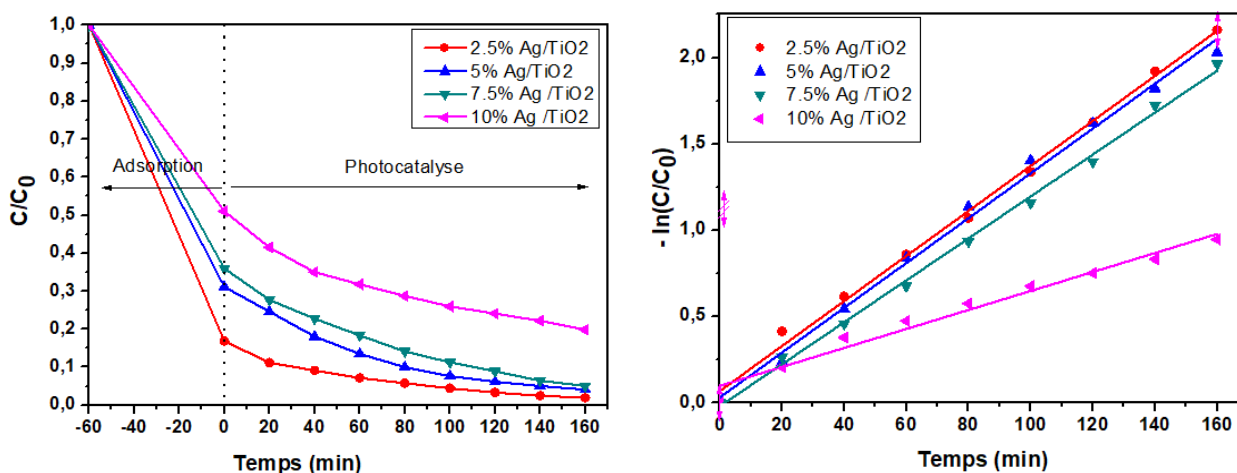


Figure 47 a. Performance d'adsorption-photocatalyse du BM et b. vitesse de réaction photocatalytique des nanoparticules Ag/TiO_2 mésoporeuses

Dans l'obscurité, nous avons observé que toutes les nanoparticules de TiO_2 mésoporeux dopé Argent présentent une activité d'adsorption du bleu de méthylène. Le pourcentage d'adsorption est varié en fonction de la teneur d'Argent utilisée lors de la synthèse des échantillons, plus de 83% du bleu de méthylène a été adsorbé en utilisant les nanoparticules de TiO_2 mésoporeux dopé à 2.5%

d'Argent. Cependant, les échantillons de TiO_2 dopé à 5, 7.5 et 10% d'Argent présentent une capacité d'adsorption moins élevée que les nanoparticules à 2.5% Ag/TiO_2 . Le pourcentage d'adsorption à l'équilibre pour 5% Ag/TiO_2 , 7.5% Ag/TiO_2 et 10% Ag/TiO_2 est d'environ de 68.86, 66.40 et 48.95%. La corrélation entre les quantités d'adsorption à l'équilibre et les surfaces spécifiques des échantillons révèle que les valeurs obtenues de la capacité d'adsorption des catalyseurs sont principalement liées à la surface spécifique des échantillons. Nous avons constaté que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la surface spécifique due à la diminution de la teneur en Argent utilisé lors de la synthèse (Figure 47.b).

Après l'étape d'adsorption, le mélange du bleu de méthylène et des nanoparticules a été exposé à la lumière visible pour commencer les mesures photocatalytiques. Presque 17% du bleu de méthylène a été dégradé par les nanoparticules 7.5% Ag/TiO_2 en 160 min, indiquant une élimination totale du bleu de méthylène. Pour la même période de réaction, 27.14, 28.6 et 31.22% du BM ont été dégradés par 5% Ag/TiO_2 , 7.5% Ag/TiO_2 et 10% Ag/TiO_2 , respectivement. On peut conclure que 100, 96, 95 et 80% du bleu de méthylène ont été éliminés en combinant les deux processus.

Le processus de dégradation photocatalytique a été suivi par le modèle cinétique du pseudo premier ordre (Figure 47.c). Les vitesses de réaction calculées étaient de 0.013, 0.013, 0.012 et 0.005 min^{-1} pour 2.5% Ag/TiO_2 , 5% Ag/TiO_2 , 7.5% Ag/TiO_2 et 10% Ag/TiO_2 , respectivement. Nous pouvons constater que la vitesse de réaction est plus rapide pour la réduction du BM dans le cas des échantillons dopés à 2.5, 5, 7.5% d'Ag que pour l'échantillon dopé 10% d'Ag. Une raison possible des résultats obtenus serait la valeur de la bande interdite des échantillons. En raison de la faible valeur de la bande interdite des échantillons, l'excitation de l'électron de la bande de valence (B_V) à la bande de conduction (B_C) devient plus facile, ce qui donne une activité photocatalytique plus élevée.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de dopage avec l'Argent sur les propriétés des nanomatériaux de TiO_2 mésoporeux.

L'analyse par diffraction des rayons X de ces nanoparticules a montré que quel que soit le pourcentage d'Argent utilisé, les échantillons cristallisent sous la forme Anatase à laquelle se superpose une structure de l'Argent métallique car l'oxyde d'Argent n'a pas été observé même pour les échantillons fortement dopés. L'augmentation de la teneur d'Ag introduite retarde la cristallisation de la phase Anatase et par conséquent les cristallites d'Argent sont incorporées de manière substitutive dans la matrice de TiO_2 . Ces résultats ont été confirmés par la spectroscopie Raman.

L'augmentation de la teneur en Argent dans la matrice de TiO_2 permet de diminuer la taille moyenne des cristallites de 15 à 9 nm. Ces résultats sont estimés à l'aide de l'équation de Scherrer. Les nanoparticules de TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé à l'Argent à différentes teneurs 2.5, 5 et 7.5% possèdent une structure mésoporeuse dont la taille de pores varie de 11 nm à 16.3 nm et une surface spécifique de 98 m^2/g à 60 m^2/g . La taille moyenne de ces particules est estimée à environ 20 nm. Dans le cas des échantillons dopés à l'Argent, l'apparition d'une nouvelle bande correspond à la présence d'une liaison métal-oxygène a été confirmé par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

La spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse a confirmé l'effet important du dopage sur les propriétés optiques des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux. L'augmentation de la teneur en Argent conduit à un décalage du spectre d'absorption vers le domaine visible dû à la résonance plasmonique de surface des cristallites d'Argent. L'énergie de la bande interdite optique des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé à l'Argent a diminuée de 3.14 eV à 2.16 eV pour TiO_2 et 10% Ag/ TiO_2 respectivement, ce qui est dû à la variation des positions du niveau de Fermi de l'Ag et celui de TiO_2 . Cette interaction métal/ TiO_2 entraîne une diminution du taux de recombinaison des électrons et par la suite l'amélioration de l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux.

Chapitre IV. Synthèse et étude des matériaux nano-mésoporeux à base de (NiTiO₃, TiO₂) dopés Ni et Cu

Rappelons que l'objectif principal de ce travail de thèse est d'étendre la gamme d'absorption du dioxyde de titane vers la région de la lumière visible et d'améliorer son rendement photocatalytique. Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats de l'évolution structurale, texturale, morphologique, vibrationnelle, optique, et électronique des nanoparticules de TiO₂ mésoporeux en fonction de la nature du dopant (Cuivre et Nickel), de sa teneur (pourcentage de 2.5, 5, 7.5 et 10%) et de la température de calcination (500, 600, 700 et 800 °C) obtenus par les diverses techniques de caractérisation. Par la suite, les performances d'adsorption-photocatalyse de ces catalyseurs seront évaluées en étudiant la dégradation du bleu de méthylène sans et sous irradiation d'un simulateur solaire.

1 Effet de la température de calcination sur le nanocomposite Cu/TiO₂

Dans la première partie de ce chapitre, les effets de la température de calcination (500 et 600 °C) et de la teneur en Cuivre (de 0% à 10%) sur les propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane ont été étudiés soigneusement. L'activité d'adsorption-photocatalyse des différentes nanoparticules lors de la dégradation du bleu de méthylène en utilisant un simulateur solaire a été notamment comparée à celle des nanoparticules de TiO₂ pur.

1.1 Propriétés structurales et morphologiques

La structure cristalline et la taille de cristallite des nanoparticules de TiO₂ pur et de TiO₂ dopé au Cuivre à différentes concentrations (2.5, 5, 7.5 et 10%), calcinées à 500 °C ont été étudiées par la diffraction des rayons X (Figure 48).

En comparant les diffractogrammes des différents échantillons avec ceux rapportés sur les fiches JCPDS relative au TiO₂, on a pu constater que les nanoparticules synthétisées sont toutes composées de la structure tétragonale et sous la forme Anatase [JCPDS No. 21-1272] avec une fiable portion de la phase Brookite [JCPDS No. 29-1360]. Aucun pic correspondant au Cuivre ou des phases d'oxyde de Cuivre n'est apparu dans les spectres de diffraction des nanoparticules de TiO₂ dopé quel que soit le pourcentage du Cuivre utilisé. Ceci n'est pas une justification d'absence des phases d'impuretés dans le réseau cristallin de TiO₂, mais il peut être justifié par plusieurs phénomènes. Le premier est lié au fait que les agglomérats de Cuivre sont amorphes ou ils sont cristallins avec des tailles qui sont en dessous de la taille critique de détection des particules par les rayons X ou bien, ils sont incorporés ou substitués dans le réseau de TiO₂ sans formation d'oxyde de

Cuivre à la surface de TiO₂ [244–246]. Cependant, l'intensité de la raie principale de la phase Anatase (101) devient de plus en plus faible avec l'augmentation de la teneur du Cuivre utilisé. Ceci peut être expliqué par la substitution des ions Cu²⁺ dans les sites Ti⁴⁺ du réseau de TiO₂, car le rayon des ions Cu²⁺ (rayon ionique 0.87 Å) est plus grand que celui des ions Ti⁴⁺ (rayon ionique 0.74 Å) [247,248].

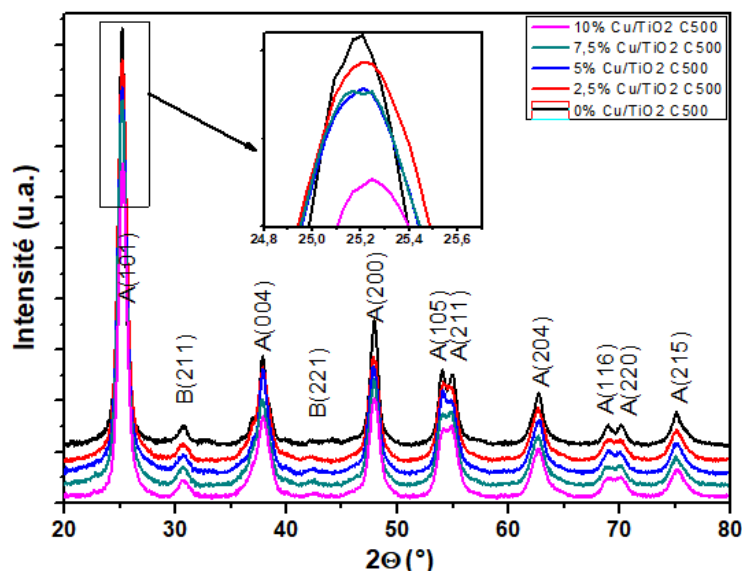


Figure 48 Diffractogrammes des rayons X des échantillons de Cu/TiO₂ calcinés à 500 °C

La Figure 49 illustre les diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de TiO₂ dopé au Cuivre à 2.5, 5, 7.5 et 10% et calcinées à 600 °C.

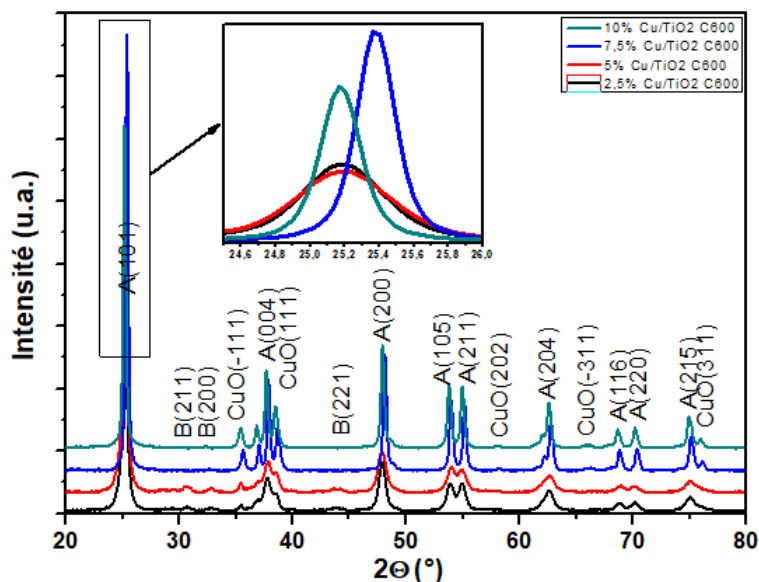


Figure 49 Diffractogrammes des rayons X des échantillons de Cu/TiO₂ calcinés à 600 °C

En les comparant avec les diffractogrammes des rayons X des échantillons de TiO₂ dopé au Cuivre, calcinés à 500 °C, on peut constater que l'augmentation de la température de calcination à 600 °C conduit à un changement de structure. Lors d'une augmentation de la température de

calcination, en plus des raies dues aux phases Anatase et Brookite du TiO₂, on note l'existence d'une nouvelle phase avec des petits pics à $2\theta = 35.42, 38.51$ et 58.27° qui sont attribués à la formation de l'oxyde de Cuivre [249–252]. Cependant, les pics d'oxyde de Cuivre cristallin étaient moins visibles pour les échantillons dopés à des teneurs du Cuivre inférieur à 7.5%, que pour les échantillons dopés à des teneurs de 7.5% et 10%. Ceci est principalement dû au fait qu'un pourcentage plus important de Cuivre a été utilisé dans ces échantillons et pourrait être aussi relié au degré élevé de dispersion des espèces d'oxyde de Cuivre présentes à la surface du TiO₂ [253,254]. En ce qui concerne la forme cristalline du TiO₂, on peut constater que le dopage avec des teneurs élevées en Cu ($> 7.5\%$) pourrait favoriser la cristallisation de la phase Anatase à 600 °C et la disparition de la phase Brookite du TiO₂ [255].

La taille moyenne des cristallites des nanoparticules de TiO₂ et de TiO₂ dopé au Cu a été estimée à l'aide de la formule de Scherrer et les valeurs calculées sont indiquées dans le Tableau 12.

Tableau 12 Taille des particules des photocatalyseurs Cu/TiO₂ calcinés à 500 et 600 °C estimée à partir du diagramme DRX

Echantillons	$2\theta^\circ$	FWHM	d_{hkl}	Taille moyenne (nm)
TiO₂	25.181	0.641	3.530	15
2.5%Cu/TiO₂ 500 °C	25.195	0.889	3.531	10
5% Cu/TiO₂ 500 °C	25.179	0.849	3.534	10
7.5%Cu/TiO₂ 500 °C	25.178	0.864	3.534	10
10% Cu/TiO₂ 500 °C	25.232	0.885	3.526	10
2.5%Cu/TiO₂ 600 °C	25.163	0.574	3.536	17
5% Cu/TiO₂ 600 °C	25.165	0.670	3.535	14
7.5%Cu/TiO₂ 600 °C	25.359	0.249	3.509	51
10% Cu/TiO₂ 600 °C	25.153	0.263	3.537	47

On remarque que les tailles estimées des nanoparticules de TiO₂ dopé au Cu sont de l'ordre de 10 nm pour les échantillons calcinés à 500 °C et comprises entre 14 nm et 51 nm pour les échantillons calcinés à 600 °C. La taille des cristallites des nanoparticules de TiO₂ dopé au Cu, calcinées à 500 °C était plus petite que celle des nanoparticules de TiO₂ pur. On peut constater qu'après un dopage au Cuivre, la taille des cristallites diminue tout en respectant la température de calcination à 500 °C. Ceci démontre que le dopage freine la croissance des grains du photocatalyseur de TiO₂. On remarque également que la taille des particules augmente avec l'augmentation de la concentration

en Cu lors d'une calcination à 600 °C [250]. Il faut noter que la température de calcination joue un rôle très important sur la taille moyenne des cristallites par exemple dans le cas des nanoparticules de TiO₂ dopé à 10% du Cu après une calcination à 500 °C et 600 °C, la taille est estimée à 10 nm et 51 nm, respectivement.

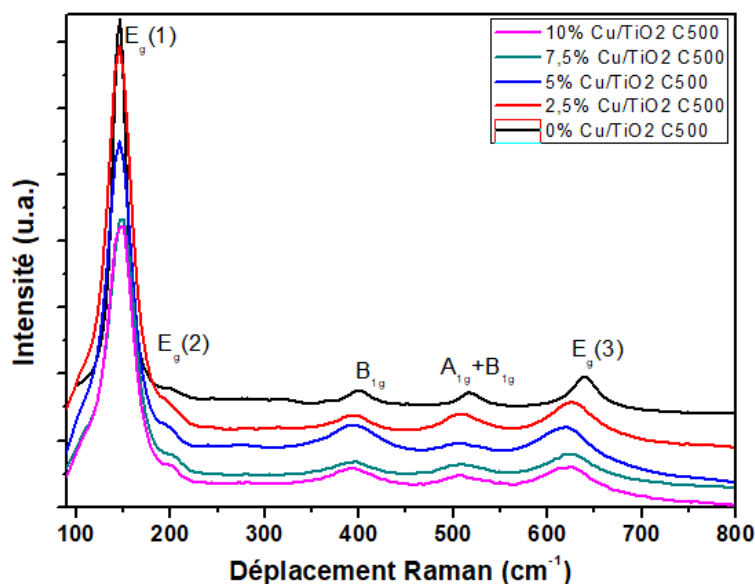


Figure 50 Spectres Raman des nanoparticules de TiO₂ et Cu/TiO₂ calcinées à 500 °C

Les Figures 50 et 51 montrent les spectres Raman des nanoparticules de TiO₂ pur et de TiO₂ dopé au Cu, calcinées à 500 °C et 600 °C respectivement. Les bandes Raman à 145 cm⁻¹, 198 cm⁻¹, 399 cm⁻¹, 521 cm⁻¹ et 641 cm⁻¹ correspondant aux modes vibratoires E_g(1), E_g(2), B_{1g}(1), A_{1g} + B_{1g}(2) et E_g(3) de la phase Anatase du TiO₂ ont pu être observées pour tous échantillons. Dans le cas des échantillons calcinés à 500 °C, les résultats de la spectroscopie Raman sont en bon accord avec ceux de la DRX.

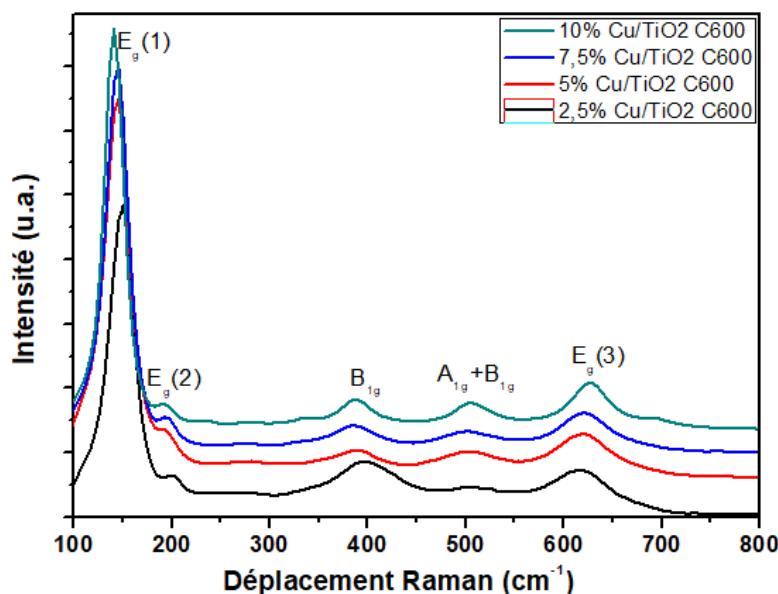


Figure 51 Spectres Raman des nanoparticules de TiO₂ et Cu/TiO₂ calcinées à 600 °C

En revanche, pour les nanoparticules de TiO₂ dopé au Cu et calcinées à 600 °C, contrairement aux résultats de la DRX,, aucune bande Raman d'oxyde de Cuivre n'a été observée dans les spectres Raman de ces échantillons, ce qui pourrait être attribué à la section transversale de la diffusion Raman du CuO, qui a été couverte par celle de la phase Anatase du TiO₂ [256,257]. Aussi une diminution significative de l'intensité maximale de TiO₂ a été observée avec l'ajout de Cuivre. Il est intéressant de noter que le mode E_g à 145 cm⁻¹ pour le TiO₂ pur et celui dopé à 2.5 et 5% se décale à 150 cm⁻¹ pour les nanoparticules de TiO₂ dopé à 7.5% et 10%, calcinées à 500 °C. Des études ont rapporté que la formation des lacunes d'oxygène pouvait entraîner un déplacement du mode E_g [258]. Pour les nanoparticules de TiO₂ dopé au Cu, calcinées à 600 °C un déplacement vers les grandes longueurs d'onde du mode E_g à 145 cm⁻¹ a été remarqué lors de l'augmentation de la concentration en Cuivre, parallèlement à une augmentation d'intensité du mode E_g.

