



HAL
open science

Etude de l'effet du dopage et des parametres de synthese de poudres nanocristallines de tio₂ preparees par sol-gel sur les proprietes physiques et photo-catalytiques

Sara Abbad

► To cite this version:

Sara Abbad. Etude de l'effet du dopage et des parametres de synthese de poudres nanocristallines de tio₂ preparees par sol-gel sur les proprietes physiques et photo-catalytiques. Physique mathématique [math-ph]. Université d'Angers; Universite larbi ben m'hidi d'oum | algerie, 2022. Français. NNT : 2022ANGE0015 . tel-03937150

HAL Id: tel-03937150

<https://theses.hal.science/tel-03937150v1>

Submitted on 13 Jan 2023

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

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

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE D'ANGERS

et

L'UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI D'OUM EL BOUAGHI

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : *Physique (Université d'Angers, UA)*

Physique des semiconducteurs et matériaux (Université d'Oum El Bouaghi, UOEB)

Par

Sara ABBAD

Etude de l'effet du dopage et des paramètres de synthèse de poudres nanocristallines de TiO₂ préparées par sol-gel sur les propriétés physiques et photo-catalytiques

Thèse présentée et soutenue à l'Université d'Angers, le 02/09/2022 (défense publique)

Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou à l'Université d'Angers et Laboratoire des composants actifs et matériaux à l'Université d'Oum El Bouaghi.

Thèse N° :

Rapporteurs avant soutenance :

Kamel Guergouri Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi

Régis Barillé Professeur à l'Université d'Angers

Composition du Jury :

Président :	Mourad Zaabat	Professeur	Université d'Oum El Bouaghi
Examineurs :	Akram Alhussein	MCA	Université de Troyes
	Abdelaziz Dogmane	Professeur	Université d'Annaba
Dir. de thèse:	Régis Barillé	Professeur	Université d'Angers
	Kamel Guergouri	Professeur	Université d'Oum El Bouaghi
Co-dir. de thèse :	Djamil Rechem	Professeur	Université d'Oum El Bouaghi



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE
LA NATURE ET DE LA VIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



THESE DE DOCTORAT

En Cotutelle avec l'Université d'Angers

Présentée par :

ABBAD SARA

Spécialité : **Physique des semiconducteurs et matériaux**

**Etude de l'effet du dopage et des paramètres de synthèse de
poudres nanocristallines de TiO₂ préparées par sol-gel sur les
propriétés physiques et photo-catalytiques**

Soutenu le : / / 2021

Président

Zaabat Mourad Professeur Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi

Directeur de thèse

Guergouri Kamel Professeur Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi

Co-directeur de thèse

Barillé Régis Professeur Université D'Angers

Co-encadreur de thèse

Rechem Djamil Professeur Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi

Examineurs

Dogmane Abdelaziz Professeur Université Badji Mokhtar

Al Hussein Akram MCA Université de Troye

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu et avant tous à Dieu « **Allah** الله », le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné le courage, la volonté, la santé, la patience et la force durant toutes ces années pour réaliser ce travail. « الحمد و الشكر لله ».

Mon travail de recherche a été réalisé au sein du **Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux** (LCAM) de l'Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi (**Algérie**) en collaboration avec le **Laboratoire Moltech Anjou** de l'Université d'Angers (**France**).

J'aimerais tout particulièrement remercier et du fond du cœur mon directeur de thèse, **Mr. Guergouri Kamel**, Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi, pour la confiance qu'il m'a témoignée en me proposant ce sujet ainsi que pour ses conseils et les sages orientations qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer durant ces années de thèse. Je ne saurais comment le remercier surtout pour son attention et son suivi très rigoureux envers mes recherches et surtout et spécialement l'intérêt qu'il a accordé au côté moral et humain. Ses encouragements ininterrompus ont contribué pour beaucoup à l'aboutissement de cette thèse. Je garderai aussi en mémoire l'humanité et la générosité qui le caractérisent et dont il a fait preuve à mon égard durant ces années.

Vous resterez toujours pour moi un excellent exemple d'intégrité scientifique et de soutien moral, que toute personne ayant travaillé avec vous confirme, et que beaucoup de mes connaissances auraient aimé que vous soyez leur encadreur.

J'exprime également toute ma reconnaissance et ma gratitude à **Mr. Barillé Régis**, Professeur à l'Université d'Angers, pour avoir co-encadrer ma thèse et à l'intérêt qu'il a porté à mes travaux ainsi que ses conseils fructueux ayant contribué à apporter un plus à mon travail, et surtout et avant tout de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Mr. Rechem Djamil, Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi, a co-encadré cette thèse en Algérie, ses conseils et sa disponibilité dès qu'il est sollicité ont contribué de beaucoup dans l'avancement de mes travaux, je lui exprime ma profonde gratitude et mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier **Mr. Zaabat Mourad**, Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi, d'avoir eu l'obligeance d'accepté la présidence du jury.

Mr. Doghmane Abdelaziz, Professeur à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba a accepté de juger ce travail et d'assister à ma soutenance, qu'il trouve ici mes meilleurs remerciements.

Ma reconnaissance est destinée également à **Mr. Hussein Akram**, MCA à l'Université de Troye, pour avoir accepté d'examiner mon travail et d'être membre du jury.

Mes sincères remerciements et ma gratitude s'adressent spécialement à **Mr. Zertal Abdennour**, Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine 1, pour m'avoir permis de réaliser les tests photo-catalytiques dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux ainsi que ses conseils fructueux.

J'accorde un remerciement particulier à **Mr. Mourad Zaabat**, Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi pour avoir contribué pleinement à l'aboutissement de cette thèse. Qu'il trouve ici ma sincère reconnaissance et ma profonde gratitude.

Mes remerciements s'adressent aussi aux Professeurs **Mme. Azizi Cherifa** et **Mr. Guemini Rebai**, respectivement ancien et nouveau directeur du **Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux** de m'avoir permis de réaliser tous mes travaux expérimentaux tout au long de la préparation de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à l'équipe du laboratoire **LCAM Mme. Nadia Ghorraf**, **Mr. Noureddine Boukhalfa** et **Mme. Yamina Zaidi** et à tous les membres du laboratoire pour les conseils, la confiance, le soutien scientifique et moral ayant aidé à réaliser ce travail.

Mes sincères remerciements s'adressent également à **Mr. Romain Mallet**, ingénieur à l'Université d'Angers de m'avoir permis de réaliser les caractérisations par microscopie électronique à transmission et à balayage.

Enfin je remercie vivement toute ma famille, et tout particulièrement mes parents, mes sœurs et mes frères pour leur soutien moral très précieux et inestimable tout au long de ces années et de m'avoir toujours soutenu durant mes études.

Mes derniers remerciements vont également à mes amies et collègues pour leurs encouragements.

Dédicace

Quelle que soit la longueur de la nuit, le jour finit par se révéler.

Je dédie ce modeste travail à :

L'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, mon père.

La lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

Mes chers sœurs et frères pour leur appui et leur encouragement.

Mon mari pour son soutien moral et son encouragement.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mes études supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude, et frères de cœur.

ABBAD Sara

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
<u>Chapitre I : Étude bibliographique</u>	
I.1 Introduction	5
I.2 Propriétés structurales	5
I.2.1 Structure cristalline.....	5
I.2.1.1 Motif de base.....	5
I.2.1.2 Différentes structures.....	6
a) L'anatase.....	6
b) Le rutile.....	7
c) La brookite.....	8
I.2.1.3 Les différentes formes morphologiques du TiO ₂	9
I.3 Propriétés optiques.....	10
I.4 Propriétés électroniques.....	11
I.5 Propriétés semi-conductrices.....	13
I.5.1 Comportement à l'obscurité.....	13
I.5.2 Comportement sous éclairage.....	14
I.6 Caractéristiques de TiO₂.....	15
I.6.1 Caractéristiques atomiques.....	15
I.6.2 Caractéristiques physiques des différentes structures de TiO ₂	15
I.6.3 Caractéristiques thermiques.....	16
I.6.4 Caractéristiques optiques.....	17
I.6.5 Caractéristiques électriques.....	17
I.7 Dopage du dioxyde de titane.....	17
I.7.1 Dopage cationique avec les métaux de transition.....	18
I.7.2 Dopage anionique avec les non métaux.....	19
I.8 Applications du dioxyde de titane en photo-catalyse.....	20
I.8.1 Le mécanisme de la photo-catalyse.....	21
I.8.1.1 Excitation de TiO ₂	21
I.8.1.2 Oxydation de l'eau et des hydroxydes.....	21
I.8.1.3 Réduction de l'oxygène.....	22
I.8.1.4 Dégradation des polluants.....	22

I.8.2 Impact de la recombinaison des paires électron-trou.....	23
I.8.3 Adsorption du polluant.....	23
<u>Chapitre II : Méthodes de synthèse : sol-gel</u>	
II.1 Historique de la méthode sol-gel.....	32
II.2 Généralités.....	33
II.3 Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel.....	35
II.3.1 Hydrolyse.....	35
II.3.2 Condensation (polymérisation inorganique).....	37
II.3.2.1 La condensation (la polycondensation).....	37
a) L'alcoxolation.....	37
b) L'oxolation.....	38
II.3.2.2 La polymérisation par coordination.....	39
a) L'alcoolation.....	39
b) L'olation.....	39
II.3.3 Transition sol-gel.....	40
II.3.4 Vieillissement du gel.....	42
II.3.5 Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	42
II.3.5.1 La température.....	43
II.3.5.2 Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration.....	43
II.3.5.3 Le solvant.....	43
II.3.5.4 Le pH du sol (choix du catalyseur).....	43
II.3.5.5 Le taux d'hydrolyse (H).....	44
II.3.5.6 La vitesse de réaction.....	44
II.4 Séchage et recuit.....	45
II.4.1 Séchage des gels.....	45
II.4.1.1 Xérogel.....	45
II.4.1.2 Aérogel.....	46
II.4.2 Le recuit.....	46
II.5 Les différentes méthodes de dépositions des couches minces par voie sol-gel.....	46
II.5.1 Spin-coating ou centrifugation.....	47
II.5.2 Dip-coating ou trempage-tirage.....	48
II.6 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.....	50
II.6.1 Les avantages du procédé sol-gel.....	50

II.6.2 Les inconvénients du procédé sol-gel.....	52
<u>Chapitre III : Techniques de caractérisation</u>	
III.1 Introduction.....	57
III.2 Caractérisation structurale (DRX).....	57
III.2.1 Principe.....	58
III.2.2 Étude des phases cristallines.....	58
III.2.3 Exploitation des spectres DRX.....	59
III.2.4 Détermination de la taille de grains.....	61
III.2.5 Détermination des paramètres de maille.....	61
III.2.6 Appareillage.....	62
III.3 Caractérisation morphologique.....	63
III.3.1 La Microscopie Electronique à Transmission.....	63
III.3.1.1 Principe.....	63
III.3.1.2 Appareillage.....	65
III.3.2 Microscopie Électronique à Balayage.....	65
III.3.2.1 Principe.....	66
III.3.2.2 Préparation des échantillons.....	68
III.3.2.3 Appareillage.....	68
III.4 Caractérisation optique (Spectrophotométrie UV-Visible).....	69
III.4.1 Principe.....	70
III.4.2 Calcul du gap optique.....	71
III.4.2.1 La méthode graphique.....	71
III.4.2.2 La dérivée seconde de l'absorbance.....	73
III.4.3 Appareillage.....	73
III.5 Caractérisation physico-chimique (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)).....	74
III.5.1 Principe.....	75
III.5.2 Spectre infrarouge.....	76
III.5.3 Appareillage.....	77
<u>Chapitre IV : Méthode de préparation et application</u>	
IV.1 Synthèse des nanopoudres de TiO₂ par la méthode sol-gel.....	81
IV.1.1 Les matériaux de bases.....	81
IV.1.2 Equipements utilisés.....	82
IV.1.2.1 Balance analytique.....	82

IV.1.2.2 Agitateur magnétique.....	82
IV.1.2.3 Mortier et pilon.....	82
IV.1.2.4 Fours.....	83
a) Etuve de séchage.....	83
b) Four électrique.....	83
IV.1.3 Méthode de préparation.....	83
IV.1.3.1 Préparation des nanopoudres de TiO ₂ pur.....	84
IV.1.3.2 Préparation des nanopoudres de TiO ₂ dopé.....	84
IV.2 Test photo-catalytique.....	85
IV.2.1 Polluant.....	85
IV.2.2 Système d'irradiation.....	86
IV.2.3 Préparation de la solution du bleu de méthylène.....	86
IV.2.4 Photo-catalyseur.....	87
IV.2.5 Spectromètre UV-Visible.....	87
IV.2.6 Protocole expérimental.....	88
IV.2.6.1 En adsorption.....	88
IV.2.6.2 En photo-catalyse.....	88

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1 Effet de la concentration d'Ag sur les propriétés des nanopoudres de TiO₂.....	91
V.1.1 Etude par diffraction des rayons X (DRX).....	91
V.1.1.1 Identification de la structure.....	91
V.1.1.2 Effet du dopage sur la taille des grains.....	92
V.1.1.3 Effet du dopage sur les paramètres de maille.....	94
V.1.1.4 Aspect externe des poudres.....	95
V.1.2 Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	96
V.1.3 Observation par Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	97
V.1.4 Caractérisation spectroscopique par UV-Visible.....	100
V.1.5 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge.....	103
V.2 Effet de la concentration de Zn sur les propriétés des nanopoudres de TiO₂.....	104
V.2.1 Etude par diffraction des rayons X (DRX).....	104
V.2.1.1 Identification de la structure.....	104
V.2.1.2 Effet du dopage sur la taille des grains.....	105

Sommaire

V.2.1.3 Effet du dopage sur les paramètres de maille.....	106
V.2.2 Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	107
V.2.3 Observation par Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	108
V.2.4 Caractérisation spectroscopique par UV-Visible.....	111
V.2.5 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge.....	114
V.3 Activité photo-catalytique.....	115
V.3.1 Effet de la concentration de dopage à l'argent.....	115
V.3.2 Effet de la concentration de dopage au zinc.....	118
Conclusion générale.....	124

Liste des figures

Figure	Page
I.1 Motif de la maille élémentaire de TiO ₂	6
I.2 L'anatase	7
I.3 Maille élémentaire du TiO ₂ anatase (Ti en bleu-grosse boule, O en rouge-petite boule)	7
I.4 Le rutile	8
I.5 Maille élémentaire du TiO ₂ rutile (Ti en bleu-grosse boule, O en rouge-petite boule)	8
I.6 La brookite	9
I.7 Maille élémentaire du TiO ₂ brookite (Ti en bleu-grosse boule, O en rouge-petite boule)	9
I.8 Différentes morphologies du TiO ₂ : (A) Nnotubes, (B) Sphères, (C) Nanofils et (D) Nanoparticules	10
I.9 Réflectance du dioxyde de titane	11
I.10 Orbitales moléculaires de TiO ₂ (a) anatase (b) rutile	12
I.11 Structures des bandes calculées pour : rutile (a), anatase (b) et brookite (c)	13
I.12 Interface entre un semi-conducteur de type n et un électrolyte à l'obscurité a) : Situation de bande plate (bp) ($E=E_{bp}$), b) : Situation d'accumulation ($E<E_{bp}$) c) : Situation de déplétion ($E>E_{bp}$) d) : Situation d'inversion ($E\gg E_{bp}$)	14
I.13 Courbe $I = f(E)$ à l'obscurité et sous éclaircissement pour un SC de type n	15
I.14 Schéma du processus photo-catalytique dans une particule de TiO ₂ anatase	22
I.15 Cinétique d'adsorption d'un adsorbat (polluant) sur un adsorbant (catalyseur)	24
II.1 Synthèse d'un matériau par voie sol-gel	34
II.2 Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques M(OR) _n	36
II.3 Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques M(OR) _n	38
II.4 Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques M(OR) _n	38
II.5 Mécanisme d'alcoolation des alcoxydes métalliques M(OR) _n	39
II.6 Mécanisme d'olation des alcoxydes métalliques M(OR) _n	40
II.7 Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte	41

II.8	Schématisation des étapes de formation du gel	42
II.9	Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse	44
II.10	Produits obtenus en fonction des principales évolutions du sol-gel	45
II.11	Dépôt de couches minces par centrifugation : quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat). (i) : déposition, (ii) : début de rotation (accélération), (iii) formation de film (éjection de l'excès) et (iv) séchage (évaporation)	47
II.12	Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante. (i) : trempage, (ii) : extraction, (iii) : formation de film et (iv) : séchage	49
III.1	Principe de diffraction	59
III.2	Spectre de diffraction des rayons X de TiO ₂ rutile et anatase	60
III.3	Détermination de la largeur des pics à mi-hauteur FWHM (β)	61
III.4	Diffractomètre BRUKER-AXS type D8	62
III.5	(a) : Schéma du principe de fonctionnement d'un Microscope Electronique à Transmission, (b) : Interactions électrons-matière dans une cible mince	64
III.6	Photo du MET « JEOL JEM-1400 Electron Microscope »	65
III.7	Principe du Microscope Electronique à Balayage	67
III.8	Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents	68
III.9	Photo du MEB à effet de champ « ZEISS EVO LS10 »	69
III.10	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau	70
III.11	Détermination du gap par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$	72
III.12	Spectre de la dérivée seconde de l'absorbance pour la détermination du gap optique	73
III.13	Spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-750	74
III.14	Schéma de l'interféromètre de Michelson	75
III.15	Photographie du spectromètre à transformée de Fourier infrarouge de type VERTEX 70 et ces accessoires	77

Liste des figures

IV.1	Photographies de : a) balance analytique, b) agitateur magnétique, c) mortier et pilon	82
IV.2	Photographies de : a) étuve et b) four électrique	83
IV.3	Organigramme des étapes de préparation des nanopoudres de TiO ₂ pur et dopé	84
IV.4	Montage expérimental de la photocatalyse	86
IV.5	Préparation de la solution du bleu de méthylène	87
IV.6	Spectromètre UV-Visible	87
IV.7	Montage expérimental de l'expérience de photo-catalyse	89
V.1	Effet de la variation de la concentration d'Ag sur l'évolution des spectres DRX des poudres nanométriques de TiO ₂	92
V.2	Evolution de la taille des grains de Ag-TiO ₂ en fonction de la concentration en Ag	93
V.3	Effet de la variation de la concentration du dopage sur les paramètres de maille : a et c	95
V.4	Variation de la couleur des poudres en fonction de la concentration d'Ag : (a) : 0%, (b) : 1%, (c) : 5% et (d) : 10%	96
V.5	Images MEB des nanopoudres de TiO ₂ pur et dopé : (a) : pur, (b) : 1% Ag, (c) : 5% Ag et (d) : 10% Ag	97
V.6	Images MET des nanopoudres de TiO ₂ pur et dopé : (a) : pur, (b) : 1% Ag, (c) : 5% Ag et (d) : 10% Ag	98
V.7	Evolution de la taille des grains calculée par MET en fonction de la concentration en Ag	99
V.8	Evolution de la taille des grains en fonction de la concentration en Ag par DRX et par MET	100
V.9	Spectres d'absorbance des nanopoudres de TiO ₂ pur et dopé à l'Ag	101
V.10	Bande interdite obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons (eV) des nanoparticules de TiO ₂ et de TiO ₂ dopé à l'Ag	102
V.11	Variation de E _g en fonction de la concentration en Ag	103
V.12	Spectres FTIR des nanopoudres de TiO ₂ pur et dopé à l'Ag	104
V.13	Effet de la variation de la concentration de Zn sur l'évolution des spectres DRX des poudres nanométriques de TiO ₂	105

Liste des figures

V.14	Evolution de la taille des grains de Zn-TiO ₂ en fonction de la concentration en Zn	106
V.15	Effet de la variation de la concentration du dopage sur les paramètres de maille a et c	107
V.16	Images MEB des nanopoudres de TiO ₂ pur et dopé : (a) : pur, (b) : 1% Zn, (c) : 5% Zn et (d) : 10% Zn	108
V.17	Images obtenues par MET des nanopoudres de : (a) TiO ₂ pur et dopé : (b) : 1% Zn, (c) : 5% Zn et (d) : 10% Zn	109
V.18	Evolution de la taille des grains calculée par MET en fonction de la concentration en Zn	110
V.19	Evolution de la taille des grains en fonction de la concentration en Zn par DRX et par MET	111
V.20	Spectres d'absorbance des nanopoudres de TiO ₂ pur et dopé au Zn	111
V.21	Energie de la bande interdite obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons (eV) des nanoparticules de TiO ₂ pur et de TiO ₂ dopé au Zn	112
V.22	Détermination de l'énergie de la bande des nanoparticules de TiO ₂ pur (A) et de TiO ₂ dopé au Zn : 1% (B), 5% (C) et 10% (D)	113
V.23	Variation de E _g en fonction de la concentration en Zn	114
V.24	Spectres FTIR des nanopoudres de TiO ₂ pur et dopé au Zn	115
V.25	Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM) sous irradiation UV en présence des nanopoudres de TiO ₂ pur et dopé à l'Ag	116
V.26	Cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation photo-catalytique du BM par TiO ₂ dopé Ag	117
V.27	Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM) sous irradiation UV en présence des nanopoudres de TiO ₂ pur et dopé au zinc	119
V.28	Cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation photo-catalytique du BM par TiO ₂ dopé Zn	120

Liste des tableaux

Tableau		Page
I.1	Indice de réfraction et valeur du gap énergétique des phases de TiO ₂	10
I.2	Caractéristiques des éléments constitutifs de TiO ₂	15
I.3	Caractéristiques des différentes structures de TiO ₂	16
I.4	Différents paramètres thermiques	16
I.5	Indice de réfraction	17
I.6	Applications du TiO ₂ en photo-catalyse	21
IV.1	La structure, la pureté, la masse molaire et le fournisseur des produits chimiques utilisées dans ce travail	81
IV.2	Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	85
V.1	Taille des grains calculée par DRX des poudres nanométriques de TiO ₂ pur et dopé à l'Ag	93
V.2	Paramètres de maille des nanopoudres de TiO ₂ dopé à l'Ag	94
V.3	Taille des particules calculée par MET pour TiO ₂ pur et dopé Ag	98
V.4	Taille des grains calculée par DRX des poudres nanométriques de TiO ₂ pur et dopé au Zn	105
V.5	Paramètres de maille des nanopoudres de TiO ₂ dopé Zn	106
V.6	Taille des particules calculée par MET pour TiO ₂ pur et dopé Zn	109
V.7	Paramètres cinétiques de TiO ₂ dopé Argent	118
V.8	Paramètres cinétiques de TiO ₂ dopé Zinc	121

Introduction générale

Introduction générale

Le présent travail, développé dans le cadre de la préparation d'une thèse de doctorat, s'inscrit dans la thématique de la physique des semi-conducteurs et matériaux, un des thèmes étudiés au sein du Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM) de l'Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi.

Au cours de ces dernières années, le dioxyde de titane (TiO_2), matériau faisant partie des oxydes semi-conducteurs, a été le sujet de nombreuses recherches, à cause surtout de sa non-toxicité et sa grande stabilité chimique et mécanique [1]. En plus le TiO_2 possède également un indice de réfraction élevé et une grande transmittance dans le domaine de la lumière visible, ce qui a fait de lui un composé fort attractif dans plusieurs domaines d'applications optiques.

Par contre il pourrait être considéré comme un modeste semi-conducteur ou un médiocre isolant, à cause de son instabilité électronique. Ceci n'empêche nullement l'intérêt accru envers ce matériau, dû en partie à ses propriétés photo-catalytiques uniques [1].

En 1972, Fujishima et Honda ont découvert le phénomène de décomposition photo-catalytique de l'eau sur une électrode de TiO_2 (rutile) monocristalline et sous éclairage ultraviolet, ce qui a ouvert la porte à une multitude d'applications du TiO_2 faisant appel à ses propriétés photo-catalytiques [2].

Or, comme il est établi, la photo-catalyse repose sur l'excitation du photo-catalyseur par un rayonnement lumineux d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite (BI), et comme le dioxyde de titane n'est actif que pour des longueurs d'onde inférieures à 390 nm, ceci a incité à privilégier les sources lumineuses émettant dans l'ultraviolet. Sur la totalité de la lumière émise par le soleil, le TiO_2 n'en absorbe qu'une infime fraction d'environ 5 %, d'où l'idée de réduire sa bande interdite en le dopant par différents éléments métalliques ou non-métalliques [3]. C'est dans cet esprit que nous nous sommes intéressés à élaborer des nanopoudres du dioxyde de titane par le procédé sol-gel et d'étudier l'influence de l'addition d'éléments tels que : Ag et Zn sur les différentes propriétés physiques, ainsi que l'efficacité photo-catalytique des différentes poudres synthétisées.

Concernant le choix de la méthode de synthèse, en l'occurrence le procédé sol-gel, connu depuis bien longtemps, il est basé, comparé à d'autres méthodes d'élaboration, sur le fait d'offrir de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grande homogénéité et pureté, à des températures ambiantes. Cette technique a été largement utilisée, d'abord pour

fabriquer des combustibles nucléaires dans les années 60, puis pour élaborer des catalyseurs, des verres, des céramiques, des dépôts en couche mince, des fibres, des poudres...etc [4].

Les avantages inhérents à la chimie sol-gel en ont fait une méthode très populaire. L'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit à son tour la pureté des matériaux synthétisés. La stœchiométrie des différents éléments chimiques peut être facilement contrôlée en mélangeant les différents précurseurs dans la solution initiale. La faible viscosité permet en outre, l'obtention d'une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire.

Ces différentes propriétés ont fait du procédé sol-gel une méthode de choix incontournable pour l'élaboration de matériaux amorphes ou cristallisés. L'incorporation des différents constituants se fait dans la solution, et il est donc très facile d'obtenir de nombreux types d'oxydes avec différents dopages [1].

Ce qui a été réalisé dans cette étude représente un nouvel axe de recherche que mon directeur de thèse Monsieur Guergouri Kamel, a intégré au sein du laboratoire LCAM et qui a donné pleine satisfaction en ce sens où plusieurs sujets de Master et Doctorat s'en sont inspirés.

Tous les détails de cette étude, depuis la recherche bibliographique, passant par l'élaboration des poudres et arrivant aux résultats et interprétation ont été réunis dans un manuscrit rédigé en cinq chapitres.

Le premier chapitre représente une étude bibliographique s'articulant d'une part, sur une présentation générale du dioxyde de titane « TiO_2 », ses propriétés cristallines, morphologiques, optiques, électriques...et ses différentes caractéristiques et d'autre part, un aperçu sur l'effet de dopage et son influence sur les propriétés de TiO_2 . Ce chapitre est terminé par la présentation détaillée de l'application photo-catalytique de TiO_2 , qui sera considérée comme primordiale, puisqu'elle fait le lien entre les différentes propriétés de TiO_2 et sa principale application.

Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation d'une revue détaillée de la méthode de de synthèse (sol-gel) du dioxyde de titane.

Dans le troisième chapitre, nous avons évoqué les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des matériaux synthétisés et des dispositifs qui y sont issus, en guise de comparaison avec la méthode que nous avons choisie.

Le quatrième chapitre présente la procédure expérimentale pour préparer nos poudres ainsi que le protocole utilisé pour le test photo-catalytique.

Les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les analyses et interprétations y afférant ont fait l'objet du cinquième chapitre.

Introduction générale

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous avons inscrits l'ensemble des résultats significatifs obtenus durant ce parcours de thèse, ainsi que l'énoncé de quelques perspectives.

Références

- [1] Abderahmane Boutelala, Elaboration et caractérisation de couches minces de TiO₂ dopé, Mémoire de magister, Université Mentouri – Constantine, (2012).
- [2] J. Wang, Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser, propriétés et applications au photovoltaïque, Thèse de doctorat, Université Paris-sud (2014).
- [3] S. Elhelli, Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO₂ Obtenues avec la méthode sol-gel, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah – Ourgla, (2014).
- [4] D. Akmoun, F. Aourir, Effet du co-solvant sur les propriétés structurales et morphologiques des xérogels de TiO₂ dopé cérium applications, Mémoire de master, Université A. MIRA – Bejaïa, (2016).

Chapitre I
Etude bibliographique

I.1 Introduction

Avant de nous intéresser à ce qui a été le thème principal de cette thèse, à savoir les propriétés physiques du TiO_2 , il nous faut mieux connaître les propriétés générales de ce matériau. L'objectif de ce premier chapitre est donc de fournir un aperçu rapide de ce qui est aujourd'hui connu du TiO_2 .

Nous présentons donc d'une part, un point de vue général sur le dioxyde de titane « TiO_2 », ses propriétés cristallines, morphologiques, optiques, électriques... et d'autre part l'effet de dopage sur les propriétés de TiO_2 . Ensuite, nous nous attacherons à détailler l'application photo-catalytique. Ce rappel est nécessaire pour faciliter l'analyse des résultats et donner un aperçu de la complexité de l'observation expérimental. Finalement, nous présenterons un contexte rapide sur l'activité photo-catalytique de TiO_2 . Bien que cet état de l'art soit extrêmement succinct compte tenu des très nombreuses études existantes sur TiO_2 , nous nous efforcerons d'introduire l'essentiel des notions développées, qui nous permettront d'introduire naturellement la problématique de ce travail.

I.2 Propriétés structurales

Le dioxyde de titane possède une variété de onze phases cristallographiques, dont sept sont stables à température ambiante et pression atmosphérique : l'anatase, le rutile, la brookite [1], la columbite isotype à $\alpha\text{-PbO}_2$ (ou $\text{TiO}_2\text{-II}$, columbite) [2], la ramesdollite TiO_2 (R) [3], TiO_2 (B) [4] et les hollandites TiO_2 (H) [5]. Quatre autres phases ne sont stables qu'à haute pression : $\text{TiO}_2\text{-III}$ (baddeleyite) [6], TiO_2 OII (cotunnite) [7], c- TiO_2 (Type CaF_2) et TiO_2 type OI [5].

Néanmoins, les phases les plus couramment rencontrées dans la littérature sont respectivement l'anatase, le rutile et la brookite, en raison de leur élaboration facile et leur moindre coût. Nous allons respectivement les présenter dans ce qui suit.

I.2.1 Structure cristalline

I.2.1.1 Motif de base

Le motif de la maille élémentaire est un octaèdre (TiO_6) plus ou moins déformé. Ce motif est constitué d'un atome de titane occupant le site octaédrique entouré de six atomes d'oxygène situés aux sommets de l'octaèdre (Fig.I.1). La grande distance (O-Ti-O) du motif des mailles cristallines se confond avec la direction [001] de l'anatase et la direction [010] du

rutile. L'enchaînement des octaèdres se fait souvent par les sommets, rarement par des arêtes et pratiquement jamais par des faces [8].

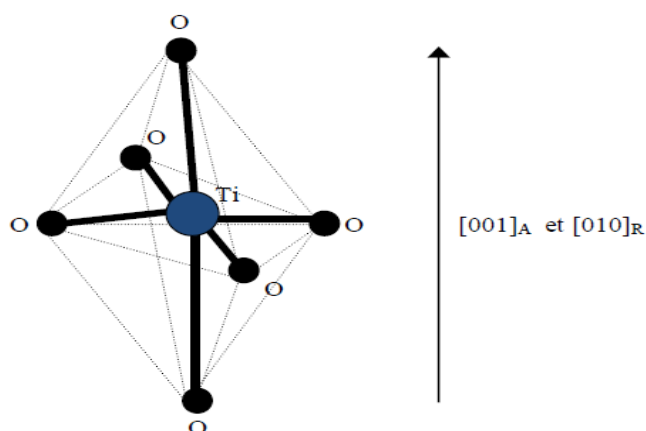


Fig.I.1 Motif de la maille élémentaire de TiO₂

I.2.1.2 Différentes structures

a) L'anatase

Le mot anatase dérive du grec « ana » = étiré – « anatisis » = allongement (pour les cristaux octaédriques allongés) [9].

L'anatase possède une structure cristalline de symétrie tétragonale décrite par le groupe spatial $I4_1/amd$ (Fig.I.3) [5]. L'anatase est de groupe de symétrie C_{4h} [10, 11], il comprend huit molécules par maille. Chaque atome de titane est entouré par six atomes d'oxygène particulièrement équidistants, et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes de titane [11]. Ses paramètres cristallins sont : $a = b = 0,3785$ nm et $c = 0,9514$ nm [12].

Cependant la structure de la phase anatase est plus complexe que celle de la phase rutile [13]. Cette structure est stable à des températures plus basses contrairement à celles de la formation du rutile et du brookite [14].