Tableau 13 Surface spécifique, volume et diamètre des pores des photocatalyseurs Cu/TiO₂ calcinés à 500 et 600 °C

Echantillons	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _p ^b (cm ³ /g)	S _p ^c (nm)
TiO ₂	98	0.27	11.0
2.5% Cu/TiO ₂ 500 °C	91	0.37	16.3
5% Cu/TiO ₂ 500 °C	77	0.32	16.8
7.5% Cu/TiO ₂ 500 °C	77	0.33	17.2
2.5% Cu/TiO ₂ 600 °C	44	0.30	27.2
5% Cu/TiO ₂ 600 °C	39	0.25	26.1

Les propriétés texturales des nanoparticules de TiO₂ pur et de TiO₂ dopé par le Cuivre à 2.5, 5 et 7.5% calcinées à 500 °C et à 2.5 et 5% calcinées à 600 °C ont été estimées par physisorption d'azote. Les isothermes d'adsorption d'azote des nanoparticules de TiO₂ dopé par le Cuivre sont de type IV dont la taille des pores est entre 11.0 et 27.2 nm, indiquant que tous les échantillons possèdent une microstructure mésoporeuse [208,209].

La surface spécifique (S_{BET}), le volume poreux (V_p) et le diamètre moyen des pores (S_p) des nanoparticules de TiO₂ pur et de TiO₂ dopé par le Cuivre à 2.5, 5 et 7.5% calcinées à 500 °C et à 2.5 et 5% calcinées à 600 °C sont donnés dans le Tableau 13.

La surface spécifique est estimée à 98, 91, 77, 77, 44 et 39 m²/g, pour TiO₂ pur, 2.5% Cu/TiO₂ 500 °C, 5% Cu/TiO₂ 500 °C, 7.5% Cu/TiO₂ 500 °C, 2.5% Cu/TiO₂ 600 °C et 5% Cu/TiO₂ 600 °C, respectivement.

Les nanoparticules de TiO₂ pur, 2.5% Cu/TiO₂, 5% Cu/TiO₂, 7.5% Cu/TiO₂ calcinées à 500 °C possèdent des surfaces spécifiques environ deux fois plus importantes que les nanoparticules de 2.5% Cu/TiO₂ et 5% Cu/TiO₂ calcinées à 600 °C.

On observe une diminution de la surface BET de 98 à 77 m²/g et une augmentation du diamètre des pores de 11 à 17 nm avec une augmentation de la concentration de dopage au Cu de 0 à 7.5%. De même pour les échantillons calcinés à 600 °C, on observe que la surface spécifique mesurée par BET diminue et la taille moyenne des cristallites augmente, lorsque la concentration de dopage au Cu augmente.

La diminution de la surface spécifique (BET) avec l'augmentation de la concentration de dopage au Cu pourrait être attribuée à l'augmentation de la taille moyenne des cristallites, comme le montre les données estimées par la diffraction des rayons X en utilisant l'équation de Scherrer (Tableau 12) [259–261].

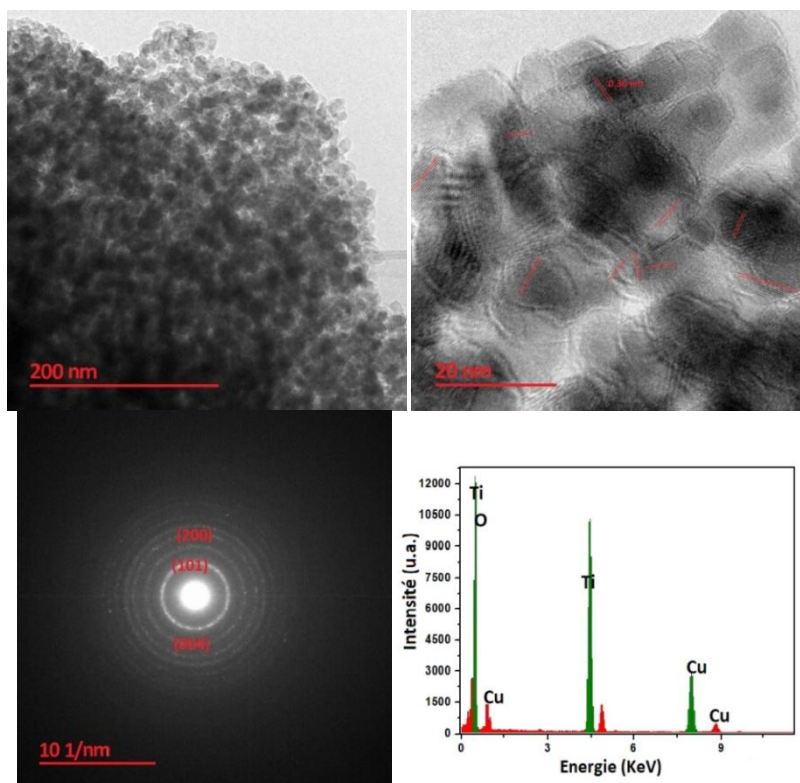


Figure 52a. Micrographie MET à 200 nm b. à 20 nm c. clichés de diffraction d'une zone sélectionnée de l'image a et d. analyse EDS relative aux 2.5%Cu/TiO₂ calcinés à 500 °C

La morphologie et la distribution de la taille des nanoparticules de 2.5% Cu/TiO₂, calcinés à 500 °C ont été déterminées par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure 52).

Les micrographies MET et les modèles de diffraction électronique de surface sélectionné (SAED) (Figure 52 a,b,c) révèlent la présence de cristaux de la phase Anatase du TiO₂ bien ordonnés. Comme la montre l'image MET, la taille des particules est comprise entre 5 et 16 nm. Il est intéressant de noter que le dopage au Cu a réduit la taille des particules de TiO₂, ce qui peut être

attribué au freinage de la croissance des particules par l'introduction des atomes de Cu dans la structure cristalline du TiO₂. En 2001 Kubota a montré que la croissance des cristaux est fortement influencée par les impuretés présentes dans le système [262]. De même, De Villeneuve et al. ont signalé que les impuretés pouvaient influencer la nucléation, la croissance et la structure des cristaux [263]. Ces travaux sont conformes aux observations faites dans l'étude de la diffraction des rayons X (Figure 47).

Pour étudier la présence des différents éléments dans les nanoparticules de TiO₂ dopé au Cu, l'analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisée, et les résultats sont présentés sur la Figure 52 d. Comme le montre cette Figure, des pics intenses à 4.5 et 0.5 KeV sont associés aux éléments O et Ti indiquant la formation de TiO₂. La Figure montre aussi la présence du Cuivre dans l'échantillon, ce qui confirme en outre la présence d'atomes de Cu dans la matrice de TiO₂. Aucune impureté résiduelle de chlorure n'est présente dans l'échantillon.

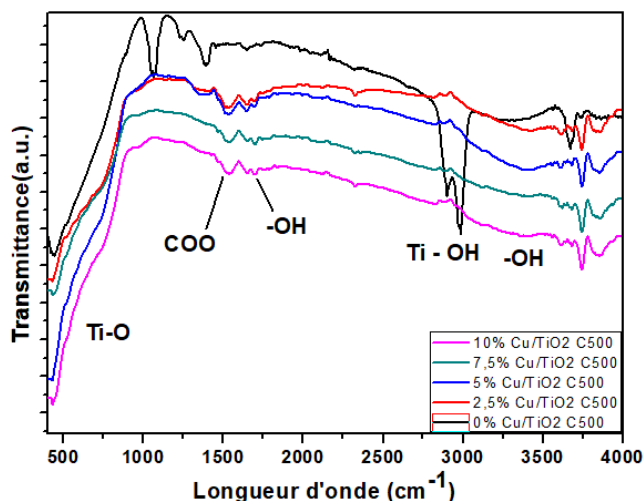


Figure 53 Spectres IR-TF des nanoparticules de TiO₂ et Cu/TiO₂ calcinées à 500 °C

Les spectres IR-TF obtenus pour les nanoparticules de TiO₂ pur et de TiO₂ dopé au Cuivre à différentes teneurs (2.5, 5, 7.5 et 10%), calcinées à 500 °C ont été réalisés dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans les échantillons et de voir les changements qui peuvent intervenir en fonction de la concentration en Cu. Les résultats sont illustrés sur la Figure 53.

En général, la bande centrée à 3734 cm⁻¹ est attribuée à l'existence du groupe hydroxyle libre sur la surface de TiO₂, le domaine entre 3600-3200 cm⁻¹ et la bande située à 1638 cm⁻¹ sont respectivement dues aux vibrations d'élongation et de flexion des groupements OH dans l'eau adsorbée en surface et du groupe hydroxyle [241,264,265]. Les deux bandes de faible intensité présentes aux environs de 2936 cm⁻¹ et 2853 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux vibrations symétriques et antisymétriques de la liaison Ti-OH [220]. On remarque aussi l'apparition d'une bande de faible intensité à l'environ de 2328 cm⁻¹ associée aux particules de CO confinées dans les pores [266]. Il

faut noter aussi la présence de deux bandes situées à 1533 cm⁻¹ et 1350 cm⁻¹ associées aux vibrations du groupe C-H et COO⁻¹ [267].

Ces spectres montrent également la présence d'une forte bande d'absorption entre 400 cm⁻¹ et 1000 cm⁻¹ attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Ti-O ce qui indique la formation de l'oxyde de titane [268–272]. On peut également signaler l'apparition d'une bande à 1715 cm⁻¹ pour les nanoparticules de TiO₂ dopé au Cuivre, correspondant à des liaisons Cu-O-C [273]. L'analyse IR-TF nous confirme la présence des liaisons chimiques Ti-O et Cu-O-C, ce qui indique la formation du TiO₂ et du Cuivre.

1.2 Propriétés optiques et électroniques

Les propriétés optiques des nanomatériaux de TiO₂ pur et de TiO₂ dopé au Cu ont été déterminées à partir de mesures de réflectance diffuse dans la gamme de 300 à 1000 nm et les spectres d'absorption sont présentés sur la Figure 54. L'objectif de cette mesure était d'étudier si le dopage avec le Cuivre entraîne une modification de l'énergie de la bande interdite des nanoparticules de TiO₂. Un changement dans la gamme de la bande d'absorption a été prévu car le dopage au Cuivre conduit à un changement de la couleur des échantillons du blanc au vert foncé.

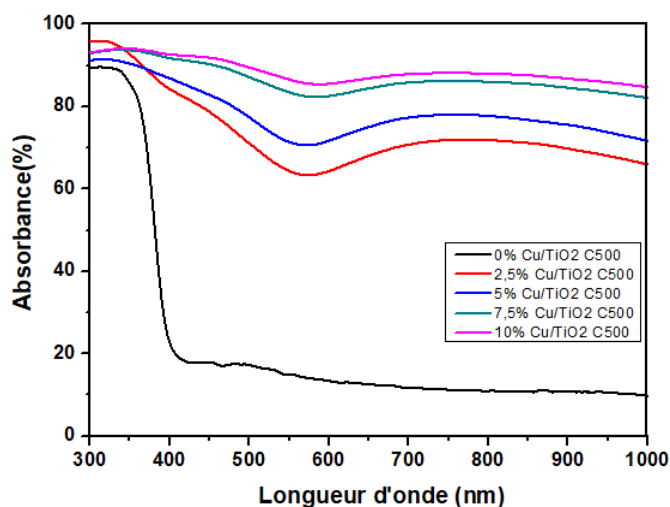


Figure 54 Spectres d'absorption UV-visible des photocatalyseurs de Cu/TiO₂ calcinés à 500 °C

Comme prévu, une arête d'absorption nette est observée près des 380 nm pour les nanoparticules de TiO₂ pur. Alors que les spectres d'absorption des nanoparticules de TiO₂ dopé au Cu présentent un décalage considérable vers la région visible par rapport au spectre d'absorbance des nanoparticules de TiO₂ non dopé [274]. Deux autres régions de réponse peuvent être observées après le dopage au Cu. Il est connu que Cu₂O et CuO sont des semi-conducteurs du type p avec une petite bande interdite de 2.1 et 1.7 eV, respectivement [275]. Ainsi, les deux larges bandes observées à 400-600 nm et 600-800 nm sont attribuées à la présence de CuO et de Cu₂O de taille nanométriques dans le TiO₂ [276–278]. Comme mentionné précédemment, le CuO et le Cu₂O n'ont pas été détectés par les

études structurales (DRX et Raman) (Figures 47 et 49), ce qui suggère que les ions de Cu sont fortement distribués dans les nanoparticules de TiO₂.

Le décalage du bleu du bord d'absorption dans le spectre DRS peut être expliqué par deux phénomènes soit que l'augmentation de la concentration des ions du Cu²⁺ dans la matrice du TiO₂ crée des lacunes en oxygène en raison de l'impact de la compensation de charge, ce qui pourrait modifier l'absorption optique des nanoparticules de TiO₂ dopé au Cu [279] ou bien ce décalage est dû à des effets de taille quantiques (taille des particules d'environ 1-10 nm) [280–282]. La DRX a montré que la taille des particules après un dopage au Cu est de l'ordre de 10 nm. Il est donc raisonnable de penser que les effets de taille quantiques sont également à l'origine du décalage bleu observé dans les échantillons.

Les énergies de bande interdite des échantillons ont été estimées à partir de la variation de la fonction de Kubelka-Munk en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(F(R)ht)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (Figure 55). Les valeurs calculées des énergies de la bande interdite de TiO₂ pur et dopé au Cu sont présentées dans le Tableau 14.

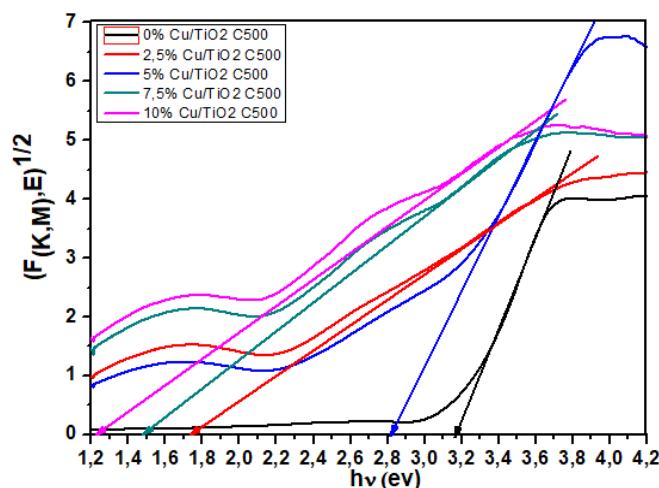


Figure 55 Spectres de la bande interdite des photocatalyseurs de TiO₂ et Cu/TiO₂ calcinés à 500 °C

La Figure 55 révèle que la bande interdite des nanoparticules de TiO₂ était de 3.14 eV, ce qui correspond à la valeur de la bande interdite de la phase Anatase de TiO₂; ce résultat est en accord avec les mesures des rayons X et Raman.

On peut observer une diminution progressive de l'énergie de la bande interdite avec l'augmentation de la concentration du dopage au Cu [259,283–285], c'est-à-dire que la réponse optique des nanoparticules de TiO₂ dopé est déplacée vers la région visible [286,287]. Ces résultats suggèrent que le Cuivre pourrait être incorporé dans le réseau cristallin de TiO₂, modifiant ainsi la structure de la bande du TiO₂ et donc leurs propriétés électriques. En effet, ce décalage vers le rouge peut être dû à des interactions d'échange sp-d entre les électrons de la bande et les électrons d localisés des ions Cu²⁺ substitué dans le réseau Ti⁴⁺ [288]. Le Cu²⁺ introduit des nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite de TiO₂ qui sont situés sous la bande de conduction [286,287].

Cependant, le Tableau 14 montre que la plus grande réduction de la bande interdite est observée pour l'échantillon de 10% Cu/TiO₂. Ceci est conforme à une amélioration de l'activité photocatalytique en utilisant le catalyseur contenant 10% de Cuivre et calciné à 500 °C.

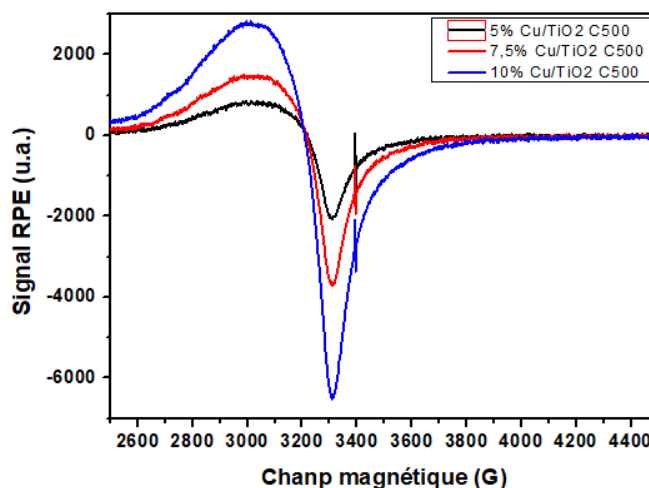
Dans une étude, Sahu et Biswas ont également noté une réduction de l'énergie de la bande interdite de 3.31 à 2.51 eV après un dopage au Cuivre, ce qui représente une réduction de 0.8 eV [279]. La modification de la phase cristalline et de la taille moyenne des particules dues au dopage du Cu a été attribuée aux changements observés dans les valeurs de la bande interdite [279,285,289].

On peut donc déduire que le dopage avec un métal de transition tel que le Cuivre est efficace pour décaler la gamme d'absorption vers le visible [290] et peut jouer un rôle important dans l'amélioration de l'activité photocatalytique des catalyseurs en utilisant l'énergie solaire.

Tableau 14 Bandes interdites des photocatalyseurs Cu/TiO₂ calcinés à 500 °C

Echantillons	TiO ₂	2.5%Cu/TiO ₂	5%Cu/TiO ₂	7.5%Cu/TiO ₂	10%Cu/TiO ₂
Eg(eV)	3.15	2.80	1.72	1.47	1.21

Des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont été effectuées pour mieux comprendre l'état électronique des ions Cu²⁺ dans le réseau de TiO₂. Les spectres RPE des nanoparticules de TiO₂ dopé par le Cuivre à trois teneurs différentes (5, 7.5 et 10%), calcinées à 500 °C sont présentés à la Figure 56. Tous les spectres RPE sont de forme asymétrique et présentent deux raies de résonances. Le signal RPE étroit observé à $g = 2.0004$ est proche de la valeur g de l'électron libre ($g = 2.0003$) [291] alors que le signal intense centré à une valeur $g = 2.044$ correspond à la présence des ions de Cu(II). À partir de la valeur g des ions Cu²⁺ qui est supérieure à la valeur g de l'électron libre, on peut dire que les ions Cu²⁺ sont localisés dans des sites octaédriques distordus du TiO₂, confirmant la substitution des ions Ti⁴⁺ par les ions Cu²⁺ dans la structure du TiO₂ [292,293]. La figure montre également que l'amplitude du signal RPE et la valeur du champ de résonance augmentent légèrement avec l'augmentation de la concentration du Cuivre, ce qui indique la présence d'une interaction dipolaire entre les ions Cu²⁺ voisins. Nous supposons qu'une nouvelle phase riche en Cu se forme à la surface de TiO₂. Il a été révélé que le remplacement des ions Ti⁴⁺ par des ions Cu²⁺ dans le réseau TiO₂ entraîne la formation de lacunes en oxygène qui inhibent la formation d'ions Ti³⁺ [286,291]. En effet, suite au dopage, la place occupée par l'anion O²⁻ dans le réseau TiO₂ était prise par un ou deux électrons libres, formant un niveau de donneur en dessous de la bande de conduction [294]. Ces résultats sont en accord avec ceux de la spectroscopie Raman et DRS.

Figure 56 Spectres de RPE des nanoparticules de TiO₂ dopé au Cuivre calcinées à 500 °C

1.3 Activités d'adsorption-photocatalyse

L'adsorption et le comportement photocatalytique des matériaux dépendent fortement de la surface spécifique. Comme le montrent les résultats de la BET, l'augmentation de la teneur en Cuivre dans les échantillons conduit à une diminution de la surface spécifique et une augmentation du volume des pores (Tableau 13). Ce changement sera probablement utile pendant les processus d'adsorption et photocatalyse. Cette hypothèse a été confirmée par des mesures de la performance d'adsorption-photocatalyse. La Figure 57.a montre le comportement d'adsorption et de dégradation du bleu de méthylène sous l'effet des nanoparticules de Cu/TiO₂ en fonction de la teneur en Cuivre.

Après 60 minutes d'agitation dans l'obscurité, le 10% Cu/TiO₂C500 n'a adsorbé que 1.3% du bleu de méthylène, tandis que plus de 42, 32 et 17% du bleu de méthylène ont été adsorbés par les composites 2.5% Cu/TiO₂C500, 5% Cu/TiO₂C500 et 7.5% Cu/TiO₂C500. Nous avons remarqué que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène diminue avec l'augmentation de la teneur en Cuivre. En outre, l'augmentation de la température de calcination de 500 °C à 600 °C pour les nanoparticules de TiO₂ dopé à 7.5% a conduit à une faible diminution de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène de 17 à 12%. Cela pourrait être dû à la variation de la surface spécifique des échantillons qui est diminuée avec l'augmentation la teneur de Cuivre et de la température (Tableau 13).

Après une irradiation à la lumière visible, le pourcentage du bleu de méthylène résiduel dans la solution a diminué avec des cinétiques de dégradation différentes, dépendant généralement de la concentration en Cuivre.

L'efficacité de dégradation du bleu de méthylène en utilisant les nanoparticules de TiO₂ dopé au Cuivre a atteint 49.5, 56.2, 64.7 et 35.2% pour 2.5% Cu/TiO₂C500, 5% Cu/TiO₂C500, 7.5% Cu/TiO₂C500 et 10% Cu/TiO₂C500, respectivement. Les nanoparticules de 7.5% Cu/TiO₂C500 ont montré une performance photocatalytique supérieure sur le bleu de méthylène sous irradiation de

lumière visible. Le taux de dégradation du bleu de méthylène augmente avec l'augmentation de la teneur du Cuivre utilisé dans les photocatalyseurs jusqu'à une limite de 7.5 Cu%. Cela a été principalement attribué à la réduction de la bande interdite avec une bonne capacité d'absorption de la lumière visible et un transfert de charge efficace entre le TiO₂ et le Cuivre. Cependant, une nouvelle augmentation de la quantité de CuO a eu un effet négatif sur le processus de dégradation, probablement en raison de la diminution des sites d'adsorption disponibles pour les molécules du bleu de méthylène sur les surfaces de TiO₂. Pour les échantillons dopés à 7.5%, l'augmentation de la température de calcination de 500 °C à 600 °C provoque une diminution de l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène de 64.7% à 61.4%, respectivement. En outre, le composé 2.5% Cu/TiO₂C500 présente une excellente performance d'adsorption-photocatalyse avec une efficacité d'élimination du BM de 92% et une vitesse de dégradation de 0.00631 min⁻¹, qui était meilleure que celle des autres photocatalyseurs (Figure 57.b).

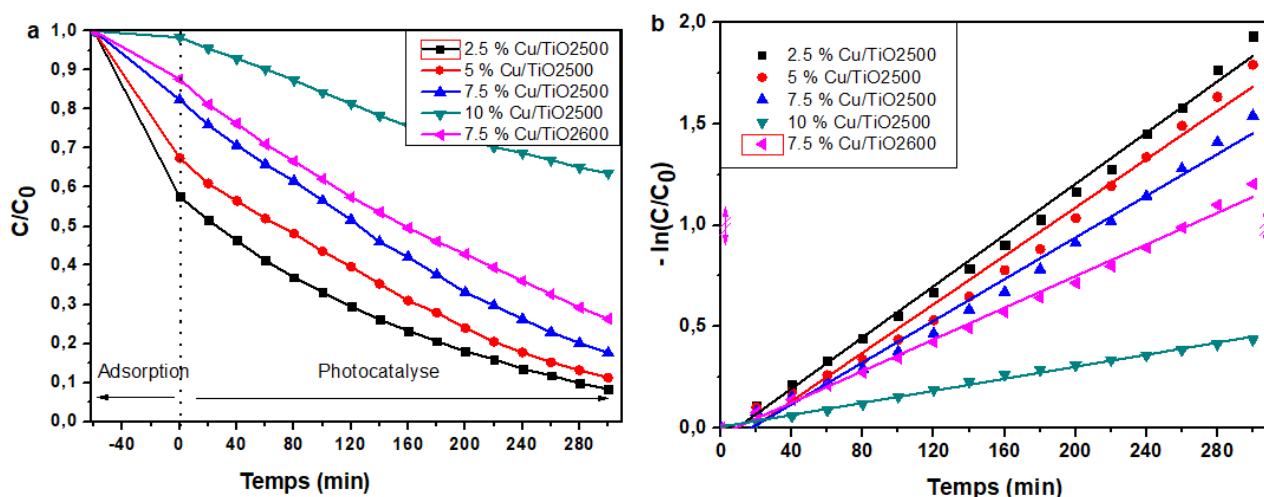


Figure 57 a. la performance d'adsorption-photocatalyse du BM et b. la vitesse de réaction photocatalytique des nanoparticules Cu/TiO₂ mésoporeuses

Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les effets de la concentration en Cuivre (2.5, 5, 7.5 et 10%) et de la température de recuit (500 et 600 °C) sur les nanoparticules de TiO₂ pur. La diffraction des rayons X a révélé que tous les échantillons calcinés à 500 °C sont composés de la structure tétragonale de la phase Anatase avec une faible proportion de la phase Brookite. Plusieurs raisons ont justifié ce phénomène, soit les ions de Cuivre sont incorporés ou substitués dans le réseau de TiO₂, soit ils sont arrangés en clusters amorphes ou cristallins mais dont les tailles sont en dessous de la taille critique de détection des particules par les rayons X. Les nanoparticules de TiO₂ dopé au Cuivre et calcinées à 600 °C ont montré que l'augmentation de la température conduit à la formation d'oxyde de Cuivre et la disparition de la phase Brookite du TiO₂ pour des teneurs élevées

en Cu (> à 7.5%). La taille des cristallites a diminué jusqu'à 10 nm avec l'augmentation des concentrations de dopant à 10% pour un recuit à 500 °C, indiquant que le dopage freine la croissance des grains du TiO₂. Dans le cas d'un recuit de 600 °C, la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration du Cuivre jusqu'à 51 nm. Une diminution de la surface spécifique et une augmentation de la taille moyenne des cristallites ont été observées lors de l'augmentation de la concentration du dopant Cu. Les images MET révèlent la présence de cristaux de la phase Anatase bien ordonnés et la diminution de la taille des particules de TiO₂ dopé au Cu calcinées à 500 °C par rapport aux particules de TiO₂ pur. Ces résultats sont conformes aux observations faites dans l'étude de la diffraction des rayons X. L'analyse EDS a confirmé la présence d'ions Cuivre. Les études d'absorption optique ont montré un décalage vers le rouge sur le bord de l'absorption et une diminution de la bande interdite optique estimée avec l'augmentation de la concentration en Cuivre. Le dopage conduit aussi à l'apparition de deux larges bandes à 400-600 nm et 600-800 nm liées à la présence de CuO et de Cu₂O de taille nanométrique. Les résultats des mesures d'adsorption-photocatalyse ont montré le rôle important des dopages au Cuivre dans l'amélioration de l'efficacité d'adsorption-photocatalyse. Le dopage à 2.5% Cu a donné une meilleure capacité d'adsorption du bleu de méthylène et un bon rendement d'élimination du BM par les deux processus avec une élimination totale de 92% alors que le dopage à 7.5% Cu a montré une meilleure dégradation du bleu de méthylène comparable aux autres photocatalyseurs.

2 Propriétés structurales, texturale, Optiques et électroniques de nanocomposites Ni/TiO₂

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électroniques des nanoparticules de TiO₂ dopé au Nickel à différentes teneurs 2.5, 5, 7.5 et 10%, avec une calcination à 500 °C. Les études ont été effectuées pour caractériser et analyser les propriétés structurales, électroniques, optiques, vibrationnelles et morphologiques. Des mesures d'adsorption-photocatalyse ont été effectuées dans le but d'étudier la dégradation du bleu de méthylène en présence des nanoparticules préparées, sous irradiation d'un simulateur solaire. Les caractéristiques et performances sont comparées aux matériaux non dopés.

2.1 Propriétés structurales et morphologiques

Dans le but d'étudier la structure cristalline des nanoparticules de TiO₂ et TiO₂ dopé au Ni (2.5, 5, 7.5 et 10%), calcinées à 500 °C, nous avons analysé ces échantillons par diffraction des rayons X. La Figure 58 montre que tous les échantillons de TiO₂ pur et TiO₂ dopé au Ni sont des matériaux bien cristallins et tous les pics de diffraction correspondent à la structure tétragonale de la phase Anatase du TiO₂ [JCPDS No. 21-1272]. Aucun pic correspondant à la phase Brookite ou aux

espèces de Nickel tels que le Ni métallique, les oxydes de Nickel (NiO, NiO₂ et Ni₂O₃), ou le titanate de Nickel (NiTiO₃) n'est mis en évidence dans les échantillons quelle que soit la teneur du Nickel utilisée. Après le dopage au Ni, on remarque que tous les échantillons sont stabilisés en phase Anatase en raison du rayon ionique du Ni²⁺ (0.72 Å) qui est proche de celui des ions Ti⁴⁺ (0.68 Å) [295–302]. En général, pour des concentrations et des températures bien définies, les ions Ni²⁺ pourraient soit remplacer une partie des ions Ti⁴⁺ dans le réseau de TiO₂, soit occuper des positions interstitielles ou bien rester sur la surface de TiO₂ comme des oxydes amorphes [303]. Concernant la position des pics de diffraction, on observe que la substitution de Ni²⁺ par Ti⁴⁺ a entraîné un léger décalage du pic principal de la phase Anatase de 25.219° à 25.141°. De même, l'intensité et la largeur des pics varient en fonction de la concentration du dopant ce qui implique un changement de la taille moyenne des cristallites. Cette dernière est calculée d'une manière approximative à l'aide de la formule de Scherer et les valeurs obtenues sont présentées dans Tableau 15.

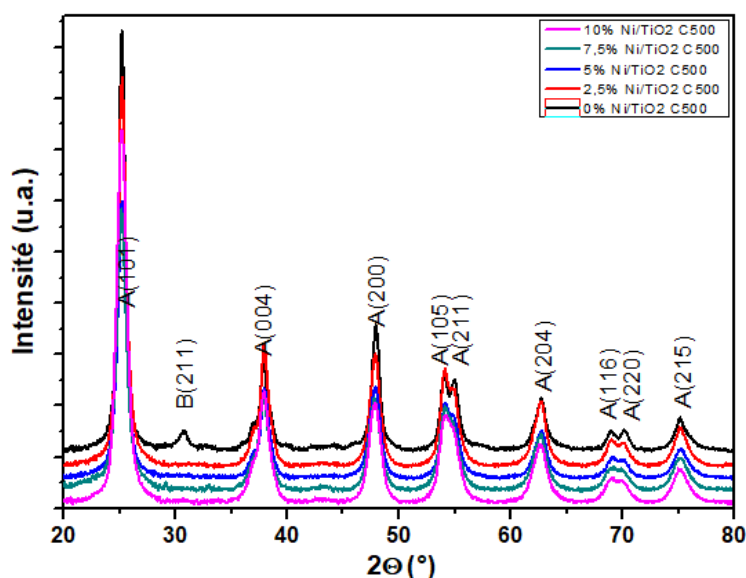


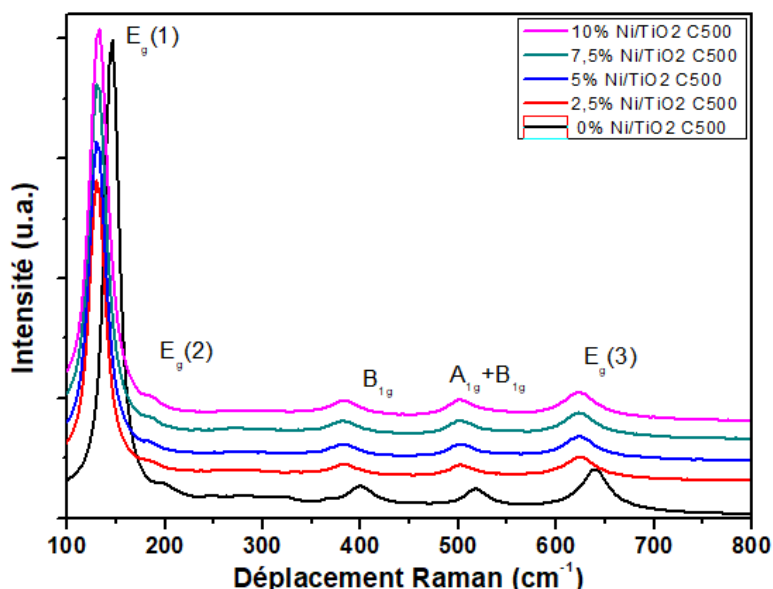
Figure 58 Diffractogrammes des rayons X des échantillons de TiO₂ et TiO₂ dopés au Ni calcinés à 500 °C

Comme illustré dans le tableau 15, les tailles moyennes des cristallites de TiO₂ pur et TiO₂ dopé au 2.5, 5, 7.5 et 10% du Ni sont respectivement de l'ordre de 15, 11, 10, 9 et 8 nm. On remarque que la taille des cristallites des échantillons de TiO₂ dopé au Ni est plus petite que celle des échantillons de TiO₂ pur et elle diminue lorsque la concentration de dopant augmente comme indiqué dans le Tableau 15. La diminution de la croissance des grains pourrait être attribuée à la formation des liaisons Ni-O-Ti dans les échantillons de TiO₂ dopé au Ni, inhibant ainsi la croissance des grains de TiO₂ et de ce fait augmentant la surface spécifique [295–302]. Il a été signalé que le dopage du TiO₂ avec des métaux de transition tels que le Nickel et le fer diminue la taille des particules [304,305].

Tableau 15 Taille des particules des photocatalyseurs Ni/TiO₂ calcinés à 500 °C estimée à partir du spectre DRX

Echantillons	2θ°	FWHM	d _{hkl}	Taille moyenne (nm)
TiO ₂	25.181	0.641	3.530	15
2.5%Ni/TiO ₂	25.199	0.811	3.531	11
5% Ni /TiO ₂	25.190	0.915	3.532	10
7.5% Ni /TiO ₂	25.177	0.975	3.538	9
10% Ni /TiO ₂	25.177	1.047	3.534	8

La Figure 59 présente les spectres Raman des nanoparticules de TiO₂ et TiO₂ dopé au Ni, calcinées à 500 °C. Les bandes Raman situées à 147 cm⁻¹ (E_g), 199 cm⁻¹ (E_g), 399 cm⁻¹ (B_{1g}), 518 cm⁻¹ (A_{1g}+B_{1g}) et 643 cm⁻¹ (E_g) indiquent la présence de la phase Anatase du TiO₂ [306,307]. Les spectres Raman des nanoparticules de TiO₂ dopé au Ni illustrent que le pic principal de la phase Anatase, à 144 cm⁻¹, du mode vibratoire E_g (associé aux vibrations de type flexion O-Ti-O) se déplace vers les bas nombres d'ondes suggérant l'existence de la substitution du dopant dans le réseau hôte. Zhu et all ont démontré que la formation des lacunes d'oxygène pouvait entraîner un déplacement du mode E_g [258]. Aucune indication de la présence des autres phases secondaires n'est visible dans les spectres. Ces résultats sont en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X.

Figure 59 Spectres Raman des nanoparticules de TiO₂ et Ni/TiO₂ calcinées à 500 °C

Les isothermes d'adsorption de l'azote sont utilisées pour évaluer la surface spécifique BET, le volume des pores, le diamètre moyen des pores et la structure des nanoparticules de TiO₂ et de TiO₂ dopé au Ni (2.5, 5, 7.5 et 10%) formés à 500 °C (Tableau 16). On remarque que la taille des pores

augmente avec le dopage à 2.5% du Ni de 11.0 à 16.5 puis diminue à 14.3 et 14.1 nm pour 5 et 10% du dopage. La surface spécifique diminue de 98 à 67 m²/g pour 2.5% du dopage au Ni puis augmente à 88 et 100 m²/g pour 5 et 10% du dopage respectivement. Les valeurs obtenues de la distribution de la taille des pores montrent que les nanoparticules présentent une isotherme de type IV, ce qui indique que les nanoparticules de TiO₂ et de Ni/TiO₂ ont une microstructure mésoporeuse [208,209]. Ces petits pores peuvent améliorer les activités photocatalytiques en favorisant l'adsorption de petites molécules de colorant sur la surface active. De plus, le volume total des pores a été augmenté de 0.27 à 0.28, 0.31, 0.35 cm³/g pour 0%Ni/TiO₂, 2.5%Ni/TiO₂, 5%Ni/TiO₂ et 10%Ni/TiO₂ respectivement. Lorsque la concentration de dopant augmente, la taille des pores diminue suggérant que le Ni sous une concentration de dopage bien définie inhibe efficacement la croissance des grains de TiO₂, en diminuant la taille des cristallites et en augmentant la surface spécifique [295–302,308,309].

Tableau 16 Surface spécifique, volume et diamètre des pores des photocatalyseurs Ni/TiO₂ calcinés à 500 °C

Echantillons	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _p ^b (cm ³ /g)	S _p ^c (nm)
TiO ₂	98	0.27	11.0
2.5%Ni/TiO ₂	67	0.28	16.5
5% Ni /TiO ₂	88	0.31	14.3
10% Ni /TiO ₂	100	0.35	14.1

La diffraction électronique de surface sélectionnée (SAED), le spectre des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et la microscopie électronique en transmission (MET) ont été utilisés pour mieux étudier la composition chimique, la distribution de la taille des particules et leurs morphologies. Les images MET des nanoparticules de TiO₂ dopé au Ni (2.5, 5, 7.5 et 10%) calcinées à 500 °C à différents grossissements sont présentées sur la Figure 60 a-l.

L'image MET à basse résolution des échantillons (Figure 60 a-d) reflète la nature agglomérée des poudres et leur morphologie hétérogène en termes de forme et de dimensions. Comme le montre la Figure 60 e-h, les poudres de TiO₂ dopé à 2.5 et 5% de Nickel présentent une taille de grain comprise entre 7 nm et 20 nm. Alors que les poudres de TiO₂ dopé à 7.5 et 10% du Nickel comprennent de petites particules dans une plus large distribution 4-14 nm en accord avec les résultats de la DRX.

Les images à haute résolution (MET-HT) des nanoparticules de TiO₂ dopé au Ni (2.5, 5, 7.5 et 10%) calcinées à 500 °C révèlent que les échantillons sont hautement cristallins avec des franges du réseau bien définies (Figure 60 e-h). Les images MET à haute résolution des nanoparticules de TiO₂

dopé à 2.5 et 5% du Ni (Figure 60 e-f) présentent des franges de réseau avec un espacement d de 0.35 nm, ce qui correspond au plan (101) de la phase Anatase. Alors que sur les images MET à haute résolution des nanoparticules de TiO₂ dopé à 7.5 et 10% du Nickel (Figure 60 g-h), on peut observer les plans cristallographiques des deux phases cristallines. Comme le montre la Figure 60 g-h, la distance interréticulaire de 0.35 nm correspond au plan (101) de la phase Anatase TiO₂, tandis que la distance interréticulaire de 0.24 nm peut être attribuée au plan (111) de la phase NiO, confirmant la présence des oxydes de Nickel dans les échantillons.