Deux atomes de Ti sont situés en $[0, 0, 0]$ et $[0, 1/2, 1/4]$ et 4 atomes d'oxygène en $[0, 0, u]$, $[0, 0, -u]$, $[0, 1/2, u+1/4]$ et $[1/2, 0, -u+3/4]$ en coordonnées cristallines. La maille conventionnelle est quadratique simple et n'est pas primitive, donc les atomes sont présents en double par application de la translation fractionnaire $[1/2, 1/2, 1/2]$. La maille primitive est quadratique à base centrée les coordonnées des vecteurs de base du réseau de Bravais de la maille primitive sont : $a = [1/2, -1/2, 1/2]$, $b = [1/2, 1/2, 1/2]$, $c = [-1/2, -1/2, 1/2]$ en coordonnées cristallines. Les atomes se situent : pour Ti en $[0, 0, 0]$ et $[0, 3/4, 1/4]$, pour O en

$[0, u, u]$, $[0, -u, -u]$, $[1/2, u+3/4, u+1/4]$ et $[1/2, -u+3/4, -u+1/4]$. La phase anatase se décrit au moyen des deux paramètres de maille a et c , et d'un paramètre interne u [15].

La couleur de la phase anatase est brune qui peut virer au noir, également jaune et bleu ;
Transparence : les cristaux sont sombres [16, 17].



Fig.I.2 L'anatase [17, 18]

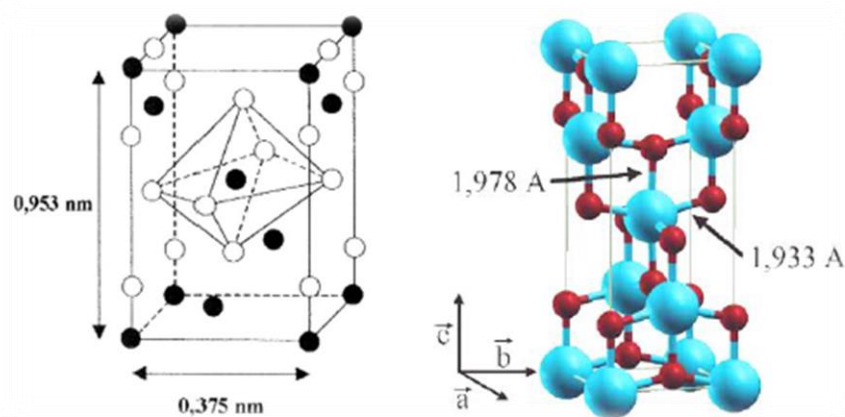


Fig.I.3 Maille élémentaire du TiO_2 anatase (Ti en bleu-grosse boule, O en rouge-petite boule) [19]

b) Le rutile

Le nom rutile dérive du latin « rutilus » [9]. La phase rutile, dont la structure est montrée sur la figure I.5, admet une symétrie tétragonale décrite par le groupe spatial $P4_2/mnm$ [5], d'un groupe de symétrie D_{4h} , il comprend deux molécules par maille [11]. Ses paramètres cristallins sont : $a = b = 0,4593 \text{ nm}$ et $c = 0,2959 \text{ nm}$ [12].

A haute température, c'est la structure la plus stable de TiO_2 [20].

Dans cette phase, 2 atomes de Ti en $[0, 0, 0]$ et $[1/2, 1/2, 1/2]$ et 4 atomes d'oxygène en $[u, u, 0]$, $[-u, -u, 0]$, $[u+1/2, 1/2-u, 1/2]$ et $[1/2-u, u+1/2, 1/2]$ en coordonnées cristallines. La phase rutile est donc déterminée par deux paramètres de maille a et c , et un paramètre interne u [15].

La couleur du rutile est noire ou brun rougeâtre dans de grands cristaux épais ou jaune d'or ou jaune rouillé comme inclusions dans les cristaux minces ; Transparence : transparents dans les cristaux plutôt minces [16, 21].



Fig.I.4 Le rutile [18, 21]

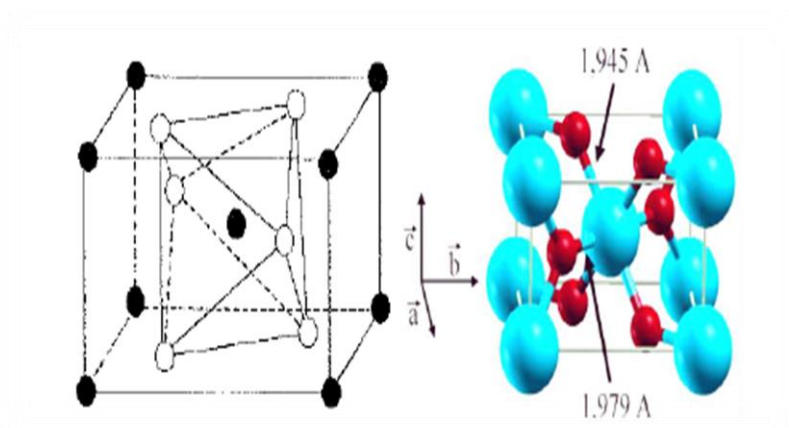


Fig.I.5 Maille élémentaire du TiO_2 rutile (Ti en bleu-grosse boule, O en rouge-petite boule) [22, 23]

c) La brookite

La brookite a une structure cristalline de symétrie orthorhombique, décrite par le groupe spatial $Pbca$ [5] (Fig.I.7), d'un groupe de symétrie D_{2h} , il comprend huit molécules par maille [19].

Ses paramètres de maille sont : $a = 0,54558 \text{ nm}$, $b = 0,91819 \text{ nm}$ et $c = 0,51429 \text{ nm}$ [12].

Cette structure est plus complexe que les deux autres phases, plus abondantes (anatase et rutile) [24]. C'est une phase intermédiaire de la transformation de l'anatase vers le rutile [25], elle est également métastable [26, 27].

Les octaèdres TiO_6 sont disposés en chaînes parallèles à la direction $[001]$, et celles-ci en couches parallèles $[100]$ [11].

La couleur est brun foncé au noir verdâtre ; Transparence : les cristaux sont sombres [16, 28].

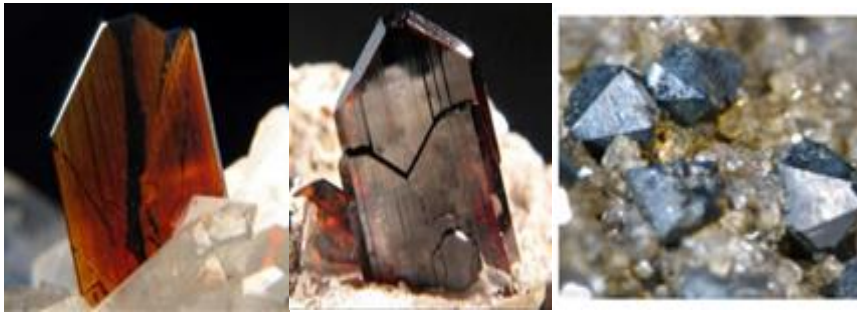


Fig.I.6 La brookite [18, 29]

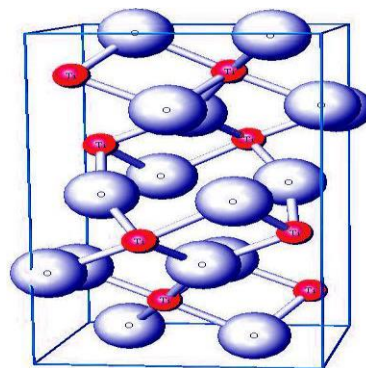


Fig.I.7 Maille élémentaire du TiO_2 brookite (Ti en bleu-grosse boule, O en rouge-petite boule) [29]

I.2.1.3 Les différentes formes morphologiques du TiO_2

A l'échelle du nanomètre, le TiO_2 peut se présenter sous une grande variété de formes, qui varient selon la structure cristalline (anatase, rutile...), la taille, la morphologie et la présence d'un enrobage ou non.

Il y a 8 caractéristiques de différenciation :

- La taille et distribution des tailles.
- L'état d'agrégation et d'agglomération.
- La morphologie.
- La surface spécifique/surface disponible.
- La composition (impuretés, phases cristallines, etc).
- L'état de surface.
- La charge de surface.
- La solubilité et la dispersibilité.

En ce qui concerne la morphologie à l'échelle nanométrique, les différentes formes géométriques de TiO_2 peuvent être les suivantes (Fig.I.8) :

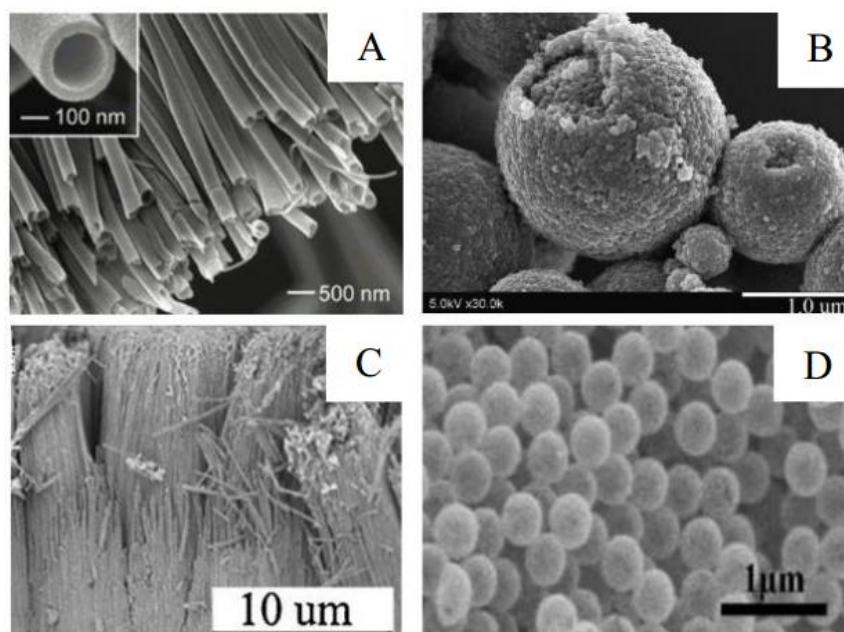


Fig.I.8 Différentes morphologies du TiO_2 : (A) Nanotubes, (B) Sphères, (C) Nanofils et (D) Nanoparticules [30]

I.3 Propriétés optiques

Parmi les trois phases cristallines du TiO_2 , le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (Tab I.1), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix massivement utilisé dans l'industrie des peintures [31].

Tableau I.1 Indice de réfraction [32] et valeur du gap énergétique des phases de TiO_2 [33]

	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70
Gap	3,02 eV (411 nm)	3,23 eV (384 nm)	3,14 eV (395 nm)

La principale utilisation du dioxyde de titane est due à ses propriétés pigmentaires les poudres du dioxyde de titane réfléchissent plus de 96% de la lumière visible (Fig.I.9), ce qui donne à l'œil humain l'impression de la couleur blanche [34].

Ainsi, il est principalement utilisé dans l'industrie des peintures, des encres, des matières plastiques, des revêtements de sols, des caoutchoucs, du bâtiment et de la papeterie en tant que pigment (75 % de la production) sous le nom blanc de titane. Son inertie chimique et sa

grande pureté font qu'il est également employé dans l'industrie de l'emballage alimentaire, la pharmacie et les cosmétiques [31].

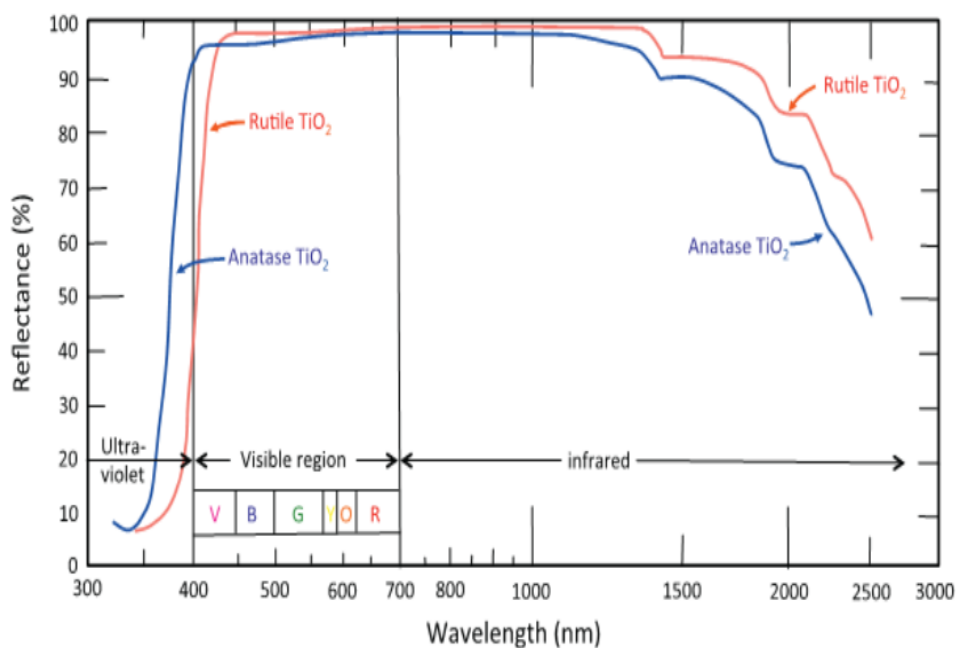


Fig.I.9 Réflectance du dioxyde de titane [31]

I.4 Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane se présente comme un semi-conducteur de type n [35] à gap indirect [36], avec une large bande interdite d'énergie légèrement supérieure à 3 eV à température ambiante [37].

Les niveaux énergétiques du haut de la bande de valence sont principalement constitués des orbitales $2p$ des atomes d'oxygène (d'où la notation $p\pi$), tandis que le bas de sa bande de conduction est formé en grande partie par les orbitales $3d$ des atomes de titane (d'où la notation d) [38].

La figure I.10 illustre les orbitales moléculaires de TiO_2 anatase et rutile.

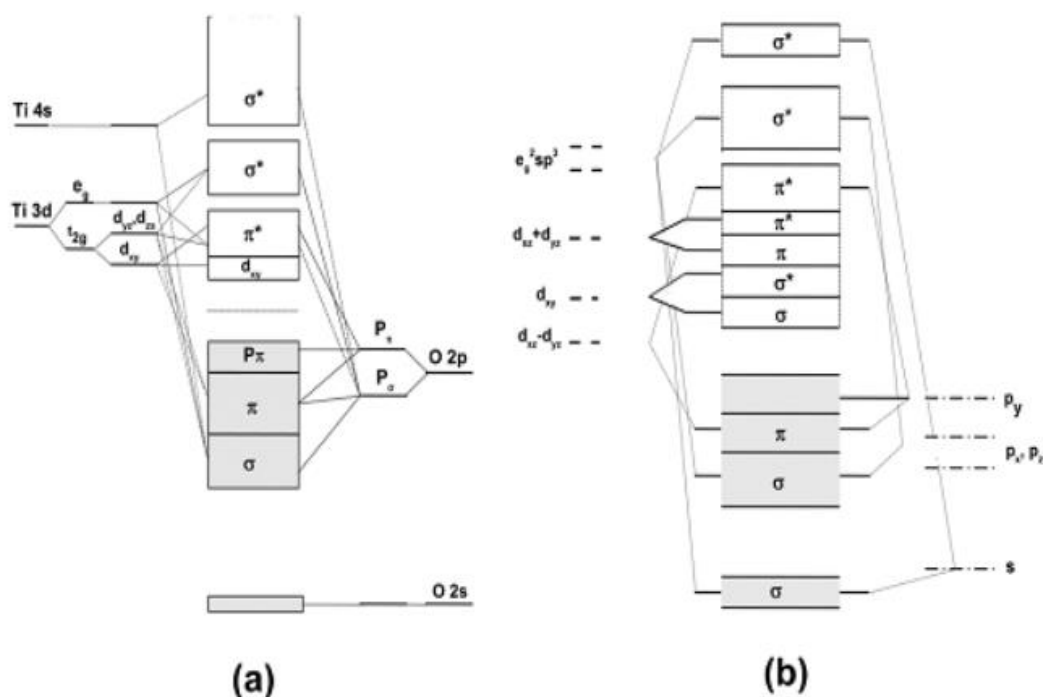


Fig.I.10 Orbitales moléculaires de TiO₂ (a) anatase (b) rutile [39, 40]

Les traits en pointillés et pleins représentent les contributions faibles et fortes, respectivement [35].

Les mailles cristallines des trois principales phases du TiO₂ conduisent à différentes structures électroniques ayant des bandes interdites dont la largeur varie avec la forme allotropique de TiO₂ : 3,0 eV pour le rutile [41], 3,2 eV pour l'anatase [42] et 3,1 eV pour la brookite pour le matériau massif à température ambiante [43, 44]. Ces valeurs sont associées à une forte absorption dans le domaine ultraviolet.

Ceci explique notamment l'utilisation massive du TiO₂ (rutile surtout) dans les crèmes solaires [45].

La figure I.11 présente les structures de bandes des trois polymorphes stables à basse pression du TiO₂.

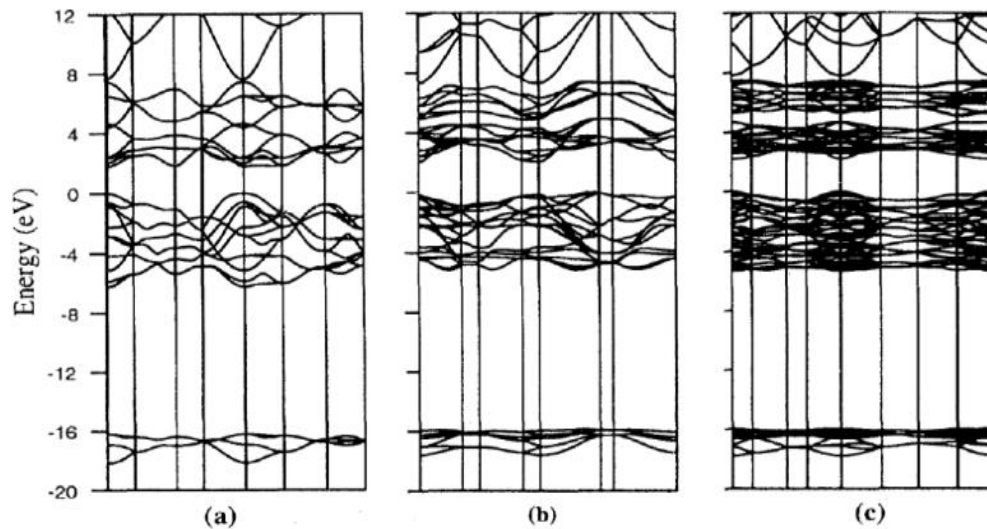


Fig.I.11 Structures des bandes calculées pour : rutile (a), anatase (b) et brookite (c) [43, 44]

I.5 Propriétés semi-conductrices

Le caractère semi-conducteur de type n du dioxyde de titane, s'explique par la présence de lacunes d'oxygène. La présence de lacunes anioniques est alors compensée en charge par la présence d'ions Ti^{3+} parmi les cations Ti^{4+} du réseau de TiO_2 .

I.5.1 Comportement à l'obscurité

Lorsque la surface d'un semi-conducteur de type n est mis au contact d'une autre phase (liquide, gaz ou métal), le niveau de Fermi de TiO_2 s'égalise avec le potentiel redox ou le potentiel appliqué à la surface. Les niveaux d'énergie des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) subissent une courbure, qui suit le déplacement du niveau de Fermi, tout en maintenant constante la hauteur du gap d'énergie. Cette courbure entraîne une redistribution des charges dans la zone de charge d'espace du semi-conducteur (Fig.I.12).

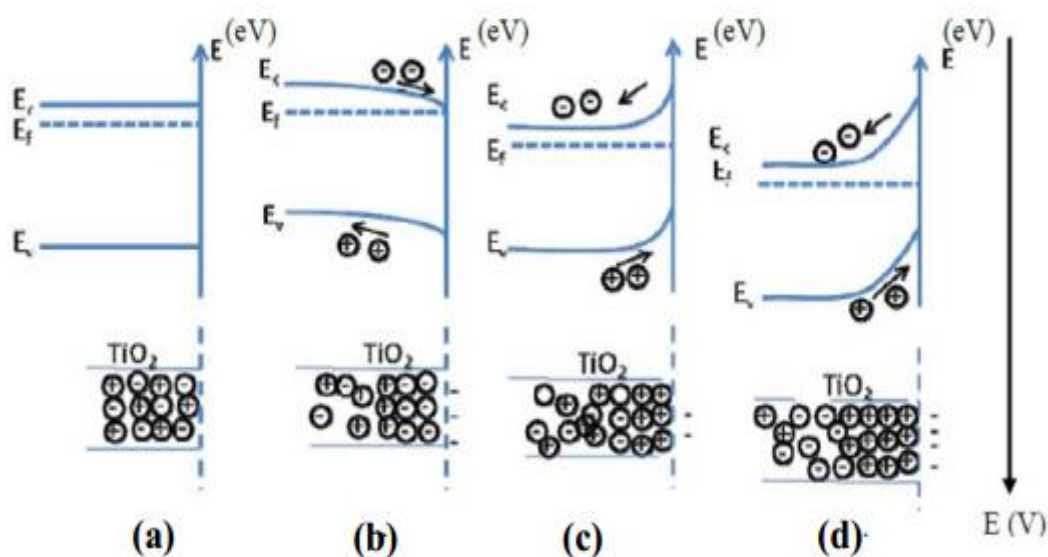


Fig.I.12 Interface entre un semi-conducteur de type n et un électrolyte à l'obscurité [46]

- a) : Situation de bande plate (bp) ($E=E_{bp}$), b) : Situation d'accumulation ($E<E_{bp}$)
 c) : Situation de déplétion ($E>E_{bp}$) d) : Situation d'inversion ($E>>E_{bp}$)**

I.5.2 Comportement sous éclaircissement

Lorsque le semi-conducteur est excité par une radiation lumineuse d'énergie supérieure à celle du gap, la génération de paires électrons-trous modifie la répartition des charges dans la zone de charge d'espace. Ainsi dans le cas d'un semi-conducteur de type n, la création de photoélectrons dans la BC entraîne un déplacement du niveau de Fermi vers des valeurs de potentiels plus négatives. La différence entre les potentiels en circuit ouvert à l'obscurité et sous éclaircissement est appelée « photo-potential ». Simultanément lorsque la courbure des bandes est favorable (c'est-à-dire en situation de déplétion pour les porteurs majoritaires), les trous photo-générés sont entraînés vers la surface du semi-conducteur, donnant naissance à un photo-courant anodique.

La figure I.13 compare les courbes $I = f(E)$ obtenues à l'obscurité et sous éclaircissement.

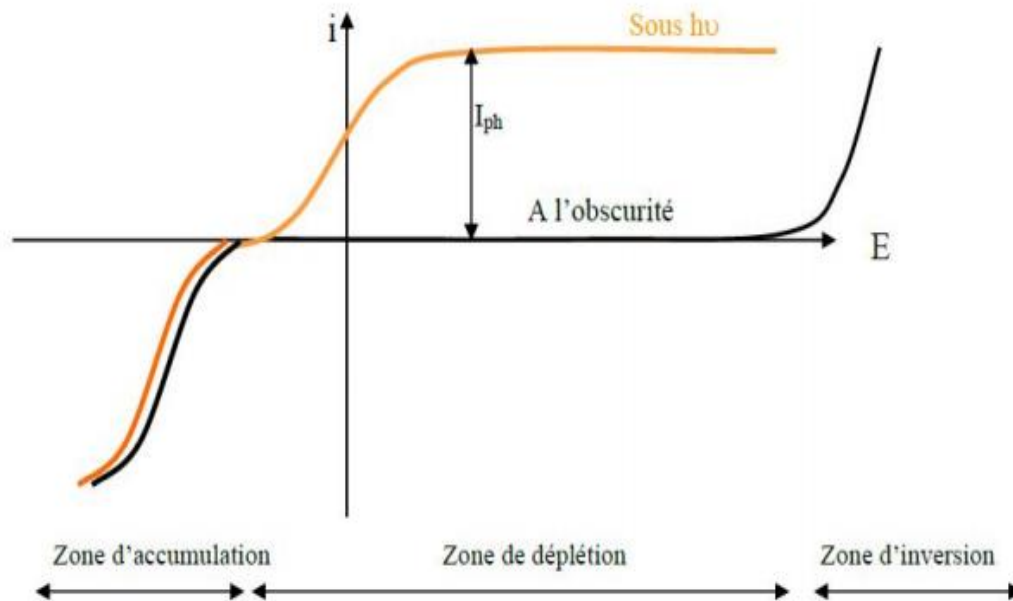


Fig.I.13 Courbe $I = f(E)$ à l'obscurité et sous éclaircissement pour un SC de type n [46]

I.6 Caractéristiques de TiO_2

I.6.1 Caractéristiques atomiques

Tableau I.2 Caractéristiques des éléments constitutifs de TiO_2 [47]

Elément	Rayon atomique (nm)
O	0,066 (covalent)
Ti	0,146 (métallique)
Elément	Rayon ionique (nm)
O (-2)	0,14
Ti (+4)	0,064

I.6.2 Caractéristiques physiques des différentes structures de TiO_2

Les paramètres physiques des différentes structures de l'oxyde de titane sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau I.3 Caractéristiques des différentes structures de TiO₂ [47, 48]

Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite	Réf
Taille moyenne du cristal	0,14 à 0,17 µm	0,17 à 0,24 µm	/	[48]
Couleur	Bleu, brune, jaune.	Bleu, jaune, rouge, bleuâtre, brunâtre, rouge brun ou violet.	Brun foncé, noir verdâtre.	[48]
La masse volumique (g.cm ⁻³)	3,84	4,26	4,17	[48]
La masse moléculaire	79,9	79,9	79,9	[48]
Dureté (échelles de mohs)	5,5 à 6,0	5,5 à 6,5	5,5 à 6,0	[48]
La liaison Ti-O (Å)	1,917	1,959	1,9	[48]
La liaison Ti-Ti (Å)	/	2,96	/	[48]
La structure	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique	[48]
a (nm)	0,3733	0,4584	0,5436	[47]
b (nm)	0,3733	0,4584	0,9166	[47]
c (nm)	0,9370	0,2953	0,5135	[47]
c/a	2,510	0,644	0,944	[47]
V (Å ³)	136,30	62,40	257,40	[47]
La coordinence	4	2	8	[47]
Densité volumique (Kg/m ³)	3830	4240	4170	[47]

I.6.3 Caractéristiques thermiques**Tableau I.4 Différents paramètres thermiques [47]**

Structure	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (à la pression pO ₂ (101,325 KPa))	Capacité calorifique standard C _p ⁰ (298,15 K) J/(mol °C)
Rutile	1870	2927	55,06
Anatase	-	-	55,52

I.6.4 Caractéristiques optiques

Tableau I.5 Indice de réfraction [47]

	n_g	n_m	n_p
TiO ₂ (rutile)	2,9467	-	2,6506
TiO ₂ (anatase)	2,5688	-	2,6584
TiO ₂ (brookite)	2,8090	-	2,6770

I.6.5 Caractéristiques électriques

Résistivité volumique à 25 °C (Ohm Cm)	10 ¹³ -10 ¹⁸	[49]
Constante diélectrique	(80-100) est plus élevée	[49, 50]
Conductivité électrique	Faible	[51, 52]

I.7 Dopage du dioxyde de titane

Le phénomène de dopage d'un semi-conducteur est un phénomène d'une extrême importance dans la mesure où il apporte des changements considérables aux propriétés du matériau considéré. Il est acquis depuis bien longtemps que la réponse optique d'un matériau est déterminée par sa structure électronique, elle-même entièrement liée à la structure cristallographique, la composition chimique (du volume et de la surface) ainsi qu'à la dimension du matériau en question (confinement pour les dimensions nanométriques) [53], le dopage cationique (remplacement de l'ion Ti⁴⁺) ou anionique (remplacement de l'ion O²⁻) peut modifier les propriétés optiques du TiO₂ [54, 55], du fait de son impact sur toutes les propriétés qu'on vient de citer.

S'agissant de la photo-catalyse il est souhaitable de conserver la structure cristallographique initiale pour préserver les propriétés photo-catalytiques du TiO₂, donc avoir une idée bien précise quant aux éléments de dopage à utiliser, et compte tenu du rayon ionique et de la charge de l'anion O²⁻, il est plus facile de substituer le cation Ti⁴⁺ avec d'autres métaux de transition [53].

La structure de bande des semi-conducteurs peut être modifiée par le processus de dopage. Pour le TiO₂, le procédé est habituellement mis en œuvre afin d'étendre sa plage de réponse optique dans la région visible en remplaçant les ions Ti⁴⁺ ou O²⁻ dans la structure par des substituants métalliques ou non métalliques. Les sites de dopage ne sont pas limités à la substitution d'atomes dans le réseau mais peuvent également être situés entre les sites Ti⁴⁺ et

O^{2-} , en positions interstitielles [56, 57]. Les espèces dopantes sont généralement incorporées dans la structure pour réduire la valeur de l'énergie du gap E_g en abaissant le bord supérieur de la bande de conduction ou en élevant le bord inférieur de la bande de valence. Cela a pour effet de sensibiliser le TiO_2 aux longueurs d'onde de la gamme visible [37].

En résumé nous pouvons dire que : le dioxyde de titane peut être utilisé pur ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques. Il a été montré dans certains cas que le dopage donne lieu à une augmentation de sa photo-activité et améliore ses propriétés structurales, électriques et magnétiques. Les paramètres déterminants pouvant influencer les propriétés des matériaux dopés sont en général : la méthode de synthèse, la concentration, la nature du dopant et le traitement thermique [58].

I.7.1 Dopage cationique avec les métaux de transition

Le dopage cationique du TiO_2 consiste à remplacer l'ion Ti^{4+} par un autre ion [59]. Différents métaux ont été employés pour doper le TiO_2 par des méthodes chimiques par voie humide [57], de traitements à haute température, ou d'implantation d'ions [60]. D'après la littérature, on peut citer des dopages avec les ions métalliques : V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Sn, W... [61], les lanthanides : La, Ce, Nd... [62] ou encore avec les alcalins : Li, Na, K [63]. Selon le pourcentage de cations substitués, plusieurs propriétés vont être modifiées : la photo-réactivité, le taux de recombinaison des charges [55, 57], la stabilité thermique, la taille des cristaux, la cristallinité, ou encore la concentration de défauts de surface [64]. La structure électronique se trouve modifiée via la densité d'états. Des calculs de bandes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont montré la formation d'un niveau électronique occupé dans la bande interdite du TiO_2 dont la position varie selon le dopant et sa concentration [65]. D'autres auteurs ont montré la réduction du gap du TiO_2 d'une valeur de 0,55 eV grâce à la substitution avec des ions Nd^{3+} et la création d'un nouveau niveau non-occupé au-dessus de la BV du TiO_2 [66], ainsi que le comportement de semi-métal de TiO_2 dopé Nd ou V grâce à la présence des états électroniques Nd 4f et V 3d en bas de la BC [67, 68].

Finalement, ce sont les propriétés optiques qui vont être bouleversées avec, en général, un décalage vers le rouge dans le seuil d'absorption [57, 62, 65, 66]. Encore une fois, la valeur du décalage peut varier avec la concentration de dopant. Ce décalage du gap est attribué à une transition électronique entre le niveau électronique d du métal et la BC du TiO_2 . D'autres auteurs ont constaté non pas un décalage du gap mais l'apparition d'une nouvelle

bande d'absorption dans la région du visible se présentant comme un épaulement sur la courbe d'absorption du TiO_2 dû à la formation d'un niveau énergétique dans le gap correspondant aux impuretés métalliques [69].

Plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO_2 en réduisant la largeur de sa bande interdite. Cependant, la majorité des travaux adhèrent au fait que ce dopage augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [70].

En général, le dopage de TiO_2 avec des ions métalliques dépend du type et de la concentration du dopant ainsi que du mode opératoire de son introduction et doit être considéré avec soin en fonction de l'application du photo-catalyseur [37].

I.7.2 Dopage anionique avec les non métaux

Lors du dopage anionique, les ions O^{2-} sont remplacés par des atomes non métalliques [59]. L'insertion des hétéroatomes tels que : B, C, N, F, O, S, Cl, Br a largement été étudiée dans la littérature [55, 71]. Une série de techniques comprenant la synthèse sol-gel, le dépôt par pulvérisation cathodique et le dépôt chimique en phase vapeur, avec des études approfondies sur l'activité de la lumière visible d'une large gamme de composés à base de TiO_2 dopés avec des éléments non métalliques ont été réalisés [67, 72].

Les études théoriques et expérimentales ont confirmé que l'emploi d'hétéro éléments en tant que dopant du TiO_2 anatase produit une diminution de la largeur du gap. Dans le cas du dopage au carbone, à l'azote, au soufre et au fluor, des états se trouvent introduits dans le gap du TiO_2 et s'ils sont assez proches de la BV ou de la BC, ils peuvent se mélanger avec les états de la BC ou les états $\text{O}2p$ de la BV et produire une diminution du gap. C'est le cas pour C [73], N [74] et S [75]. D'autres états peuvent être présents dans le gap, sans pour autant le diminuer, mais permettent des transitions électroniques à plus basse énergie. C'est le cas du fluor [76].

Parmi les dopants anioniques, non métalliques, N s'est peut-être révélé le plus prometteur en termes d'amélioration de la photo-activité de TiO_2 dans le visible [77]. L'azote peut être facilement introduit dans le réseau de TiO_2 car il est similaire en taille atomique à l'oxygène, est très stable et a une faible énergie d'ionisation [78].