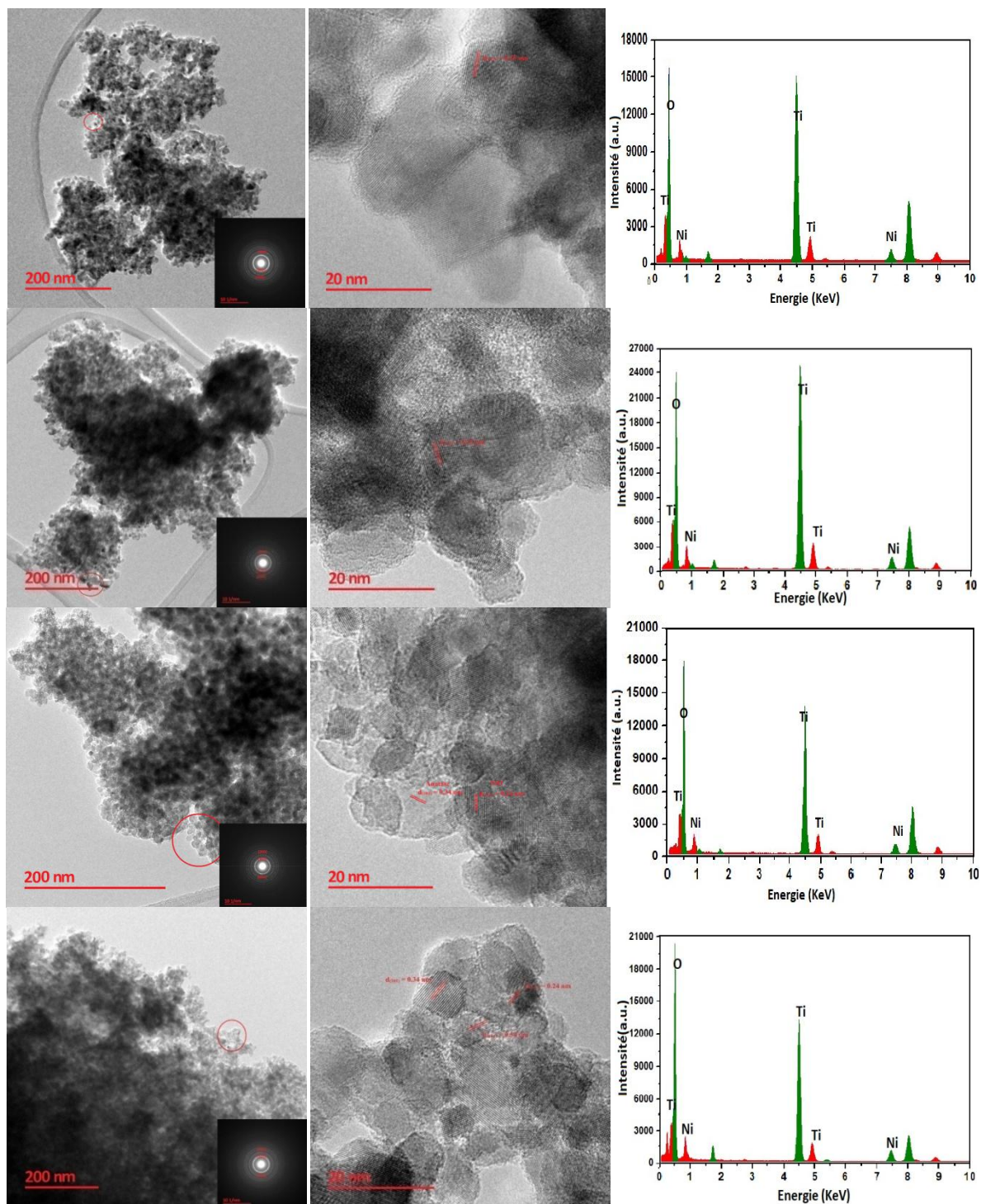
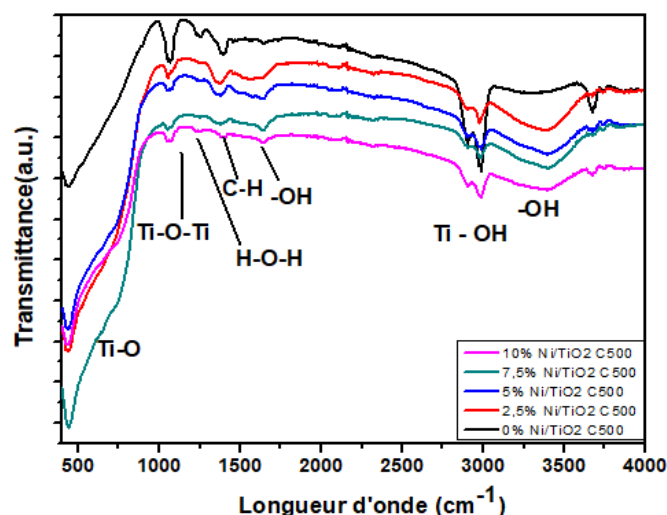


Figure 60 Images MET et SAED de (a) 2.5% Ni/TiO₂, (b) 5% Ni/TiO₂, (c) 7.5% Ni/TiO₂, (d) 10% Ni/TiO₂ à 200 nm, Images MET de (e) 2.5% Ni/TiO₂, (f) 5% Ni/TiO₂, (g) 7.5% Ni/TiO₂, (h) 10% Ni/TiO₂ à 20 nm, analyse EDS relative aux nanoparticules de (i) 2.5% Ni/TiO₂, (j) 5% Ni/TiO₂, (k) 7.5% Ni/TiO₂, (l) 10% Ni/TiO₂ à 200 nm

La diffraction électronique de surface sélectionnée (SAED) des nanoparticules de TiO₂ dopé au Ni (Figure 60 a-d) obtenue à partir des images MET indique que les échantillons ont une nature polycristalline et révèle la formation des anneaux bien séparés. Les diamètres des plans correspondent aux valeurs d'espacement dans la phase Anatase de TiO₂ telles qu'obtenues à partir de la DRX.

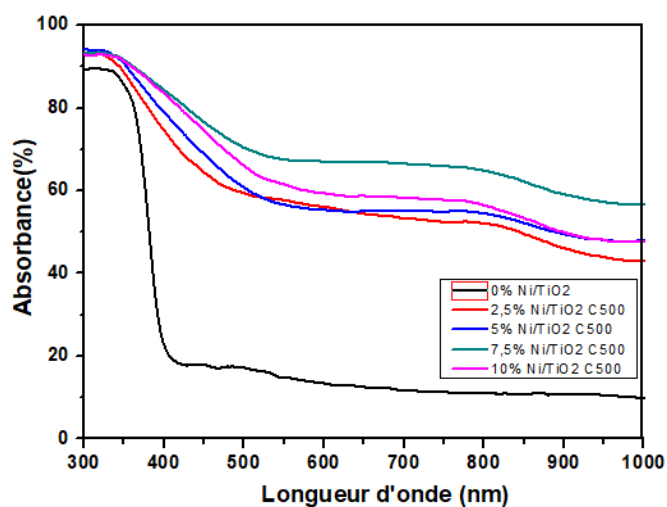
Le spectre des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est utilisé pour analyser et confirmer la composition chimique des nanoparticules de TiO₂ dopé au Ni, et les résultats sont présentés sur les Figures 60 i-l. Sur les spectres EDS, les pics dus aux Ti, O et Ni sont évidemment trouvés dans tous les échantillons, montrant la présence des éléments Ni, Ti et O et confirmant la formation de nanoparticules de TiO₂ dopé au Ni. On remarque que le rapport en pourcentage atomique de Ni/Ti dans les échantillons augmente avec l'augmentation du dopage au Nickel.

Les compositions chimiques de surface des nanoparticules de TiO₂ et de Ni/TiO₂, calcinées à 500 °C ont été étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et les résultats sont présentés sur la Figure 61. Les échantillons de TiO₂ pur et de TiO₂ dopé au Ni ont révélé une forte bande d'absorption dans la gamme de 400-800 cm⁻¹ qui pourrait être due aux liaisons Ti-O et Ti-O-Ti [310]. Cette vibration est dominante dans les échantillons de TiO₂ dopé au Ni par rapport aux échantillons de TiO₂ non dopé. De plus, une large bande vibrationnelle 1000-1200 cm⁻¹ est présente dans tous les échantillons montrant des vibrations du Ti-O-Ti [306]. L'intensité de cette bande est plus élevée dans l'échantillon de TiO₂ pur comparativement aux échantillons de TiO₂ dopé au Ni où les substitutions peuvent affecter les liaisons Ti-O-Ti. La bande centrée à 1371 cm⁻¹ est attribuée à l'absorption des vibrations de la liaison C-H dans le réseau structural de liaison des espèces-Ti-O-Ti- [311,312]. Avec une augmentation de la concentration en Ni, le décalage vers des nombres d'ondes plus faibles de la bande Ti-O-Ti pourrait être attribué à l'augmentation de la taille des particules [313]. Les bandes vibratoires entre 1300 et 4000 cm⁻¹ illustrent principalement la présence des molécules de H₂O et CO₂ adsorbées à la surface du TiO₂ [306]. La bande IR observée de 2924 à 2843 cm⁻¹ correspond à la liaison Ti-OH, indiquant la présence du groupe hydroxyle à la surface des échantillons synthétisés. Les groupes alcanes et carboxyliques proviennent généralement du tétra isopropoxide de titane [314]. En outre, une large bande d'absorption d'environ 3400 cm⁻¹ peut être due aux groupes hydroxyles liés aux vibrations d'étirement à la surface du TiO₂. Une deuxième bande d'adsorption à 1634 cm⁻¹ est attribuée à la flexion des liaisons O-H qui sont liées aux molécules d'eau adsorbées. Ces résultats confirment l'existence des interactions entre les molécules d'eau et la surface du TiO₂ pour former un certain nombre de vibrations d'étirement OH étendues [315,316].

Figure 61 Spectres IR-TF des nanoparticules de TiO₂ et Ni/TiO₂ calcinées à 500 °C

2.2 Propriétés optiques et électroniques

Les propriétés optiques et l'énergie de la bande interdite des nanoparticules de TiO₂ pur et TiO₂ dopé au Ni ont été étudiées en utilisant la spectroscopie UV-vis à réflectance diffuse (DRS) et les spectres d'absorption sont représentés sur la Figure 62.

Figure 62 Spectres d'absorption UV-visible des photocatalyseurs de TiO₂ et Ni/TiO₂ calcinés à 500 °C

On peut observer que les nanoparticules de TiO₂ pur montrent une absorption intense dans la région UV autour de 390 nm. Ce qui est favorable à la production de paires électrons-trous sous irradiation UV. Par rapport aux nanoparticules de TiO₂ pur, tous les échantillons de TiO₂ dopé au Ni présentent une bande d'absorption plus étendue dans la région de la lumière visible, ce qui peut être attribué à la création des nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite du TiO₂. Les résultats obtenus indiquent la possibilité d'une efficacité photocatalytique élevée en utilisant ces photocatalyseurs sous la lumière visible. J. Wu et al ont démontré que le dopage de TiO₂ avec divers métaux de transition permet de déplacer le bord d'absorption du TiO₂ de l'UV vers le domaine de la lumière

visible [317]. A.Maurya et al ont montré que l'absorption à des longueurs d'onde supérieures à 425 nm affecte la formation ou bien la recombinaison des paires électrons-trous et par la suite l'efficacité photocatalytique sous rayonnement lumineux [318].

Le gap optique des nanoparticules de TiO₂ pur et de TiO₂ dopé au Ni ont été calculées par des diagrammes Tauc illustrés sur la Figure 63.

Tableau 17 Bandes interdites des photocatalyseurs Ni/TiO₂ calcinés à 500 °C

Echantillons	TiO ₂	2.5% Ni /TiO ₂	5% Ni /TiO ₂	7.5%Ni /TiO ₂	10% Ni /TiO ₂
Eg(eV)	3.14	2.91	2.76	2.48	2.39

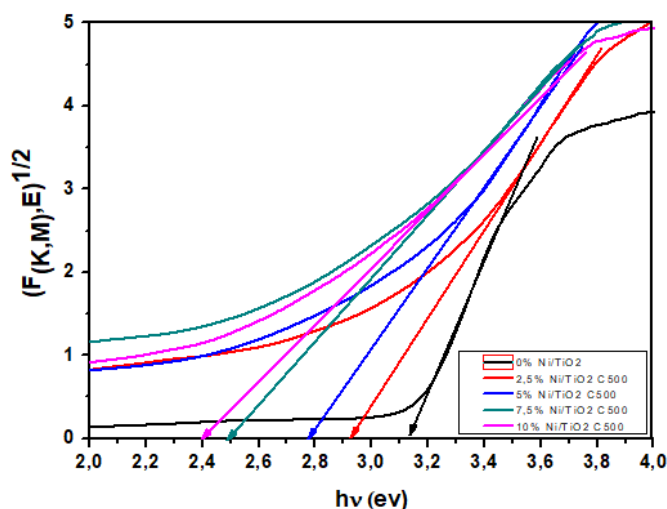


Figure 63 Spectres de la bande interdite des photocatalyseurs de TiO₂ et Ni/TiO₂ recuits à 500 °C

Comme le montre le Tableau 17, la bande interdite des nanoparticules de TiO₂ diminue de manière significative avec l'augmentation de la teneur en Ni, passant de 3.14 eV à 2.88, 2.81, 2.51 et 2.41 eV en cas de dopage à 2.5, 5, 7.5 et 10% en Ni, respectivement. Ces comportements traduisent l'influence du dopage sur les propriétés électroniques de TiO₂. Une des possibilités réside dans le transfert de charges du Ni²⁺ à Ti⁴⁺ [295,319] dû à la modification des interactions d'échange sp-d entre les électrons de la bande de conduction et les électrons d localisés des ions Ni²⁺ [320]. Ces effets de modifications de la bande interdite sont corrélés aux variations de la taille des nanoparticules du fait du dopage (Figure 64). On remarque que lorsque la concentration en Nickel augmente, la taille des cristallites et l'énergie de gap diminuent progressivement. Le comportement observé n'est pas lié aux effets de confinement quantique induits par la réduction de taille des cristallites. Il peut donc résulter de la modification de la structure électronique de TiO₂ par les niveaux des éléments dopants.

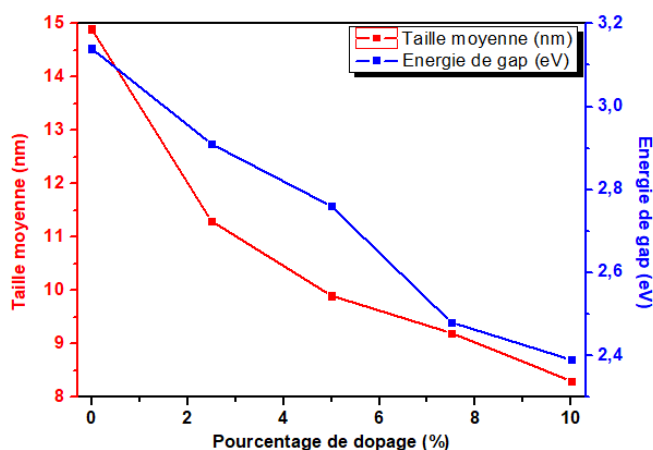


Figure 64 Variation de l'énergie de gap et taille des particules en fonction de la teneur en Nickel des photocatalyseurs Ni/TiO₂

La Figure 65 montre les spectres RPE des nanoparticules de TiO₂ dopé par le Nickel à quatre teneurs différentes (2.5, 5, 7.5 et 10%), calcinées à 500 °C. Les spectres RPE présentent un signal de résonance symétrique à la position associée au facteur de Landé $g=2.01$. Ceci est une indication de l'origine du signal d'ions paramagnétiques de Nickel avec une largeur importante de l'ordre de 1000G comme conséquence de l'organisation des ions Nickel en clusters ou des interactions dipolaires et d'échange existent. Dans le cas d'un dopage de 2.5 et 5% du Nickel, le spectre RPE est caractérisé par une absorption relativement faible et un champ élevé alors que pour des concentrations plus élevées en Nickel (>7.5%), les spectres RPE montrent des intensités qui augmentent avec le taux de dopage. changements importants, présentant des signaux bien définis, qui ont été attribués aux ions Ni²⁺, incorporés de manière substitutive dans la structure Anatase. On peut observer que l'intensité du spectre RPE et la largeur de la ligne augmentent avec l'augmentation de la concentration en Nickel, montrant que la surface des grains peut avoir tendance à accueillir plus de Nickel [321] et donc contribuer à la formation de clusters de Nickel en surface. Des résultats similaires sur des photoanodes des de TiO₂ dopé au Ni ont également révélé un signal large avec une valeur g du même ordre que celle qu'on a obtenue. [322]

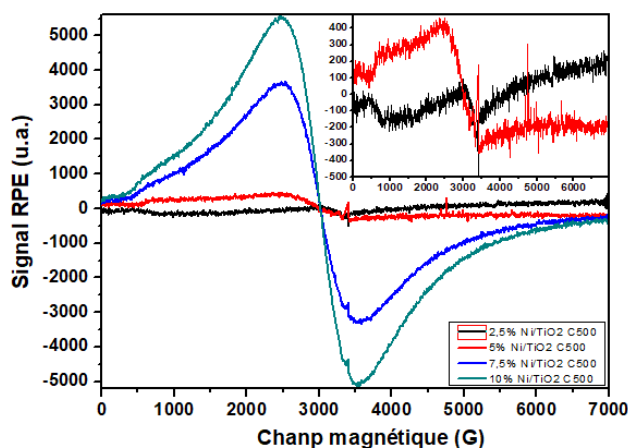


Figure 65 Spectres de RPE des nanoparticules de TiO₂ dopé au Nickel, calcinées à 500 °C

2.3 Activités d'adsorption-photocatalyse

Comme mentionné précédemment, l'adsorption et la dégradation photocatalytique étaient traditionnellement toutes les deux effectuées à la surface des catalyseurs. Par conséquent, les propriétés physiques et chimiques de la surface des matériaux pouvaient affecter ces deux types de réactions. Dans ce cadre, des expériences d'adsorption-photocatalyse ont été utilisées pour évaluer la capacité d'adsorption et de dégradation des nanoparticules de TiO₂ dopé au Nickel à différentes teneurs 2.5, 5, 7.5 et 10%, recuites à 500 °C. Avant l'irradiation par la lumière visible, les suspensions de bleu de méthylène avec le catalyseur sont maintenues dans l'obscurité pendant 60 minutes pour atteindre l'équilibre Adsorption-Désorption. La Figure 66.a montre les résultats d'élimination du bleu de méthylène par adsorption et photocatalyse. L'efficacité d'adsorption et de dégradation du bleu de méthylène par 2.5% Ni/TiO₂ a atteint 98% (une capacité d'adsorption de 70.5% et une efficacité de dégradation de 27.5%), soit la meilleure performance d'élimination du bleu de méthylène obtenue comparable aux autres nanocomposites préparés.

Pour les nanoparticules de TiO₂ dopé à 5% Ni/TiO₂, 7.5% Ni/TiO₂ et 10%Ni/TiO₂, la capacité d'adsorption du bleu de méthylène n'a atteint que 8,7, 2 et 3%, respectivement. En revanche, l'efficacité totale d'élimination du bleu de méthylène était de 89, 76 et 75%, correspondant à une dégradation de 80.3, 74 et 72% dans des réactions photocatalytiques de 220 minutes pour les photocatalyseurs 5% Ni/TiO₂, 7.5% Ni/TiO₂ et 10%Ni/TiO₂, respectivement.

Par rapport aux nanoparticules de TiO₂ dopé à 2.5% Ni/TiO₂, l'efficacité photocatalytique de 5% Ni/TiO₂ s'est améliorée de 27.5% à 64% pour un temps de réaction de 120 min. L'augmentation de la teneur en Nickel a entraîné la génération de structures hétérogènes de TiO₂, empêchant la recombinaison des paires électrons-trous. Il s'agit manifestement de l'effet du Nickel organisé à la surface des nanoparticules.