Les premières études du dopage par l'azote ont été effectuées par Sato en 1986 [79], lorsqu'il a rapporté la réponse à la lumière visible d'un photo-catalyseur au TiO_2 préparé en utilisant du NH_4OH pendant l'étape de calcination. Cependant, ce n'est que lorsque les

travaux d'Asahi et al. en 2001 [80], la recherche sur le dopage du TiO_2 avec des ions non métalliques s'est intensifiée. Le groupe de travail a proposé un ensemble d'exigences pour obtenir une activité de lumière visible pour le TiO_2 [81]. Il a indiqué que, pour obtenir une activité de lumière visible de TiO_2 , les critères suivants devraient être respectés : le dopant devrait produire des états dans le TiO_2 E_g absorbant la lumière visible ; les nouveaux états d'impureté et le nouveau rebord CB inférieur résultant devraient être aussi élevés que ceux du TiO_2 ; les nouveaux états de l' E_g devraient se chevaucher avec les états de bande de TiO_2 pour permettre le transfert de porteurs de charge photo générés vers les sites actifs à la surface [37].

Finalement, rappelons que le rôle de ce dopage est de décaler efficacement le seuil d'absorption du TiO_2 vers la région du visible et ceci dans le but d'améliorer les performances du matériau lors de son emploi pour différentes applications dont les plus porteuses sont : la photo-catalyse et le photovoltaïque... [70]

Comme avec les photo-catalyseurs au TiO_2 dopés au métal, le procédé de préparation, et le type et la concentration des dopants non métalliques influencent la structure de la bande résultante et l'activité de la lumière visible du catalyseur [37].

I.8 Applications du dioxyde de titane en photo-catalyse

La photo-catalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance, le photo-catalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'action de la lumière, sans se dégrader lui-même. Son principe est simple, il réside dans la décomposition et la dégradation de la matière sous l'action de rayons lumineux, principalement ultraviolets. Des réactions d'oxydation et de réduction peuvent ainsi se produire entre les électrons capturés et les substances chimiques absorbées [82].

Depuis la découverte du phénomène de photo-catalyse par Fujishima et Honda en 1972 [83], le TiO_2 est resté le photo-catalyseur le plus efficace est le moins polluant pour l'environnement. Il a ainsi été largement utilisé pour la photo-dégradation de divers polluants [84-86].

Dès lors la photo-catalyse a commencé à attirer plus d'attention et les recherches s'accroissent dans ce domaine pour donner naissance à des applications très diversifiées.

Le TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé en photo-catalyse hétérogène en raison de sa stabilité chimique, sa non toxicité, son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser les polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photo-catalytique plus importante en présence du TiO_2 [82].

Le tableau I.6 résume les domaines d'applications du TiO₂ dans la photo-catalyse [87].

Tableau I.6 Applications du TiO₂ en photo-catalyse

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

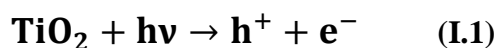
I.8.1 Mécanisme de la photo-catalyse

Le mécanisme de photo-catalyse peut être décrit succinctement comme suit :

L'activation du semi-conducteur se fait par absorption d'un rayonnement dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite [88]. Le processus photo-catalytique est schématisé pour le cas de TiO₂ sur la figure I.14, dont les détails sont explicités par les étapes suivantes :

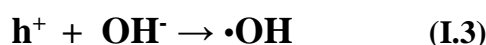
I.8.1.1 Excitation de TiO₂

La première étape consiste à exciter le TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 385 nm [49]. Ceci entraîne donc la création de paires électrons-trous (réaction I.1).



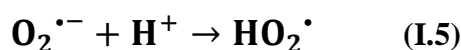
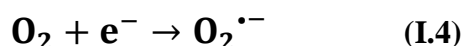
I.8.1.2 Oxydation de l'eau et des hydroxydes

La deuxième étape est liée à la formation du radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$. En effet un électron de la bande de valence est transféré à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h^+). Les trous réagissent avec les donneurs d'électrons comme H₂O et les ions hydroxyde (OH⁻), issus de l'ionisation de l'eau, pour former le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ suivant les réactions (I.2 et I.3) :



I.8.1.3 Réduction de l'oxygène

L'étape survenant simultanément avec la précédente concerne la formation du radical hydroperoxyde $HO_2\cdot$. Ceci est dû aux électrons qui réagissent avec l'oxygène dissous O_2 pour former les radicaux superoxydes $O_2^{\cdot-}$ et la protonation de ce dernier donne lieu au radical hydroperoxyde $HO_2\cdot$ [59]. Cette étape est schématisée par les deux réactions I.4 et I.5



I.8.1.4 Dégradation des polluants

L'ultime étape de ce mécanisme de photo-catalyse est bien entendu le phénomène de dégradation des polluants ; les radicaux hydroxyles formés dans la réaction I.3 participent également à la dégradation des polluants, comme l'indique la réaction I.6

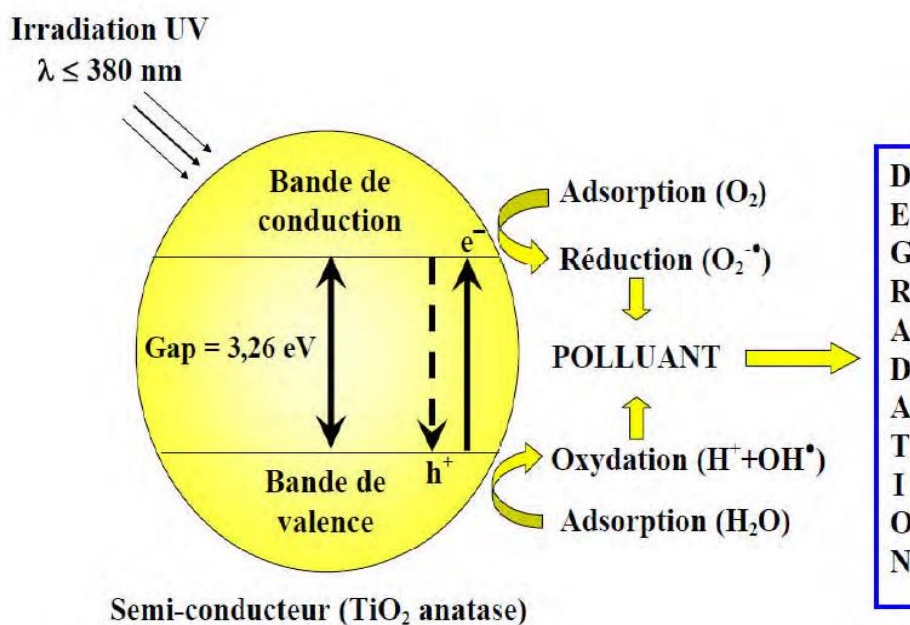
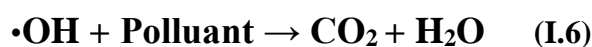


Fig.I.14 Schéma du processus photo-catalytique dans une particule de TiO_2 anatase [58]

I.8.2 Impact de la recombinaison des paires électron-trou

Une chose est à ne pas négliger dans le processus de photo-catalyse, c'est l'effet de la recombinaison électron-trou dans le volume de la particule ou sur la surface, qui s'accompagne d'une part, de la production de chaleur (réaction I.7), et dont la formation est tributaire et d'autre part, de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photo-catalyseur [11].

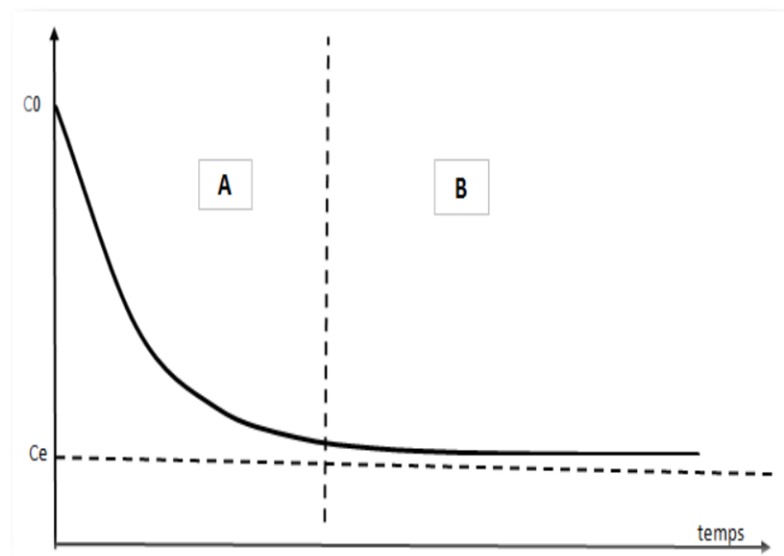


La vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux : la composition allotropique, la cristallinité, la taille des cristallites, et le taux de dopage ionique. Ces facteurs ont une influence sur l'activité photo-catalytique également. D'autre part, l'activité photo-catalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule [89].

I.8.3 Adsorption du polluant

L'adsorption du polluant à la surface du catalyseur représente l'étape initiale indispensable à la photo-catalyse, qui est un procédé hétérogène nécessitant un contact entre la molécule à dégrader et le catalyseur. Les interactions entre le photo-catalyseur solide et les molécules organiques en phase liquide jouent donc un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photo-catalytique.

Expérimentalement, l'étude de l'adsorption est déterminée en mesurant la quantité du polluant pouvant être adsorbée par un catalyseur. La mise en contact d'un solide et d'une solution contenant des molécules adsorbables, de concentration initiale C_0 , va induire un transfert d'une certaine quantité de ces molécules vers la surface du solide (Fig.I.15-zone A-) et ensuite la solution va atteindre un équilibre thermodynamique (concentration d'équilibre C_e) avec la phase adsorbée (Fig.I.15-zone B-).



**Fig.I.15 Cinétique d'adsorption d'un adsorbat (polluant) sur un adsorbant
(catalyseur) [90]**

Références

- [1] I. Djerdj, A.M. Tonejc, Structural investigations of nanocrystalline TiO₂ samples, *J. Alloys. Compd.*, 413 (2006) 159–174.
- [2] N.A. Dubrovinskaia, L.S. Dubrovinsky, R. Ahuja, V.B. Prokopenko, V. Dmitriev, H.-P. Weber, J.M. Osorio-Guillen, B. Johansson, Experimental and theoretical identification of a new high pressure TiO₂ polymorph, *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001) 275501-1-275501-4.
- [3] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. Takei, Topotactic oxidation of ramsdellite-type Li_{0.5}TiO₂, a new polymorph of titanium dioxide: TiO₂(R), *J. Solid. State. Chem.*, 113 (1994) 27–36.
- [4] T.P. Feist, P.K. Davies, The soft chemical synthesis of TiO₂ (B) from layered titanates, *J. Solid. State. Chem.*, 101 (1992) 275–295.
- [5] Y. Messai, Synthèse et caractérisation de nanoparticules semi-conductrices à large bande interdite pour l'étude de leurs propriétés photophysique, photochimique et antibactérienne, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2018).
- [6] M. Mattesini, J.S. de Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja, High-pressure and high-temperature synthesis of the cubic TiO₂ polymorph, *Phys. Rev. B.*, 70 (2004) 212101-1-212101-4.
- [7] L.S. Dubrovinsky, N.A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N.M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson, Materials science: The hardest known oxide, *Nature*, 410 (2001) 653–654.
- [8] K. Rajeshwar, Photoelectrochemistry and the environment, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (12) (1995) 1067-1082.
- [9] A. Crisbasan, Etude de croissances de nanostructures de TiO₂ en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO₂, Thèse de doctorat, Université Bourgogne Franche-Comté-Français, (2017).
- [10] J.A. Dumesic, N.Y. Topso, Y. Chen, T. Slabiak, Kinetics of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over vanadia/titania, *J. Catal.*, 163 (1996) 409-417.
- [11] H. Dehdouh, Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration, Thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2009).
- [12] A. Mohamed, A.E. Houssine, F. Nejmaa, B. Ibrahim, Ab-initio study of electronic, optical and thermoelectric properties of TiO₂ phases using mBJ approximation, 2020 IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications (ICOA), Beni Mellal, Marocco, 2020, 1-5.

- [13] M. Aounallah, Étude des propriétés physiques de couches minces de TiO₂ élaborée par voie Sol Gel, Mémoire de master, Université Larbi Tebessi – Tébessa, (2016).
- [14] H. Berger, H. Tang, F. Levy, Growth and raman spectroscopic characterization of TiO₂ anatase single crystals, *J. Crystal. Growth.*, 130 (1993) 108-112.
- [15] V. Trinite, Etude théorique des phases du titane, Thèse de doctorat, école polytechnique, (2007).
- [16] D. Adnan, Caractéristiques optiques et structurales des couches minces d'oxyde de titane obtenues par voie Sol-Gel, Thèse de magister, Université Frères Mentouri-Constantine (2005).
- [17] <https://www.pinterest.com/msmith219/anatase/>
- [18] S. Haya, Élaboration d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO₂), et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV), Thèse de magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2009).
- [19] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J.A. Toledo-Antonio, F. Prdraza, Local order in titania polymorphs, *Inter. J. Hydrog. Energy.*, 26 (2001) 1279-1287.
- [20] M. Ayadi, Elaborations et caractérisations de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenues par la méthode Sol-Gel, Thèse de magister, Université Frères Mentouri-Constantine (...).
- [21] <https://www.mindat.org/min-3486.html>
- [22] J.F. Marucco, B. Poumellec, Thermodynamic properties of titanium dioxide, niobium dioxide and their solid solutions at high temperature, *J. Phys. Chem. Solids.*, 46 (1985) 709-717.
- [23] W. Göpel, J.A. Anderson, D. Francke, M.J. Aehnig, K. Phillips, J.A. Schäffer, G. Rocker, Surface defects of TiO₂ (110): A combined XPS, XAES AND ELS study, *Surf. Sci.*, 139 (1984) 333-346.
- [24] C. Pighini, Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, (2006).
- [25] M. Rezaee, S.M.M. Khoie, Mechanically induced polymorphic phase transformation in nanocrystalline TiO₂ powder, *J. Alloys. Compd.*, 507 (2010) 484–488.
- [26] H. Zhao, L. Liu, J.M. Andino, Y. Li, Bicrystalline TiO₂ with controllable anatase-brookite phase content for enhanced CO₂ photoreduction to fuels, *J. Mater. Chem. A.*, 1 (2013) 8209–8216.

- [27] V. Štengl, D. Králová, Photoactivity of brookite–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of hydrothermally prepared brookite, *Mater. Chem. Phys.*, 129 (2011) 794–801.
- [28] <http://www.dakotamatrix.com/products/6483/brookite>
- [29] Y. Ran, P. Kwang, G.J. Kim, Structural and optical properties of rutile and anatase TiO₂ thin films: Effects of Co doping, *Thin Solid Films*, 484 (2005) 34-38.
- [30] L. Daragnes, Les nanoparticules de dioxyde de titane, leur place dans l'industrie cosmétique et ses dangers, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, (2018).
- [31] R. Azouani, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, Thèse de doctorat, Université Paris-Nord - Paris XIII, (2009).
- [32] H. Faouzi, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, K. Boukheddaden, Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO₂ dopé Cu obtenues par voie Sol-gel, *Afr. Sci.*, 10 (2014) 10-20.
- [33] Q-Le. Trequesser, Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane de morphologies contrôlées : localisation, quantification et aspects toxicologiques de la cellule à l'organisme pluricellulaire, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, (2014).
- [34] S. Mahmoudi, Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, (2014).
- [35] V. Jouenne, Nanocristaux de dioxyde de titane à morphologie contrôlée : synthèse, suspensions colloïdales et dépôt par électrophorèse, Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2013).
- [36] M. Hamandi, Élaboration et caractérisation d'oxydes de titane de morphologie contrôlée : application à la photodégradation de polluants organiques, Thèse de doctorat, Université de Lyon, (2017).
- [37] R. Amraoui, Calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de titane TiO₂ dans sa phase rutile dopé par le nickel ou le cérium, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2019).
- [38] Th. Beuvier, Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de TiO₂(B) nanométrique pour accumulateur lithium-ion, Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2009).
- [39] B. Jiang, J.M. Zuo, N. Jiang, M. O'Keeffec, J.C.H. Spence, Charge density and chemical bonding in rutile, TiO₂, *Acta Cryst.*, A59 (4) (2003) 341-350.
- [40] P.I. Sorantin, K. Schwarz, Chemical bonding in rutile-type compounds, *Inorg. Chem.*, 31 (4) (1992) 567–576.

- [41] F. Grant, Properties of rutile (titanium dioxide); Nat. Bureau of Standards, Washington, Rev. Mod. Phys., 31 (1959) 646-674.
- [42] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. Schmid, F. Levy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, J. Appl. Phys., 75 (1994) 2042-2047.
- [43] S. Pardis, Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique, Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, (2011).
- [44] H. Fraoucene, Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO₂ nanotube, Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (...).
- [45] J. Wang, Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser : synthèse, propriétés et application au photovoltaïque, Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, (2014).
- [46] P. Pu, Etude électrochimique et photoélectrochimique des modes de conduction dans les films de TiO₂ nanostructurés, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris, (2012).
- [47] U. Diebold, The Surface Science of Titanium Dioxide, Surf. Sci. Rep., 48 (2003) 53-229.
- [48] F. Mecheri, Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO₂ Effets des conditions préparatoires, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2014).
- [49] N. Hadj Salah, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2012).
- [50] H. Bach, D. Krause, Thin Films on Glass, Springer, Heidelberg, (1997).
- [51] P. Alexandrov, J. Koprinarova, D. Todorov, Dielectric properties of TiO₂-films reactively sputtered from Ti in an RF magnetron, Vacuum. 47 (1996) 1333-1336.
- [52] Dj. Kerdoud, Préparation par électrochimie et CVD ultrasonore de couches de TiO₂ en vue de la dépollution de l'eau étude cristallographique et électrochimique, Thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2005).
- [53] P. Simon. Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique, Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI-Français, (2011).
- [54] Y. Zhang, X. Xiong, Y. Han, X. Zhang, F. Shen, S. Deng, H. Xiao, X. Yang, G. Yang, H. Peng, Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO₂ film electrodes: An overview, Chemosphere, 88 (2012) 145–154.

- [55] C.M. Teh, A.R. Mohamed, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *J. Alloys. Compd.*, 509 (2011) 1648–1660.
- [56] E. Shojaee, M. Abbasnejad, M. Saeedian, M. Mohammadzadeh, First-principles study of lattice dynamics of TiO₂ in brookite and cotunnite structures, *Phys. Rev. B.*, 83 (2011) 1-10.
- [57] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 13669-13679.
- [58] F. Medjaldi, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂), Thèse de magister, Université Mentouri- Constantine, (2012).
- [59] S. Bouhadoun, Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, (2015).
- [60] M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ion implanted TiO₂ thin film photocatalyst, *Catal. Lett.*, 67 (2000) 135-137.
- [61] X.H. Wang, J.G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki, Wavelength-sensitive photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension over Iron (III)-doped TiO₂ nanopowders under UV and visible light irradiation, *J. Phys. Chem. B.*, 110 (13) (2006) 6804-6809.
- [62] Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li, S. Cai, Photoelectrochemical properties of metal-ion-doped TiO₂ nanocrystalline electrodes, *Thin Solid Films*, 349 (1999) 120-125.
- [63] Y. Bessekhoud, D. Robert, J-V Weber, N. Chaoui, Effect of alkaline-doped TiO₂ on photocatalytic efficiency, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 167 (2004) 49-57.
- [64] F.B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, Photocatalytic degradation of 2- mercaptobenzothiazole in aqueous La³⁺ TiO₂ suspension for odor control, *Appl. Catal. B: Environ.*, 48 (2004) 185-194.
- [65] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations, *J. Phys. Chem. Solids.*, 63 (2002) 1909-1920.
- [66] W. Li, Y. Wang, H. Lin, S. Ismat Shah, C.P. Huang, D.J. Doren, Sergey A. Rykov, J.G. Chen, M.A. Barteau, Band gap tailoring of Nd³⁺-doped TiO₂ nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 4143-4145.

- [67] Y. Wang, D. Doren, Electronic structures of V-doped anatase TiO₂, *Solid State Communi.*, 136 (2005) 142-146.
- [68] Y. Wang, D. Doren, First-principles calculations on TiO₂ doped by N, Nd, and vacancy, *Solid State Communi.*, 136 (2005) 186-189.
- [69] M. Anpo, M. Takeuchi, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J. Catal.*, 216 (2003) 505-516.
- [70] I. Ellouzi, Synthèses et caractérisations de nanoparticules de TiO₂ dopées au fer : Evaluation de leurs activités photocatalytiques, Thèse de doctorat, Université Mohammed V Rabat – Maroc, (2016).
- [71] R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, T. Ohwaki, Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 9824–9852.
- [72] J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, Effects of F⁻ doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3808-3816.
- [73] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga, Electrical characterization of band gap states in C-doped TiO₂ films, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 052111-1-052111-3.
- [74] C.D. Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂, *Phys. Rev. B.*, 70 (2004) 085116-1-085116-4.
- [75] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 454-456.
- [76] T. Yamaki, T. Umebayashi, T. Sumita, S. Yamamoto, M. Maekawa, A. Kawasuso, H. Itoh, Fluorine-doping in titanium dioxide by ion implantation technique, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 206 (2003) 254-258.
- [77] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, *Appl. Catal. A: Gen.*, 265 (2004) 115-121.
- [78] R. Nakamura, T. Tanaka, Y. Nakato, Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO₂ film electrodes, *J. Phys. Chem. B.*, 108 (2004) 10617-10620.
- [79] S. Sato, Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region, *Chem. Phys. Lett.*, 123 (1986) 126-128.
- [80] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 293 (2001) 269-271.

- [81] E. Grabowska, M. Marchelek, T. Klimczuk, W. Lisowski, A. Zaleska-Medynska, TiO₂/SrTiO₃ and SrTiO₃ microspheres decorated with Rh, Ru or Pt nanoparticles: Highly UV–vis responsible photoactivity and mechanism, *J. Catal.*, 350 (2017) 159-173.
- [82] S. Gazaout, S. Djebabra, Etude photocatalytique des poudres nanométriques de TiO₂ pure et dopées par Ag préparées par Sol-Gel, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi, (2018).
- [83] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37–38.
- [84] J. Joo, S.G. Kwon, T. Yu, M. Cho, J. Lee, J. Yoon, T. Hyeon, Large-scale synthesis of TiO₂ nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of *E. coli.*, *J. Phys. Chem. B.*, 109 (2005) 15297–15302.
- [85] S.Y. Chae, M.K. Park, S.K. Lee, T.Y. Kim, S.K. Kim, W.I. Lee, Preparation of size controlled TiO₂ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 3326–3331.
- [86] A. Šuligoj, U.L. Štangar, N.N. Tušar, Photocatalytic air-cleaning using TiO₂ nanoparticles in porous silica substrate, *Chem. Pap.*, 68 (2014) 1265–1272.
- [87] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.*, 63 (2008) 515-582.
- [88] A.M.J. Romero, Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, (2013).
- [89] Ch. Sarantopoulos, Photocatalyseurs a base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [90] M. Kassir, Modification contrôlée des propriétés cristallographiques et physico-chimiques de matériaux nanostructurés à base de TiO₂ pour la maîtrise des propriétés photocatalytiques, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2013).

Chapitre II

Méthode de synthèse : sol-gel

Ce chapitre est dédié à la présentation de la synthèse des nanopoudres à base de TiO_2 pur et TiO_2 dopé avec : l'Argent (Ag) et le Zinc (Zn).

Pour ce faire, le procédé sol-gel a été utilisé que ce soit pour la synthèse des nanopoudres.

L'élaboration des nanomatériaux prévus pour le travail de recherche de cette thèse a été effectuée au : « **Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM)** », de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et la Vie de l'Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi.

II.1 Historique de la méthode sol-gel

Depuis la moitié du XX^{ème} siècle, de nouvelles méthodes de synthèse et d'élaboration du verre sont étudiées et trouvent des applications dans le monde industriel, elles sont regroupées sous l'appellation générique « Procédé Sol-Gel ». Ces techniques permettent par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion [1].

Historiquement, la première description de la synthèse « sol-gel » remonte au 18 août 1845, lors de la découverte de la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide par le chimiste français J. J. Ebelmen. Cependant, il a fallu attendre près d'un siècle pour que le procédé soit repris et utilisé par l'industrie verrière [2].

Dans les années 1930, la firme Allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication des récipients en verre. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 [1] pour la réalisation de rétroviseurs d'automobiles [3].

Plusieurs autres brevets en 1959 ont suivi pour la production d'autres produits, en particulier des revêtements anti reflet qui améliorent les propriétés optiques des vitrages pour les bâtiments [4], et des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques [5].

Comme souvent dans le domaine verrier, l'intérêt scientifique a été beaucoup plus tardif et le premier congrès international « Glass and Glass Ceramics from Gels » ne s'est tenu qu'en 1981 à Padoue [3], initié par un petit groupe de scientifiques parmi lesquels V. Gottardi, H. Scholze et J. Zarzyki. Depuis, les progrès ont été plus fréquents et les procédés sol-gel se sont étendus au domaine des céramiques, des hybrides organo-minéraux et même depuis peu aux biomatériaux [4].

II.2 Généralités

Actuellement, le procédé sol-gel est développé de façon plus importante, surtout au niveau du laboratoire, ce qui a permis la publication d'un très grand nombre de travaux de recherche [6].

Le principe de base du procédé sol-gel peut être décrit comme suit : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (réactions d'hydrolyse-condensation) de type polymérisation à température proche de l'ambiante [7].

L'idée de base du procédé sol-gel, qui est l'abréviation de Solution-Gélification, consiste à hydrolyser grâce à l'humidité de l'air une solution à base de précurseur, afin d'obtenir un sol (suspensions colloïdales de petites macromolécules de taille inférieure à 10 nm) dispersées dans un solvant. Le gel (solide amorphe élastoplastique, formé par un réseau réticulé tridimensionnel) est obtenu par polymérisation du sol. Un prétraitement thermique de séchage à une température voisine de 100 °C, suivi d'un recuit thermique à une température appropriée, permet de densifier ce gel conduisant ainsi à un matériau solide [5].

D'une manière simplifiée on peut dire que les sols sont une sorte de suspensions colloïdales formées de fines particules (1-300 nm) dispersées dans un solvant. Si la taille des colloïdes n'excède pas une centaine de nanomètres, on parle de nanoparticules. Les gels se forment quant à eux à partir des sols, ce sont des réseaux tridimensionnels renfermant du solvant et résultant des liaisons entre les particules indépendantes les unes des autres dans l'état sol. Le solvant s'insère alors dans les interstices du réseau formant ce que l'on peut considérer comme un polymère dont les liaisons sont faibles [6].

De nos jours, les procédés de synthèse par voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle sol-gel, tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire.

Depuis, les progrès ont été rapides et le procédé sol-gel a investis de nouveaux domaines partant de la céramique et atterrissant aux biomatériaux passant par les matériaux hybrides ou organo-minéraux [4, 8].

L'originalité du procédé sol-gel réside dans l'obtention en solution et à basse température, d'un solide ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un matériau amorphe ou cristallin par recuit thermique ultérieur.

Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres).

Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques très variés tels que les revêtements et les films utilisés dans l'optique, l'électronique [5, 9], la cosmétique, le médical, les poudres utilisées dans l'agrochimie (herbicides) et pour n'en citer que cela dans le domaine biomédical (dentaires) [4].

Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, nous pouvons citer : le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt.

De manière synoptique, nous pouvons dire que le processus sol-gel se fait en ces grandes étapes (Fig.II.1) :

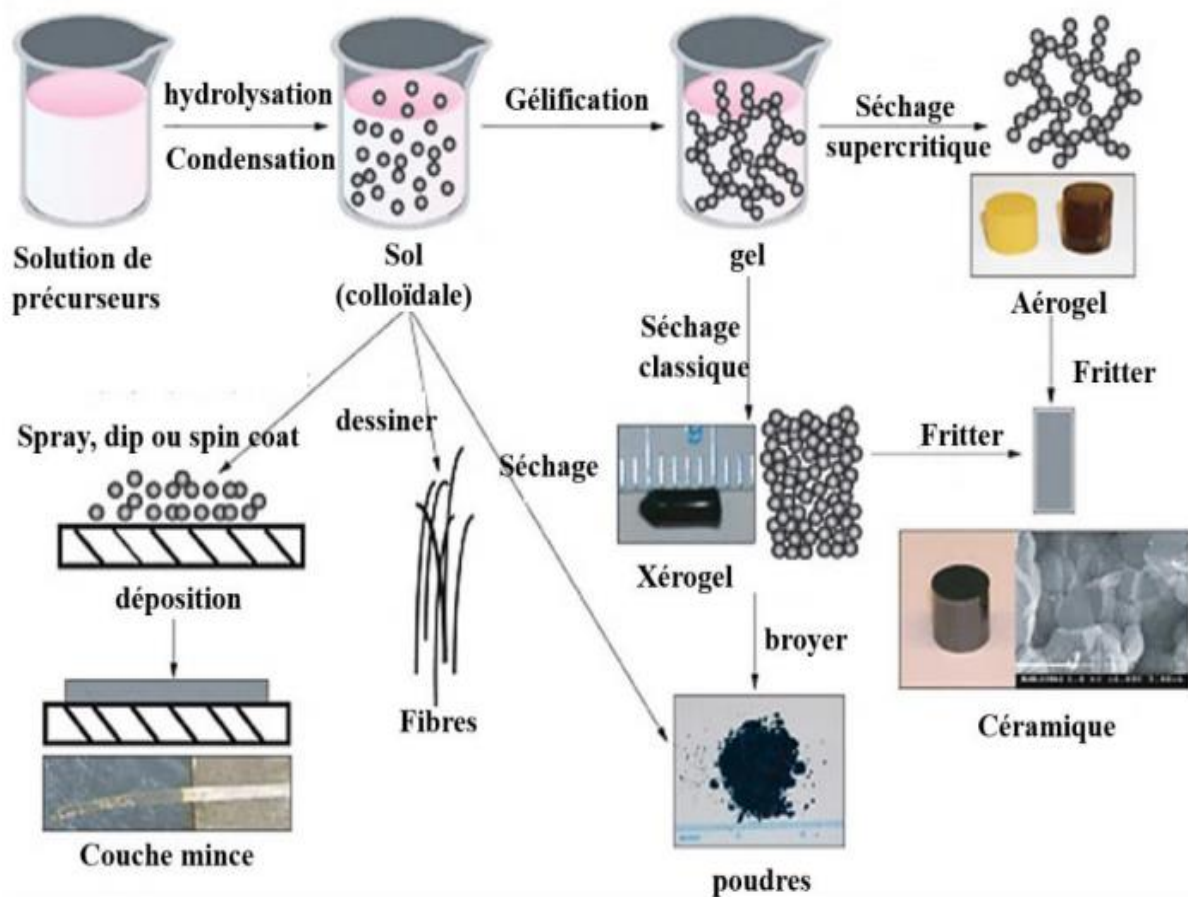


Fig.II.1 Synthèse d'un matériau par voie sol-gel [2]

II.3 Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel

L'élaboration de réseaux d'oxydes (oxo- ou hydroxo-polymères) par le procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Si, Ti, Zr, Al, Sn...) et R un groupement organique alkyle (C_nH_{2n+1}).

Dans notre cas le métal M est Ti, le groupe $(OR)_n$ est donné par $(OC_4H_9)_4$, ce qui donnera comme alcoxyde métallique $Ti(OC_4H_9)_4$.

Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants [10].

Cette polymérisation s'effectue en deux étapes :

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation-polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes [4, 11].

II.3.1 Hydrolyse

Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements $-OR$ doit déclencher le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles $-OH$ [12] :



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ à un ligand $-OR$. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de ce que l'on appelle la polycondensation [13]. La figure II.2 (Mécanisme d'hydrolyse) montre les étapes d'hydrolyse pour un alcoxyde métallique ; une substitution nucléophile ou bien attaque nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant ou bien départ du nucléofuge (étape 3) [14, 15].