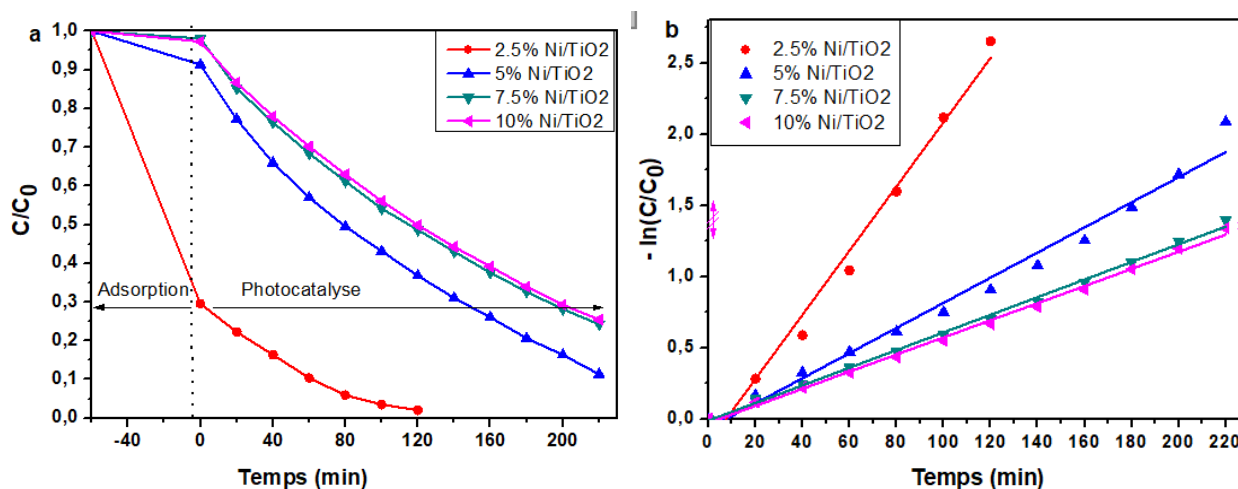


Figure 66 a. Performance d'adsorption-photocatalyse du BM et b. la vitesse de réaction photocatalytique des nanoparticules Ni/TiO₂ mésoporeuses

On peut observer sur la Figure 66.b que le processus photocatalytique pour le bleu de méthylène est conforme au modèle cinétique du pseudo premier ordre. La constante cinétique maximale des nanoparticules de TiO₂ dopé à 2.5% Ni/TiO₂ était de 0.02257 min⁻¹, soit 2.5, 3.64 et 3.76 fois plus élevée que celle des nanoparticules de TiO₂ dopé à 5% Ni/TiO₂, 7.5% Ni/TiO₂ et 10%Ni/TiO₂, respectivement.

Avec une faible teneur en Nickel, les nanoparticules Ni/TiO₂ peuvent donc dégrader le bleu de méthylène plus rapidement.

Conclusion

Différentes concentrations de dopage au Ni ont été testées pour étudier les propriétés physico-chimiques du photocatalyseur Ni/TiO₂ calciné à 500 °C. Les études DRX ont révélé que les nanoparticules de TiO₂ dopé au Ni, calcinées à 500 °C, existent sous une structure tétragonale de la phase Anatase. Aucune phase d'impureté supplémentaire n'est observée dans les échantillons, quelle que soit la teneur en Nickel utilisée lors du dopage. Ce qui indique que la concentration du Nickel n'a pas d'effet sur la formation des nouvelles phases. Ces résultats ont été confirmés par la spectroscopie Raman où les bandes de la phase Anatase sont les seules bandes détectées dans tous les échantillons.

Les spectres DRS confirment qu'une partie des ions Ti⁺⁴ a été remplacée par des ions Ni⁺² ou le Nickel a occupé des positions interstitielles de la structure cristalline de TiO₂ ou bien il est resté sur la surface des grains de TiO₂, sous forme d'oxydes amorphes, comme le suggère l'étude par RPE. La diminution de la taille avec l'augmentation de la teneur en dopant a été prévue en raison de l'inhibition de la croissance des grains de TiO₂. L'analyse micro texturale a montré que toutes les poudres préparées ont une microstructure mésoporeuse et l'augmentation de la concentration en dopant conduit à une diminution de la taille des pores de l'ordre de 14 nm et une augmentation de la surface spécifique autour de 99 m²/g, ce qui suggère la possibilité d'améliorer la capacité de la réaction photocatalytique en favorisant l'adsorption de petites molécules de colorant sur la surface active. Les images MET et SAED ont révélé que toutes les nanoparticules de TiO₂ dopé au Ni sont agglomérées, de forme hétérogène et présentes sous la phase Anatase du TiO₂ même après le dopage. La taille des grains a diminué avec l'augmentation de la concentration de dopant, ce qui est cohérent avec les résultats observés par les rayons X. Comme le suggèrent les spectres RPE, Les images MET à haute résolution des nanoparticules de TiO₂ dopé à 7.5 et 10% du Nickel, formées à 500 °C, ont révélé la présence des oxydes de Nickel dans les échantillons, indiquée par leurs distances interréticulaires de 0.24 nm correspond au plan (111). Le spectre des rayons X à dispersion d'énergie a confirmé la présence des éléments Ni, Ti et O dans tous les échantillons. Le dopage au Ni confère aux nanoparticules de TiO₂ un décalage vers le rouge, ce qui a réduit la bande

interdite des nanoparticules de TiO₂ jusqu'à 2.41 eV, de sorte que les échantillons peuvent absorber l'énergie d'une grande partie de la lumière visible. Cet effet peut être dû à l'introduction de nouveaux états électroniques dans la bande interdite du TiO₂ en raison du transfert de charge du Ni²⁺ à Ti⁴⁺. Cependant, il n'est pas exclu que les clusters de Ni en surface jouent le rôle d'hétérostructures qui conditionnent le transfert de charges aux interfaces. Les mesures de la performance d'adsorption-photocatalyse indiquent une efficacité d'élimination du bleu de méthylène très élevée en utilisant le catalyseur dopé à 2.5% en Ni sous la lumière visible pendant 120 min. L'augmentation de la teneur en Nickel provoque une diminution de la capacité d'adsorption et une augmentation de l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène.

3 Effet de la température sur les différentes propriétés de poudres Ni/TiO₂

L'influence de la température de calcination sur les nanoparticules de TiO₂ dopé à 10% de Nickel a été étudiée dans l'objectif de suivre la variation de la structure cristalline, les vibrations des liaisons entre les atomes, la taille, la morphologie, la texture et l'absorbance des nanoparticules de Ni/TiO₂. Plusieurs mesures ont été effectuées en utilisant les nanoparticules de Ni/TiO₂ recuites à 500, 600, 700 et 800 °C et les résultats sont représentés ci-dessous. Les mesures de la dégradation du bleu de méthylène en utilisant un simulateur solaire ont été réalisées en présence d'une quantité bien définie des catalyseurs.

3.1 Propriétés structurales et morphologiques

La caractérisation par DRX a été utilisée pour suivre l'évolution structurale des nanoparticules de TiO₂ dopé à 10% du Nickel, calcinées à différentes températures (500, 600, 700 et 800 °C), identifier les phases cristallines et déterminer la taille des cristallites. On peut voir que toutes les poudres sont bien cristallisées, comme le montre la Figure 67.

Les diffractogrammes des rayons X montrent qu'à une température de 500 °C, seule la structure tétragonale de la phase Anatase de l'oxyde de titane est détectée dans la poudre [JCPDS No. 21-1272] alors qu'aucun pic lié aux oxydes de Nickel n'est observé malgré la forte teneur en Nickel, sa présence étant confirmée par les mesures MET (Figure 60). L'absence des pics caractéristiques de l'oxyde de Nickel (NiO) dans le spectre suggère que NiO formé pourrait réagir avec le TiO₂ et conduire à la formation de NiTiO₃ [295–302]. De plus, la présence de NiO dans la poudre inhibe la transformation de la phase Anatase en phase Rutile et stabilise le TiO₂ en phase Anatase, ce qui est en accord avec d'autres travaux [323,324].

L'augmentation de la température de recuit à 600 °C n'a conduit à aucune transformation de la phase Anatase du TiO₂, mais elle provoque la variation de l'intensité et la largeur des pics de la

phase Anatase et aussi l'apparition de quelques pics caractéristiques de la phase cristalline du titanate de Nickel (NiTiO₃). Les pics situés à $2\theta = 24.099, 33.027, 35.624, 40.798, 49.412, 53.956, 57.480, 62.399, 64.080, 71.779$ et 75.586° représentent les plans de réflexion (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (030), (1010) et (200), indiquant une structure rhomboédrique de la phase cristalline du titanate de Nickel [JCPDS No. 033-0960]. Cela montre que les deux phases peuvent coexister en même temps [325]. La proportion de phase Anatase (60%) dans la poudre est plus élevée que celle de NiTiO₃ (40%), ce qui est évident si l'on compare les intensités des raies de DRX dues à la phase Anatase et au NiTiO₃.

Comme l'illustre la Figure 67, une nouvelle augmentation de la température à 700°C a entraîné la transformation d'une partie de la phase Anatase du TiO₂ en phase Rutile [JCPDS No. 77-0442]. On observe une augmentation des intensités de la phase Rutile et une diminution de la phase Anatase, avec l'augmentation de la température de recuit de 600°C à 700°C , ainsi qu'une faible modification de l'intensité des lignes de NiTiO₃. L'existence de la phase Rutile est attribuée aux pics situés à $2\theta = 27.434, 36.080, 39.188, 41.239, 44.040, 54.319, 56.622, 62.761, 64.043, 69.000$ et 69.803° correspondent aux plans de réflexion (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (301) et (112), respectivement. La majeure partie de la poudre de TiO₂ dopé à 10% de Ni, calcinée à 700°C est de l'Anatase avec 41.6% puis le NiTiO₃ avec 30.7% et le reste est constitué de 27.7% de la phase Rutile.

Le recuit à 800°C a donné une structure nanocomposite hautement cristalline, révélant des forts pics de la phase Rutile avec des faibles teneurs du NiTiO₃ (20%). On observe que la phase Rutile devient la phase prédominante (76%). En outre, deux petits pics de la phase Anatase du TiO₂ (4%) ont été également présents dans l'échantillon, celle-ci s'étant transformée en phase Rutile lors du traitement à haute température (800°C).

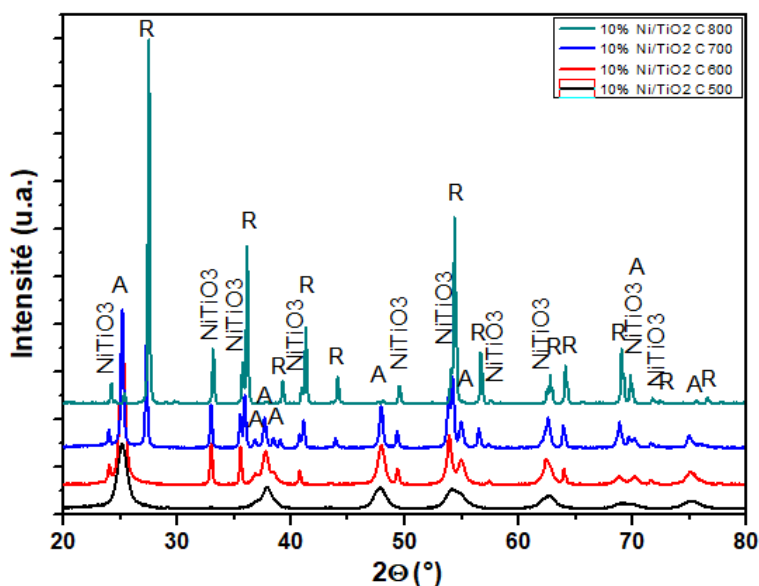


Figure 67 Diffractogrammes des rayons X de 10% Ni/TiO₂ calciné à différentes températures

La taille moyenne des cristallites des différentes phases présentes dans chaque échantillon a été estimée à partir des modèles DRX selon l'équation de Scherrer en utilisant la largeur des raies correspondant au plan (101) de la phase Anatase du TiO₂, au plan (110) de la phase Rutile du TiO₂ et au plan (104) du NiTiO₃, et les données correspondantes sont illustrées dans le Tableau 18. Nous avons observé une augmentation de la taille des cristallites de 8 nm, 18 nm, 57 nm, à 109 nm avec l'augmentation de la température de calcination de 500, 600, 700 à 800 °C, respectivement, pour la phase Anatase du TiO₂. Les échantillons calcinés à 600, 700 et 800 °C sont constitués des cristallites de NiTiO₃ ayant respectivement une taille de 59 nm, 107 nm à 136 nm (Tableau 18). Il est bien connu que les procédures de synthèse traditionnelles produisent de grandes particules de NiTiO₃ avec de faibles surfaces spécifiques et volumes de pores en raison de la température de réaction élevée [326–328]. En outre, des cristallites de 156 et 340 nm dues à la phase Rutile ont été présentes dans les échantillons calcinés à 700 °C et 800 °C respectivement comme indiqué dans le Tableau 18. Il faut noter que l'augmentation de la température de calcination conduit à l'augmentation de la taille des cristallites dans les trois structures. Ainsi, une taille minimale des cristallites de NiTiO₃ et de la phase Anatase a été remarquée pour les échantillons calcinés à 500 °C et 600 °C.

Tableau 18 Taille des particules des différentes phases des photocatalyseurs Ni/TiO₂ calcinés à différentes températures estimées à partir du spectre DRX

Echantillons	Phases	2 θ	FWHM	Taille moyenne (nm)
10% Ni /TiO ₂ 500 °C	Anatase	25.177	1.047	8
10% Ni /TiO ₂ 600 °C	Anatase	25.225	0.541	18
	NiTiO ₃	32.950	0.219	59
10% Ni /TiO ₂ 700 °C	Anatase	25.138	0.235	57
	NiTiO ₃	32.930	0.157	107
	Rutile	27.518	0.169	126
10% Ni /TiO ₂ 800 °C	Anatase	25.320	0.167	108
	NiTiO ₃	33.123	0.141	136
	Rutile	27.530	0.128	341

La Figure 68 illustre les spectres de diffusion Raman des nanoparticules de TiO₂ dopé à 10% du Nickel, calcinées à différentes températures (500, 600, 700 et 800 °C).

Dans le cas où l'échantillon est calciné à 500 °C, on peut observer seulement l'existence des modes vibrationnels de la phase Anatase du TiO₂ à 136 (E_g), 189 (E_g), 387 (B_{1g}), 502 (A_{1g}+B_{1g}) et 626 cm⁻¹ (E_g) [329]. L'absence des modes caractéristiques de l'oxyde de Nickel (NiO) dans le spectre Raman suggère que NiO formé (comme il est démontré par le microscope électronique à transmission (Figure 60)) pourrait réagir avec le TiO₂ et conduire à la formation de NiTiO₃ à haute température [295–302]. Des fréquences supplémentaires sont marquées sur le spectre des nanoparticules de 10% Ni/TiO₂ calcinées à 600 °C (Figure 68), ces bandes Raman sont à environ 240, 281, 338 et 700 cm⁻¹, appartenant au NiTiO₃ [301]. Généralement, dans les composés de type ilménite tel que le NiTiO₃ rhomboédrique, dix modes actifs Raman (5A_g + 5E_g) ont été observés et attribués au groupe d'espace R₃ [302,330]. On observe également que les pics caractéristiques de la phase Anatase ont été décalés à 139, 193, 390, 508 et 629 cm⁻¹ après le traitement thermique à 600 °C, confirmant le changement de la taille des particules et la conservation de la structure Anatase même après un traitement à 600 °C. Ainsi, ces résultats sont en bon accord avec ceux révélés par les études de DRX.

Le diagramme de DRX des nanoparticules de TiO₂ dopé à 10% du Nickel, calcinées à 700 °C montre une transformation partielle de la phase Anatase en Rutile. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures Raman où le spectre présente des nouvelles bandes Raman à 144, 202-287, 340, 448 et 612 cm⁻¹ dues à la phase de Rutile [331] et montre la diminution de l'intensité des bandes Raman de la phase Anatase. Une augmentation de la température de traitement thermique à 800 °C a provoqué des fortes bandes Raman de la phase Rutile, indiquant leur prédominance avec des faibles teneurs de NiTiO₃. Toutes les mesures Raman sont en accord avec celles de la DRX.

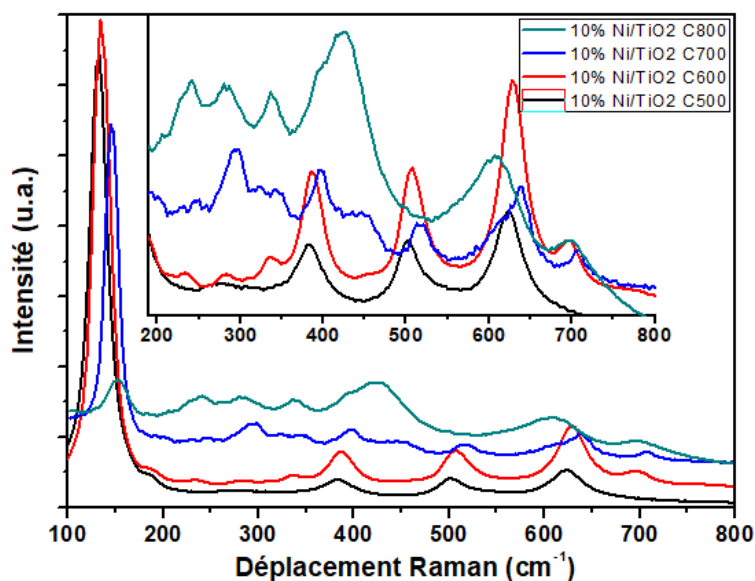


Figure 68 Spectres Raman des nanoparticules de 10%Ni/TiO₂ traitées thermiquement à différentes températures

Compte tenu des résultats obtenus par la DRX et la contribution de la phase NiTiO₃ dans la littérature, nous suivons les mesures des propriétés texturales seulement sur les échantillons calcinés

à 500 °C et 600 °C. Les valeurs de la surface BET, le diamètre moyen des pores et le volume des pores des nanoparticules estimées à partir des isothermes d'adsorption de N₂ sont présentées dans le Tableau 19. Selon les données présentées dans le Tableau 19, l'augmentation de la température de traitement thermique de 500 °C à 600 °C fournit des valeurs de diamètre moyen des pores allant de 14.1 nm à 22.7 nm respectivement. On remarque que ces valeurs impliquent la présence de mésopores dans les échantillons [208,209]. De plus, la poudre calcinée à 500 °C possède un volume total des pores de 0.31 cm³/g et une surface BET de 100 m²/g. Après un recuit à 600 °C, le volume total des pores et la valeur de la surface BET ont été diminués à 0.28 cm³/g et 49 m²/g, respectivement. En effet, les ions de Nickel ont commencé à se séparer du réseau de TiO₂ et ont cristallisé sous forme de NiTiO₃. Cela pourrait être la raison pour laquelle la poudre calcinée à 600 °C avait une faible surface spécifique. Il a été signalé que les oxydes de titanate présentent une faible surface spécifique [295]. On peut conclure que le diamètre moyen des pores a augmenté et la valeur de surface a diminué lorsque la température de calcination a été augmentée de 500 °C à 600 °C. La température du traitement thermique joue un rôle très important dans la modification des surfaces spécifiques et de la porosité des matériaux. Melian et al ont observé que les surfaces des oxydes Ni/Ti se situent entre 374 et 470 m²/g et elles sont réduites de 74% et 90% lorsqu'elles sont calcinées à 400 °C et 550 °C respectivement. De même, le volume des pores des échantillons est passé de 0.3 cm³/g à 0.1 cm³/g [332].

Tableau 19 Surface spécifique, volume et diamètre des pores des photocatalyseurs Ni/TiO₂ recuits à 500 et 600 °C

Echantillons	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _p ^b (cm ³ /g)	S _p ^c (nm)
10% Ni /TiO₂ 500 °C	100	0.31	14.1
10% Ni /TiO₂ 600 °C	49	0.28	22.7

La taille et la morphologie des nanoparticules de TiO₂ dopé à 10% de Ni, calcinées à 600 °C ont été étudiées par microscopie électronique en transmission (MET). Les images MET à différents grossissements (200 et 50 nm) sont illustrées sur la Figure 69 a-b. L'image à basse résolution indique que les particules sont agglomérées et de formes approximativement sphériques. Comme montre l'image MET à haute résolution, la poudre est composée de deux types de particules, les unes ont un diamètre de l'ordre de 8 et 17 nm et les autres sont comprises entre 18 et 40 nm. L'image montre aussi des franges du réseau correspondent à la phase Anatase de TiO₂ et à NiTiO₃. En effet, deux types de distance interplanaire peuvent être distingués, la première a été calculée à 0.35 nm et la deuxième à 0.28 nm, ce qui correspond aux plans (101) de la phase Anatase et (104) de NiTiO₃, respectivement. La taille des particules observée à partir des données MET était similaire à la taille des cristallites obtenue par DRX.

Une analyse élémentaire a été effectuée par EDS pour confirmer la composition chimique de la poudre et le spectre est présenté sur la Figure 69 c. Le spectre EDS montre que l'échantillon est composé de Ti, O et Ni alors que les signaux de Cu vus dans le spectre proviennent de la grille du Cuivre.