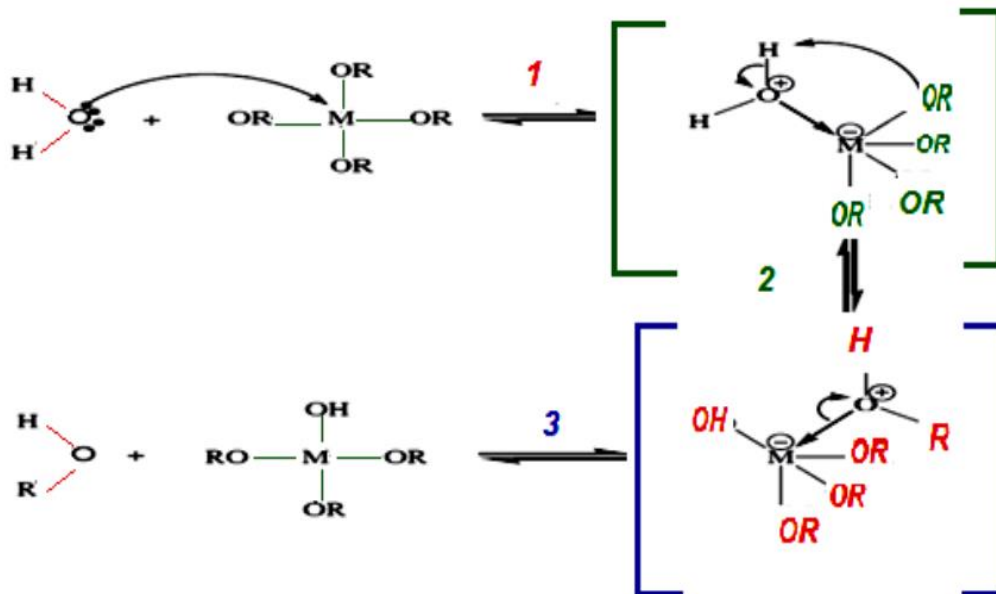


Fig.II.2 Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques $M(OR)_n$ [14]

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

La réaction d'hydrolyse est fortement accélérée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique de nature organique ou inorganique [16].

Dans le cas de la catalyse acide, un groupe alcoxy, portant une charge partielle négative, est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend encore plus électrophile et la protonation augmente le caractère nucléofuge du groupe partant. Au niveau cinétique le transfert de proton entre le groupe entrant et le groupe partant n'est plus nécessaire. Dans la catalyse basique, l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car il est bien plus réactif, l'étape (1) se retrouve accélérée [16]. Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alkoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante l'hydrolyse des groupes OR s'effectue par un processus réactionnel équilibré, en condition neutre. Cette réaction d'hydrolyse est d'autant plus favorisée que :

- La molécule entrante est nucléophile $\delta(H_2O) > 0$
- Le centre métallique est électrophile $\delta(O) \ll 0$ $\delta(M) \gg 0$

- Le groupe partant est nucléofuge $\delta(\text{ROH}) \gg 0$ [4].

Nous rappelons que une charge partielle est une charge électrique inférieure en valeur absolue à la charge élémentaire (c'est-à-dire inférieure à la charge de l'électron). Elle est souvent notée δ^- lorsqu'elle est négative et δ^+ lorsqu'elle est positive. Elle s'exprime en coulombs ou en fraction de charge élémentaire.

II.3.2 Condensation (polymérisation inorganique)

La polymérisation commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Le phénomène est complexe car quatre mécanismes (l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation et l'olation) peuvent être en concurrence [17].

II.3.2.1 La condensation (la polycondensation)

Une condition nécessaire à la condensation est généralement l'hydrolyse, au moins partielle, des précurseurs [4]. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyle bien meilleur nucléophile que le groupe alcoxyde. Il s'ensuit que le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont métaloxane (MO-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation [16].

a) L'alcoxolation

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé [18] :



Cette réaction est favorisée lorsque le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{alcoxyde}$ de la formulation de départ est inférieur à l'unité [16, 19, 20]. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse (Fig.II.3) :

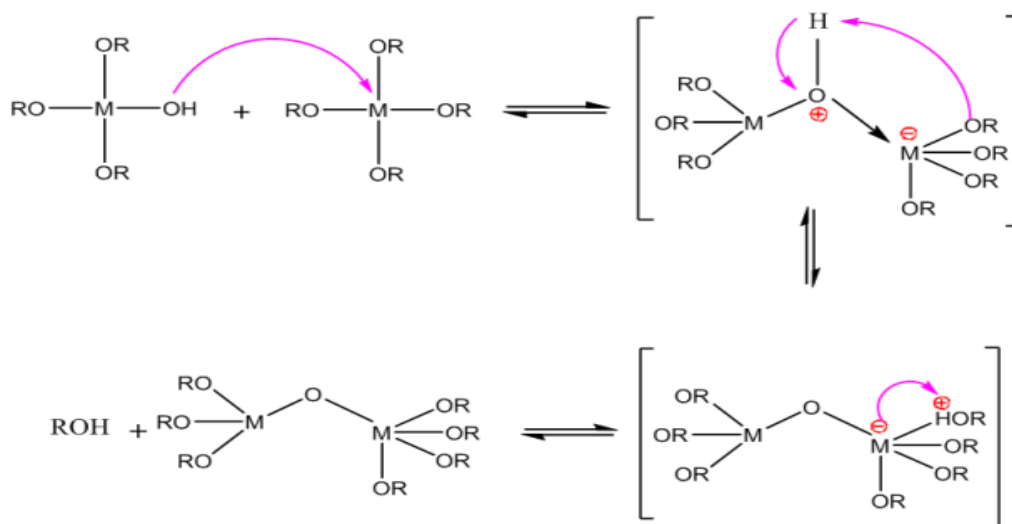


Fig.II.3 Mécanisme d'alcoylation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ [4]

b) L'oxolation

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés.

Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (Fig.II.4) [16, 19, 20] :

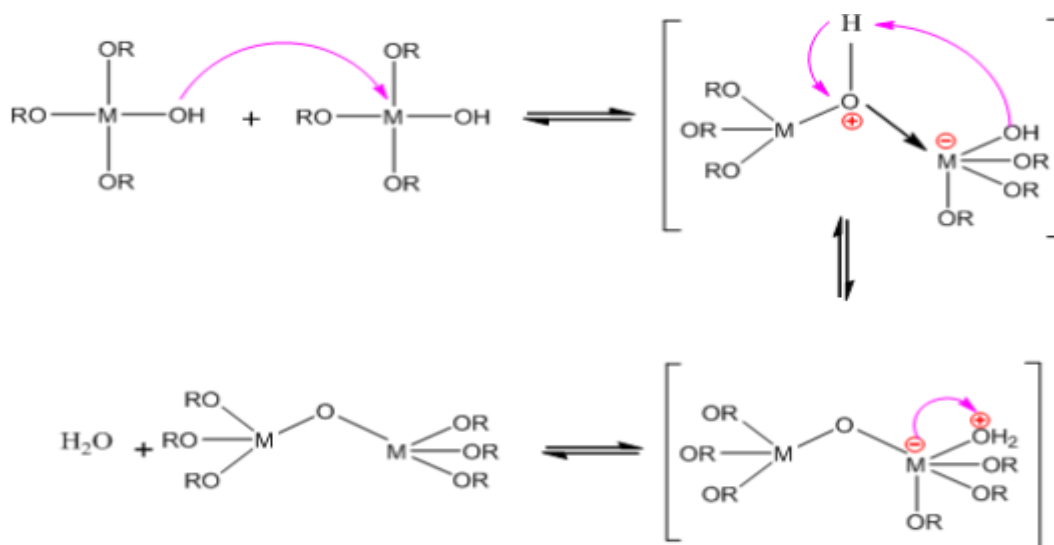
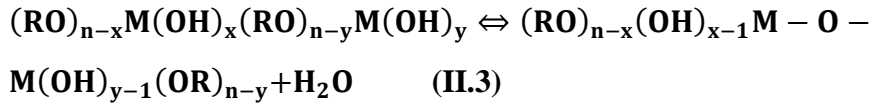


Fig.II.4 Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$

Comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente cependant pas sa coordinance. Ces mécanismes dépendent naturellement de la concentration en catalyseur et des contraintes stériques inhérentes à la nature de l'alcoxyde [4].



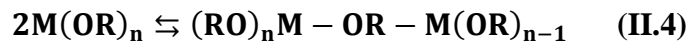
Tout comme l'hydrolyse, les réactions de polycondensation n'augmentent pas la coordination des centres métalliques [16].

II.3.2.2 La polymérisation par coordination

Ces mécanismes ont lieu quand la coordination du métal n'est pas satisfaite sous sa forme alcoxyde ($N-Z \neq 0$), où N est le nombre de coordination maximum du cation métallique et Z le degré d'oxydation du métal dans l'alcoxyde. Dans ce cas et à condition que l'encombrement stérique dû aux ligands le permette, un pont M-OX-M peut être formé. Là aussi, deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoolation et l'olation. Il s'agit d'une simple addition nucléophile entre un groupement OR (alcoolation) ou OH (olation) chargé négativement et un centre métallique chargé positivement [16, 18].

a) L'alcoolation

Elle n'a pas besoin d'hydrolyse pour se mettre en place :



Certains ligands OR terminaux (liés à un seul centre métallique) peuvent servir de pont entre les centres métalliques (Fig.II.5) :

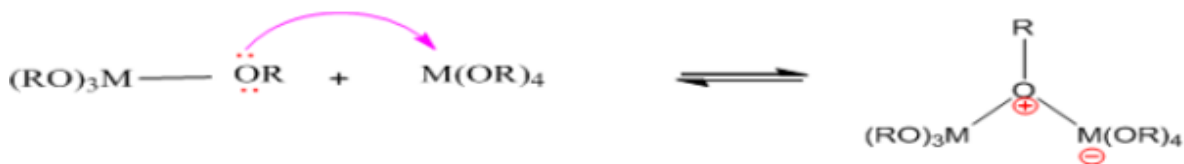
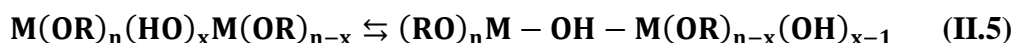


Fig.II.5 Mécanisme d'alcoolation des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$ [4]

C'est l'alcoolation qui induit la complexité moléculaire des espèces au cours de la polymérisation par formation d'oligomères avant ajout d'eau. Avant que ne commence l'étape d'hydrolyse, il est en général difficile de former des molécules de fortes masses, cette réaction étant fortement sensible à l'encombrement stérique du système [16].

b) L'olation

Elle nécessite une hydrolyse des alcoxyde préalable d'un alcoxyde métallique :



Elle a le même mécanisme que l'alcoolation sauf que le pont formé est un pont hydroxyle. (Fig.II.6) :

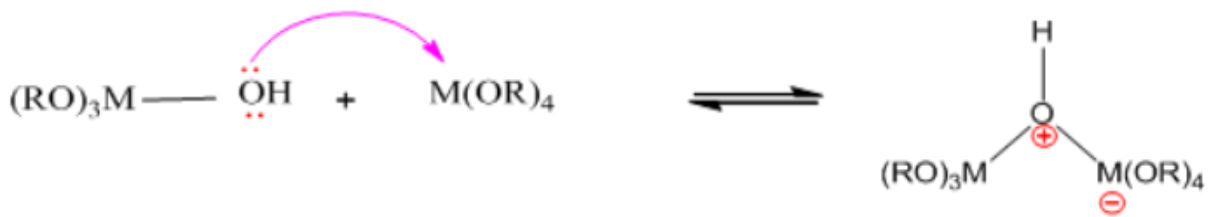


Fig.II.6 Mécanisme d'olation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ [4]

La structure et la morphologie de l'oxyde résultant de ces réactions dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chacune. Ces contributions peuvent être optimisées par un ajustement des conditions expérimentales qui sont reliées aux paramètres internes du réseau obtenu (nature de l'atome métallique et des groupements alkyles, structure des précurseurs moléculaires, réactivités des alcoxydes) et externes (taux d'hydrolyse et de complexation, nature du catalyseur, concentration de l'alcoxyde métallique, solvant, température) [16].

II.3.3 Transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel [2].

A partir de cet instant, l'amas infini appelé « fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé [15]. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution [21] et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [22]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure II.7, où est représentée l'évolution de la viscosité en fonction du temps. La formation complète du gel est liée à une viscosité infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale G_{Max} [23].

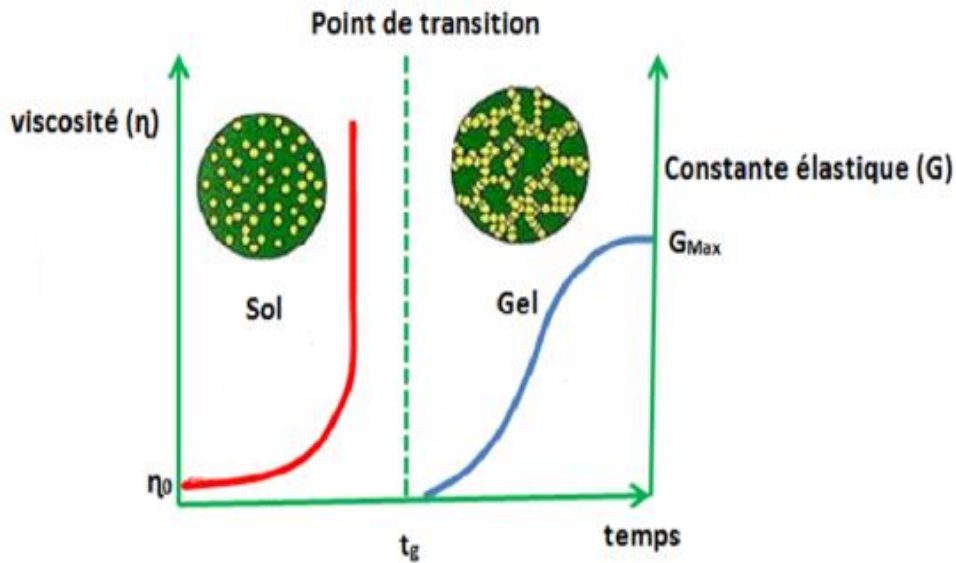


Fig.II.7 Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [12]

Sous l'effet des réactions d'hydrolyse et de polycondensation, les monomères s'agrègent pour former des particules puis des amas de particules et enfin des agrégats (Fig.II.8). Par poursuite de réactions, ces entités se lient en des chaînes ramifiées pour aboutir à un macro-agrégat. Cette évolution structurale, s'accompagne de modifications du comportement rhéologique de la solution. En effet, sa viscosité augmente lentement pour obtenir un gel à t_g « temps nécessaire à l'obtention du gel aux conditions considérées ». Le mot gel n'a de signification qu'au niveau macroscopique, où il apparaît comme un solide, bien que contenant encore une grande quantité de liquide interstitiel. Au niveau moléculaire rien ne change. Le maillage du gel reste très lâche juste après le point de gel, et les espèces non liées au gel peuvent toujours diffuser et réagir (polymérisation, dépolymérisation et greffage au réseau). Puis le gel vieillit, par greffages successifs son maillage devient plus dense, les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement. Cette période peut durer pendant plusieurs t_{gel} . On peut parfois observer une « synérèse » (C'est-à-dire une expulsion du solvant) [4].

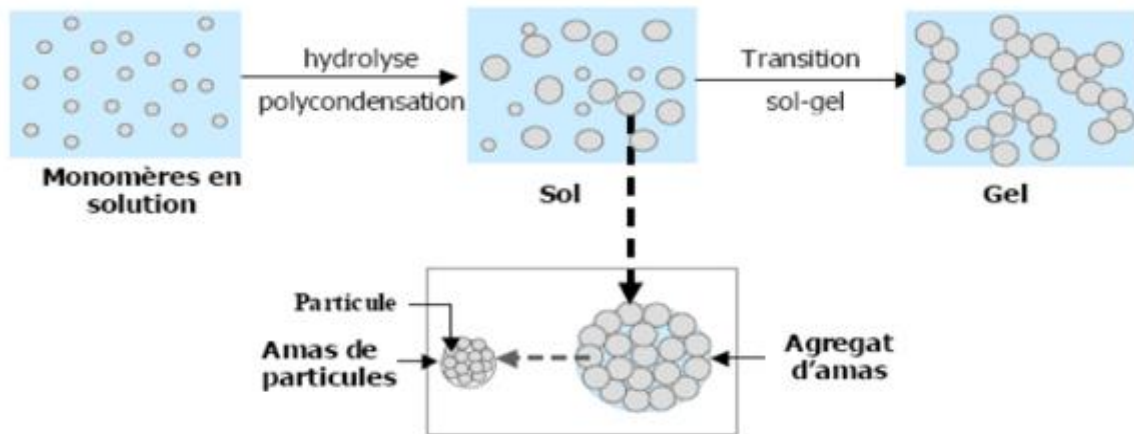


Fig.II.8 Schématisation des étapes de formation du gel

Comme toutes réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeu [24].

II.3.4 Vieillissement du gel

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point du gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement, qui représente la durée entre la formation du gel et l'élimination du solvant. Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification.

Trois processus peuvent se produire :

- La polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons),
- Le mûrissement (processus de dissolution et de précipitation),
- La transformation de phase ou synérèse.

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant [25].

II.3.5 Paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes : dépôt, séchage, recuit. Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la

condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration [18]. Ces paramètres sont exclusivement :

II.3.5.1 La température

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas (procédé sol-gel), elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [18, 22].

II.3.5.2 Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation. En effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [26].

II.3.5.3 Le solvant

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau. Par conséquent il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [27].

II.3.5.4 Le pH du sol (choix du catalyseur)

Etant donnés les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.

Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux ; au contraire, une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique mène à des amas caractérisés par une forme sphérique.

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

Un exemple d'assemblages d'amas polymérique est donné par la figure II.9.

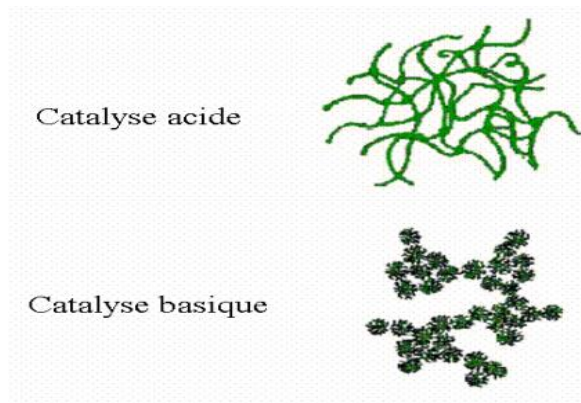


Fig.II.9 Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse [4, 28]

II.3.5.5 Le taux d'hydrolyse (H)

C'est un paramètre essentiel du procédé sol gel [29], il est défini comme étant le rapport de la concentration molaire de l'eau sur celle de l'alcoxyde métallique :

$$H = \frac{C_{H_2O}}{C_{M(OR)_4}} \quad (\text{II.6})$$

A ces deux paramètres, donnant le taux H, nous pouvons ajouter le pH du milieu, la température et le taux de complexation, dans le cas d'utilisations des complexants moléculaires (acétylacétone, acide, ...etc.) afin de diminuer la réactivité des alcoxydes des métaux de transition [16].

II.3.5.6 La vitesse de réaction

Elle peut être sensible à la nature du solvant, pour éviter des réactions parasites entre les alcools produits lors des deux types de réactions (hydrolyse-condensation), le solvant utilisé étant généralement l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde utilisé. Le sol de départ est donc une solution alcoolique [30].

II.4 Séchage et recuit

II.4.1 Séchage des gels

La méthode sol-gel permet d'obtenir des matériaux mono dispersés de grandes pureté et homogénéité à compositions variées ; les conditions expérimentales : concentration des réactifs (précurseur et eau), température, pH, complexant, fonctionnalité, et de mélange (macro et micro)) gouvernent la qualité des matériaux ainsi synthétisés, en influant respectivement sur la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation. La prédominance d'une réaction sur l'autre mène à des produits très variés. Le mode de séchage du sol entraîne aussi une diversification surprenante de produits, des formes très différentes sont ainsi obtenues : matériaux massifs, poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et bien entendu, films et couches minces [31].

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents (Fig.II.10) :

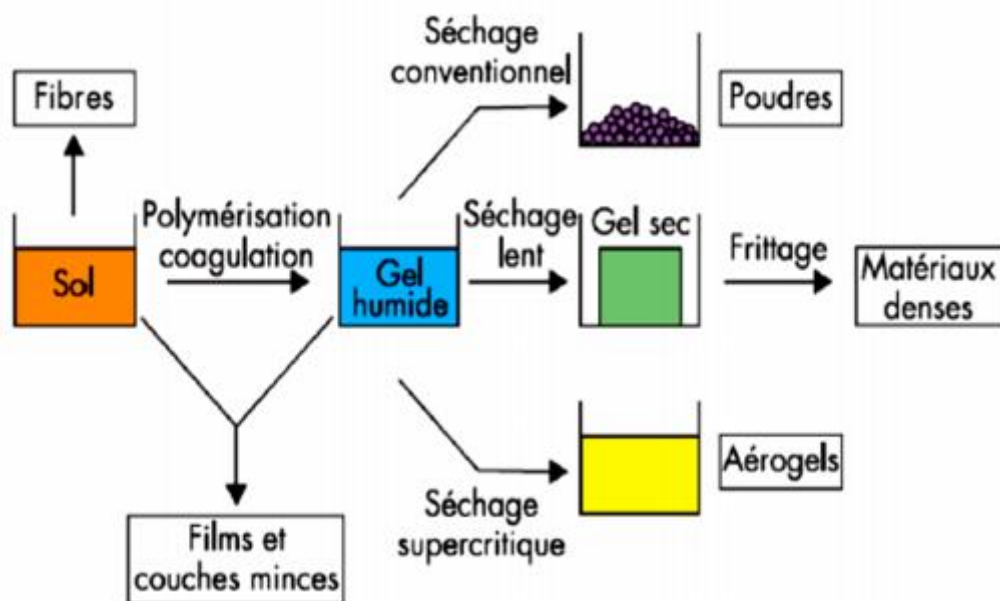


Fig.II.10 Produits obtenus en fonction des principales évolutions du sol-gel [31]

II.4.1.1 Xérogel

Séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant

s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau [10].

II.4.1.2 Aérogel

Séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films divers par trempage ou vaporisation. A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux dense ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces [10].

II.4.2 Le recuit

Le traitement thermique (recuit ou bien calcination) est une phase primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et densifier les matériaux. Généralement le matériau aux propriétés désirées s'obtient après le traitement thermique. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents et seul le recuit peut les éliminer [15]. Souvent, l'échantillon exposé à une haute température sur une période prolongée mène à éliminer les pores et conduit à une agglomération, par conséquent une diminution de la surface [2].

II.5 Les différentes méthodes de dépositions des couches minces par voie sol-gel

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel, décrites précédemment, permet l'élaboration de couches minces d'épaisseurs entre 1 nanomètre (nm) et 20 micromètres [32].

L'élaboration de couches minces par la voie sol-gel permet la fabrication de :

- Films protecteurs.

- Films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs).
- Films anti-reflets [33].

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur un substrat donné [34] : le "spin-coating", "le dip-coating", le "drain-coating" et le "meniscus-coating" [5, 10].

Ayant chacune ses propres caractéristiques, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille [10].

Les méthodes spin-coating et dip-coating sont les plus utilisées industriellement et au sein des laboratoires.

II.5.1 Spin-coating ou centrifugation

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés [35]. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la figure II.11 :

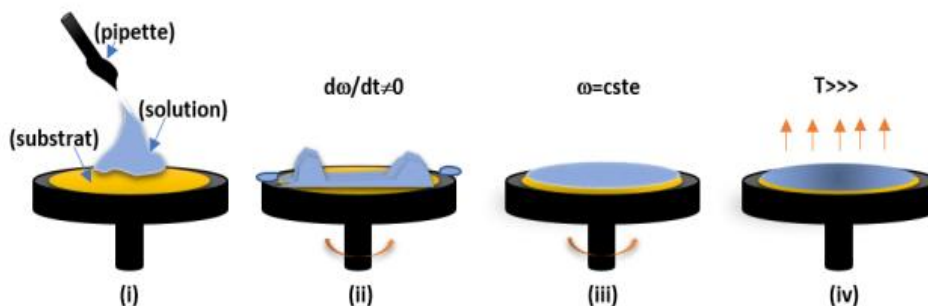


Fig.II.11 Dépôt de couches minces par centrifugation : quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat). (i) : déposition, (ii) : début de rotation (accélération), (iii) formation de film (éjection de l'excès) et (iv) séchage (évaporation) [2, 10]

- Le dépôt de quelques gouttes de la solution sur le substrat.
- L'accélération (Application d'un mouvement de rotation) : c'est le début de la rotation. Cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.

- La rotation uniforme ou bien rotation à vitesse constante : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes provoquant ainsi une diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.
- L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur de la couche déposée [12, 36].

L'épaisseur de la couche mince obtenue par ce procédé peut être contrôlée. En effet, le modèle développé par Meyerhofer [37], permet le calcul de l'épaisseur du film déposé. L'épaisseur (h) est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

c : une constante qui dépend de la méthode de dépôt utilisé,

e : la vitesse d'évaporation,

η : la viscosité de la solution de dépôt,

ω : la vitesse de rotation,

ρ : la densité de la solution [38]

Nous voyons donc, qu'il est possible de contrôler l'épaisseur de la couche mince déposée. En fait, il faut maîtriser les paramètres d'élaboration : la viscosité de la solution et la vitesse de rotation. Pour une solution dont la viscosité est fixée ; donc la concentration est fixée ; pour maîtriser l'épaisseur du film il suffit de jouer sur la vitesse de rotation [33].

Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante à n'importe quel point de la couche, néanmoins les couches obtenues ont des épaisseurs faibles ce qui constitue une gêne lors de certaines méthodes de caractérisations comme la détermination des constantes optiques par la spectrophotométrie UV-Visible, qui demande une épaisseur supérieure à 200 nm afin de pouvoir observer les franges d'interférences [39].

II.5.2 Dip-coating ou trempage-tirage

La technique de dip-coating est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur [10].

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux. (Fig.II.12) [40].

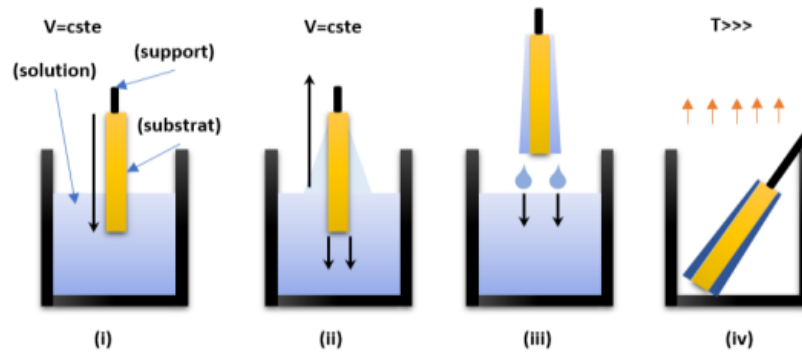


Fig.II.12 Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante. (i) : trempage, (ii) : extraction, (iii) : formation de film et (iv) : séchage [2].

Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [41].

Cette technique permet de réaliser des dépôts sur les deux faces d'un échantillon en une seule opération.

L'épaisseur des films varie de 100 nm à quelques micromètres [22].

L'épaisseur de la couche mince obtenue résulte de la compétition de six forces en présence : la viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la tension superficielle, et le gradient de tension de surface [21].

Il suffit donc de diminuer la vitesse de tirage du substrat pour obtenir une plus faible épaisseur du film déposé et vice-versa.

Le choix d'une technique particulière de dépôt de couches minces dépend de plusieurs facteurs qui sont : le matériau à déposer, la vitesse de dépôt désirée, les limites imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt, l'adhérence du dépôt sur le substrat, le dépôt sur des substrats complexes ou non, la pureté du matériau envisagé pour la solution idéale et pour une solution de remplacement, ainsi que les considérations écologiques et la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer [5].

L'épaisseur de la couche déposée est approchée par la relation empirique suivante :

$$e = C \sqrt{\frac{\eta v_t}{\rho g}} \quad (\text{II.8})$$

Avec :

e : l'épaisseur de la couche mince,

C : une constante égale à 0,8 pour les liquides newtoniens,

η : la viscosité de la solution de dépôt,

v_t : la vitesse de tirage,

ρ : la masse volumique de la solution,

g : la constante de gravitation universelle [42].

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles, ce qui est souvent le cas du procédé dip-coating, la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ . L'épaisseur de la couche mince obtenue est alors approchée par une autre relation empirique [43] :

$$e = 0.94 \frac{(\eta v_t)^{2/3}}{\gamma^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad (\text{II.9})$$

De la relation précédente, nous constatons qu'il suffit de moduler la vitesse de tirage du substrat et/ou la viscosité, c'est-à-dire la concentration de la solution, pour faire varier l'épaisseur du film déposé. Ces ajustements de la vitesse de tirage et de la concentration de la solution sont couramment utilisés pour maîtriser l'épaisseur de la couche mince désirée [21].

II.6 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

Les atouts de la méthode sol-gel résident dans le fait que les produits finaux peuvent être très purs, si le précurseur l'est lui-même. D'autre part, le processus chimique est mené à basse température, on parle de chimie douce, ce qui permet un meilleur contrôle de la cinétique de réaction.

La souplesse de ce dernier favorise de mettre la préparation de produit de même composition sous diverses formes radicalement différentes comme des poudres, des fibres, des revêtements.... [1].

II.6.1 Les avantages du procédé sol-gel

Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont :

- Une distribution de taille des particules pouvant être très réduite (échelle nanométrique).

- La possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.
- L'adaptation de plusieurs mises en forme tels que : les couches minces, les poudres, les monolithe et les fibres [44].
- On obtient des matériaux totalement originaux comme les hybrides organo-minéraux, de véritables nanocomposites, dans lesquels des espèces organiques et métalliques sont mélangés à l'échelle moléculaire [45].
- Faible coût énergétique : les gels secs, sous forme de poudres, peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Grande pureté et meilleure homogénéité et stœchiométrie du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération [5].
- La facilité de contrôler la structure et la composition par le contrôle de la cinétique des processus.
- La possibilité de préparation de phases métastables [46].
- L'élaboration du matériau à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrications.
- La voie sol-gel appartient à la chimie moléculaire basée sur la connaissance des chemins réactionnels [15].
- Facilité de dopage en grande quantité (de l'ordre de 10 %) d'une matrice d'oxyde pour en faire des émetteurs optiques.
- Modulation des propriétés du matériau en fonction des besoins d'utilisation, par le contrôle des réactions de condensation [21].
- Dépôt d'une grande surface.
- Utilisation des substrats souples ou organiques [1].
- La possibilité de dopage, c'est-à-dire l'insertion d'éléments actifs, relativement simple durant l'élaboration du sol [36].

II.6.2 Les inconvénients du procédé sol-gel

Comme tout procédé de synthèse le sol-gel présente quelques inconvénients dont les principaux sont :

- Le prix élevé des précurseurs de synthèse (les alkoxydes).
- Les problèmes liés à la manipulation de grandes quantités de solvants.
- Certains composés chimiques sont dangereux pour la santé humaine [47] ce qui nécessite des précautions spéciales.
- Les procédés sol-gel ne sont pas compétitifs pour la production de forts tonnages de poudre [45].
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus long.
- Faible épaisseur des couches. Ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres [5].
- Difficulté de reproduire le mode opératoire tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité, température, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc.... [15].
- Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses).
- La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte [12].

Références

- [1] S. Haya, Élaboration d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO_2), et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV), Thèse de magister, Université Badji Mokhtar Annaba, (2009).
- [2] S. Benzitouni, Etude des propriétés optiques, mécaniques, antibactériennes et photocatalytiques des nanostructures à base d'oxyde métalliques "ZnO", Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi, (2018).
- [3] J. Livage, Les procédés sol-gel, Université Pierre et Marie Curie – Paris, source : revue du verre, Vol 6, N° 5, Octobre (2000), Institut du Verre – <http://www.institutduverre.fr>
- [4] S. Bouzebboucha, Synthèse d'oxydes de titane par le procédé sol-gel. Leur application en massif et en couche mince, Thèse de magister, Université 08 Mai 1945 Guelma, (2010).
- [5] A. Benaboud, Etude des propriétés optiques, morphologiques, et photocatalytiques des couches minces de l'oxyde zinc « ZnO » dopé au Fer, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi, (2018).
- [6] N. Fessi, Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering, Thèse de doctorat, Université de Lyon - Université de Gabès (Tunisie), (2018).
- [7] P. Jenouvrier, Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2003).
- [8] J. Zhang, B. Li, Z. Wang, G. Cheng, S. Dong, Functionalized inorganic-organic composite material derivated by sol-gel for construction of mediated amperometric hydrogen peroxide biosensor, anal. Chemi. Acta., 388 (1999) 71-78.
- [9] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-desce, Novel photorefractive sol-gel materials, opt. Mater., 9 (1998) 265-270.
- [10] T. Saidani, Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, (2017).
- [11] C.J. Binker, G.W. Sherrer, Sol-gel Science, the physic and chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1989.
- [12] R. Brahmi, N. Belaide, Synthèse et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopé Fe obtenues par voie Sol-Gel, Mémoire de master, Université Larbi Tebessi - Tébessa, (2017).