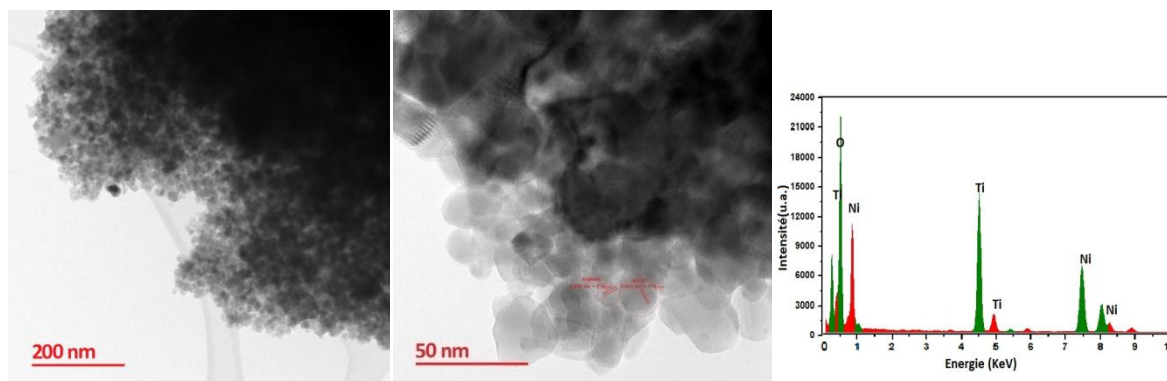


Figure 69a. Micrographie MET à 200 nm b. à 50 nm et c. analyse EDS relative au 10% Ni/TiO₂ traité thermiquement à 600 °C

La figure 70 montre les spectres IR-TF des nanoparticules de TiO₂ dopé à 10% du Nickel, calcinées à différentes températures (500, 600, 700 et 800 °C). Les spectres de tous les échantillons montrent que la température du traitement thermique a un effet sur l'environnement des liaisons présentes dans les matériaux. On observe la présence de quelques faibles bandes de transmission entre 3400 et 3600 cm⁻¹ et à 1625 cm⁻¹, qui diminuent progressivement avec l'augmentation de la température. Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyle (-OH) et aux vibrations de flexion des molécules d'eau adsorbées, respectivement [295–302]. Les bandes d'élongations centrées à 2850 et 2960 cm⁻¹ sont attribuées à la liaison Ti – OH [220]. Une autre bande située à l'environ de 1281 cm⁻¹ est observée et elle est due à la vibration de flexion des liaisons H-O-H. On observe également la présence d'une bande à 1100 cm⁻¹ correspond à la liaison Ti-O-Ti [311]. La large bande située entre 500 et 900 cm⁻¹ est attribuée aux différents modes de vibration du TiO₂. Généralement, les phases Anatase et Rutile du TiO₂ présentent de fortes bandes d'absorption IR-TF dans les régions de 850-650 et 800- 650 cm⁻¹, respectivement [330,333]. Le signal d'absorption à 450 cm⁻¹ observé pour les échantillons calcinés de 600 °C à 800 °C est dû au mode vibratoire des liaisons Ti-O-Ni. Le passage à des nombres d'onde plus faibles et l'affinement de la bande Ti-O-Ti avec l'augmentation de la température pourraient être attribués à l'augmentation de la taille des particules [334]. Conformément aux observations de la DRX, les poudres calcinées de 600 °C à 800 °C ont présenté des bandes de transmission supplémentaire par rapport à la poudre de TiO₂ calcinée à 500 °C ce qui indique que ces poudres sont constituées de phase NiTiO₃. Ces résultats correspondent très bien à ceux rapportés dans la littérature pour les poudres de TiO₂ dopé au Ni et pour les phases Anatase et Rutile du TiO₂ [295–302,330,333].

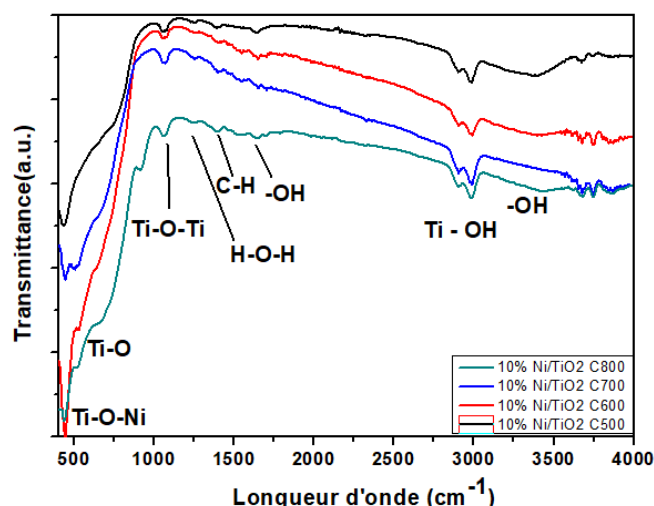


Figure 70 Spectres IR-TF des nanoparticules de TiO₂ et Ni/TiO₂ traitées thermiquement à différentes températures

3.2 Propriétés optiques

L'absorption de la lumière par le matériau et la migration des électrons et des trous induits par la lumière sont les facteurs clés qui contrôlent une réaction photocatalytique, cette caractéristique étant liée directement à la structure électronique du matériau. La Figure 71 montre les spectres d'absorption UV-visible à réflectance diffuse (DRS) des nanoparticules de TiO₂ dopé à 10% de Nickel, calcinées à différentes températures (500, 600, 700 et 800 °C), mesurées dans la gamme de 300-1000 nm.

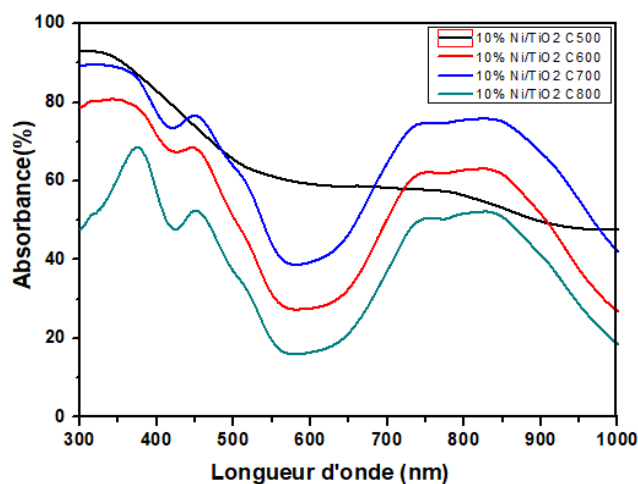


Figure 71 Spectres d'absorption UV-visible des photocatalyseurs de Ni/TiO₂ traités thermiquement à différentes températures

On peut voir que tous les échantillons présentent un déplacement notable du bord d'absorption vers la lumière visible. Comme le montre la Figure 71, le spectre de la poudre calcinée à 500 °C est constitué d'une seule absorption et présente le plus grand décalage de longueur d'onde par rapport aux autres poudres. Ce décalage est associé au dopage ainsi qu'à la formation d'une phase stable de TiO₂ (Anatase), comme l'illustre la DRX. On peut remarquer que, avec l'augmentation de la température de calcination, l'absorbance a diminué, ce qui peut être attribué à l'effet de taille des particules (la taille des particules augmente avec l'augmentation de la température comme indiquent

les résultats de la DRX (Figure 73)). Le décalage vers environ 410 nm peut être attribué à la transition de transfert de charge de la bande de valence O²⁻ (orbitale 2p) à la bande de conduction Ti⁴⁺ (orbitale 3d) O²⁻ → Ti⁴⁺ [335].

De plus, les spectres DRS des matériaux ayant été traités thermiquement à des températures supérieures de 600 °C présentent des nouvelles larges bandes d'absorption dans la région de la lumière visible à proximité de 450 nm et 740 nm avec une petite bosse à proximité de 510 nm qui sont des pics caractéristiques de la phase NiTiO₃. Le degré d'absorbance de ces derniers pics a augmenté avec l'augmentation de la température.

Les deux pics d'absorption caractéristiques des nanoparticules de NiTiO₃ à environ 450 et 510 nm sont apparus, indiquant la division du champ cristallin de la bande 3d⁸ des ions Ni²⁺ en deux sous-bandes appelées bandes de transfert de charge de Ni²⁺ → Ti⁴⁺ [295].

En outre, la large bande d'absorption dans le domaine visible à environ 740 nm est également due à la couleur très intense (couleur jaune) des espèces NiTiO₃ [295,335]. La bande 3d⁸ du Ni²⁺ se situe entre la bande de conduction formée par les orbitales 3d du Ti⁴⁺ et la bande de valence formée par les orbitales 2p de l'oxygène [336]. Par conséquent, la transition de transfert de charge Ni²⁺ → Ti⁴⁺ se produit à une énergie plus faible que la transition de transfert de charge O²⁻ → Ti⁴⁺. Généralement, le dopage avec divers ions de métaux de transition dans le TiO₂ pourrait déplacer son bord d'absorption optique de l'UV vers le domaine de la lumière visible (c'est-à-dire le déplacement vers le rouge) [317]. Ainsi, ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature pour les poudres de TiO₂ dopé au Ni et NiTiO₃ [295–302]. Cela suggère que les poudres Ni/TiO₂ ont la capacité de répondre à la longueur d'onde de la lumière visible.

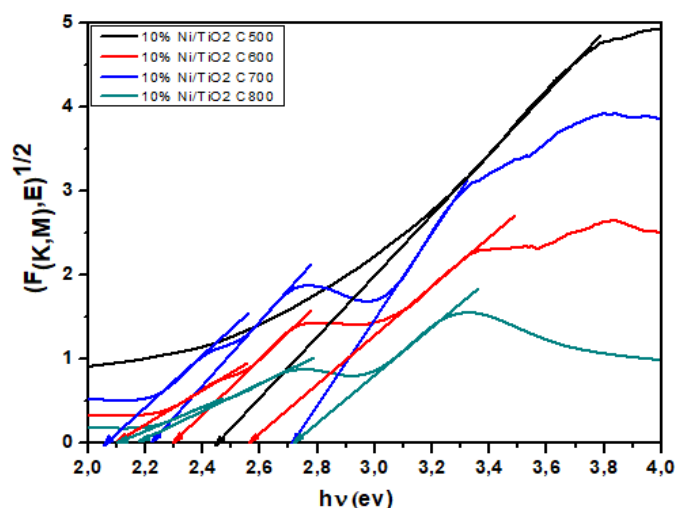


Figure 72 Spectres de la bande interdite des photocatalyseurs Ni/TiO₂ traités à différentes températures

Tableau 20 Bandes interdites des photocatalyseurs Ni/TiO₂ traités à différentes températures

Echantillons	10%Ni/TiO ₂ 500 °C	10% Ni/TiO ₂ 600 °C	10%Ni /TiO ₂ 700 °C	10% Ni /TiO ₂ 800 °C
Eg(eV)	2.43	2.55, 2.28 et 2.08	2.70, 2.21 et 2.04	2.70, 2.17 et 2.08

Les valeurs de la bande interdite de nanoparticules de TiO₂ dopé avec 10% de Nickel, calcinées à différentes températures (500, 600, 700 et 800 °C), sont estimées en utilisant les diagrammes de Tauc illustrés sur la Figure 72 et indiquées sur le Tableau 20.

La bande interdite des échantillons est calculée à 2.43, 2.55, 2.70 et 2.70 eV, en cas de traitement thermique à 500, 600, 700 et 800 °C, respectivement. On peut voir que lorsque la température augmente, l'énergie de la bande interdite du TiO₂ augmente progressivement. En cas de dopage au Ni, cela peut être attribué à l'introduction de nouveaux états électroniques dans la structure de la bande du TiO₂ [319]. Cette tendance est compatible avec les résultats de la DRX, où l'on observe l'augmentation de la taille des cristallites avec l'augmentation de la quantité de Nickel et les spectres d'absorption (Figure 73). Généralement, la photocatalyse à base de la lumière visible demande une bande interdite suffisamment étroite avec une valeur de 1.23 eV $<E_g < 3.0$ eV [337]. En effet, une bande interdite supérieure à 1.23 eV permet de fournir des électrons énergétiques en même temps, une bande interdite inférieure à 3.0 eV permet de récolter la lumière visible, qui sont deux caractéristiques très intéressantes dans la photocatalyse. Les poudres de TiO₂ dopé au Ni devraient être actives sous lumière visible et peuvent donc être considérées comme des candidates intéressantes pour une utilisation en photocatalyse.

L'effet du dopage sur la bande interdite et la taille des particules avec différentes concentrations de Ni dans le TiO₂ est illustré sur la Figure 73. On peut observer que lorsque la température de traitement thermique augmente, la taille des cristallites et l'énergie de gap augmentent progressivement.

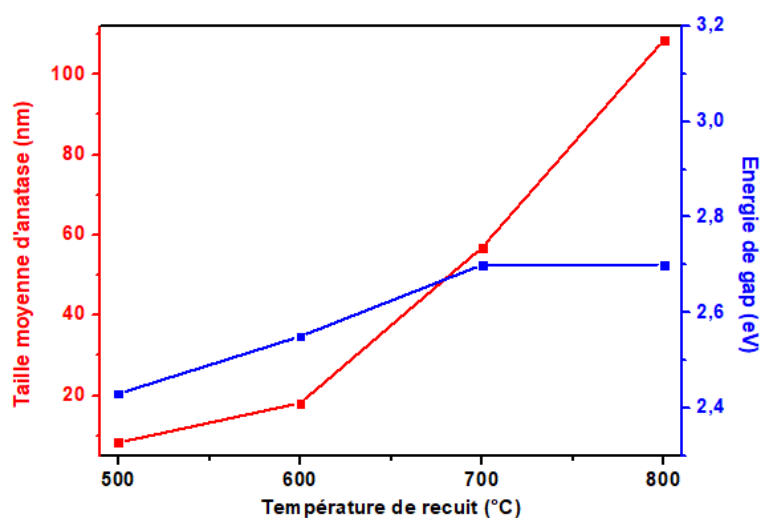
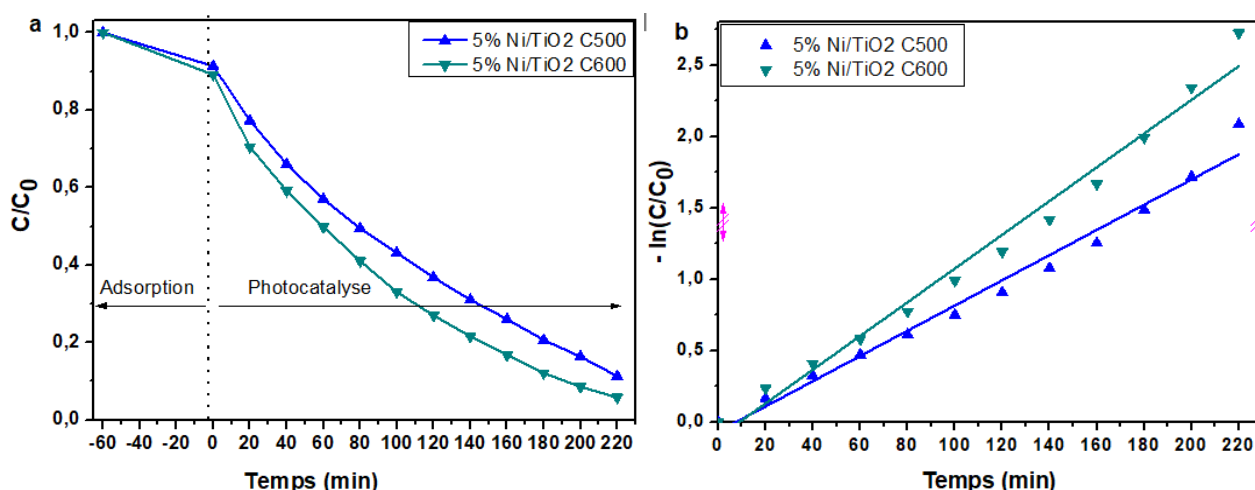


Figure 73 Variation de l'énergie de gap et la taille des particules en fonction de la température de traitement thermique des photocatalyseurs Ni/TiO₂

3.3 Activités d'adsorption-photocatalyse

La Figure 74.a illustre l'efficacité d'adsorption et de la photodégradation du colorant bleu de méthylène en présence des nanoparticules de 5% Ni/TiO₂ calcinées à 500 et 600 °C. À différentes

températures de calcination, l'efficacité d'adsorption du bleu de méthylène en utilisant 5% Ni/TiO₂ C500 et 5% Ni/TiO₂ C600 était de 8.7% et 11%, respectivement.



Après 220 minutes d'exposition à la lumière visible, la minéralisation du bleu de méthylène était de 89% (avec une efficacité de décomposition du BM de 80.3%) et 95% (avec une décomposition du BM de 84%) pour 5% Ni/TiO₂ C500 et 5% Ni/TiO₂ C600, respectivement.

En outre, la constante cinétique de dégradation du bleu de méthylène de 5% Ni/TiO₂ C600 était 0.01182 min⁻¹ dans une réaction photocatalytique de 220 min et 1.33 fois plus élevée que celle de 5% Ni/TiO₂ C500 (Figure 74.b).

Nous pouvons remarquer que l'augmentation de la température de calcination de 500 à 600 °C dans les nanocomposites 5% Ni/TiO₂, permet d'augmenter la capacité d'adsorption, l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène et la constante de réaction. L'augmentation de la température de calcination a eu un impact significatif sur la formation de la nouvelle phase NiTiO₃ et la taille des cristallites de TiO₂ et l'apparition des nouvelles bandes d'absorption dans le visible, ce qui a considérablement amélioré l'efficacité de l'adsorption-photocatalyse.

Conclusion

L'effet de la température de calcination sur les propriétés physico-chimiques des nanocomposites de TiO₂ dopé à 10% du Nickel a été étudié en utilisant plusieurs techniques de caractérisations. Les diffractogrammes des rayons X ont montré que la présence du Nickel dans les échantillons traités thermiquement à 500 et 600 °C a inhibé la transformation de la phase Anatase en phase Rutile malgré l'augmentation de la température de calcination à 600 °C qui est une température favorable pour la formation de la phase Rutile. Mais cette température de calcination a l'avantage de former une structure rhomboédrique du titanate de Nickel (NiTiO₃) avec une proportion de 40%. La transformation d'une partie de la phase Anatase du TiO₂ en phase Rutile est possible dès que la

température de traitement thermique dépasse 700 °C. L'existence des trois phases Anatase, Rutile et titanate de Nickel est possible à cette température avec les proportions 41.6, 27.7 et 30.7% respectivement. La phase Anatase a presque disparu (4%) après un traitement à 800 °C en raison de la domination de la phase Rutile (76%). L'augmentation de la température de calcination de 500 °C, 600 °C, 700 °C à 800 °C a conduit à l'augmentation de la taille des cristallites de la phase Anatase de 8 nm, 18nm, 57 nm, à 109 nm et de NiTiO₃ de 59 nm, 107 nm à 136 nm, respectivement. La spectroscopie Raman a confirmé l'existence des modes vibratoire de la phase Anatase du TiO₂ de 500 à 700 °C, du NiTiO₃ de 600 à 800 °C et du Rutile de 700 à 800 °C, confirmant les résultats obtenus par DRX. L'augmentation de la température de calcination de 500 °C à 600 °C fait diminuer la surface spécifique de 100 m²/g à 49 m²/g, d'augmenter le diamètre des pores de 14.1 nm à 22.7 nm et de diminuer le volume total des pores de 0.31 cm³/g à 0.28 cm³/g en raison de la séparation des ions de Nickel du TiO₂ et leur cristallisation sous forme de NiTiO₃. L'image MET des nanoparticules de TiO₂ dopé à 10% de Ni, calcinées 600 °C, a révélé que les nanoparticules ont une forme approximativement sphérique de taille comprise entre 8 et 17 nm pour la phase Anatase et entre 18 et 40 nm pour NiTiO₃. L'image MET à haute résolution a confirmé la formation de la phase Anatase de TiO₂ et NiTiO₃ en raison de la présence de la distance interplanaire de l'ordre de 0.35 nm et 0.28 nm, correspondant aux plans (101) de la phase Anatase et (104) de NiTiO₃, respectivement. En accord avec les observations de la DRX, les bandes correspondant aux liaisons Ti-O-Ti sont toujours présentes dans tous les échantillons alors que les échantillons calcinés de 600 °C à 800 °C ont montré une bande de transmission supplémentaire à 450 cm⁻¹ correspond au mode vibratoire des liaisons Ti-O-Ni, indiquant la formation du NiTiO₃. Les spectres d'absorption UV-visible à réflectance diffuse (DRS) ont montré que les nanoparticules de TiO₂ dopé à 10% du Nickel présentent une absorbance étendue dans la région visible. Des nouvelles bandes d'absorption à l'environ de 450, 510 et 740 nm sont apparues dans les échantillons calcinés de 600 à 800 °C indiquant la formation du NiTiO₃. Avec l'augmentation de la température de calcination de 500 à 800 °C, la bande interdite passe de 2.43 à 2.70 eV. Ceci est compatible avec les résultats de la DRX, où la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration en Nickel. Cela suggère que les poudres Ni/TiO₂ ont la capacité d'être actives sous lumière visible. L'augmentation de la température de calcination de 500 à 600 °C provoque une augmentation de la performance d'adsorption-photocatalyse de 89 à 95% et une augmentation de la vitesse de réaction photocatalytique de 0.0088 à 0.0118 min⁻¹.

CONCLUSION GENERALE

Le développement de matériaux photoactifs en exploitant leur nano-structuration et l'ingénierie de leur structure électronique constitue une contribution majeure pour améliorer l'efficacité photocatalytique. Dans le cas particulier du TiO_2 , la plupart des applications photocatalytiques reposent sur son efficacité d'absorption dans un large intervalle du rayonnement solaire. Or, le TiO_2 absorbe uniquement les rayons ultra-violets et une petite partie du rayonnement visible qui ne représentent qu'une faible proportion du spectre solaire. Un nombre croissant d'études ont donc été dédiées à cette problématique dans le but d'améliorer l'efficacité d'absorption en décalant le seuil d'absorption optique des matériaux composites à base de TiO_2 vers la région des longueurs d'onde du visible. En effet, généralement, pour accroître ou étendre les possibilités du catalyseur d'absorber dans le visible et élargir le champ d'application du système, le dopage ou la modification de ce catalyseur s'avère indispensable.

Ce travail de thèse a porté sur l'élaboration et la caractérisation des nanocomposites à base de dioxyde de titane mésoporeux dopé avec différents métaux (Pd, Ag, Cu et Ni), et l'étude de leurs propriétés d'adsorption-photocatalyse sous irradiation visible.

La première partie de ce travail a été dédiée à l'optimisation des conditions expérimentales en se basant sur la méthodologie d'un plan d'expérience élaboré préalablement. Ainsi on était en mesure de déterminer les paramètres optimaux pour former des nanoparticules de TiO_2 (~10nm) sous une structure Anatase de forme mésoporeuse ; sous forme d'agglomérats.

Les résultats obtenus montrent l'importance du pH et du copolymère latex sur la morphologie, la taille et la structure des catalyseurs.

La seconde et importante part de ce travail est consacrée à l'élaboration des nanocomposites à base d'oxyde de titane mésoporeux dopé avec différents types de métaux (Pd, Ag, Cu et Ni), en faisant varier la teneur du dopant (0, 1.4, 2.5, 5, 7.5 et 10%) et la température de calcination (500, 600, 700 et 800 °C). L'interaction, aussi bien structurale, microstructurale et électronique, entre les dopants et le TiO_2 est mise en évidence par plusieurs techniques de caractérisation (DRX, Raman, IR-TF, MET, BET, DRS et RPE) afin de tester l'activité d'adsorption-photocatalyse. Les résultats obtenus ont montré que:

Dans le cas du dopage au Palladium, les dopages à 1.4% et 2.5% provoquent un effet de stabilisation de la phase Anatase alors que les dopages à 5% et 7.5% conduisent à la formation d'une nouvelle phase d'oxyde de Palladium mise en évidence par l'existence de vibrations (IR-TF) dues à l'existence des interactions entre le TiO_2 et le Palladium. Les nanocomposites synthétisés ont présenté une structure mésoporeuse, de taille de grain entre 10 et 15 nm. L'augmentation de la teneur en Palladium a conduit à une diminution de la surface spécifique et à une augmentation du diamètre moyen des pores. Le dopage au Palladium a aussi permis de déplacer la bande

d'absorption du TiO_2 vers la lumière visible qui semble indiquer une diminution de la bande interdite.

Le dopage avec l'Argent à des teneurs variant entre 2.5 et 10% inhibe la cristallisation de la phase Anatase du TiO_2 et diminue la taille des cristallites de 149 à 94 Å. Les nanoparticules préparées ont présenté une forme mésoporeuse avec une surface spécifique variant entre 98 m^2/g et 60 m^2/g et une taille de pores allant de 11.0 nm à 16.3 nm. Le dopage provoque une variation des positions du niveau de Fermi de l'Ag et celle de TiO_2 , entraînant une diminution de la bande interdite (2.16 eV pour 10% d'Ag). Ces résultats indiquent une diminution de taux de recombinaison des électrons et par la suite l'amélioration de l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO_2 mésoporeux.

Les nanocomposites de TiO_2 dopé au Cuivre selon quatre concentrations différentes (2.5, 5, 7.5 et 10%) et recuits à deux températures (500 et 600 °C) ont été élaborés. Quelle que soit la teneur en Cuivre, les échantillons calcinés à 500 °C sont composés de la phase Anatase avec une faible portion de la phase Brookite alors que ceux calcinés à 600 °C sont constitués de la phase Anatase et de l'oxyde de Cuivre. Le dopage freine la croissance des grains de TiO_2 à 500 °C et par la suite diminue la taille des cristallites jusqu'à 10 nm tandis que l'augmentation de la température de recuit à 600 °C conduit à l'augmentation de la taille des cristallites. Une diminution de la surface spécifique et une augmentation de la taille moyenne des cristallites ont été observées lors de l'augmentation de la concentration en Cu. La présence de CuO et de Cu_2O est indiquée par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption, confirmant la distribution des ions de Cu sur la surface des nanoparticules de TiO_2 .

Le dopage au Ni freine la croissance des grains de TiO_2 à 500 °C, indiquant la substitution des ions Ti^{4+} par Ni^{2+} et provoque la formation de NiTiO_3 à 600 °C pour un dopage de 10%. L'augmentation de la teneur en Nickel conduit à la diminution de la taille des cristallites, la diminution de la taille des pores et l'augmentation de la surface spécifique. La taille des cristallites augmente progressivement avec l'augmentation de la température de calcination. La formation du NiTiO_3 permet de diminuer la surface spécifique de 100 m^2/g à 49 m^2/g et d'augmenter le diamètre des pores de 14.1 nm à 22.7 nm. Les images MET à haute résolution des nanoparticules de TiO_2 dopé à 7.5 et 10% en Nickel, formées à 500 °C, ont révélé la présence des oxydes de Nickel dans les échantillons. L'introduction des nouveaux états électroniques dans la bande interdite du TiO_2 conduit quant à elle, à un décalage vers le rouge et une diminution de la bande interdite. La formation de NiTiO_3 a pour effet d'introduire des nouvelles bandes d'absorption. Cela suggère que les poudres préparées ont la capacité d'être actives sous lumière visible.

Des mesures d'adsorption-photocatalyse ont été réalisées en utilisant le bleu de méthylène comme polluant modèle sous irradiation d'un simulateur solaire en présence de nanocomposites de TiO_2 dopé M (Pd, Ag, Cu et Ni). Tous les échantillons préparés lors de cette étude ont montré une combinaison des processus d'adsorption suivi par la photocatalyse. En comparant les nanoparticules

de TiO_2 dopé à 2.5% M/ TiO_2 , une bonne efficacité d'élimination du bleu de méthylène a été obtenue en utilisant ces photocatalyseurs. Une élimination de 99, 100, 100, 92 et 98 % du bleu de méthylène ont été obtenues pour TiO_2 pur, 2.5% Pd/ TiO_2 , 2.5% Ag/ TiO_2 , 2.5% Cu/ TiO_2 et 2.5% Ni/ TiO_2 , dans des réactions photocatalytiques de 150, 120, 160, 300 et 120 min, respectivement.

Ainsi le présent travail de thèse souligne clairement la possibilité de moduler les morphologies, texture, structure électronique et le comportement optique et la photoactivité grâce à des approches appropriées pour la synthèse, les traitements thermiques et le dopage. En particulier, la nature du métal dopant, sa teneur et la température de calcination affectent la performance d'adsorption-photocatalyse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Piscopo, Chimie Solaire et Traitements Photocatalytiques Des Eaux Polluées: Applications Aux Traitements Sélectifs et Exemple d'utilisation de Catalyseurs Supportés, PhD Thesis, Université Paul Verlaine-Metz, 2002.
- [2] J. M. Herrmann, Sci. China Chem. **53**, 1831 (2010).
- [3] A. Fujishima and K. Honda, nature **238**, 37 (1972).
- [4] M. Landau, Compt Rend **156**, 1894 (1913).
- [5] B. O'regan and M. Grätzel, nature **353**, 737 (1991).
- [6] W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, Angew. Chem. **106**, 1148 (1994).
- [7] D. S. Bhattachande, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process Environ. Clean Technol. **77**, 102 (2002).
- [8] M. R. Hoffmann *et al.*, Chem. Rev. **95**, 69 (1995).
- [9] A. Mills, R. H. Davies, and D. Worsley, Chem. Soc. Rev. **22**, 417 (1993).
- [10] C. GUILLARD, B. KARTHEUSER, and S. LACOMBE, Ref : TIP452WEB - "Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique" (2011).
- [11] S. Daniele *et al.*, Mater. Res. Bull. **41**, 2210 (2006).
- [12] A. Mills and S. Le Hunte, J. Photochem. Photobiol. Chem. **108**, 1 (1997).
- [13] T. Sehili, P. Boule, and J. Lemaire, J. Photochem. Photobiol. Chem. **50**, 103 (1989).
- [14] M. Miyauchi *et al.*, Chem. Mater. **14**, 2812 (2002).
- [15] H. Kominami *et al.*, J. Phys. Chem. B **106**, 10501 (2002).
- [16] B. Ohtani *et al.*, J. Photochem. Photobiol. Chem. **64**, 223 (1992).
- [17] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, Prog. Solid State Chem. **32**, 33 (2004).
- [18] D. Chebli, Traitement Des Eaux Usées Industrielles: Dégradation Des Colorants Azoïques Par Un Procédé Intégré Couplant Un Procédé d'oxydation Avancée et Un Traitement Biologique, PhD Thesis, 2018.
- [19] S. C. Ameta *et al.*, J. Indian Chem. Soc. **76**, 281 (1999).
- [20] C. A. Emilio *et al.*, Langmuir **22**, 3606 (2006).
- [21] T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, J. Phys. Chem. C **111**, 5259 (2007).
- [22] Y. Inel and A. N. Ökte, J. Photochem. Photobiol. Chem. **96**, 175 (1996).
- [23] P. D. Cozzoli *et al.*, Mater. Sci. Eng. C **23**, 707 (2003).
- [24] S. Yamazaki, S. Matsunaga, and K. Hori, Water Res. **35**, 1022 (2001).
- [25] M. I. Litter, in *Environ. Photochem. Part II* (Springer, 2005), pp. 325–366.
- [26] H. Gerischer and A. Heller, J. Phys. Chem. **95**, 5261 (1991).
- [27] B. Kraeutler, C. D. Jaeger, and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4903 (1978).
- [28] C. Kormann, D. W. Bahnemann, and M. R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol. **25**, 494 (1991).
- [29] M. Muneer, J. Theurich, and D. Bahnemann, Res. Chem. Intermed. **25**, 667 (1999).
- [30] D. D. Dionysiou *et al.*, Appl. Catal. B Environ. **26**, 153 (2000).
- [31] J.-M. Herrmann, Top. Catal. **34**, 49 (2005).
- [32] M. Formenti *et al.*, J. Colloid Interface Sci. **39**, 79 (1972).
- [33] G. Scacchi, *Cinétique et catalyse* (Lavoisier, 2011).
- [34] D. F. Ollis, Environ. Sci. Technol. **19**, 480 (1985).
- [35] C. N. Satterfield and C. N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis* (MIT press Cambridge, MA, 1970).
- [36] A. Fernandez *et al.*, Appl. Catal. B Environ. **7**, 49 (1995).
- [37] J.-M. Herrmann, Catal. Today **53**, 115 (1999).
- [38] I. Arslan, I. A. Balcioglu, and D. W. Bahnemann, Appl. Catal. B Environ. **26**, 193 (2000).
- [39] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. **9**, 1 (2008).
- [40] D. F. Ollis and H. Al-Ekabi, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air: Proceedings of the 1st International Conference on TiO2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8-13 November, 1992* (Elsevier Science Ltd, 1993).
- [41] J.-M. Herrmann, J. Photochem. Photobiol. Chem. **216**, 85 (2010).
- [42] J.-M. Herrmann, Appl. Catal. B Environ. **99**, 461 (2010).
- [43] L. Elsellami *et al.*, Appl. Catal. Gen. **380**, 142 (2010).

- [44] H. Tamura, N. Katayama, and R. Furuichi, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1198 (1996).
- [45] A. Fernandez-Nieves, F. J. de las Nieves, and C. Richter, in *Trends Colloid Interface Sci. XII* (Springer, 1998), pp. 21–24.
- [46] I. Poullos *et al.*, *J. Environ. Sci. Health Part A* **34**, 1455 (1999).
- [47] W. Xi and S. Geissen, *Water Res.* **35**, 1256 (2001).
- [48] S. Malato, Ed. L'UNESCO (2002).
- [49] Z. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **102**, 10871 (1998).
- [50] C. B. Almquist and P. Biswas, *J. Catal.* **212**, 145 (2002).
- [51] N. Xu *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 373 (1999).
- [52] S. I. Shah *et al.*, in *NSF Nanoscale Sci. Eng. Grantees Conf. NSF NIRT Grant* (2003).
- [53] W. C. Hao, *J. Mater. Sci. Lett.* **21**, 1807 (2002).
- [54] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, *Chem. Rev.* **93**, 671 (1993).
- [55] L. Lhomme, *Dégradation de Produits Phytosanitaires Par Photocatalyse Sur Support: Application Aux Effluents Agricoles*, PhD Thesis, Rennes 1, 2006.
- [56] K.-H. Wang *et al.*, *Chemosphere* **40**, 389 (2000).
- [57] Y. Wang and C.-S. Hong, *Water Res.* **34**, 2791 (2000).
- [58] S. P. Parra Cardona, *Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a Contribution to the Detoxification of Water* (EPFL, 2001).
- [59] K. Okamoto *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2015 (1985).
- [60] V. Augugliaro *et al.*, *Toxicol. Environ. Chem.* **16**, 89 (1988).
- [61] H. Gerischer, in *First Int Conf TiO 2 Photocatalytic Purif. Treat. Water Air* (Elsevier Science Publ. BV, 1993), pp. 1–17.
- [62] C. B. Almquist and P. Biswas, *Chem. Eng. Sci.* **56**, 3421 (2001).
- [63] G. P. Atheba, *Traitement Des Eaux Par Action Combinée de La Photocatalyse Solaire et de l'adsorption Sur Charbon Actif: Conception et Réalisation Du Procédé*, PhD Thesis, 2009.
- [64] C. Guillard, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **135**, 65 (2000).
- [65] J. M. Poyatos *et al.*, *Water. Air. Soil Pollut.* **205**, 187 (2010).
- [66] G. Ghasemzadeh *et al.*, *Front. Environ. Sci. Eng.* **8**, 471 (2014).
- [67] E. Guivarch, *Traitement Des Polluants Organiques En Milieux Aqueux Par Procédé Electrochimique d'oxydation Avancée" Electro-Fenton": Application à La Minéralisation Des Colorants Synthétiques*, PhD Thesis, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [68] N. M. Mahmoodi *et al.*, *Chem. Eng. J.* **112**, 191 (2005).
- [69] E. Bizani *et al.*, *J. Hazard. Mater.* **136**, 85 (2006).
- [70] Y. Tao, C.-Y. Wu, and D. W. Mazyck, *Chemosphere* **65**, 35 (2006).
- [71] Future Markets Inc, (2011).
- [72] X. Rocquefelte *et al.*, *Inorg. Chem.* **43**, 2246 (2004).
- [73] M. P. Casaletto *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **172**, 167 (2001).
- [74] A. Russell, *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.* **617** (1955).
- [75] Haut Conseil de la Santé Publique, Paris Fr. HCSP (2018).
- [76] F. Boelter, C. Simmons, and P. Hewett, *J. Occup. Environ. Hyg.* **8**, 194 (2011).
- [77] V. G. Gopienko and O. D. Neikov, *Handbook of Non-Ferrous Metal Powder* (John Wiley & Sons, 2003).
- [78] M. Grätzel, *nature* **414**, 338 (2001).
- [79] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates Jr, *Chem. Rev.* **95**, 735 (1995).
- [80] V. Guidi *et al.*, *Sens. Actuators B Chem.* **57**, 197 (1999).
- [81] M. Ni *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11**, 401 (2007).
- [82] X.-Q. Gong and A. Selloni, *Phys. Rev. B* **76**, 235307 (2007).
- [83] X. Chen and S. S. Mao, *Chem. Rev.* **107**, 2891 (2007).
- [84] M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt, *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 195503 (2012).
- [85] Y. Hwu *et al.*, *Nanostructured Mater.* **9**, 355 (1997).
- [86] X. Ye *et al.*, *Nanostructured Mater.* **8**, 919 (1997).
- [87] H. Zhang and J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3481 (2000).
- [88] A. A. Gribb and J. F. Banfield, *Am. Mineral.* **82**, 717 (1997).
- [89] N. Jagtap *et al.*, *Thermochim. Acta* **427**, 37 (2005).
- [90] J. Banfield, *J. Mater. Chem.* **8**, 2073 (1998).

- [91] S.-D. Mo and W. Y. Ching, Phys. Rev. B **51**, 13023 (1995).
- [92] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. **48**, 53 (2003).
- [93] H. Tang *et al.*, J. Appl. Phys. **75**, 2042 (1994).
- [94] F. A. Grant, Rev. Mod. Phys. **31**, 646 (1959).
- [95] M. Pelaez *et al.*, Appl. Catal. B Environ. **125**, 331 (2012).
- [96] L. Brus, J. Phys. Chem. **90**, 2555 (1986).
- [97] H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors: Fifth Edition* (World Scientific Publishing Company, 2009).
- [98] K. M. Reddy, C. G. Reddy, and S. V. Manorama, J. Solid State Chem. **158**, 180 (2001).
- [99] A. Kubacka, M. Fernandez-Garcia, and G. Colon, Chem. Rev. **112**, 1555 (2011).
- [100] M. E. Carlotti *et al.*, J. Photochem. Photobiol. B **96**, 130 (2009).
- [101] Y. Liao and W. Que, J. Alloys Compd. **505**, 243 (2010).
- [102] T. Ohno *et al.*, J. Catal. **203**, 82 (2001).
- [103] M. D. Newman, M. Stotland, and J. I. Ellis, J. Am. Acad. Dermatol. **61**, 685 (2009).
- [104] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, Nano Energy **2**, 1031 (2013).
- [105] A. Weir *et al.*, Environ. Sci. Technol. **46**, 2242 (2012).
- [106] S. Yuan, W. Chen, and S. Hu, Mater. Sci. Eng. C **25**, 479 (2005).
- [107] S. Bonetta *et al.*, AMB Express **3**, 59 (2013).
- [108] A. Bozzi, T. Yuranova, and J. Kiwi, J. Photochem. Photobiol. Chem. **172**, 27 (2005).
- [109] O. K. Varghese *et al.*, Sens. Actuators B Chem. **93**, 338 (2003).
- [110] R. C. Weast and M. J. Astle, Fla. CRC Press Inc (1982).
- [111] J. M. Macak *et al.*, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **11**, 3 (2007).
- [112] K. Kawahara *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3851 (2005).
- [113] R. Mechiakh *et al.*, Opt. Mater. **30**, 645 (2007).
- [114] S.-H. Jeong *et al.*, Vacuum **76**, 507 (2004).
- [115] H. Natsuhara *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **90**, 2867 (2006).
- [116] U. Bach *et al.*, Nature **395**, 583 (1998).
- [117] W. Jiang, Y. Wang, and L. Gu, J. Non-Cryst. Solids **353**, 4191 (2007).
- [118] S. Zhang *et al.*, Chemosphere **65**, 2282 (2006).
- [119] B. Ohtani *et al.*, J. Photochem. Photobiol. Chem. **64**, 223 (1992).
- [120] D. Li *et al.*, Chem. Mater. **17**, 2596 (2005).
- [121] M. Anpo, Pure Appl. Chem. **72**, 1265 (2000).
- [122] M. Anpo, Bull. Chem. Soc. Jpn. **77**, 1427 (2004).
- [123] A. Hagfeldt and M. Graetzel, Chem. Rev. **95**, 49 (1995).
- [124] Q. Shen, D. Arae, and T. Toyoda, J. Photochem. Photobiol. Chem. **164**, 75 (2004).
- [125] W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem. **98**, 13669 (2002).
- [126] Y. Wang *et al.*, J. Cryst. Growth **282**, 402 (2005).
- [127] C. M. Teh and A. R. Mohamed, J. Alloys Compd. **509**, 1648 (2011).
- [128] Y. Zhang *et al.*, Chemosphere **88**, 145 (2012).
- [129] V. Štengl, S. Bakardjieva, and N. Murafa, Mater. Chem. Phys. **114**, 217 (2009).
- [130] Z. M. El-Bahy, A. A. Ismail, and R. M. Mohamed, J. Hazard. Mater. **166**, 138 (2009).
- [131] Z. Zheng *et al.*, J. Mater. Chem. **21**, 9079 (2011).
- [132] X. H. Wang *et al.*, J. Phys. Chem. B **110**, 6804 (2006).
- [133] Y. Bessekhoud *et al.*, J. Photochem. Photobiol. Chem. **167**, 49 (2004).
- [134] T. Umebayashi *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **63**, 1909 (2002).
- [135] W. Li *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 4143 (2003).
- [136] C. Adán *et al.*, Appl. Catal. B Environ. **72**, 11 (2007).
- [137] D. Dvoranova *et al.*, Appl. Catal. B Environ. **37**, 91 (2002).
- [138] A. Di Paola *et al.*, J. Phys. Chem. B **106**, 637 (2002).
- [139] J. A. Navo *et al.*, Appl. Catal. Gen. **178**, 191 (1999).
- [140] H. Yamashita *et al.*, J. Synchrotron Radiat. **8**, 569 (2001).
- [141] Y. Cong, B. Tian, and J. Zhang, Appl. Catal. B Environ. **101**, 376 (2011).
- [142] H. R. Kim, T. G. Lee, and Y.-G. Shul, J. Photochem. Photobiol. Chem. **185**, 156 (2007).
- [143] S. Sato, Chem. Phys. Lett. **123**, 126 (1986).
- [144] R. Asahi *et al.*, Chem. Rev. **114**, 9824 (2014).