- [13] D.C. Bradley, A Structural theory for metal alkoxide polymers, *Nature*, 182 (1958) 1211-1214.
- [14] Y. Bouchiba, Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé Sol-Gel : Effet du dopage et des conditions expérimentales, Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine 1, (2014).
- [15] D. Akmoun, F. Aourir, Effet du co-solvant sur les propriétés structurales et morphologiques des xérogels de TiO₂ dopé cérium, Mémoire de master, Université A. MIRA – Bejaïa, (2016).
- [16] R. Azouani, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, Thèse de doctorat, Université Paris-Nord - Paris XIII, (2009).
- [17] S. Sallard, Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels, Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan-Paris, (2004).
- [18] F. Medjaldi, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂), Thèse de magister, Université Mentouri Constantine, (2012).
- [19] Cahier technologique Sol-Gel, CERTECH asbl (Centre de Ressources Technologiques en Chimie), www.certech.be
- [20] G.F. Pérez-Sánchez, M.L. Pérez, A. Morales-Acevedo, Silicon solar cells using low cost TiO₂ thin layers prepared by Chemical Spray Pyrolysis, 444-446, 2005. 2nd International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICEEE) and XI Conference on Electrical Engineering (CIE 2005), Mexico City, Mexico. September 7-9, 2005.
- [21] M. Ayadi, Elaborations et caractérisations de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenues par la méthode Sol-Gel, Thèse de magister, Université Mentouri Constantine,
- [22] Z. Daas, Contribution à l'étude des propriétés de films TiO₂, Thèse de magister, Université Mentouri – Constantine, (2010).
- [23] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, Sol-gel transition in CdS colloids, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 859-860.
- [24] Kh. Zanoune, Synthèse, caractérisation et mise en œuvre de membranes composites à base d'oxyde de titane, Thèse de magister, Université Hassiba Ben Bouali – Chlef, (2011).
- [25] A. Farhat, Vapo-Diffusion assistée par Micro-ondes : Conception, Optimisation et Application, Thèse de doctorat, Université d'Avignon, (2010).
- [26] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Crist. Solids.*, 100 (1988) 65-76.

- [27] N. Hadj Salah, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de doctorat, Université de Grenoble et Université Mentouri (Constantine, Algérie), (2012).
- [28] E.J.A. Pope, J.D. Machenzie, Sol-Gel processing of silica. II. The role of the catalyst, *J. Non-Cryst. Solids.*, 87 (1986) 185-198.
- [29] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-Gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid St. Chem.*, 18 (1988) 250-341.
- [30] M. Benachour, Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs, Thèse de magister, Université des Frères Mentouri-Constantine, (2011).
- [31] S. Mahmoudi, Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2014).
- [32] L.C. Klein, Sol-gel Optics: Processing and applications, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [33] O. Boussoum, Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium, Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [34] S. Rabastes, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2003).
- [35] C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, P.R. Shunkand, C.S. Ashley, Sol-gel thin film formation, *J. Ceram. Soc. Japan.*, 99 (1991) 862-877.
- [36] M. Aounallah, Étude des propriétés physiques de couches minces de TiO₂ élaborée par voie Sol Gel, Mémoire de master, Université Larbi Tebessi – Tébessa, (2016).
- [37] D. Meyerhofer, Characteristics of resist films produced by spinning, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 3993-3997.
- [38] S. Kebaili, Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physique et photocatalytique de couches minces de TiO₂, Mémoire de master, Université M'hamed Bougara – Boumerdes, (2017).
- [39] J. Mungkalasiri, Elaboration par DLI-MOCVD de dépôts nanocomposites TiO₂-M (M = Ag, Cu) et propriétés antibactériennes de ces surfaces solides, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2009).
- [40] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, C.S. Ashley. *J. Non-Cryst. Solids.*, 147 (1992) 424–436.

- [41] J. Kerdoud, Préparation par électrochimie et CVD ultrasonore de couches de TiO₂ en vue de la dépollution de l'eau étude cristallographique et électrochimique, Thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2005).
- [42] G.W. Sherer, Theory of Drying, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) 3-14.
- [43] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W.L. Wilkinson, Free coating of non-newtonian liquids onto a vertical surface, Chem. Eng. Sci., 29 (1974) 389-395.
- [44] A. Boumezoued, Etude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux à base d'oxydes semiconducteurs et leurs applications, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, (2020).
- [45] A. Leautic, F. Babonneau, J. Livage, Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of titanium alkoxides Ti(OR)₄ (OR = OPr-iso, OEt) modified by acetylacetonate. 1. Study of the alkoxide modification, Chem. Mater. 1., 2 (1989) 240–247.
- [46] I. Ellouzi, Synthèses et caractérisations de nanoparticules de TiO₂ dopées au fer : Evaluation de leurs activités photocatalytiques, Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Rabat- Maroc, (2016).
- [47] R.C. Mehrotra, Synthesis and reactions of metal alkoxides, J. Non-Cryst. Solids., 100 (1988) 1-15.

Chapitre III
Techniques de caractérisation

III.1 Introduction

Afin d'évaluer l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des matériaux élaborés, en l'occurrence les poudres de TiO₂ pur et dopé, plusieurs méthodes de caractérisations ont été adoptées, et qui sont :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour étudier les propriétés structurales telles que la qualité et la nature cristallines, la taille des grains, les paramètres de mailles...
- La microscopie électronique à transmission (MET) pour fournir des informations sur la structure cristalline, l'orientation, les dislocations, les joints de grains, la taille/la forme/la densité des grains, la porosité, la composition chimique des éléments constitutifs qui dans certains cas peuvent être aussi petits que les atomes individuels ...etc.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour analyser la morphologie de surface, l'homogénéité et la composition chimique.
- La spectroscopie UV-visible pour discuter les caractéristiques optiques, en particulier pour déterminer la valeur du gap optique.
- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) pour caractériser et identifier les modifications de structure chimique des matériaux synthétisés, notamment pour donner une information moléculaire.

La caractérisation structurale a été réalisée au « **Laboratoire de Cristallographie** » de l'Université de Constantine, les caractérisations optiques et électriques ont été effectuées au « **laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM)** » de l'Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi et les caractérisations morphologiques et microstructurales ont été effectuées au laboratoire « **MOLTECH ANJOU** » de l'Université d'Angers France.

III.2 Caractérisation structurale (DRX)

La caractérisation structurale a été réalisée exclusivement par diffraction des rayons X (DRX) ou X-Ray Diffraction (XRD) pour l'anglais. C'est une technique expérimentale de caractérisation analytique très importante et rapide, utilisée principalement pour recueillir des informations sur : la structure cristalline de la matière, les orientations cristallographiques des matériaux (monocristaux), la taille des particules, l'identification des matériaux inconnus, l'identification qualitative de phase, les constantes et la géométrie de la maille, les dimensions

des cellules unitaires, les mesures de contraintes, et l'étude de l'orientation préférée dans les cristaux [1-4].

III.2.1 Principe

La diffraction des rayons X est basée sur le phénomène d'interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin : les rayons X sont générés dans un tube à rayons cathodiques en chauffant un filament pour produire des électrons, en accélérant les électrons vers une cible, en appliquant une tension et en bombardant le matériau cible avec des électrons. Lorsque les électrons ont une énergie suffisante pour déloger les électrons internes du matériau cible, des spectres de rayons X caractéristiques sont produits. Les raies les plus communément utilisées pour l'excitation étant $K\alpha$ et $K\beta$. $K\alpha$, en fait, comporte deux raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, $K\alpha_1$ a une longueur d'onde légèrement plus courte et deux fois plus intense que $K\alpha_2$. Le filtrage, par des monochromates en cristal est nécessaire pour produire des rayons X monochromatiques. $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont suffisamment étroits de sorte qu'une moyenne pondérée des deux est utilisée. Le cuivre est le matériau cible le plus commun pour la diffraction monocristalline, avec un rayonnement $CuK\alpha = 1,54183 \text{ \AA}$. Ces rayons X sont collimatés et dirigés vers l'échantillon [5].

Les rayons X diffractés sont alors détectés, traités et comptés. En analysant l'échantillon à travers une gamme d'angles de 2θ , toutes les directions de diffraction possibles du réseau devraient être atteintes en raison de l'orientation aléatoire du matériau en poudre. Un détecteur enregistre et traite ce signal de rayons X et convertit le signal en un taux de comptage qui est ensuite envoyé à un périphérique tel qu'une imprimante ou un moniteur d'ordinateur [2].

III.2.2 Étude des phases cristallines

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre [6]. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter réticulaire ou d_{hkl} (Fig.III.1) [1].

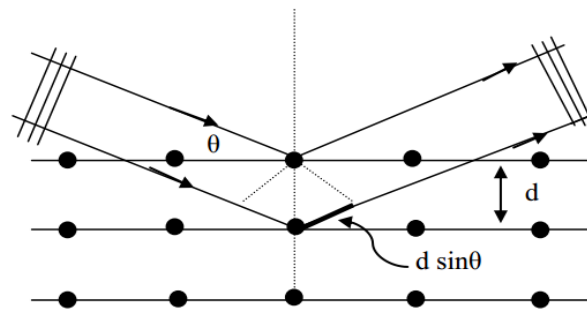


Fig.III.1 Principe de diffraction

Les indices de Miller hkl se rapportent au plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal, on parle de diffraction si la loi de Bragg (équation III.1) est satisfaite :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{III.1})$$

Où :

d_{hkl} est la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l), elle est exprimée en Å.

θ est l'angle de Bragg (l'angle entre le rayon incident et les plans de diffusion), exprimé en degré ($^{\circ}$).

n représente l'ordre de diffraction.

λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisés exprimé en Å.

Pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles 2θ bien définis, qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident. L'output de la méthode est un diagramme de diffraction ou un diffractogramme, genre de spectre montrant les pics de diffraction relatif au matériau étudié. Les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes sur les propriétés structurales du matériau (taille des grains, cristallinité, phases, défauts...) [1].

III.2.3 Exploitation des spectres DRX

L'exploitation du spectre de diffraction des rayons X permet de remonter à un grand nombre d'informations, en particulier :

- L'identification des phases cristallines (positions des pics et intensités des raies diffractées) est obtenue par comparaison de nos diffractogrammes (valeurs mesurées de

(2θ) avec des spectres de phases connues de composés de référence stockés dans les fiches ASTM ou JCPDS [1, 2].

Le spectre typique de diffraction des rayons X de poudre de TiO_2 est présenté sur la figure III.2.

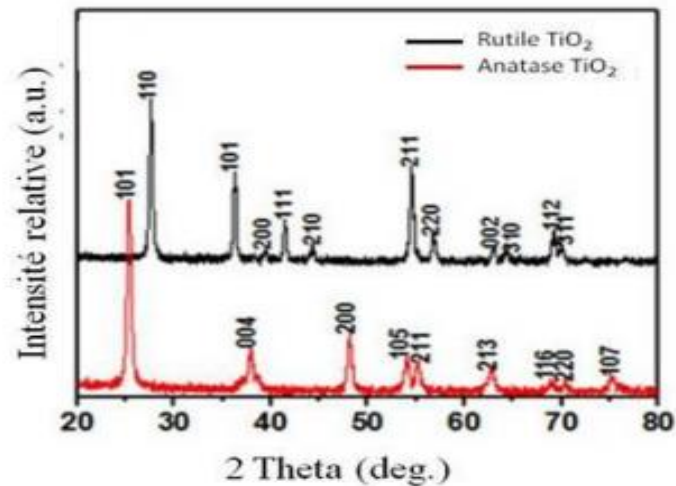


Fig.III.2 Spectre de diffraction des rayons X de TiO_2 rutile et anatase [7]

- La détermination du degré d'orientation des phases, en utilisant les positions et les intensités des raies diffractées et les raies indexées dans les fiches ASTM [2].
- La détermination des paramètres de maille (a et c) en connaissant les positions des pics et par l'application de la formule suivante [5] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} \times (h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{c^2} \quad (\text{III.2})$$

- La détermination de la taille des cristallites, obtenue en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur β ou FWHM (Full Width at Half Maximum) (Fig.III.3) qu'on introduit dans la formule de Scherrer :

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_\beta} \quad (\text{III.3})$$

Où :

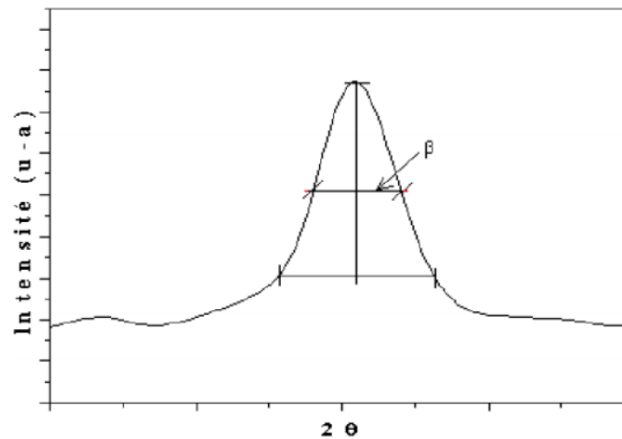
D : est la taille moyenne des cristallites exprimée en \AA .

B : la largeur à mi-hauteur, exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ .

θ : l'angle de diffraction [2, 3, 8, 9].

λ : la longueur d'onde du rayonnement X incidents en \AA .

k : est le facteur de forme.



**Fig.III.3 Détermination de la largeur des pics à mi-hauteur
FWHM (β) [2]**

- L'intensité des pics permet de trouver les orientations préférentielles, par comparaison des coefficients de texture $TC(hkl)$ des différents pics de chaque diagramme.
- Les positions des pics permettent d'identifier la phase cristalline, les paramètres de mailles, et les contraintes internes des couches [8].
- La qualité cristalline est déduite à partir de la finesse de la raie.
- Le caractère mono ou poly-cristallin est indiqué par le nombre de raies.
- Les contraintes sont évaluées à partir des déplacements des positions des pics [9].
- Les défauts d'empilement indiqués par la forme des pics.
- L'orientation des cristallites indiquée par l'absence ou la présence de réflexions [3].

III.2.4 Détermination de la taille de grains

La taille des cristallites des différents échantillons est calculée en utilisant la formule de Scherrer, qui sera donnée dans le des conditions utilisées par l'équation III.4, basée sur l'élargissement des pics de diffraction schématisé sur la figure III.2 :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{III.4})$$

III.2.5 Détermination des paramètres de maille

D'après la formule de Bragg, à chaque angle θ de diffraction correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance inter réticulaire d_{hkl} . Ces grandeurs sont reliées aux paramètres de maille de l'échantillon.

Les constantes de réseau (a et c) de TiO_2 ont été calculées selon l'équation III.5 dans le cas de la structure tétragonale (quadratique) :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{III.5})$$

Les valeurs a_{TiO_2} et c_{TiO_2} ont été déduites à partir de pics de réflexion (200) et (004) en utilisant les équations III.6 et III.7, respectivement :

$$a_{\text{TiO}_2} = \frac{\lambda}{\sin \theta_{200}} \quad (\text{III.6})$$

$$c_{\text{TiO}_2} = \frac{2\lambda}{\sin \theta_{004}} \quad (\text{III.7})$$

III.2.6 Appareillage

Nos mesures de DRX ont été effectuées en utilisant le diffractomètre D8-Advanced, Bruker-AXS type D8 du laboratoire de cristallographie de l'Université de Constantine (Fig. III.4).



Fig.III.4 Diffractomètre BRUKER-AXS type D8

Le diffractomètre est doté d'une source de radiation de rayons X, c'est une anticathode en cuivre $\text{CuK}\alpha$, délivrant une radiation de longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,541838 \text{ \AA}$, avec une

puissance de 2,2 KW, une tension d'accélération de 40 KV et un courant de 20 mA. Pour les nanopoudres analysées, nous avons utilisé une configuration d'incidence normale. L'angle de balayage 2θ est pris entre 20° à 80° .

III.3 Caractérisation morphologique

III.3.1 La Microscopie Electronique à Transmission

La Microscopie Electronique à Transmission (MET) ou Transmission Electron Microscopy (TEM) pour l'anglais est une technique d'analyse et d'imagerie très puissante pour la géologie, la biologie et la science des matériaux. Le MET fonctionne selon les mêmes principes de base que le microscope optique, mais utilise des électrons au lieu de la lumière, dont ($\lambda_{e^-} \ll \lambda_{\text{photanique}}$). Il s'intéresse aux électrons transmis, diffusés et diffractés. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon permettent d'une part, d'obtenir des images de nanoparticules avec une bonne résolution (les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique), et d'autre part, faire de la microanalyse X locale et obtenir des clichés de diffraction [1, 2, 10].

Il peut fournir des informations sur : la structure cristalline, l'orientation, les dislocations, les joints de grains, la taille/la forme /la densité des grains, la porosité, la composition chimique des éléments constitutifs qui dans certains cas peuvent être aussi petits que les atomes individuels [2].

Ces éléments permettent d'identifier à une échelle locale les différentes phases présentes dans un solide hétérogène de faible taille (par comparaison aux fichiers JCPDS) et de déterminer les paramètres du réseau cristallin [1].

III.3.1.1 Principe

Le Microscope Électronique à Transmission utilise un faisceau d'électron à haute tension, générés par un canon à électrons comprenant une source et un champ électrique produit par une différence de potentiel entre la source et une anode (Fig.III.5 (a)). Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser ce faisceau d'électrons (petit, mince et cohérent) sur l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différents types de rayonnements (Fig.III.5 (b)). En général, seuls les électrons transmis sont analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée (ou cliché de diffraction). Cette partie transmise est focalisée par la lentille objectif dans une image sur un écran de phosphore ou une caméra de dispositif à couplage de charge. Les ouvertures objectives

facultatives peuvent être utilisées pour améliorer le contraste en bloquant les électrons diffractés à angle élevé. Les zones plus sombres de l'image représentent les zones de l'échantillon où moins d'électrons sont transmis, tandis que les zones plus claires de l'image représentent les zones de l'échantillon auxquelles plus d'électrons ont été transmis.

En ce qui concerne les processus d'interactions « électrons - matière » et leurs modélisations définissent les différents modes d'imagerie utilisés dans un TEM : le mode d'image STEM/TEM, le mode de diffraction (FFT) et la haute résolution (HR).

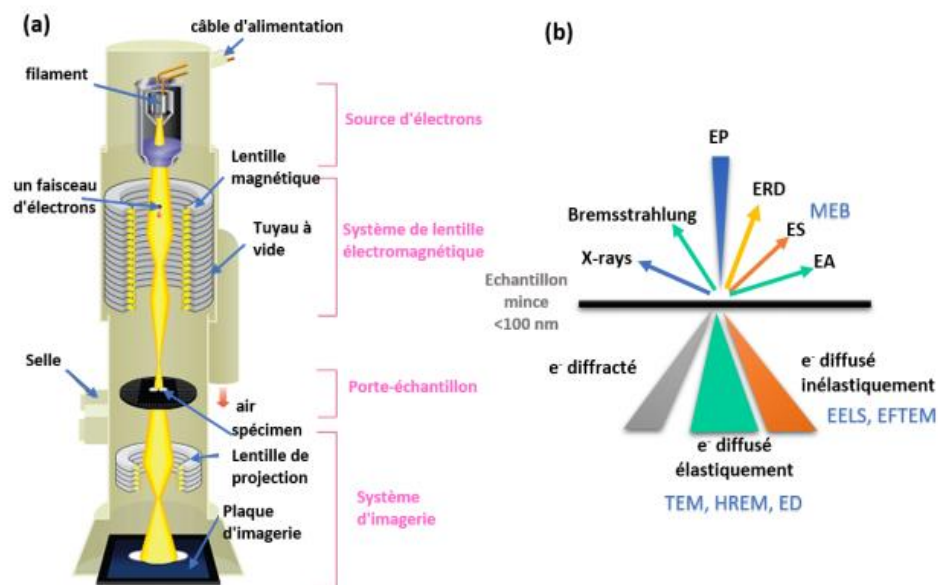


Fig.III.5 (a) : Schéma du principe de fonctionnement d'un Microscopie Electronique à Transmission, (b) : Interactions électrons-matière dans une cible mince

Les différents modes de fonctionnement du MET sont :

- **Le mode d'image** : il est basé sur les électrons transmis en ligne directe (électrons élastiques), selon l'épaisseur, la densité ou encore la nature chimique locale de cet échantillon.
- **Le mode de diffraction** : il est basé sur les électrons diffractés, en recueillant plusieurs faisceaux diffractés dans le plan focal (écran), on obtient alors un cliché de diffraction de l'échantillon. On peut ainsi visualiser les cristaux (organisation des atomes, orientation...).
- **En haute résolution (HR)** : on fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté, obtenant ainsi une figure d'interférence ou apparaissent des colonnes atomiques (points blanc, noirs ou entre les deux). Une image à (HR) nous

permet d'avoir des informations sur l'organisation cristalline ainsi que les défauts qui s'y trouvent (joints de grain, dislocations...) [2].

III.3.1.2 Appareillage

Le Microscope Électronique à Transmission (JEOL JEM-1400 Electron Microscope) de l'Université d'Angers, France (Fig.III.6) a été utilisé pour caractériser les nanopoudres de TiO_2 dispersé sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Ce microscope peut fonctionner à une tension de 120 kV.

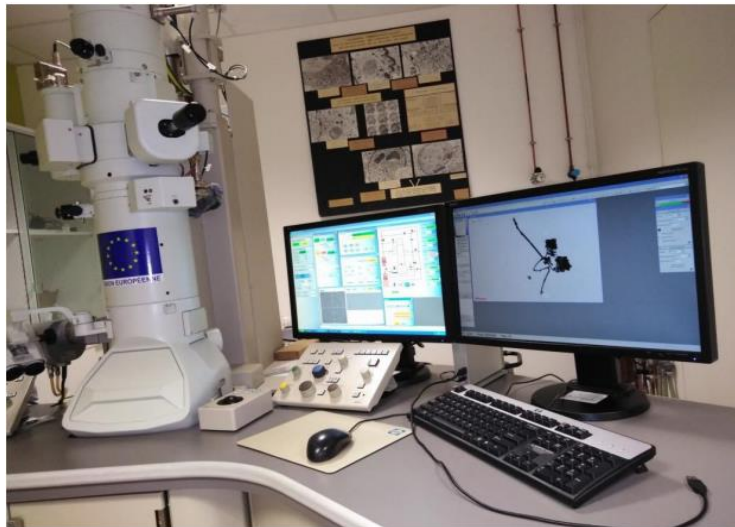


Fig.III.6 Photo du MET « JEOL JEM-1400 Electron Microscope »

III.3.2 Microscopie Électronique à Balayage

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) pour l'anglais, est une technique de caractérisation non destructive fonctionnant sous vide. Elle a été inventée en 1930 par les allemands Knoll et Von Ardenne, puis développée par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940).

Le MEB permet d'obtenir des images de surfaces pour tous les matériaux solides où des observations superficielles d'échantillons peuvent atteindre des grossissements jusqu'à 450.000 fois, avec une résolution allant de quelques micromètres à quelques dizaines de nanomètres et une profondeur de champ très importante, ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux et poreux [8, 9, 11].

Cette technique permet d'examiner la morphologie de la surface de l'échantillon à analyser, son mode de cristallisation, mesurer par fois la taille et l'évolution des grains agglomérés [2, 8, 9, 12, 13] et des particules [14], d'estimer parfois les formes des grains qui

forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale, ainsi que la qualité et le mode de croissance du film [2, 8].

III.3.2.1 Principe

La Microscopie Électronique à Balayage utilise un faisceau d'électrons très fin focalisé à haute énergie, qui balaye point par point la surface de l'échantillon (des spécimens solides) pour générer une variété de signaux. Les signaux dérivés de l'électron révèlent des informations sur l'échantillon. Le faisceau d'électrons est produit par un filament de tungstène accéléré et passe à travers une série de lentilles de condensateur et d'objectif qui focalisent le faisceau d'électrons. Une bobine de balayage déplace le faisceau sur la surface de l'échantillon. Les électrons accélérés portent des quantités importantes d'énergie cinétique dissipée sous la forme de différents signaux produits par des interactions électrostatiques lorsque les électrons incidents sont décélérés dans l'échantillon solide (Fig.III.7). Ces signaux comprennent des électrons secondaires (qui produisent des images MEB), des électrons rétrodiffusés, des électrons diffractés rétrodiffusés, des photons. Les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés sont couramment utilisés pour l'imagerie des échantillons : les premiers sont les plus utiles pour montrer la morphologie et la topographie des surfaces des échantillons et les deuxièmes sont les plus utiles pour illustrer les contrastes de la composition des échantillons multi-phases. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique [2].

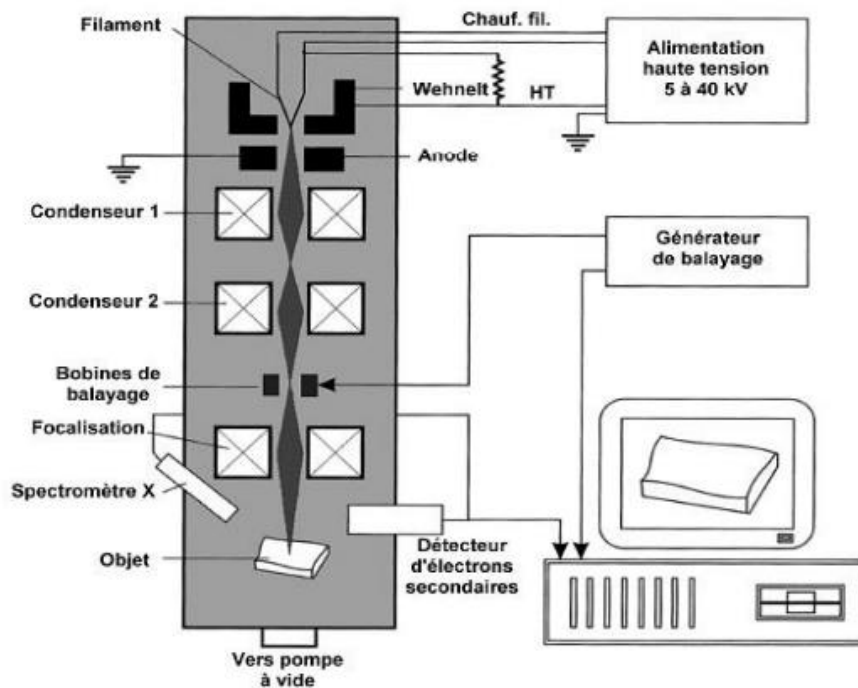


Fig.III.7 Principe du Microscope Electronique à Balayage [2]

L'interaction du faisceau avec la matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires, d'électrons Auger, de rayons X et de photons. Cette interaction a lieu dans un volume ayant la forme d'une poire (Fig.III.8), dont la taille est de l'ordre du micron cube ($\sim \mu\text{m}^3$), donc très grand par rapport au point d'impact [11, 15].

La nature chimique de l'échantillon et son numéro atomique déterminent le résultat de l'interaction avec le faisceau incident. Toutefois, les échantillons à analyser doivent respecter [11] :

- **La compatibilité avec le vide** : l'échantillon doit supporter ce vide sans se dégrader ni le dégrader.
- **La conductibilité électrique** : elle doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. Les métaux ne posent pas de problèmes. Les isolants seront recouverts d'une couche mince conductrice suite à une métallisation.
- **La tenue au faisceau d'électrons** : l'essentiel de l'énergie du faisceau d'électrons est dissipé en chaleur dans l'échantillon. Il y a donc risque de fusion ou de recristallisation locale selon la tension d'accélération et/ou du courant. Ceci peut modifier, voir détruire l'échantillon, aussi bien que polluer le microscope par du dégazage. Il s'agit donc de trouver les conditions limites de tension et de courant pour chaque échantillon.

L'image de base du MEB est formée à partir d'un mélange en proportions variables des signaux d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La détection des électrons secondaires permet d'obtenir une imagerie topologique de surface et peu sensible à la composition. Dans le cas d'acquisition d'électrons rétrodiffusés, l'imagerie dépend du numéro atomique (Z) des éléments présents dans le matériau [11, 15].

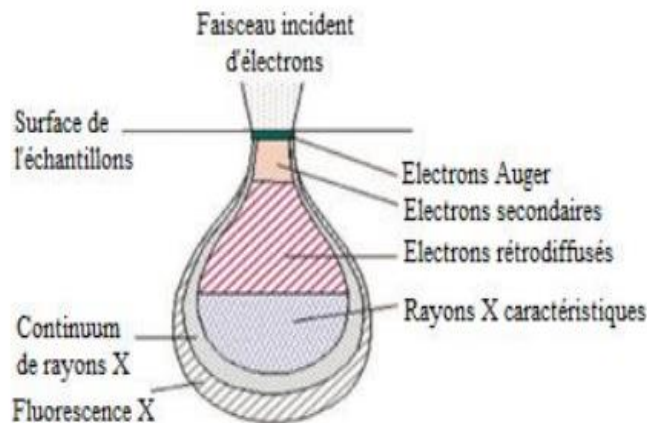


Fig.III.8 Poire de diffusion et distribution spatiale des différents rayonnements émergents [11, 15]

III.3.2.2 Préparation des échantillons

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, il doit être plat et conducteur afin de faire passer les charges accumulées sous bombardement électronique. Il doit également être de dimension relativement petite. Nous travaillons sur des substrats isolants. Plusieurs méthodes peuvent résoudre ce problème. Il est possible de métalliser les échantillons, c'est-à-dire de les recouvrir d'une fine couche de carbone ou d'or ou encore d'utiliser une résine afin d'obtenir de meilleurs résultats. Pour améliorer l'étude nous plaçons du scotch carboné sur le porte échantillon pour faire un pont afin d'évacuer les électrons restés sur le dessus de l'échantillon [1, 9, 12].

III.3.2.3 Appareillage

Le Microscope Électronique à Balayage à effet de champ de type « ZEISS EVO LS10 » de l'Université d'Angers France (Fig.III.9) a été utilisé, pour l'analyse de nos différentes poudres. Ce microscope permet une imagerie à haute résolution (électrons secondaires : SE, électrons rétrodiffusés : ESB) de surfaces d'une grande variété de matériaux, ayant une

résolution nominale 1 nm à 20 kV et 4 nm à 1 KV et le grandissement utile de 50 à 400000. Différentes tensions d'accélération peuvent être utilisées entre 0,5 et 30 kV.



Fig.III.9 Photo du MEB à effet de champ « ZEISS EVO LS10 »

III.4 Caractérisation optique (spectrophotométrie UV-Visible)

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques.

On peut distinguer les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que : les mesures de transmittance, d'absorbance et de réflectance. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, l'épaisseur du matériau, le gap optique, le désordre dans le matériau...etc. [8].

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde.

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse spectrale, quantitative, qualitative et non destructive, qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité, d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Elle est utilisée pour quantifier la lumière absorbée et dispersée par un échantillon.

L'interaction de la matière avec la lumière de rayonnement d'énergie dans l'UV (200-400 nm) et visible (400-700 nm) du spectre électromagnétique provoque de nombreuses transitions électroniques dans les molécules organiques. Ce qui signifie que l'énergie provenant des UV ou de la lumière visible est absorbée par une molécule, l'un de ses

électrons saute d'une orbitale moléculaire d'énergie inférieure à une orbitale moléculaire d'énergie supérieur [2, 3].

III.4.1 Principe

Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible est représenté sur la figure III.10. Dans la forme la plus simple, un échantillon est placé entre une source lumineuse et un photo-détecteur. On dispose principalement de : une lampe à décharge au deutérium ou filament de tungstène comme une source lumineuse constituée de deux lampes, qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible, un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes (λ) donnée, composée de deux fentes (entrée et sortie), un dispositif de dispersion, un photomètre pour séparer la lumière monochromatique en deux faisceaux, une cellule de mesure contenant les échantillons à analyser et la référence, un photo-détecteur mesurant l'intensité lumineuse après son passage à travers la cellule de mesure et un logiciel pour le traitement de signal. Les données sont généralement tracées comme une extinction en fonction de la longueur d'onde (voir encadré) et en exploitant ces courbes.

A partir des spectres d'absorbance, il est possible de déterminer les caractéristiques optiques de l'échantillon : le coefficient d'absorption, la valeur de la largeur de la bande interdite (gap optique), le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction [2, 3, 16].

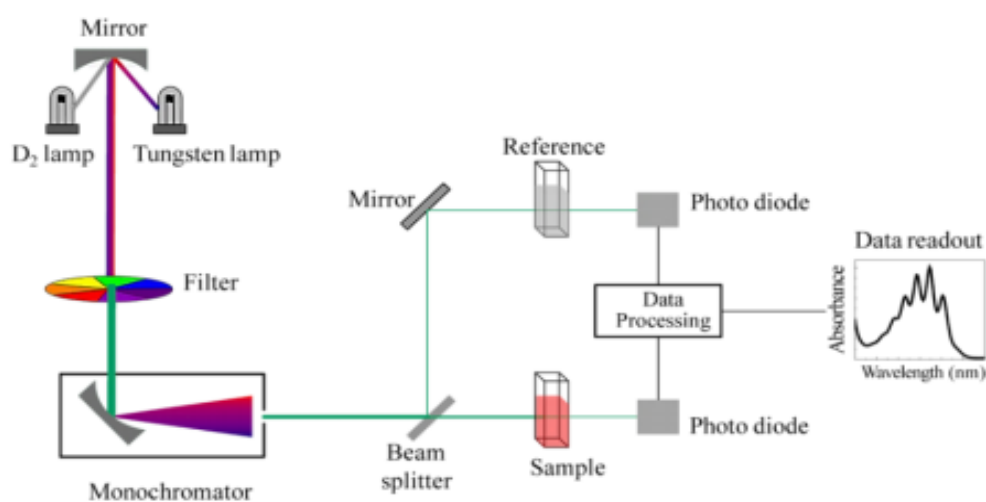


Fig.III.10 Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau [2]

III.4.2 Calcul du gap optique

Le gap optique (E_g) est l'un des paramètres physiques les plus importants dans les semi-conducteurs, qui est généralement déduit du spectre d'absorption du matériau. Sa détermination est très cruciale pour toute application optoélectronique de semi-conducteurs cristallins. Il est déduit à partir de l'analyse de : le spectre de transmission (T), d'absorbance (A) ou de réflectance (R).