- [145] T. Morikawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L561 (2001).
- [146] H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto, Chem. Lett. **32**, 772 (2003).
- [147] J. C. Yu *et al.*, Chem. Mater. **14**, 3808 (2002).
- [148] S. In *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 13790 (2007).
- [149] C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, Phys. Rev. B **70**, 085116 (2004).
- [150] G. R. Torres *et al.*, J. Phys. Chem. B **108**, 5995 (2004).
- [151] L. Körösi *et al.*, Chem. Mater. **19**, 4811 (2007).
- [152] Y. Choi, T. Umebayashi, and M. Yoshikawa, J. Mater. Sci. **39**, 1837 (2004).
- [153] T. Ohno, T. Mitsui, and M. Matsumura, Chem. Lett. **32**, 364 (2003).
- [154] R. Asahi *et al.*, science **293**, 269 (2001).
- [155] A. A. Ismail and D. W. Bahnemann, J. Phys. Chem. C **115**, 5784 (2011).
- [156] Z. Xiong *et al.*, Water Res. **45**, 2095 (2011).
- [157] A. A. Ismail *et al.*, Chem. Mater. **22**, 108 (2009).
- [158] A. Moores and F. Goettmann, New J. Chem. **30**, 1121 (2006).
- [159] R. Zanella *et al.*, J. Catal. **222**, 357 (2004).
- [160] S. Sakthivel *et al.*, Water Res. **38**, 3001 (2004).
- [161] J. C. Colmenares *et al.*, Catal. Commun. **16**, 1 (2011).
- [162] B. Xie *et al.*, Catal. Commun. **6**, 699 (2005).
- [163] J. Papp *et al.*, Chem. Mater. **5**, 284 (1993).
- [164] T. Sano *et al.*, J. Mol. Catal. Chem. **189**, 263 (2002).
- [165] S. Sen *et al.*, Thin Solid Films **474**, 245 (2005).
- [166] J. M. Herrmann, Top. Catal. **39**, 3 (2006).
- [167] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* (2001).
- [168] H. Park *et al.*, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. **15**, 1 (2013).
- [169] A. Bumajdad and M. Madkour, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 7146 (2014).
- [170] X. Zhang *et al.*, Rep. Prog. Phys. Phys. Soc. **76**, 046401 (2013).
- [171] J. Okumu *et al.*, J. Appl. Phys. **97**, 094305 (2005).
- [172] B. Tian *et al.*, Appl. Catal. B Environ. **79**, 394 (2008).
- [173] A. Bhatnagar and M. Sillanpää, Chemosphere **166**, 497 (2017).
- [174] S. I. Patsios, V. C. Sarasidis, and A. J. Karabelas, Sep. Purif. Technol. **104**, 333 (2013).
- [175] X. Wang *et al.*, J. Hazard. Mater. **262**, 16 (2013).
- [176] D. Angin, Bioresour. Technol. **168**, 259 (2014).
- [177] M. J. K. Ahmed, M. Ahmaruzzaman, and R. A. Reza, J. Colloid Interface Sci. **428**, 222 (2014).
- [178] A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis, and H. M. H. Gad, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. **235**, 1 (2004).
- [179] A. F. Elsheikh, U. K. Ahmad, and Z. Ramli, Desalination Water Treat. **57**, 8302 (2016).
- [180] L. Zhang, L. Luo, and S. Zhang, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. **406**, 84 (2012).
- [181] H. Chen *et al.*, J. Colloid Interface Sci. **504**, 457 (2017).
- [182] C. H. Ao and S. C. Lee, Appl. Catal. B Environ. **44**, 191 (2003).
- [183] C. H. Ao and S. C. Lee, J. Photochem. Photobiol. Chem. **161**, 131 (2004).
- [184] M.-C. Lu, J.-N. Chen, and K.-T. Chang, Chemosphere **38**, 617 (1999).
- [185] F. Thevenet *et al.*, Appl. Catal. B Environ. **61**, 58 (2005).
- [186] G. Colón *et al.*, Appl. Catal. B Environ. **43**, 163 (2003).
- [187] S. Qourzal, A. Assabbane, and Y. Ait-Ichou, J. Photochem. Photobiol. Chem. **163**, 317 (2004).
- [188] K. J. Murata and M. B. Norman, Am. J. Sci. **276**, 1120 (1976).
- [189] T. Liang *et al.*, Adv. Cem. Res. **9**, 55 (1997).
- [190] R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, (2019).
- [191] V. Uvarov and I. Popov, Mater. Charact. **58**, 883 (2007).
- [192] S. Sugapriya, R. Sriram, and S. Lakshmi, Optik **124**, 4971 (2013).
- [193] F. Thibaut-Starzyk, *Les Matériaux Micro et Mésoporeux-Characterisation: Caractérisation* (EDP Sciences, 2012).
- [194] F. Rouquerol *et al.*, Tech. Ing. Anal. Caractér. **2**, p1050 (2003).
- [195] J. E. Kogel, Clays Clay Miner. **49**, 387 (2001).
- [196] L. Obeid, 245 (n.d.).
- [197] A. E. Morales, E. S. Mora, and U. Pal, Rev. Mex. Física **53**, 18 (2007).

- [198] U. I. Gaya, in *Heterog. Photocatal. Using Inorg. Semicond. Solids* (Springer Netherlands, Dordrecht, 2014), pp. 43–71.
- [199] P. M. Kumar, S. Badrinarayanan, and M. Sastry, *Thin Solid Films* **358**, 122 (2000).
- [200] J. Tauc and A. Menth, *J. Non-Cryst. Solids* **8**, 569 (1972).
- [201] H. Mehlem, *Nouvelles Électrodes Poreuses de TiO₂ à Base de Nanocristaux Synthétisés Par Pyrolyse Laser Pour Cellules Solaires Sensibilisées à Colorant à l'état Solide*, PhD Thesis, Limoges, 2011.
- [202] H. Atout *et al.*, *Arab. J. Sci. Eng.* **42**, 1475 (2017).
- [203] Ç. Sarici-Özdemir, *Part. Sci. Technol.* **32**, 311 (2014).
- [204] H. A. Al-Husseiny, *J. Univ. Babylon* **22**, 296 (2014).
- [205] M. Auta and B. H. Hameed, *Chem. Eng. J.* **237**, 352 (2014).
- [206] J.-P. Nikkanen, T. Kanerva, and T. Mäntylä, *J. Cryst. Growth* **304**, 179 (2007).
- [207] S. A. Ibrahim and S. Sreekantan, in *Adv. Mater. Res.* (Trans Tech Publ, 2011), pp. 184–189.
- [208] N. Yao *et al.*, *Ceram. Int.* **38**, 1671 (2012).
- [209] K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).
- [210] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, and V. Murugesan, *Mater. Chem. Phys.* **104**, 454 (2007).
- [211] H. Sheng *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 5905 (2015).
- [212] Z. Wu *et al.*, *Chemosphere* **77**, 264 (2009).
- [213] L. Kernazhitsky *et al.*, *J. Lumin.* **146**, 199 (2014).
- [214] A. S. Bolokang *et al.*, *Mater. Charact.* **100**, 41 (2015).
- [215] R. López and R. Gómez, *Top. Catal.* **54**, 504 (2011).
- [216] X. Pan and Y.-J. Xu, *J. Phys. Chem. C* **117**, 17996 (2013).
- [217] J. Zhang *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **311**, 521 (2014).
- [218] S. H. Othman *et al.*, *J. Nanomater.* **2012**, (2012).
- [219] F. Chekin, S. Bagheri, and S. B. Abd Hamid, *Bull. Mater. Sci.* **38**, 461 (2015).
- [220] Y. Wang *et al.*, *J. Hazard. Mater.* **169**, 77 (2009).
- [221] P. Cheng *et al.*, *Mater. Lett.* **58**, 3751 (2004).
- [222] H.-Y. He, Z. He, and Q. Shen, *Int. J. Hydrog. Energy* **43**, 21835 (2018).
- [223] H.-Y. He, Z. He, and Q. Shen, *Mater. Res. Bull.* **111**, 183 (2019).
- [224] T. Thangeeswari, A. T. George, and A. A. Kumar, *Indian J. Sci. Technol.* **9**, (2016).
- [225] H. Tada *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1376 (2001).
- [226] C. Belver *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.* **46**, 497 (2003).
- [227] B. Santara, B. Pal, and P. K. Giri, *J. Appl. Phys.* **110**, 114322 (2011).
- [228] M. Khairy and W. Zakaria, *Egypt. J. Pet.* **23**, 419 (2014).
- [229] O. Ola and M. M. Maroto-Valer, *Appl. Catal. Gen.* **502**, 114 (2015).
- [230] N. Sobana, M. Muruganadham, and M. Swaminathan, *J. Mol. Catal. Chem.* **258**, 124 (2006).
- [231] X. Yang *et al.*, *J. Hazard. Mater.* **175**, 429 (2010).
- [232] A. T. Kuvarega, R. W. Krause, and B. B. Mamba, *J. Phys. Chem. C* **115**, 22110 (2011).
- [233] N. Salami *et al.*, *Mater. Res. Bull.* **47**, 1080 (2012).
- [234] G. L.-M. Léonard *et al.*, *J. Environ. Chem. Eng.* **4**, 449 (2016).
- [235] E. Traversa *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **22**, 115 (2001).
- [236] R. C. Adochite *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 4028 (2012).
- [237] X. S. Li *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* **111**, 639 (2008).
- [238] K. Yanagisawa and J. Ovenstone, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7781 (1999).
- [239] M. M. Khan *et al.*, *J. Lumin.* **155**, 275 (2014).
- [240] M. Ahamed *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 30196 (2016).
- [241] K. Chhor, J. F. Bocquet, and C. Pommier, *Mater. Chem. Phys.* **32**, 249 (1992).
- [242] A. N. Murashkevich *et al.*, *J. Appl. Spectrosc.* **75**, 730 (2008).
- [243] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, and B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* **232**, 96 (2005).
- [244] V. Krishnakumar *et al.*, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 7438 (2016).
- [245] J. Chun-Te Lin *et al.*, *Sep. Purif. Technol.* **191**, 233 (2018).
- [246] J. G. Amores and V. S. Escribano, *J Mater Chem* **4**, 1801 (1994).
- [247] F. Bensouici *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **395**, 110 (2017).
- [248] J. Choi, H. Park, and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. C* **114**, 783 (2010).
- [249] N.-L. Wu and M.-S. Lee, *Int. J. Hydrog. Energy* **29**, 1601 (2004).
- [250] H.-J. Choi and M. Kang, *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 3841 (2007).

- [251] M. Henry, C. Bonhomme, and J. Livage, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **6**, 155 (1996).
- [252] A. Pintar, J. Batista, and S. Hočevár, *J. Colloid Interface Sci.* **285**, 218 (2005).
- [253] A.-Y. Kim and M. Kang, *Int. J. Photoenergy* **2012**, 1 (2012).
- [254] Z. Yuan *et al.*, *Sci. China Ser. B* **49**, 67 (2006).
- [255] W. W. So *et al.*, *J. Mater. Sci.* **36**, 4299 (2001).
- [256] M. R. Pai *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **154**, 104 (2016).
- [257] J. Hu, X. Tang, and H. Yi, *Res Chem Intermed* **41**, 1 (2014).
- [258] Q. Zhu *et al.*, *J Mater Chem A* **2**, (2014).
- [259] H. S. Park *et al.*, *J. Alloys Compd.* **415**, 51 (2006).
- [260] Y. Li *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.* **100**, 386 (2010).
- [261] I. Ganesh *et al.*, in *Mater. Sci. Forum* (Trans Tech Publ, 2013), pp. 266–283.
- [262] N. Kubota, *Cryst. Res. Technol. J. Exp. Ind. Crystallogr.* **36**, 749 (2001).
- [263] V. W. de Villeneuve *et al.*, *Science* **309**, 1231 (2005).
- [264] G.-S. Guo *et al.*, *Talanta* **72**, 1687 (2007).
- [265] M. Ivanda *et al.*, *J. Mol. Struct.* **480**, 645 (1999).
- [266] A. Zukal *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* **146**, 97 (2011).
- [267] N. Nolan, M. Seery, and S. Pillai, *J. Phys. Chem. C* **113**, 16151 (2009).
- [268] W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **98**, 13669 (1994).
- [269] M. A. Ahmed, E. E. El-Katori, and Z. H. Gharni, *J. Alloys Compd.* **553**, 19 (2013).
- [270] A. Larbot *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **147**, 157 (1992).
- [271] S. Vives and C. Meunier, *Ceram. Int.* **34**, 37 (2008).
- [272] R. Beranek and H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Sci.* **7**, 40 (2008).
- [273] C. S. Chakra and S. Mateti, *J. Nanosci. Technol.* **331** (2018).
- [274] S. Akin and S. Sönmezoğlu, *Metall. Mater. Trans. A* **46**, 4150 (2015).
- [275] X. Nie, S.-H. Wei, and S. B. Zhang, *Phys. Rev. B* **65**, 075111 (2002).
- [276] G. Colon *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.* **67**, 41 (2006).
- [277] J.-M. Herrmann, *Catal. Today* **53**, 115 (1999).
- [278] L. S. Yoong, F. K. Chong, and B. K. Dutta, *Energy* **34**, 1652 (2009).
- [279] M. Sahu and P. Biswas, *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 441 (2011).
- [280] M. Anpo *et al.*, *J. Phys. Chem.* **91**, 4305 (1987).
- [281] Q. Zhang, L. Gao, and J. Guo, *Appl. Catal. B Environ.* **26**, 207 (2000).
- [282] J. Liqiang *et al.*, *J. Solid State Chem.* **177**, 3375 (2004).
- [283] S.-X. Wu *et al.*, *物理化學學報* **19**, 967 (2003).
- [284] S. Kim, S.-J. Hwang, and W. Choi, *J. Phys. Chem. B* **109**, 24260 (2005).
- [285] I. Ganesh *et al.*, *Mater. Chem. Phys.* **135**, 220 (2012).
- [286] J. Navas *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 3835 (2014).
- [287] R. Li, G. Dong, and G. Chen, *New J. Chem.* **39**, 6854 (2015).
- [288] K. J. Kim and Y. R. Park, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1420 (2002).
- [289] J. Tauc and A. Menth, *J. Non-Cryst. Solids* **8**, 569 (1972).
- [290] A. Kudo *et al.*, *Chem. Phys.* **339**, 104 (2007).
- [291] B. Choudhury, M. Dey, and A. Choudhury, *Int. Nano Lett.* **3**, 25 (2013).
- [292] G. Li *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **112**, 19040 (2008).
- [293] P. Baltazar *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **37**, 129 (2006).
- [294] X. Pan *et al.*, *Nanoscale* **5**, 3601 (2013).
- [295] Y.-J. Lin *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 789 (2006).
- [296] N. S. Begum and H. F. Ahmed, *Bull. Mater. Sci.* **31**, 43 (2008).
- [297] X. Shu, J. He, and D. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 4750 (2008).
- [298] D. H. Kim *et al.*, *Catal. Lett.* **106**, 29 (2006).
- [299] M. S. Sadjadi *et al.*, *Superlattices Microstruct.* **47**, 685 (2010).
- [300] K. Witke, K.-W. Brzezinka, and P. Reich, *Fresenius J. Anal. Chem.* **361**, 619 (1998).
- [301] S.-H. Chuang *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 250 (2011).
- [302] K. P. Lopes *et al.*, *J. Alloys Compd.* **468**, 327 (2009).
- [303] A. K. Tripathi *et al.*, *Adv Mater Lett* **6**, 201 (2015).
- [304] M. Kang, *J. Mol. Catal. Chem.* **197**, 173 (2003).
- [305] L. Pan *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 8526 (2010).

- [306] V. Swamy, B. C. Muddle, and Q. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 163118 (2006).
- [307] D. Krishnamurti, in *Proc. Indian Acad. Sci.-Sect. A* (Springer, 1962), pp. 290–299.
- [308] Y. Wang *et al.*, *J. Mater. Sci.* **34**, 2773 (1999).
- [309] L. G. Devi *et al.*, *Open Chem.* **8**, 142 (2010).
- [310] C. Suwanchawalit *et al.*, *Ceram. Int.* **38**, 5201 (2012).
- [311] K. Karthik, S. K. Pandian, and N. V. Jaya, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 6829 (2010).
- [312] J. A. Wang *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **105**, 9692 (2001).
- [313] H. Khojasteh, M. Salavati-Niasari, and S. Mortazavi-Derazkola, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 3599 (2016).
- [314] J. Liu *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.* **202**, 642 (2017).
- [315] R. Sharma and K. K. Kar, *J. Mater. Chem. A* **3**, 11948 (2015).
- [316] P. Benjwal and K. K. Kar, *RSC Adv.* **5**, 98166 (2015).
- [317] J. C.-S. Wu and C.-H. Chen, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **163**, 509 (2004).
- [318] A. Maurya *et al.*, *J. Alloys Compd.* **509**, 8433 (2011).
- [319] J. Hu *et al.*, *Inorg. Chem.* **55**, 8493 (2016).
- [320] S. Munir *et al.*, *Mater. Des.* **92**, 64 (2016).
- [321] V. K. Sharma and A. Baiker, *J. Chem. Phys.* **75**, 5596 (1981).
- [322] Q. Liu *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 2107 (2015).
- [323] Y. Ku, C.-N. Lin, and W.-M. Hou, *J. Mol. Catal. Chem.* **349**, 20 (2011).
- [324] M. R. Mohammadi and D. J. Fray, *Solid State Sci.* **12**, 1629 (2010).
- [325] K. Kakegawa *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 515 (1982).
- [326] A. M. Banerjee *et al.*, *RSC Adv.* **5**, 61218 (2015).
- [327] Y. M. Chiang, D. P. Birnie, and W. D. Kingery, *Microstructure in Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. 392–429 (Wiley, 1996).
- [328] Y. Ni, X. Wang, and J. Hong, *Mater. Res. Bull.* **44**, 1797 (2009).
- [329] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.* **7**, 321 (1978).
- [330] B. M. Reddy *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **105**, 6227 (2001).
- [331] U. Balachandran and N. G. Eror, *J. Solid State Chem.* **42**, 276 (1982).
- [332] E. P. Melián *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.* **152**, 192 (2014).
- [333] B. M. Reddy and I. Ganesh, *J. Mol. Catal. Chem.* **169**, 207 (2001).
- [334] M. Hamadanian, A. Reisi-Vanani, and A. Majedi, *J. Iran. Chem. Soc.* **7**, S52 (2010).
- [335] S. Moghiminia, H. Farsi, and H. Raissi, *Electrochimica Acta* **132**, 512 (2014).
- [336] P. H. M. De Korte and G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **44**, 150 (1982).
- [337] Y. Qu *et al.*, *Rsc Adv.* **3**, 18305 (2013).