La méthode de Tauc et la méthode différentielle sont souvent utilisées pour déterminer la largeur de la bande interdite, ces méthodes seront détaillées ci-dessous [2] :

III.4.2.1 La méthode graphique

Expérimentalement, on peut obtenir la valeur de E_g en utilisant la relation de Tauc [17], qui est donnée par l'équation III.9 :

$$\mathbf{a(h\nu)} = \mathbf{a_0((h\nu) - E_g)^n} \quad \text{(III.9)}$$

Où α_0 est une constante, parfois appelée paramètre de queue de bande et c'est une constante indépendante de l'énergie, E_g est l'énergie de la bande interdite et α est le coefficient d'absorption donné par :

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{d \cdot \ln(\frac{1}{T})}} \quad \text{(III.10)}$$

Où d est l'épaisseur de l'échantillon et T la transmittance, tandis que $h\nu$ est l'énergie du photon [2].

La puissance n , est appelé facteur de puissance du mode de transition. Cela dépend de la nature du matériau, qu'il soit cristallin ou amorphe et la transition du photon.

Où

$n = 1/2$ pour la transition permise directe,

$n = 2$ pour la transition permise indirecte,

$n = 3$ pour la transition interdite directe,

$n = 3/2$ transition interdite indirecte.

Nous rappelons que le TiO_2 est un semiconducteur à gap direct, la dépendance entre son coefficient d'absorption optique α et l'énergie du photon est alors donnée par :

$$\mathbf{a} = \mathbf{A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{(III.11)}$$

Où

A est une constante,

E_g est le gap optique en eV,

h est la constante de Plank,

ν est la fréquence d'irradiation,

$h\nu$ est l'énergie d'un photon.

Afin d'estimer le gap optique, nous traçons l'évolution du carré du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$), et on prolonge une droite linéaire jusqu'à l'axe des abscisses. L'intersection avec l'axe des énergies donnera la valeur du gap optique E_g . (Fig.III.11) [1, 2, 9].

Pour les poudres et les liquides, un spectre d'absorbance optique est bien approprié. Le coefficient d'absorption α peut être relié à l'absorbance A parce qu'il y'a une proportionnalité entre les deux et sans tenir compte de l'épaisseur d de l'échantillon. Par conséquent, α est remplacé par A dans les calculs, ou il peut être aussi calculé en utilisant la relation bien connue déduite de la relation de Beer-Lambert :

$$a = 2.203 \cdot \frac{A}{t} \quad (\text{III.12})$$

où t est la longueur du trajet de la cuvette en quartz ($t = 1$ cm) et A est l'absorbance déterminée à partir du spectre UV-Visible [18].

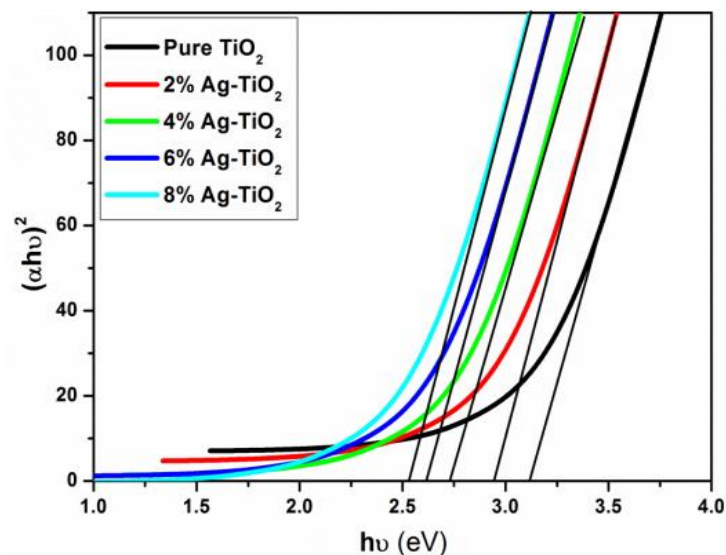


Fig.III.11 Détermination du gap par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ [19]

III.4.2.2 La dérivée seconde de l'absorbance

Il est de coutume de déterminer le gap optique du matériau étudié en traçant la tangente passant par ce franc d'absorption, comme on vient de le voir, mais cela donne des résultats entachés d'erreurs à cause du traçage de la tangente, qui peut varier d'une personne à une autre. Il existe cependant une méthode plus précise, c'est la dérivée seconde de l'absorbance, où le pic donnant la valeur du gap optique est très bien indiqué [20]. Les spectres des dérivées secondes sont obtenus à partir des spectres d'absorbance. Nous déterminons donc avec exactitude l'énergie du gap optique de chaque échantillon (Fig.III.12).

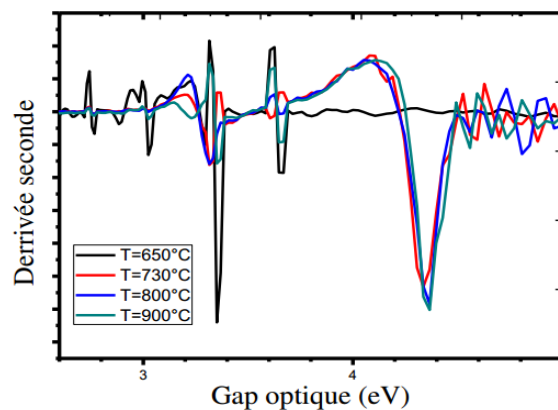


Fig.III.12 Spectre de la dérivée seconde de l'absorbance pour la détermination du gap optique [1]

III.4.3 Appareillage

L'absorbance A des nanopoudres de TiO_2 a été mesurée à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type (JASCO V-750) dont la gamme spectrale s'étend entre $\lambda = 190 \text{ nm}$ à $\lambda = 900 \text{ nm}$, avec une résolution de 2 nm .

Les spectres obtenus donnent la variation relative de l'absorbance A (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm). La figure III.13 montre la photo du spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-750 utilisé au sein de Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM) de l'Université d'Oum El Bouaghi.



Fig.III.13 Spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-750

III.5 Caractérisation physico-chimique (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR))

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (**IRTF**), Fourier Transformed Infrared spectroscopy (FTIR) en anglais, est une technique d'analyse physico-chimique simple, facile et non destructive [1], et est parmi les techniques les plus utilisées pour caractériser et identifier les matériaux synthétisés [21-23].

L'absorption du rayonnement infrarouge (IR) résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc identifier les modifications de structure chimique d'un matériau, notamment à l'information moléculaire ou l'identification de molécules inconnues [21]. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques pour donner des informations sur les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements, d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés, la cristallinité, les contraintes, les phases existants et ces concentrations [1, 2].

Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé subissent des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire [21].

III.5.1 Principe

Cette méthode est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon dans le domaine spectral infrarouge (nombre d'ondes 400 à 4000 cm^{-1}) [21], ce qui correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [1]. La détection des vibrations des liaisons chimiques entre deux atomes permet l'analyse des fonctions chimiques. Ainsi, lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident [24]. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [25] :

- Proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500cm^{-1}) ;
- Moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à $25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000cm^{-1}) ;
- Lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400cm^{-1}).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'utilisation d'un interféromètre, généralement l'interféromètre de Michelson. La figure III.14 présente le schéma d'un tel dispositif, il est composé de deux miroirs, l'un fixe, l'autre mobile et d'une lame semi-réfléchissante appelée séparatrice et d'une lame appelée compensatrice [24] :

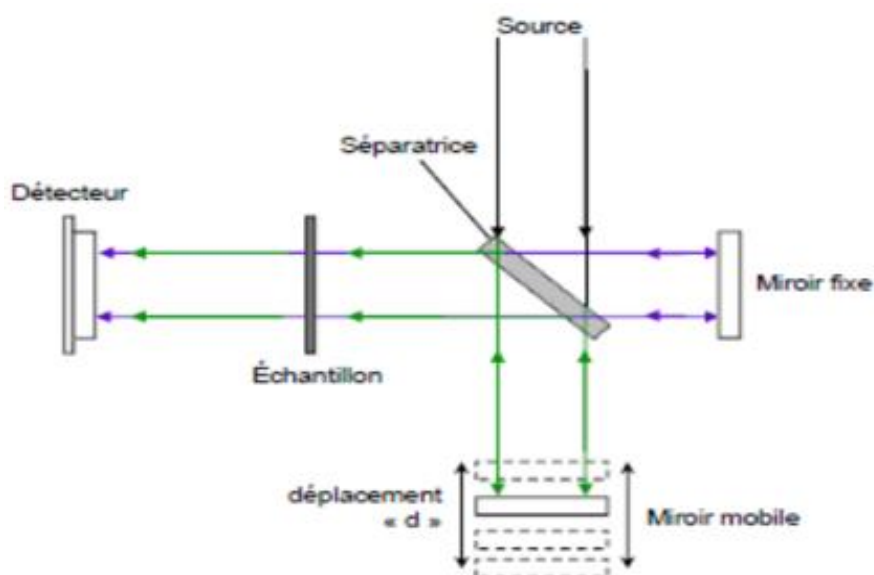


Fig.III.14 Schéma de l'interféromètre de Michelson

La source émet un rayonnement en direction de la lame semi-réfléchissante qui sépare le faisceau en deux parties d'intensité égale : une première vers un miroir fixe, et la seconde vers un miroir mobile pouvant se déplacer d'une distance d . Les deux faisceaux sont réfléchis et en émergeant, ils interfèrent. Ces interférences sont dites en phase si la distance parcourue par les deux faisceaux est identique. Si le miroir mobile a été déplacé de d , le chemin optique de ce faisceau émergeant est augmenté de $2d$, et les deux faisceaux sont déphasés. Le signal résultant est donc fonction du déplacement d et prend le nom d'interférogramme. Par transformée de Fourier, nous obtenons un spectre dont l'intensité varie en fonction du nombre d'onde.

L'échantillon est placé entre l'interféromètre et le détecteur. Ainsi, l'information sur l'absorption des nombres d'onde par le matériau est contenue dans le signal [21].

III.5.2 Spectre infrarouge

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à une comparaison avec des tableaux des fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées. Ces tableaux permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [26].

L'absorption de l'échantillon, qui varie suivant la longueur d'onde des radiations émises par la source, est présentée sur un document de base obtenu avec le spectromètre, et appelé spectre infrarouge. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. L'ordonnée du graphe représente le rapport des intensités transmises, avec et sans échantillon, calculé pour chaque longueur d'onde inscrite en abscisse λ exprimée en μm ou du nombre d'onde $1/\lambda$. Ce quotient est appelé transmittance T . Sur le graphe il est souvent remplacé par son pourcentage T (%) ou par l'absorbance, $\mathbf{A} = \mathbf{log} \left(\frac{1}{T} \right)$.

La transmission est fréquemment exprimée en pourcentage, elle est donnée par le rapport $\mathbf{T} = \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I}_0}$, elle est liée à l'absorbance \mathbf{A} par la relation suivante :

$$\mathbf{A} = \mathbf{log} \left(\frac{1}{T} \right) = \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{C} \quad (\text{III.13})$$

Avec :

I_0 : intensité initiale de la radiation incidente ;

I : intensité de la radiation après absorption (absorbée) ;

ε : coefficient d'absorption (coefficient d'extinction molaire) en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$;

l : longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en cm ;

C : la concentration de la substance analysée en $mol \cdot L^{-1}$ [21].

III.5.3 Appareillage

Le spectromètre à Transformée de Fourier Infrarouge combiné (FT-IR) « VERTEX 70 » a été utilisé au sein du laboratoire de LCAM, Université d'Oum El Bouaghi (Fig.III.15).

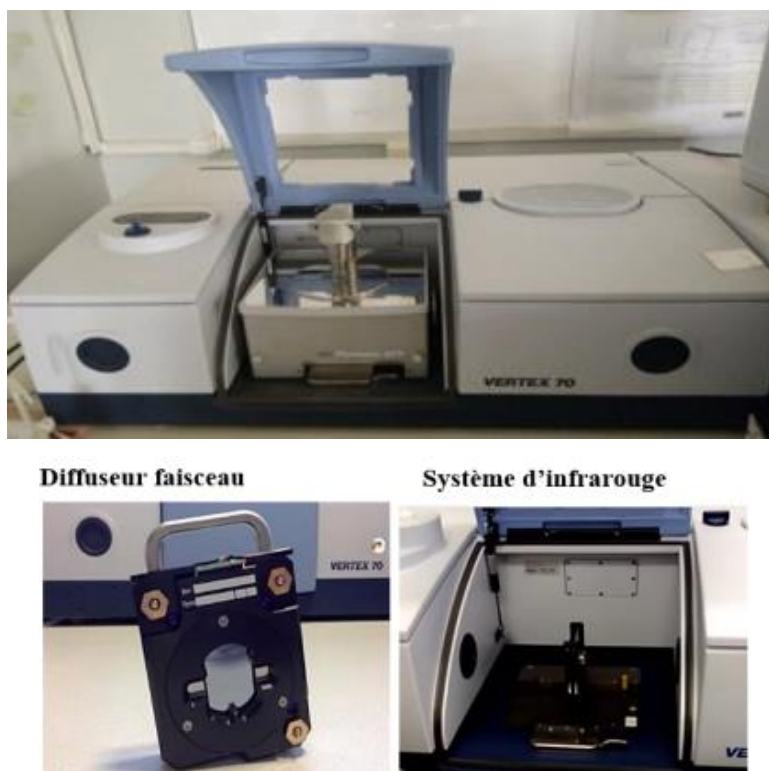


Fig.III.15 Photographie du spectromètre à transformée de Fourier infrarouge de type VERTEX 70 et ces accessoires

Références

- [1] A. Boumezoued, Etude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux à base d'oxydes semiconducteurs et leurs applications, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, (2020).
- [2] S. Benzitouni, Etude des propriétés optiques, mécaniques, antibactériennes et photocatalytiques des nanostructures à base d'oxyde métalliques "ZnO", Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi – Oum El Bouaghi, (2018).
- [3] A. Benaboud, Etude des propriétés optiques, morphologiques et photocatalytiques des couches minces de l'oxyde zinc « ZnO » dopé au Fer, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi – Oum El Bouaghi, (2018).
- [4] S. Rahmane, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, Thèse de doctorat, Université de Mohamed Kheider – Biskra, (2008).
- [5] B. Fultz, J. Howe, Neutron Scattering. In: Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Graduate Texts in Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2013).
- [6] M. Arshad, S. Arham Ahmed, A. Azam, A.H. Naqvi, Exploring the dielectric behavior of Co doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route using impedance spectroscopy, *J. Alloys. Compd.*, 577 (2013) 469–474.
- [7] A. Crisbasan, Etude de croissances de nanostructures de TiO₂ en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO₂, Thèse de doctorat, Université Bourgogne Franche-Comté, (2017).
- [8] L. Herissi, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi, (2016).
- [9] T. Saidani, Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO, Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi - Oum El Bouaghi, (2017).
- [10] S. Macary, Synthèse, mise en forme et caractérisation de matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de zinc pour la réalisation de varistances intégrées, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III – Paul Sabatier, (2008).
- [11] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohammed V, (2013).

- [12] M. Maache, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2014).
- [13] S. Hariech, Elaboration et caractérisation des films minces chalcogénures à base de cadmium et de cuivre pour des applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2013).
- [14] R. Ghosh, G.K. Paul, D. Basak, Effect of thermal annealing treatment on structural, electrical and optical properties of transparent sol-gel ZnO thin films, Mater. Res Bull., 40 (2005) 1905-1914.
- [15] S. Benkara, Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés, Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda, (2014).
- [16] O. Daranféd, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2013).
- [17] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, Mat. Res. Bull., 3 (1968) 37-46.
- [18] D.F. Swinehart, The Beer-Lambert Law, J. Chem. Educ., 39 (1962) 333-335.
- [19] T. Ali, A. Ahmed, U. Alam, I. Uddin, P. Tripathi, M. Muneer, Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped TiO_2 nanoparticles under visible light, Materials Chemistry and Physics (2018) 1-35.
- [20] Y. Inoue, A. Matsushima, K. Shibata, Difference-derivative absorbance spectrophotometry as a technique to measure state of phenylalanine residues in protein, Biochim. Biophys. Acta., 379 (1975) 653-657.
- [21] Gh. Mecheri, Préparation et caractérisation des matériaux poreux à partir d'un sable siliceux de la région d'El -Oued « Algérie », Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'Hidi - Oum El Bouaghi, (2020).
- [22] N. Nomura, T. Tagawa, S. Goto, In situ FTIR study on hydrogenation of carbon dioxide over titania - supported copper catalysts, Appl. Catal. A: Gen., 166 (1998) 321-326.
- [23] B.A. Morrow, A.J. McFarlan. Infrared and gravimetric study of an aerosil and a precipitated silica using chemical and hydrogen/deuterium exchange probes, Langmuir, 7 (1991) 1695- 1701.
- [24] C. Daher, Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2012).
- [25] S. Sakrane, Préparation, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile, Thèse de magister, Université de Sétif, (2014).

[26] M.L. Ettorche, Etude des propriétés structurales de matériaux semiconducteurs finement cristallisés incorporés dans des matrices hôtes, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2014).

Chapitre IV
Méthode de préparation et
application

Dans ce quatrième chapitre, nous nous intéressons principalement à la description des méthodes expérimentales et du matériel ayant permis la réalisation pratique. Ce chapitre sera donc traité en deux parties :

- La première partie porte sur le protocole expérimental utilisé pour la préparation des nanopoudres de TiO₂ pur et de TiO₂ dopé par la méthode sol-gel.
- La deuxième partie a été réservée au test photo-catalytique où nous nous sommes intéressés au modèle du polluant : Bleu de Méthylène (BM) en indiquant au passage le type d'irradiation utilisé, puis le protocole expérimental.

IV.1 Synthèse des nanopoudres de TiO₂ par la méthode sol-gel

IV.1.1 Les matériaux de bases

Dans cette étude, nous avons préparé des nanopoudres de TiO₂ pur et dopé avec : Ag et Zn. Les produits chimiques utilisés pour la synthèse de ces poudres sont :

- **Le butoxyde de titane (IV) [Ti(OC₄H₉)₄]** : C'est une source de TiO₂ (un alkoxyde), sa décomposition conduit à des particules de dioxyde de titane.
- **L'acide acétique (CH₃COOH)**, utilisé comme solvant et agent de polymérisation.
- **Le nitrate d'argent (AgNO₃) et l'acétate de zinc hydraté (Zn(C₂H₃O₂)₂·2H₂O)**, sont des sources des dopants d'argent (Ag) et de zinc (Zn).

Le tableau IV.1 regroupe les spécificités des produits suscités.

Tableau IV.1 La structure, la pureté, la masse molaire et le fournisseur des produits chimiques utilisées dans ce travail

Nom	Structure chimique	Degré de pureté	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
Butoxyde de titane (IV)	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	97%	340,32	Sigma-Aldrich
Acide acétique	CH ₃ COOH	99,5%	60,05	Biochem Chemopharma
Nitrate d'argent	AgNO ₃	99%	169,88	Fluka Chemika
Acétate de zinc hydraté	Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·2H ₂ O	99%	219,49	Biochem Chemopharma

IV.1.2 Equipements utilisés

Notre travail a été réalisé principalement dans le laboratoire de recherche (LCAM) : **Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux de l'Université d'Oum El Bouaghi**. Nous avons dû utiliser plusieurs appareils qui se trouvent au niveau de ce laboratoire afin de préparer nos échantillons. Dans ce qui suit, nous allons décrire chacun de ces appareils.

IV.1.2.1 Balance analytique

La balance analytique est un appareil hautement sensible conçu pour mesurer la masse avec exactitude. Nous avons utilisé la balance analytique : **OHAUS AR125CN ADVENTURER** (Fig.IV.1 (a)). Sa précision est égale à 10^{-4} g, et sa portée maximale est de 220 g.

IV.1.2.2 Agitateur magnétique

L'agitateur magnétique est un appareil utilisé pour agiter les éléments solides dans un solvant approprié. L'agitation est assurée par un barreau aimanté. Nous avons utilisé l'agitateur magnétique : **STUART US152** (Fig.IV.1 (b)). Cet appareil peut atteindre une vitesse d'agitation de 2000 trs/min.

IV.1.2.3 Mortier et pilon

Le mortier est un récipient permettant de broyer des matières que l'on veut transformer en poudre grâce à l'action d'un pilon. Nous avons utilisé un mortier en verre (Fig.IV.1 (c)).



Fig.IV.1 Photographies de : a) balance analytique, b) agitateur magnétique, c) mortier et pilon

IV.1.2.4 Fours

a) Etuve de séchage

Une étuve est un four de séchage électrique qui permet de chauffer les éléments à une température régulée sous pression atmosphérique ou sous vide. L'étuve utilisée est de type **MEMMERT** (Fig.IV.2 (a)), sa température maximale est de 220 °C.

b) Four électrique

Ce type de four fonctionnant à haute température est utilisé pour le recuit thermique, calcination etc... Le recuit est une étape importante dans la formation du matériau final, car il permet la recristallisation et la condensation du matériau en fermant les pores et en éliminant les espèces organiques. Nous avons utilisé un four à moufle numérique : **WISD-FHX-03** (Fig.IV.2 (b)). Il permet d'accéder à une température maximale de 1200 °C.



Fig.IV.2 Photographies de : a) étuve et b) four électrique

IV.1.3 Méthode de préparation

Avant d'entamer la présentation de la méthode utilisée pour la synthèse des poudres proprement dite, il est nécessaire de commencer par présenter l'étape préalable, primordiale et nécessaire pour l'obtention de produits propres et non contaminés.

Pour cela on procède au nettoyage de l'outillage à utiliser (verrerie et autres) pour se débarrasser des poussières pouvant incruster des impuretés non souhaitées ainsi que des résidus de matériaux qui ont été élaborés précédemment.

La verrerie est nettoyée à l'éthanol, puis placée dans l'acétone pendant 10 minutes, puis rincée à l'eau distillée, enfin les outils sont séchés dans l'étuve.

IV.1.3.1 Préparation des nanopoudres de TiO₂ pur

La synthèse des nanopoudres d'oxyde de titane (TiO₂) a été réalisée par la méthode sol-gel. Dans une expérience typique, la solution a été préparée en dissolvant le butoxyde de titane dans l'acide acétique. Ensuite, l'eau distillée est rajoutée goutte à goutte dans la solution préparée sous des conditions d'agitation magnétique constantes. Après mélange, une solution de couleur blanche est observée. L'agitation permet l'obtention d'un gel qui sera séché à 100 °C. Enfin, la poudre séchée est broyée puis recuit à une température spécifique de 500 °C pendant 5 heures.

IV.1.3.2 Préparation des nanopoudres de TiO₂ dopé

Pour la préparation des nanopoudres de TiO₂ dopé à l'Ag, on se place dans les mêmes conditions utilisées précédemment, avec cependant un changement quant à la masse du dopant, qui est ajoutée dans l'eau distillée.

Pour la préparation des nanopoudres de TiO₂ dopé Zn, il suffit de remplacer le précurseur de l'Ag par celle de Zn.

L'organigramme suivant (Fig.IV.3) résume les étapes de préparation des nanopoudres de TiO₂ pur et dopé.

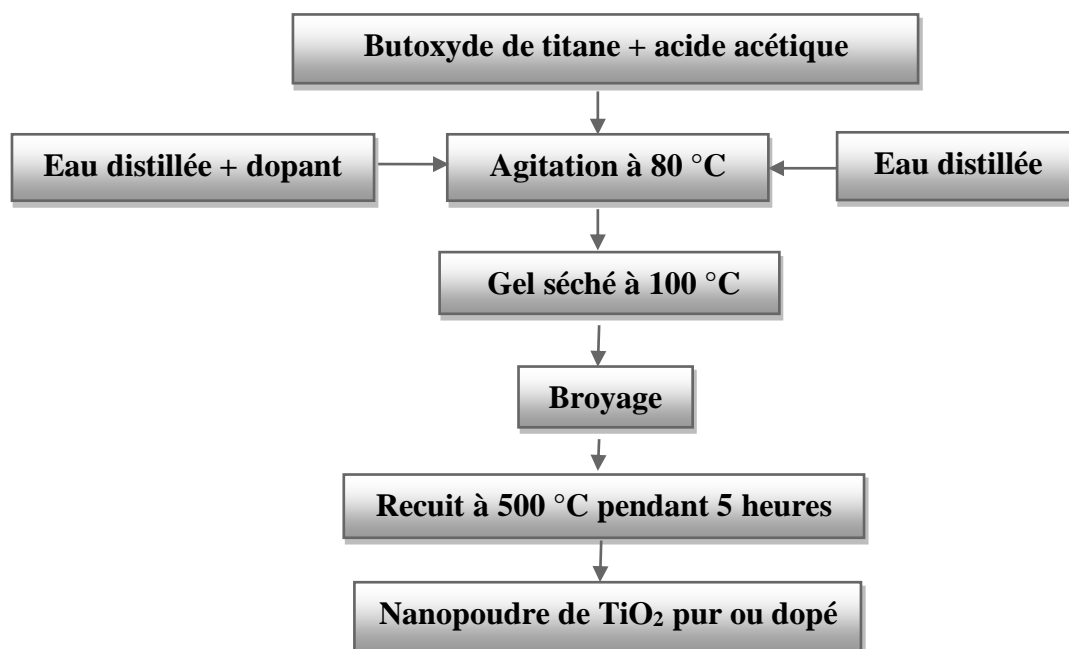


Fig.IV.3 Organigramme des étapes de préparation des nanopoudres de TiO₂ pur et dopé

IV.2 Test photo-catalytique

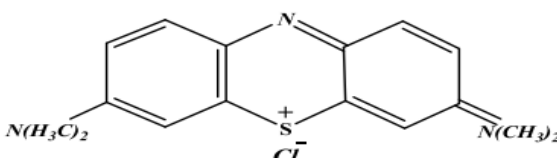
Les mesures de l'activité photo-catalytique ont été réalisées au : **Laboratoire des Techniques Innovantes de Préservation de l'Environnement (LTIPE)** de l'Université des Frères Mentouri de Constantine.

Ces mesures consistent à suivre la dégradation d'un composé organique (généralement un colorant ou un polluant) en présence de l'échantillon à analyser (potentiellement photo-catalyseur) soumis à une irradiation UV ou visible. Cette méthode relativement simple à mettre en place est actuellement fréquemment utilisée dans le domaine des nanomatériaux.

IV.2.1 Polluant

Le polluant utilisé comme composé modèle lors de la dégradation photo-catalytique est le bleu de méthylène (BM), dont les propriétés physico-chimiques sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [1]

Composé (dénomination)	Bleu de méthylène
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20 °C	50
Point de fusion (°C)	180
Dénomination (Nom scientifique)	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C. I.).
Famille	Colorant cationique (basique)
λ_{max} (nm)	664
Structure chimique	

De plus, le choix du bleu de méthylène est basé sur les raisons suivantes [2] :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Tension de vapeur faible.
- Analyse simple par spectrophotométrie UV-Visible.

IV.2.2 Système d'irradiation

L'expérience de photo-catalyse est réalisée à partir du montage de la figure IV.4. Le dispositif est très simple, il consiste en une lampe UV de marque Philips TLD de 15W qui éclaire la solution à dégrader, qui se trouve elle-même sous agitation, assurée par un agitateur magnétique, pour assurer son homogénéisation et faciliter ainsi l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface du catalyseur. La radiation principale dans le domaine ultra-violet se situe à 365 nm, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de 3,4 eV. Cette énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite de TiO_2 (3,2 eV). Elle va permettre donc l'activation du matériau par génération de paires électron-trou. L'émission de cette lampe est caractérisée par un rayonnement monochromatique.

L'expérience est entièrement réalisée dans une haute pour plus de sécurité et de propreté.

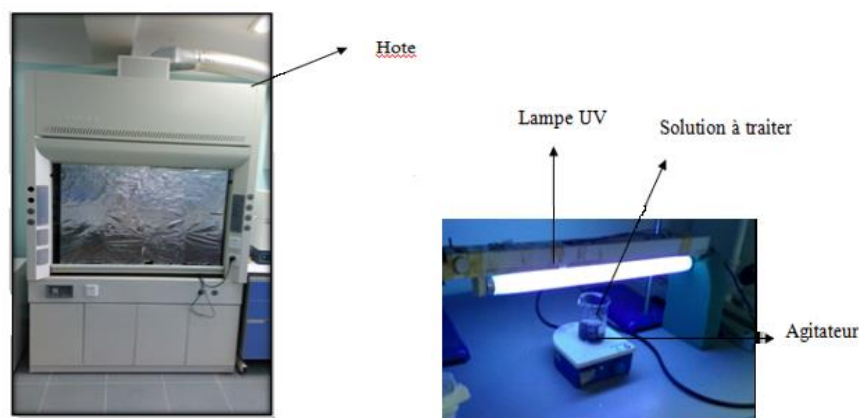


Fig.IV.4 Montage expérimental de la photo-catalyse

IV.2.3 Préparation de la solution du bleu de méthylène

La solution mère (primaire) a été préparée par dissolution de 0,03 mg de BM dans 100 ml d'eau distillée (Fig.IV.5). Les solutions secondaires devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées (0,3 mg/l).



Fig.IV.5 Préparation de la solution du bleu de méthylène

IV.2.4 Photo-catalyseur

Les poudres ayant servies des catalyseurs sont TiO_2 pur et TiO_2 dopé par Ag et Zn avec les concentrations : 1%, 5% et 10%.

Les concentrations ont été choisies pour couvrir un domaine plus ou moins caractéristique (faible, moyenne et forte concentration).

IV.2.5 Spectromètre UV-Visible

Le spectromètre UV-1800, Shimadzu (Fig.IV.6), a été utilisé pour mesurer la concentration du bleu de méthylène à 664 nm au cours de la photo-dégradation. Des cuves en plastique et en quartz de trajet optique de 10 mm contient 2 à 3 ml ont été utilisées.

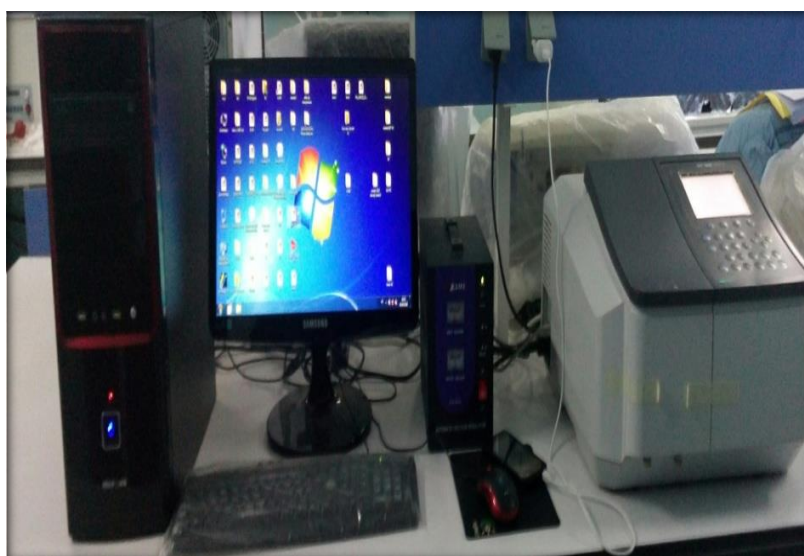


Fig.IV.6 Spectromètre UV-Visible

IV.2.6 Protocole expérimental

Dans cette expérience, nous procédons en deux étapes :

IV.2.6.1 En adsorption

On suit les étapes suivantes :

- On prend 50 ml de la solution de bleu de méthylène puis on rajoute 0,05 g de TiO_2 pur ou dopé par Ag et Zn (1%, 5% et 10%).
- On met le mélange en agitation à température ambiante pendant 30 à 50 min.
- On prend ensuite les prélèvements des solutions obtenues à l'aide de seringues qu'on filtre pour permettre la séparation de la phase solide et liquide. Le filtrage est réalisé par un filtre de type multiporeux.
- L'analyse du filtrat par spectrophotomètre UV-Visible (400-800 nm).

IV.2.6.2 En photocatalyse

Les étapes suivantes sont à respecter :

- On prend 50 ml de la solution de bleu de méthylène puis on rajoute 0,05 g de TiO_2 pur et dopé par Ag et Zn (1%, 5% et 10%).
- On met le mélange en agitation à l'obscurité pendant 30 à 50 minutes.
- On met cette solution sous irradiation continue ($\lambda = 365 \text{ nm}$).
- On prend ensuite les prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une seringue suivi par filtration pour séparer les deux phases.
- Enfin on fait une analyse par spectrophotomètre UV-visible.

Dans les deux cas, le nettoyage de toute la verrerie, est réalisé par un rinçage à l'eau distillée.

L'expérience de photo-catalyse est schématisée sur la figure IV.7.

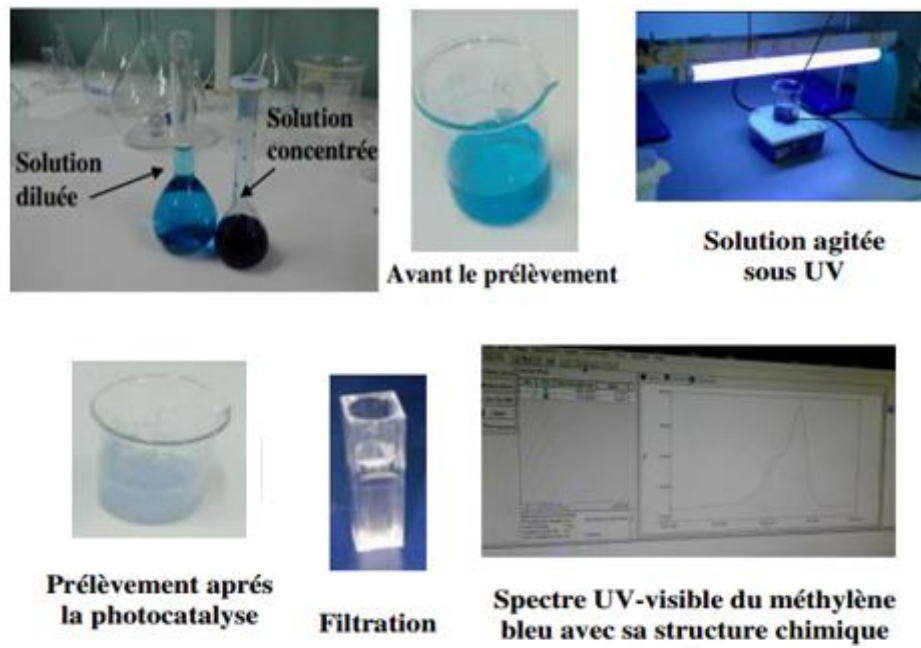


Fig.IV.7 Montage expérimental de l'expérience de photocatalyse

L'efficacité de la dégradation du BM a été calculée en utilisant la formule IV.1 [3] :

$$\text{Dégradation} = (C_0 - C) / C_0 \quad (\text{IV.1})$$

Où :

C_0 : est l'absorbance initiale du colorant.

C : est l'absorbance à un temps t .

Références

- [1] H. Atout, Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée : Synthèse des matériaux photocatalytiques, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2018).
- [2] F.Z. Saidi, Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée, Thèse de magister, Université Abou Bakr Belkaid - Tlemcen, (2013).
- [3] N.R. Mathews, E.R. Morales, M.A. Cortés-Jacome, J.A. Toledo Antonio, TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties, Solar Energy, 83 (2009) 1499–1508.

Chapitre V
Résultats et discussion

La préparation des nanopoudres de bonne qualité et la maîtrise de ses propriétés permettent de modifier les propriétés physiques du matériau en fonction du besoin imposé par le type d'application.

Ce chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus à partir de la caractérisation aussi bien des nanopoudres de TiO₂ pur que dopé avec Ag au Zn. Tout d'abord, les propriétés structurales, morphologiques et optiques des nanoparticules préparées ont été étudiées en détails spécialement, l'effet ou bien le rôle du dopage. Ensuite, l'activité photo-catalytique de ces nanopoudres a été évaluée, en étudiant la dégradation du bleu de méthylène, en tant que modèle polluant.

V.1 Effet de la concentration d'Ag sur les propriétés des nanopoudres de TiO₂

V.1.1 Etude par diffraction des rayons X (DRX)

V.1.1.1 Identification de la structure

Afin de déterminer les propriétés structurales de nos échantillons, nous avons utilisé la technique des rayons X. La figure V.1 montre le diagramme de diffraction des rayons X de TiO₂ pur et dopé à l'Ag (1%, 5% et 10%) recuit à 500 °C. Les pics enregistrés indiquent que la phase principale des nanopoudres de TiO₂ et Ag-TiO₂ est l'anatase, comme il a été reporté par la fiche JCPDS standard (21-1272) [1]. Cela indique entre autres, que le dopage avec l'argent n'altère pas la structure cristalline de Ag-TiO₂, indiquant par la même que le matériau est stable même à 500 °C [1, 2], et également que le dopage avec Ag conduit à une solution solide ; aucune phase liée à Ag telle que AgNO₃ n'est apparue [1].

Bien que les pics enregistrés soient ceux de la structure tétragonale pour tous les échantillons, mais nous avons enregistré un pic en position (121) avec une faible intensité selon JCPDS 29-1360, indique la formation de la phase brookite.

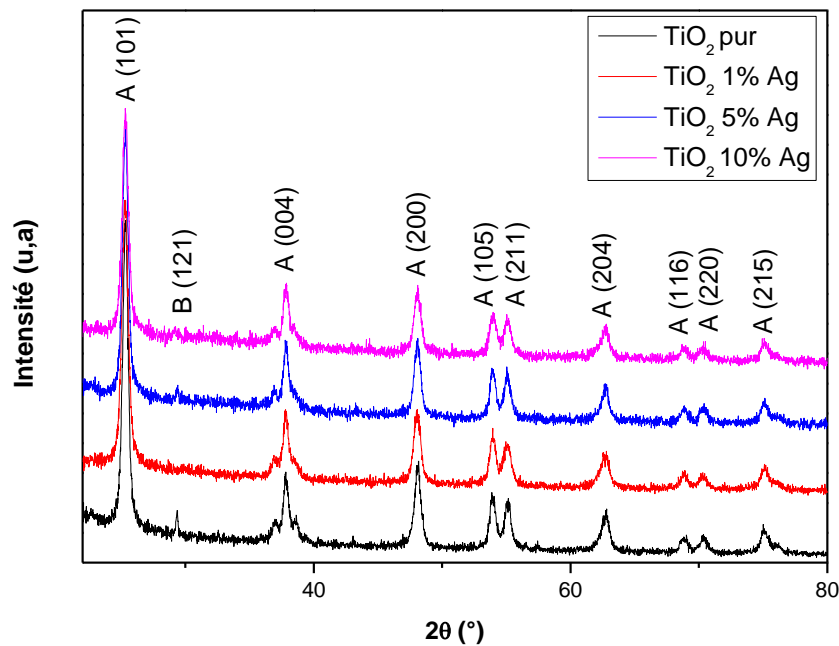


Fig.V.1 Effet de la variation de la concentration d'Ag sur l'évolution des spectres DRX des poudres nanométriques de TiO₂

V.1.1.2 Effet du dopage sur la taille des grains

Les granulométries moyennes ont été calculées en utilisant l'élargissement de la ligne de rayons X à partir de la formule de Scherrer, donnée par la formule V.1 :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{V.1})$$

Où D est la taille des grains, λ la longueur d'onde des rayons X ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,541838 \text{ \AA}$), β la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM), et θ l'angle de Bragg.

Le pic considéré pour ce calcul est le pic lié au plan (101), qui possède l'intensité la plus élevée, donc le plus approprié. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.1, et pour une lecture rapide sur la figure V.2, où on voit que l'ajout d'argent n'affecte pas significativement la taille des cristaux, ce qui confirme le résultat obtenu par M.A. Behnajady et al. [3]. On note cependant, que la taille moyenne des grains d'anatase diminue légèrement avec la concentration en Ag, indiquant du fait, que le réseau cristallin reste presque stable [4].

Tableau V.1 Taille des grains calculée par DRX des poudres nanométriques de TiO₂ pur et dopé à l'Ag

	(2 θ)	θ (°)	β (rad)	D (nm)	d_{hkl} (Å)
TiO ₂ non dopé	25,33	12,665	0,0078	18	3,516
TiO ₂ 1% Ag	25,30	12,65	0,0090	16	3,521
TiO ₂ 5% Ag	25,32	12,66	0,0080	18	3,534
TiO ₂ 10% Ag	25,32	12,66	0,0086	16	3,518

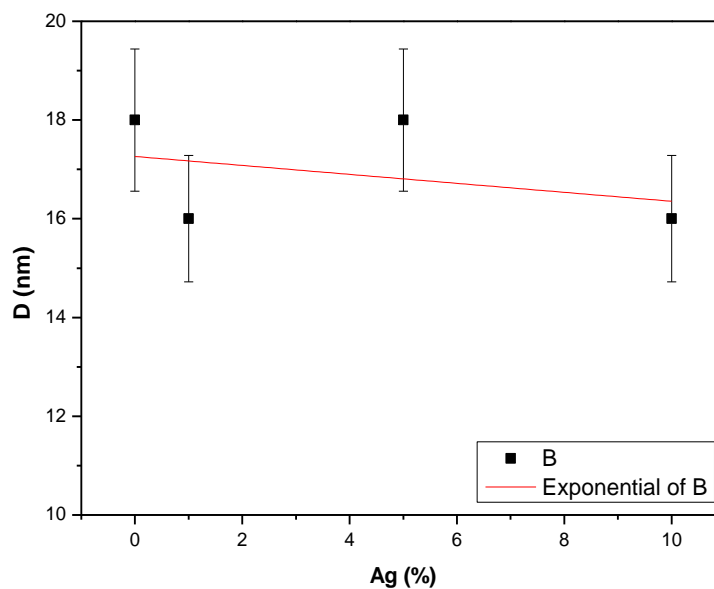


Fig.V.2 Evolution de la taille des grains de Ag-TiO₂ en fonction de la concentration en Ag

Ce qui ressort de l'étude des tailles des grains est qu'on est en présence de cristallites de taille nanométrique, qui diminue d'une manière relativement faible avec l'augmentation du taux de dopage en argent. Cependant, on a remarqué que la poudre dopée à 5% Ag ne suit pas la même évolution enregistrée pour les autres concentrations, que nous expliquons par l'apparition d'une phase secondaire au cours de la calcination de la poudre, qui est en l'occurrence TiO₂ brookite.

V.1.1.3 Effet du dopage sur les paramètres de maille

Pour voir cet effet nous nous sommes basés sur les pics les plus intenses en l'occurrence (200) et (004). Les paramètres a et c ont été déterminés en utilisant les formules suivantes :

$$a_{\text{TiO}_2} = \frac{\lambda}{\sin \theta_{200}} \quad (\text{V.2})$$

$$c_{\text{TiO}_2} = \frac{2\lambda}{\sin \theta_{004}} \quad (\text{V.3})$$

Un autre paramètre significatif pour voir l'effet du dopage sur la maille élémentaire est le taux de remplissage, qui est défini comme étant la proportion maximum du volume disponible qui peut être rempli avec des sphères dures. Il est donné par la formule ci-dessous :

$$\tau = \frac{2\pi a}{3\sqrt{3}c} \quad (\text{V.4})$$

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs obtenues.

Tableau V.2 Paramètres de maille des nanopoudres de TiO₂ dopé à l'Ag

	TiO ₂ non dopé	TiO ₂ 1% Ag	TiO ₂ 5% Ag	TiO ₂ 10% Ag
a = b (Å)	3,788	3,788	3,788	3,788
c (Å)	9,531	9,498	9,531	9,531
c/a	2,516	2,507	2,516	2,516
Volume de la maille (Å)³	136,759	136,286	136,759	136,759
Taux de remplissage (%)	48	48	48	48

Les valeurs obtenues indiquent que pour toutes les concentrations 52% du volume de TiO₂ sont vides, tandis que 48 % sont remplis d'atomes.

Le calcul des dimensions des paramètres a, b et c montrent qu'il y a une augmentation de ces dimensions pour les poudres dopé à l'Ag par rapport à la poudre de TiO₂ non dopé. Cette augmentation est presque stable pour toutes les concentrations (Fig.V.3).

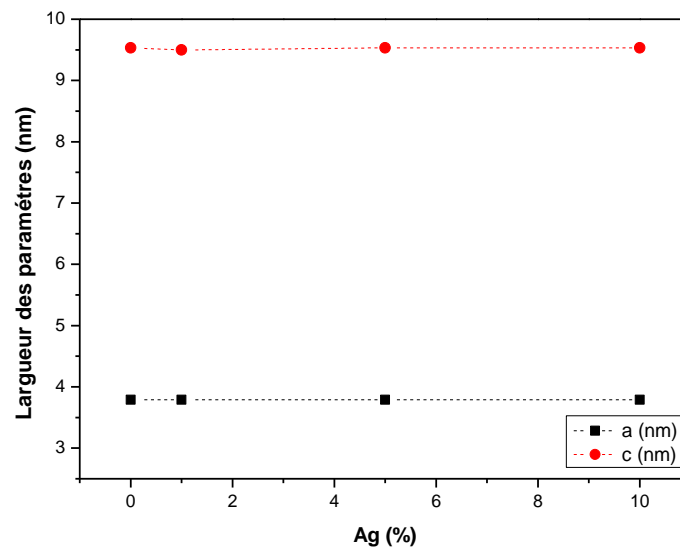
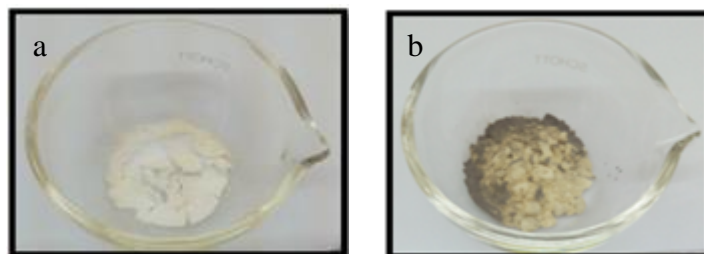


Fig.V.3 Effet de la variation de la concentration du dopage sur les paramètres de maille : a et c

V.1.1.4 Aspect externe des poudres

Le seul paramètre pouvant donner une différence, à l'œil nu, est la couleur de la poudre. En ce qui concerne nos poudres on remarque (Fig.V.4) que la couleur des poudres change en fonction de la concentration en Ag, elle passe du blanc pour le TiO_2 pur au gris plus ou moins foncé pour le TiO_2 dopé, donc il y a un assombrissement dès que la concentration en Ag prend des proportions plus grandes.

Cette constatation peut trouver une explication dans le fait que l'argent pur est de couleur grisâtre, donc il influe sur la couleur blanchâtre de TiO_2 , et donc plus la concentration en Ag augmente plus la couleur s'approche du noir. Ce résultat est très intéressant dans la mesure où le TiO_2 noir est très convoité à cause de sa tendance à absorber dans le visible.



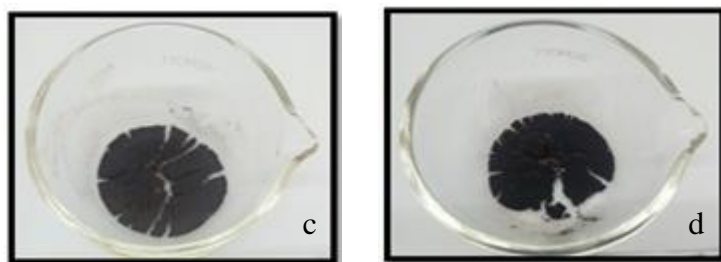


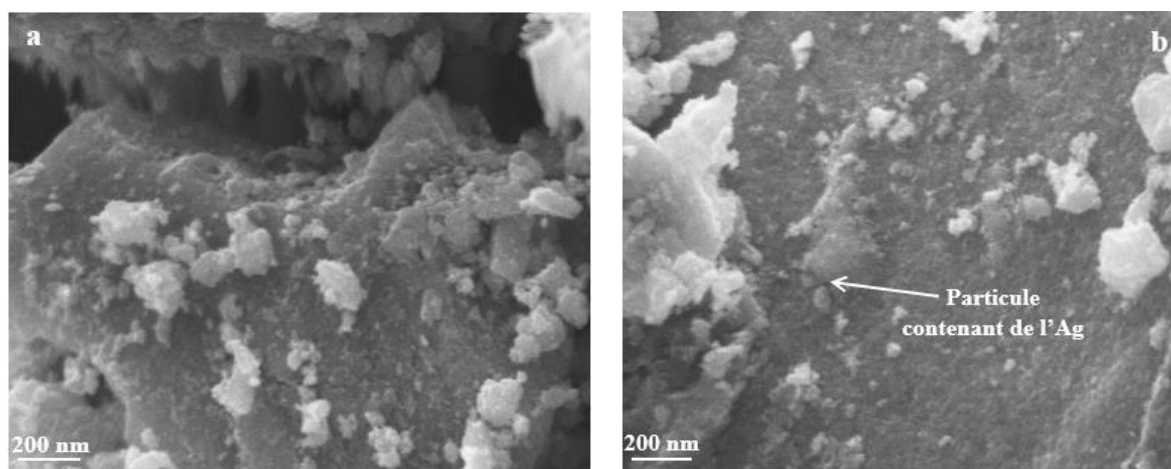
Fig.V.4 Variation de la couleur des poudres en fonction de la concentration

d'Ag : (a) : 0%, (b) : 1%, (c) : 5% et (d) : 10%

V.1.2 Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microstructure des nanopoudres de TiO_2 pur et dopé par différentes concentrations Ag a été observée par MEB (Fig.V.5), il s'agit d'un ensemble de nanoparticules.

Les images MEB réalisées sur nos poudres ont été prises de telle manière à nous permettre d'avoir une idée sur la répartition globale et la taille des agrégats les constituant. La morphologie est dédiée aux images MET, qui nous renseigneront sur la forme, la taille et la répartition des particules.



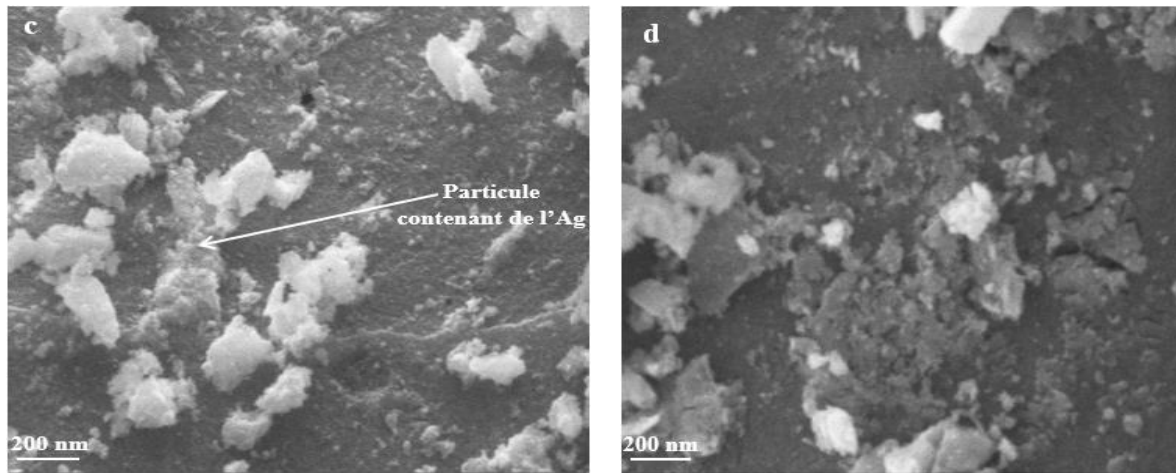


Fig.V.5 Images MEB des nanopoudres de TiO₂ pur et dopé : (a) : pur, (b) : 1% Ag, (c) : 5% Ag et (d) : 10% Ag

Les agrégats apparaissant clairs sur les micrographies représentent un amas de cristallites de TiO₂ pur, les plus sombres sont du TiO₂ contenant de l'argent. Le nombre d'agrégats sombre augmente avec l'augmentation de la concentration en Ag. Dans la figure V. 5d, liée au pourcentage 10% Ag est celle qui contient le moins de parties claires.

La taille des agrégats ne suit aucune règle logique, quoique la taille observée pour la poudre de TiO₂ pur est la plus petite, elle varie entre 100 et 750 nm, alors que pour les poudres dopées elle peut atteindre les 2000 nm.

V.1.3 Observation par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Sur les images MET (Fig.V.6) obtenues pour TiO₂ pur et dopé à l'Ag, les nanopoudres indiquent clairement que la morphologie des poudres est influencée par le dopage à l'Ag. Sur la figure V.6a, concernant le TiO₂ pur, la micrographie montre des particules de TiO₂ de forme cuboïde bien cristallisées et uniformément dispersées avec une taille moyenne d'environ 18 nm.

Dans le TiO₂ dopé à l'Ag (Fig.V.6b – d), les images ont révélé la présence de particules sphériques d'Ag et de TiO₂. Les points noirs qui peuvent être attribués aux particules métalliques argentées [5] sont assez petits mais avec une bonne cristallinité.

Il est bien connu que le dopage à l'Ag inhibe la croissance des grains de TiO₂ [5], mais cependant nous avons enregistré une petite différence dans la taille des particules entre TiO₂ pur et TiO₂ dopé à l'Ag.

La micrographie (Fig.V.6d) représentant l'image MET du TiO₂ dopé avec 10% Ag, est assez différente par rapport aux images enregistrées pour les autres poudres ; les particules

existent toujours avec une forme sphérique, mais le nombre de petites taches est devenu plus important.

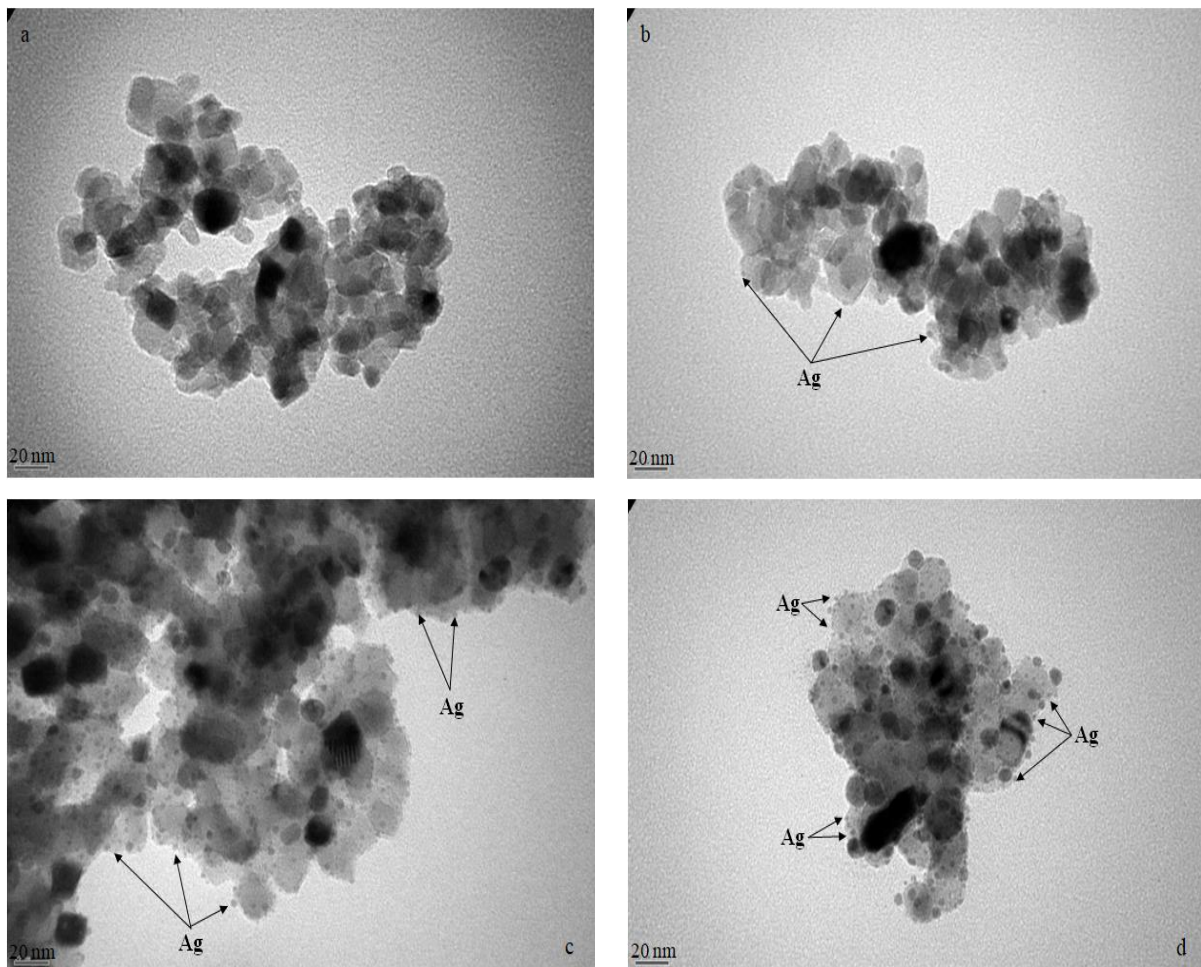


Fig. V.6 Images MET des nanopoudres de TiO_2 pur et dopé : (a) : pure, (b) : 1% Ag, (c) : 5% Ag et (d) : 10% Ag

La taille des particules calculée à partir des micrographies MET est légèrement différente de la taille moyenne des cristallites obtenue à partir des spectres DRX. On a relevé, comme l'indique le tableau V.3 et illustré sur la figure V.7, des valeurs moyennes de : 15 nm pour 1% Ag- TiO_2 , 13 nm pour 5% Ag- TiO_2 et 11 nm pour 10% Ag- TiO_2 . On constate qu'il y a une variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration en Ag assez cohérente.

Tableau V.3 Taille des particules calculée par MET pour TiO_2 pur et dopé Ag

	TiO_2 non dopé	TiO_2 1% Ag	TiO_2 5% Ag	TiO_2 10% Ag
D (nm)	18	15	13	11

Le fit théorique de cette évolution est donné par la formule V. 5 ci-dessous.

$$y = y_0 + A \cdot \exp (R_0 \cdot x) \quad (V.5)$$

Avec : $y = D$ et $x = \% Ag$

$$y_0 = 10,53646 \pm 2,02922$$

$$A = 6,74277 \pm 1,95813$$

$$R_0 = -0,24131 \pm 0,21782$$

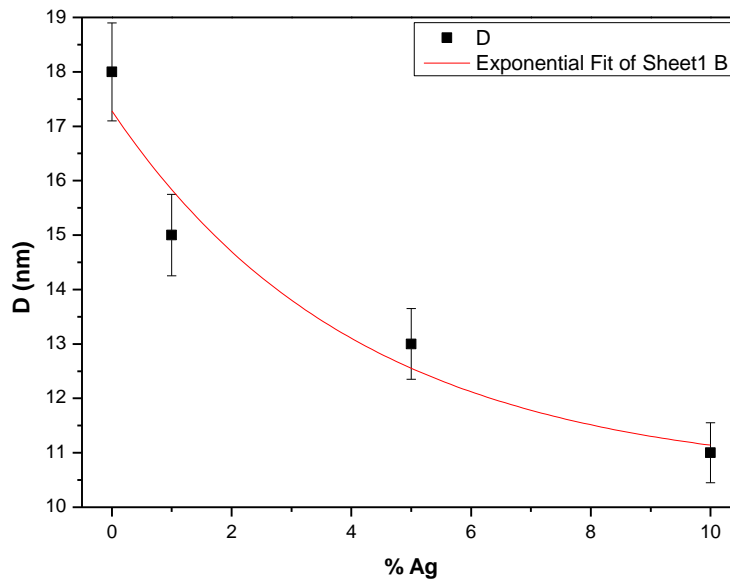


Fig.V.7 Evolution de la taille des grains calculée par MET en fonction de la concentration en Ag

En général, la taille des grains observée par DRX est supérieure à celle mesurée par MET (Fig.V.8), ce qui est dû au fait que les grains observés par MET ou par MEB sont des particules composées de cristallites de TiO_2 ou d'autres matériaux, alors que le calcul par DRX donne la taille des cristallites et non la granulométrie observée par MET ou MEB. Dans notre cas, il a été noté que la taille mesurée était quasiment la même, ce qui nous a permis de conclure que les gains observés par MET ne sont autres que les cristallites dont la taille a été calculée par DRX.

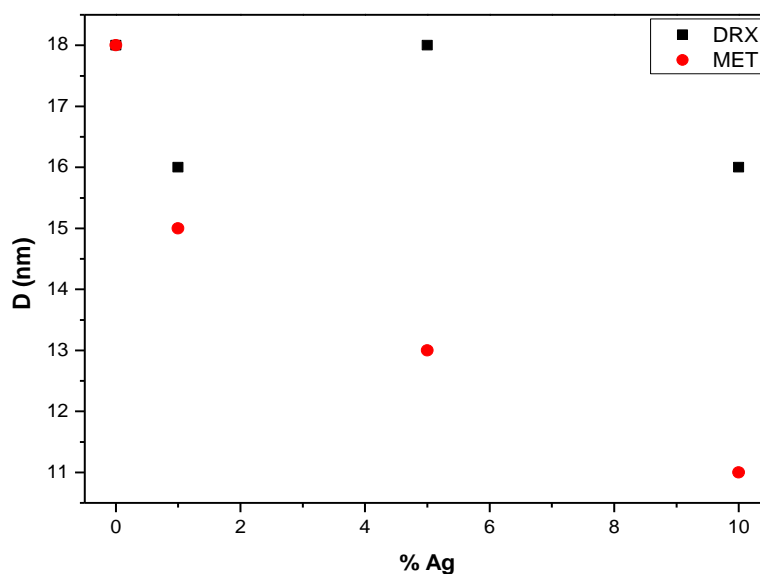


Fig.V.8 Evolution de la taille des grains en fonction de la concentration en Ag par DRX et par MET

V.1.4 Caractérisation spectroscopique par UV-Visible

Les mesures optiques opérées sur les échantillons synthétisés au laboratoire ont été réalisées à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre (V-750, JASCO) d'absorption UV-Visible. Les spectres d'absorbance des nanopoudres de TiO_2 pur et dopé par l'Ag sont représentés sur la figure V.9, où est enregistrée l'absorbance des poudres, recuites à $500\text{ }^\circ\text{C}$, en fonction de la longueur d'onde. Les spectres obtenus indiquent que l'absorbance augmente avec l'augmentation de la concentration en Ag avec un bord d'absorption situé entre 380 et 500 nm pour tous les échantillons.

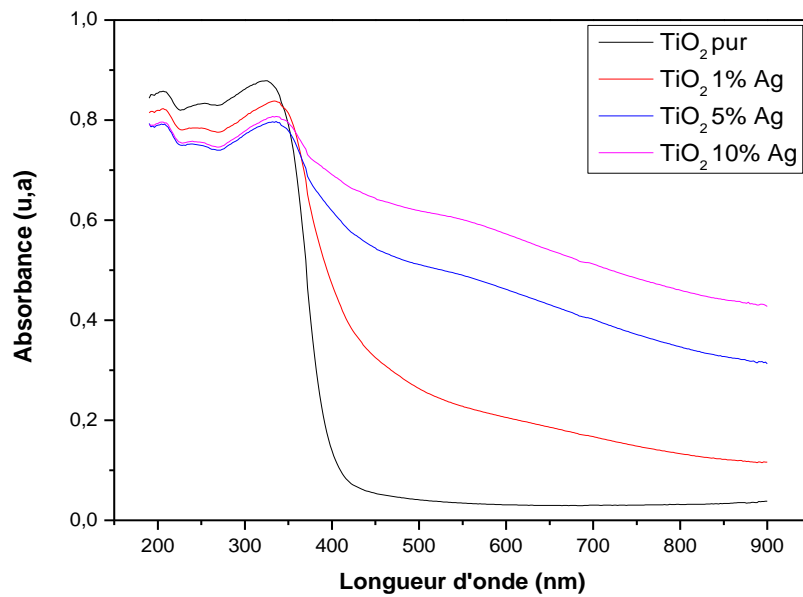


Fig.V.9 Spectres d'absorbance des nanopoudres de TiO₂ pur et dopé à l'Ag

Il a été bien démontré dans cette étude que l'absorbance augmente avec la concentration en Ag dans le domaine du visible, indiquant du fait que le TiO₂ noir est bien indiqué pour l'absorption dans le visible.

Cette étude spectroscopique a en outre le mérite de permettre la détermination de l'énergie de la bande interdite optique (E_g), qu'on obtient en utilisant l'équation de Tauc (Formule V.6), et ceci en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) (Fig.V.10) et en extrapolant la partie linéaire à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [1].

$$\alpha = K \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (\text{V.6})$$

Où, K est une constante, $h\nu$ l'énergie des photons et E_g l'énergie de la bande interdite pour les transitions indirectes.

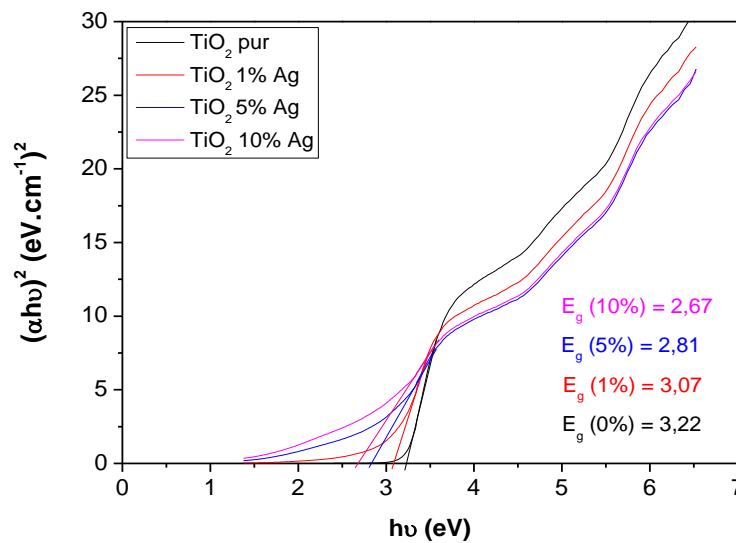


Fig.V.10 Bande interdite obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons (eV) des nanoparticules de TiO_2 et de TiO_2 dopé à l'Ag

La variation de E_g en fonction de la concentration en Ag est représentée sur la figure V.11, qui indique que l'énergie de la bande interdite optique diminue avec la concentration de dopant, variant de 3,22 eV pour TiO_2 pur à 2,67 eV pour TiO_2 dopé avec 10% Ag, conduisant à un retard dans la recombinaison de l'électron-trou et contribuant ainsi [6], comme on le verra plus loin, à améliorer l'activité photo-catalytique.

Le fit exponentiel de cette évolution est donné par la formule V.7, ci-dessous.

$$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x) \quad (\text{V.7})$$

Avec : $y = E_g$ et $x = \% \text{Ag}$

$$y_0 = 2,6218 \pm 0,04527$$

$$A = 0,59073 \pm 0,04325$$

$$R_0 = -0,23436 \pm 0,04939$$

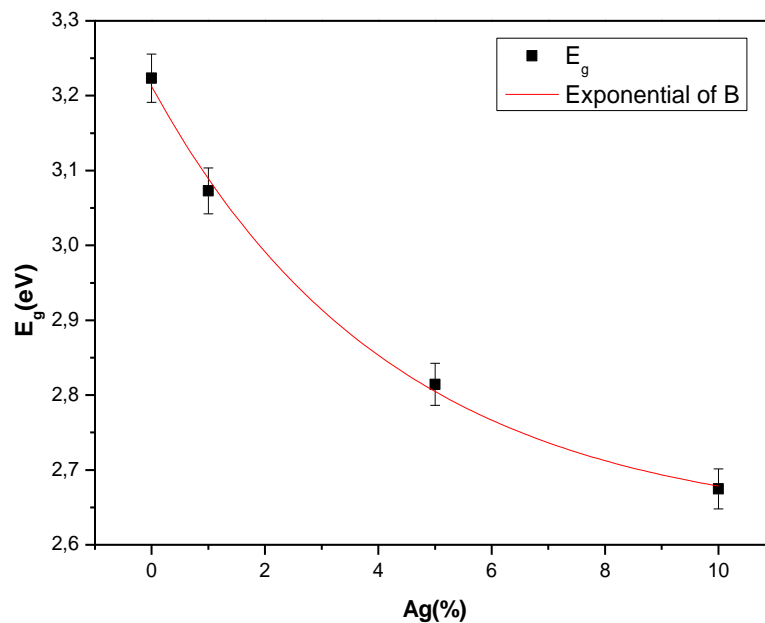


Fig.V.11 Variation de E_g en fonction de la concentration en Ag

V.1.5 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge

Les spectres IR obtenus pour différents échantillons ont été réalisés dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus sol-gel et de voir les changements qui peuvent intervenir en fonction de la concentration de dopage.

Les spectres FTIR (Fig.V.12) des nanopoudres calcinées à 500 °C montrent l'apparition de bandes à 3455 cm^{-1} liées à la vibration de flexion des molécules d'O-H due à la présence de quelques traces d'eau, en plus des traces de CO_2 (2340 et 2360 cm^{-1}). Cette dernière bande est due au fait que l'élaboration de la poudre a été réalisée à l'air ambiant [7]. Le pic carbonyle (C=O) est apparu à 1216 cm^{-1} ; 1366 cm^{-1} ; 1438 cm^{-1} et 1738 cm^{-1} selon la référence [8]. Le pic à 1092 cm^{-1} est lié aux vibrations d'étirement de la molécule Ti-OH [9], tandis que le pic d'absorption autour de 512 cm^{-1} est habituellement lié aux vibrations de flexion du Ti-O-Ti [7].

Les pics liés aux atomes de Ti apparaissent sous deux formes : la première concerne la molécule Ti-OH et la seconde la molécule Ti-O-Ti. Dans les deux cas, il n'y a pas de changement en fonction de la concentration en Ag et nous n'avons enregistré aucun pic lié à l'Ag. Ceci confirme les résultats précédemment obtenus par DRX.

De plus, cela signifie également que l'argent n'influence pas la structure moléculaire des poudres. Cependant, cela ne signifie pas du tout que l'argent n'a aucun effet sur les propriétés catalytiques du TiO_2 .

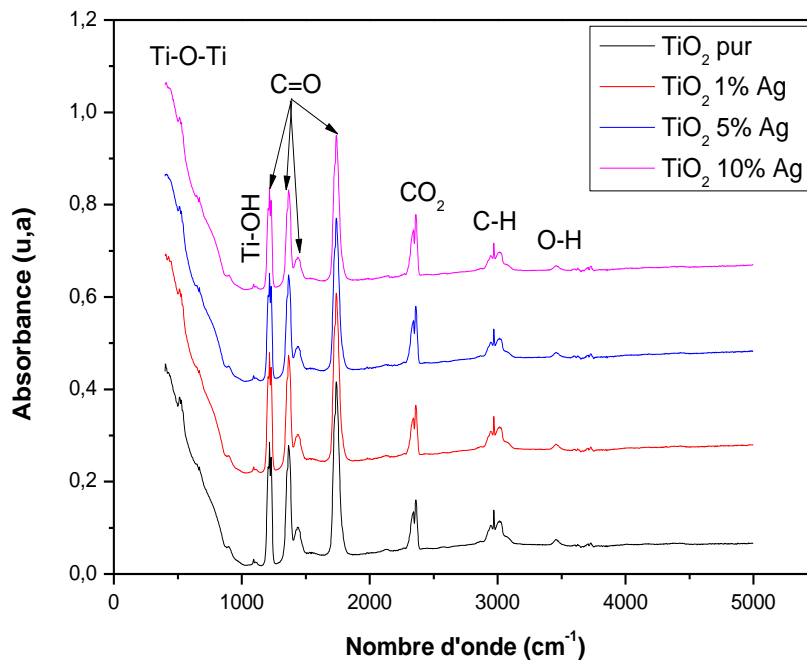


Fig.V.12 Spectres FTIR des nanopoudres de TiO_2 pur et dopé à l'Ag

V.2 Effet de la concentration de Zn sur les propriétés des nanopoudres de TiO_2

V.2.1 Etude par diffraction des rayons X (DRX)

V.2.1.1 Identification de la structure

Les diagrammes de rayons X des nanopoudres de TiO_2 pur et dopé au Zn : 1%, 5% et 10%, sont présentés sur la figure V.13.

La première observation indique que les poudres sont bien cristallisées, on est en présence de pics intenses et bien définis.

En se basant sur les identifications reportées par la fiche JCPDS 21-1272 [1], les pics enregistrés indiquent que la phase principale des nanopoudres de TiO_2 et Zn- TiO_2 est l'anatase. Aucun pic caractéristique du zinc métallique ou d'oxyde de zinc n'a été relevé, ce qui implique que les ions zinc incorporés dans le réseau de l'anatase TiO_2 ou de l'oxyde de zinc étaient petits et très dispersés [10].

Un pic relatif au plan (121) a été enregistré avec une faible intensité et indiquant selon JCPDS 29-1360 la formation de la phase brookite.

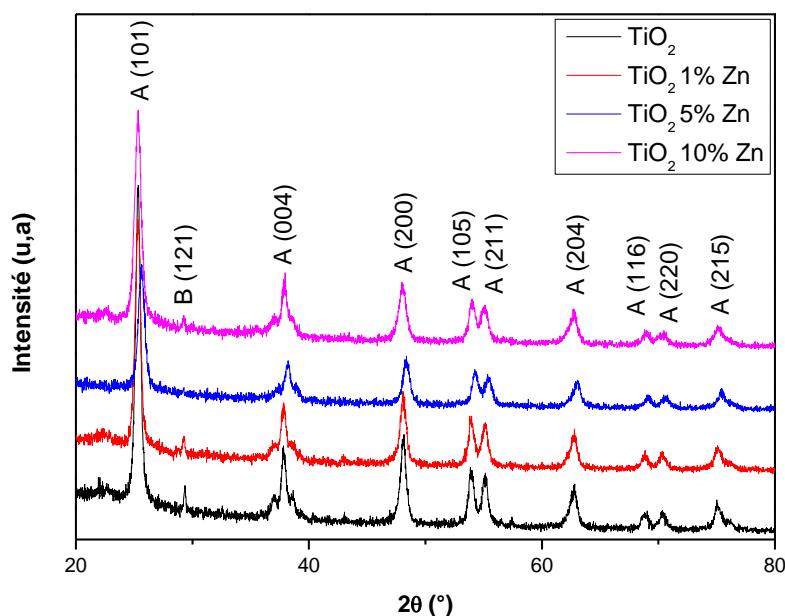


Fig.V.13 Effet de la variation de la concentration de Zn sur l'évolution des spectres DRX des poudres nanométriques de TiO₂

V.2.1.2 Effet du dopage sur la taille des grains

La taille des cristallites a été estimée à partir de l'équation de Scherrer (Formule V.1), en utilisant le pic le plus intense (101).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.3. Une lecture rapide du tableau V.4 et de la figure V.14 indique que : l'augmentation de la concentration en Zn engendre la diminution plus ou moins faible de la taille des cristallites [11], on passe de 18 nm pour le TiO₂ pur à 13 nm pour le TiO₂ dopé avec 5% et 10% Zn.

Tableau V.4 Taille des grains calculée par DRX des poudres nanométriques de TiO₂ pur et dopé au Zn

	2θ (°)	θ (°)	β (rad)	D (nm)	d _{hkl} (Å)
TiO ₂ non dopé	25,33	12,665	0,0078	18	3,516
TiO ₂ 1% Zn	25,33	12,665	0,00947	15	3,516
TiO ₂ 5% Zn	25,62	12,82	0,01081	13	3,475
TiO ₂ 10% Zn	25,34	12,67	0,01099	13	3,515

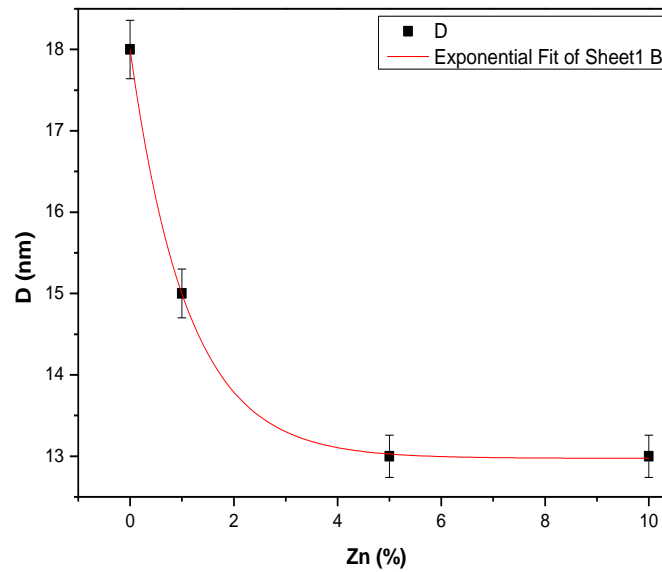


Fig.V.14 Evolution de la taille des grains de Zn-TiO₂ en fonction de la concentration en Zn

V.2.1.3 Effet du dopage sur les paramètres de maille

Les formules utilisées précédemment pour le calcul des paramètres de mailles a et c et le taux de remplissage τ sont toujours valides pour le cas de figure envisagé dans cette partie. Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs obtenues.

Tableau V.5 Paramètres de maille des nanopoudres de TiO₂ dopé Zn

	TiO ₂ non dopé	TiO ₂ 1% Zn	TiO ₂ 5% Zn	TiO ₂ 10% Zn
a = b (Å)	3,788	3,788	3,788	3,769
c (Å)	9,531	9,502	9,418	9,531
c/a	2,516	2,508	2,486	2,528
Volume de la maille (Å)³	136,759	136,343	135,138	135,391
Taux de remplissage (%)	48	48	48	48

Les valeurs obtenues indiquent que pour toutes les concentrations 52 % du volume de TiO₂ sont vides, tandis que 48 % sont remplis d'atomes.

Le calcul des dimensions des paramètres a , b et c montrent qu'il y a une augmentation de ces dimensions pour les poudres dopées au Zn par rapport à la poudre de TiO₂ non dopé. Cette augmentation est presque stable pour toutes les concentrations (Fig.V.15).

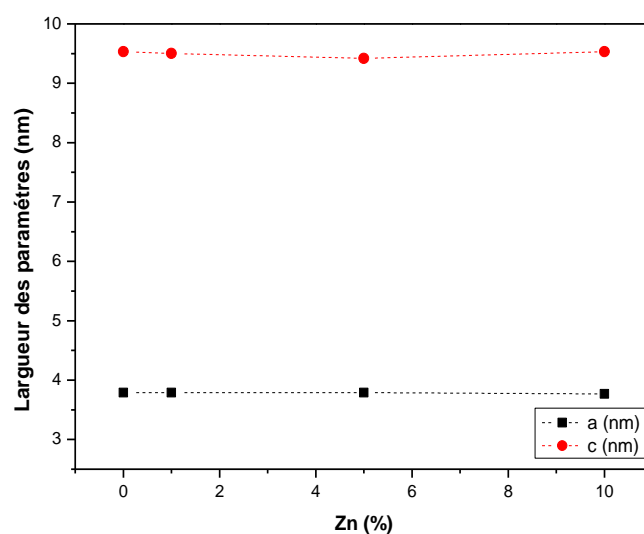
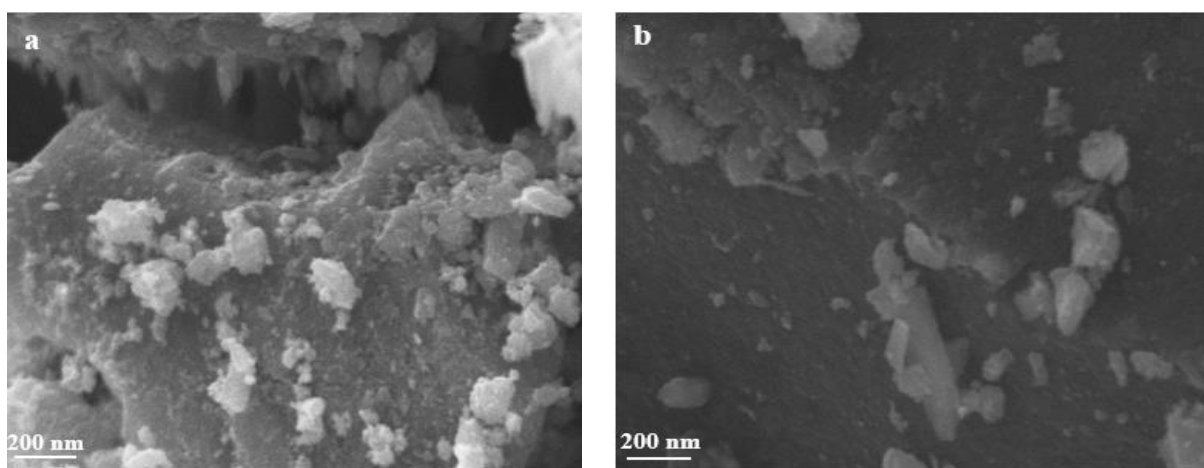


Fig.V.15 Effet de la variation de la concentration du dopage sur les paramètres de maille a et c

V.2.2 Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La figure V.16 montre les images de MEB des nanopoudres de de TiO_2 pur et dopé par différentes concentrations Zn.

Nous nous intéressons, comme dans le cas des poudres dopées à l'Ag, à la répartition globale et la taille des agrégats formés après la synthèse des différentes poudres.



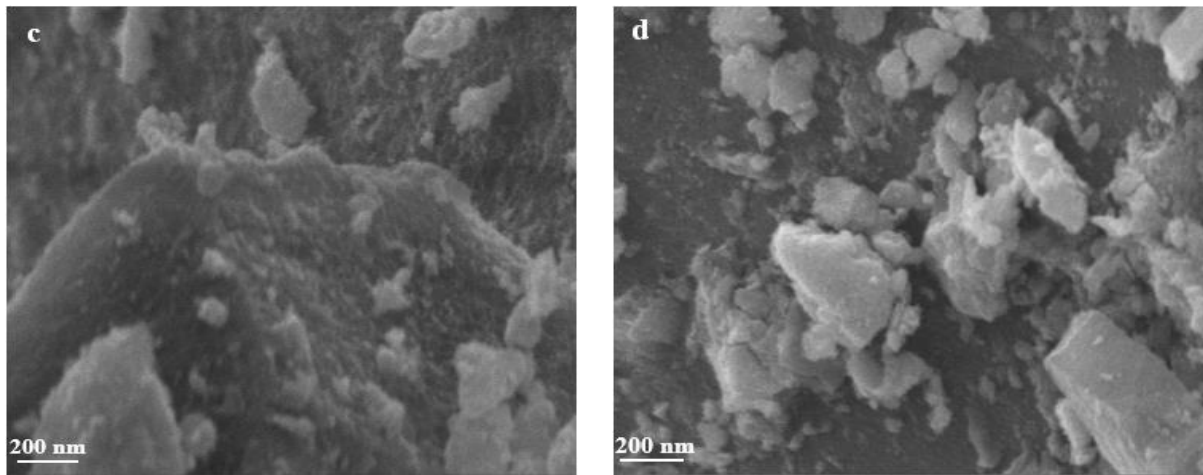


Fig.V.16 Images MEB des nanopoudres de TiO₂ pur et dopé : (a) : pur, (b) : 1% Zn, (c) : 5% Zn et (d) : 10% Zn

La comparaison, cette fois ci, des micrographies MEB de TiO₂ pur et dopé Zn a montré qu'il y a une différence par rapport à ce qui a été observé pour les poudres dopées Ag (Fig.V.5), en ce sens où toutes les poudres sont quasiment constituées d'agrégats de couleur grisâtre, dû à la présence de Zn avec des tailles qui varient entre 100 et 3000 nm.

V.2.3 Observation par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Les images MET obtenues pour TiO₂ pur et dopé au Zn sont représentées sur la figure V.17.

L'image V.17a, concernant le TiO₂ pur, la montre des particules de TiO₂ de forme cuboïde bien cristallisées et uniformément dispersées avec une taille moyenne d'environ 18 nm.

Pour le TiO₂ dopé au Zn (Fig.V.17b – d), les images ont révélé la présence de particules sphériques de TiO₂ [12].

On observe également sur la figure V.17 que tous les échantillons ont une homogénéité régulière et un changement de taille des particules en fonction de la concentration en Zn. Les particules présentent une forme sphérique avec une variation de taille due à l'agrégation de petites particules pour former des conglomérats de plus grande taille. Des observations similaires ont été faites par Daimie et al. et Guangqin et al. lorsque TiO₂ est dopé avec différents ions [13].

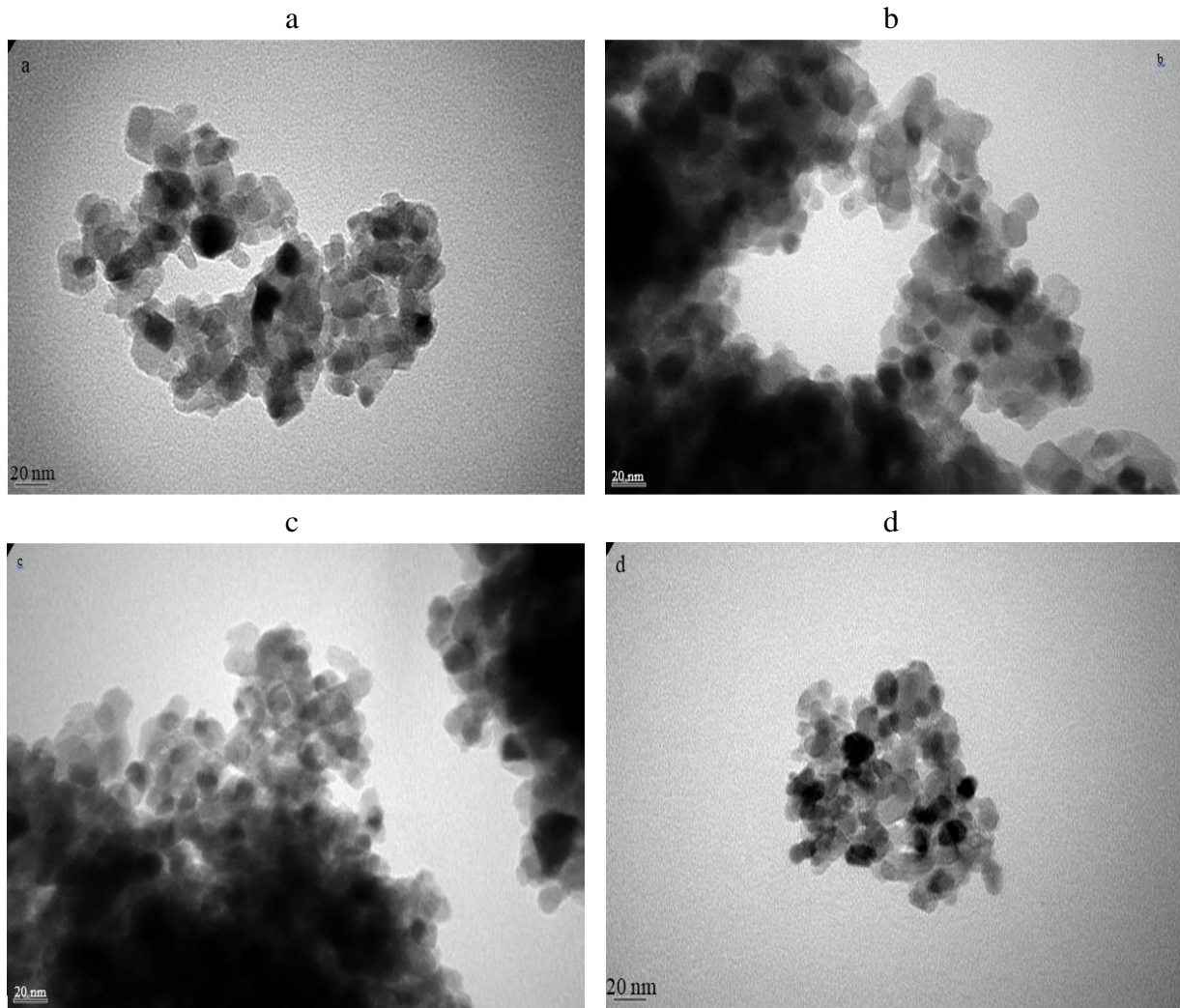


Fig.V.17 Images obtenues par MET des nanopoudres de : (a) TiO_2 pur et dopé : (b) : 1% Zn, (c) : 5% Zn et (d) : 10% Zn

On peut voir que la taille des particules calculée à partir des micrographies MET est en accord avec la taille des cristallites estimée à partir des spectres DRX [12]. On a relevé, comme l'indique le tableau V.6 et illustré sur la figure V.18, des valeurs moyennes de : 14 nm pour 1% Zn- TiO_2 , 12 nm pour 5% Zn- TiO_2 et 9 nm pour 10% Zn- TiO_2 . On constate qu'il y a une variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration en Zn assez cohérente.

Tableau V.6 Taille des particules calculée par MET pour TiO_2 pur et dopé Zn

	TiO_2 non dopé	TiO_2 1% Zn	TiO_2 5% Zn	TiO_2 10% Zn
D (nm)	18	14	12	9

Le fit théorique de cette évolution est donné par la formule V. 8 ci-dessous.

$$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x) \quad (\text{V.8})$$

Avec : $y = D$ et $x = \%Zn$

$$y_0 = 7,06253 \pm 6,34315$$

$$A = 9,58344 \pm 5,76911$$

$$R_0 = -0,1547 \pm 0,22563$$

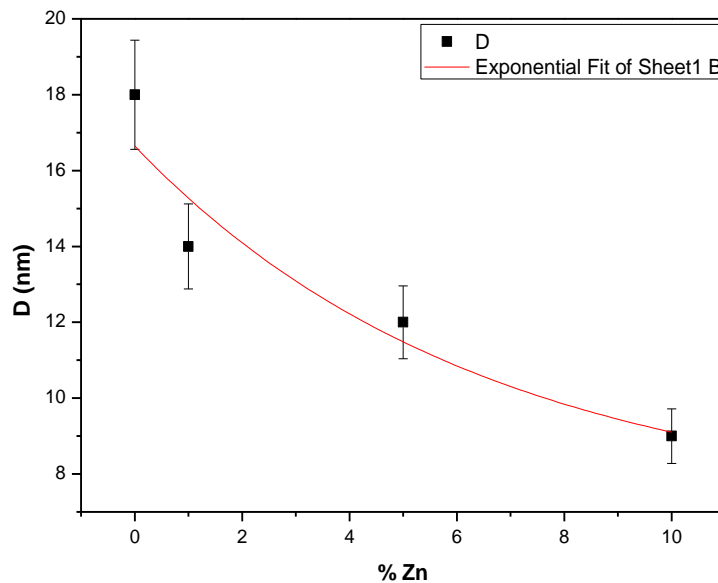


Fig.V.18 Evolution de la taille des grains calculée par MET en fonction de la concentration en Zn

En général, la taille des grains observée par MET est supérieure à celle mesurée par DRX (Fig.V.19), ce qui est dû au fait que les grains observés par MET ou par MEB sont des particules composées de cristallites de TiO_2 ou d'autres matériaux, alors que le calcul par DRX donne la taille des cristallites et non la granulométrie observée par MET ou MEB. Dans notre cas, il a été noté que la taille mesurée était quasiment la même, ce qui nous a permis de conclure que les gains observés par MET ne sont autres que les cristallites dont la taille a été calculée par DRX.

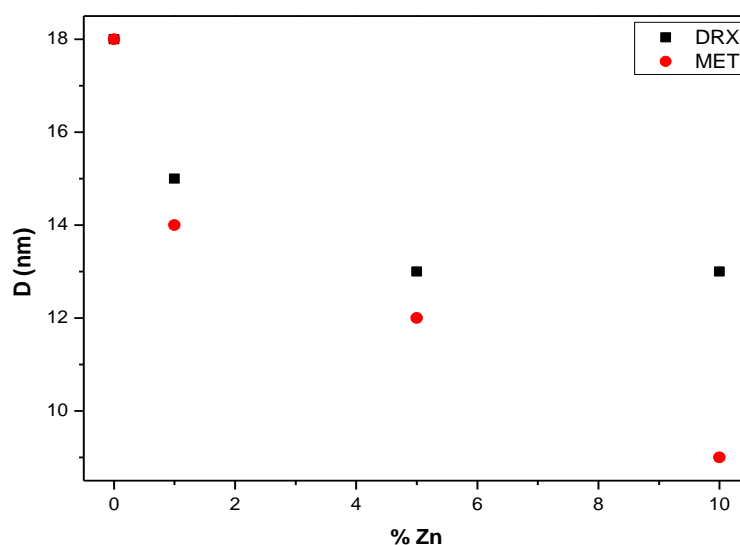


Fig.V.19 Evolution de la taille des grains en fonction de la concentration en Zn par DRX et par MET

V.2.4 Caractérisation spectroscopique par UV-Visible

Les spectres d'absorbance sont représentés sur la figure V.20, où est enregistrée l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Les spectres obtenus indiquent que l'absorbance augmente avec l'augmentation de la concentration en Zn avec un bord d'absorption situé entre 380 et 500 nm pour tous les échantillons.

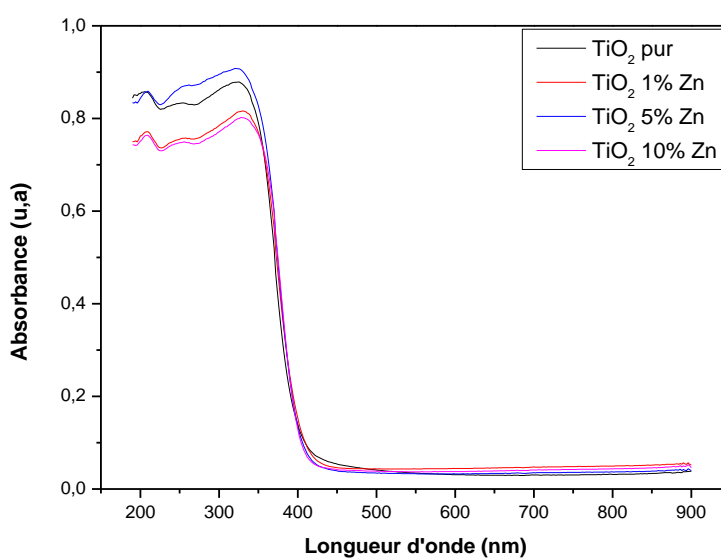


Fig.V.20 Spectres d'absorbance des nanopoudres de TiO_2 pur et dopé au Zn

Il a été bien démontré dans cette étude que l'absorbance augmente avec la concentration en Zn.

Pour déterminer l'énergie de la bande interdite optique (E_g), on a utilisé l'équation de Tauc (formule V.6).

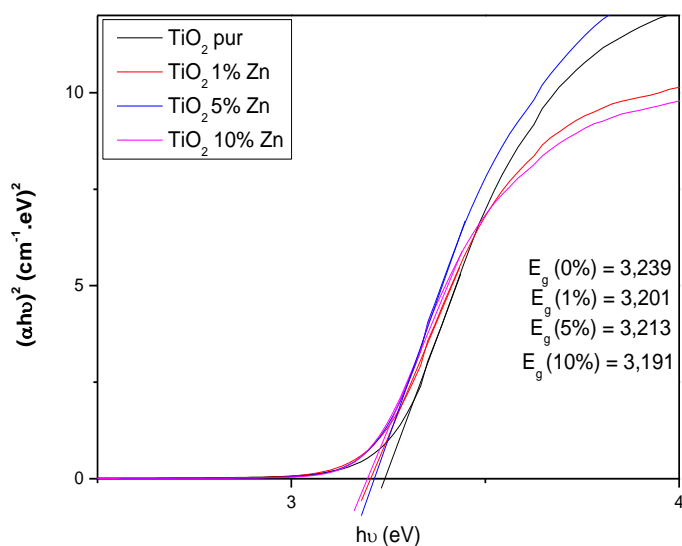
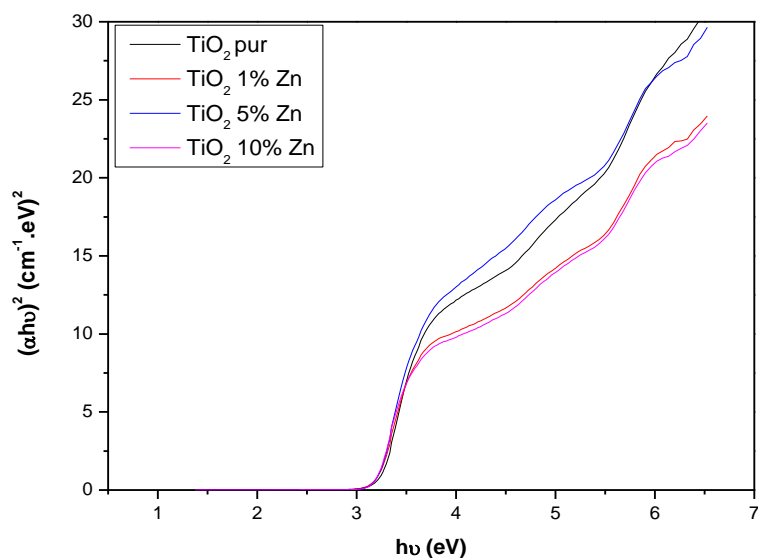


Fig.V.21 Energie de la bande interdite obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (eV) des nanoparticules de TiO_2 pur et de TiO_2 dopé au Zn

Pour plus de précision les tangentes tracées dans la figure V.21 sont reportées individuellement sur la figure V.22.

La variation de E_g en fonction de la concentration en Zn est représentée sur la figure V.23, qui indique que l'énergie de la bande interdite optique est pratiquement constante ; la concentration de dopant n'a donc aucune influence sur la largeur de la bande interdite.

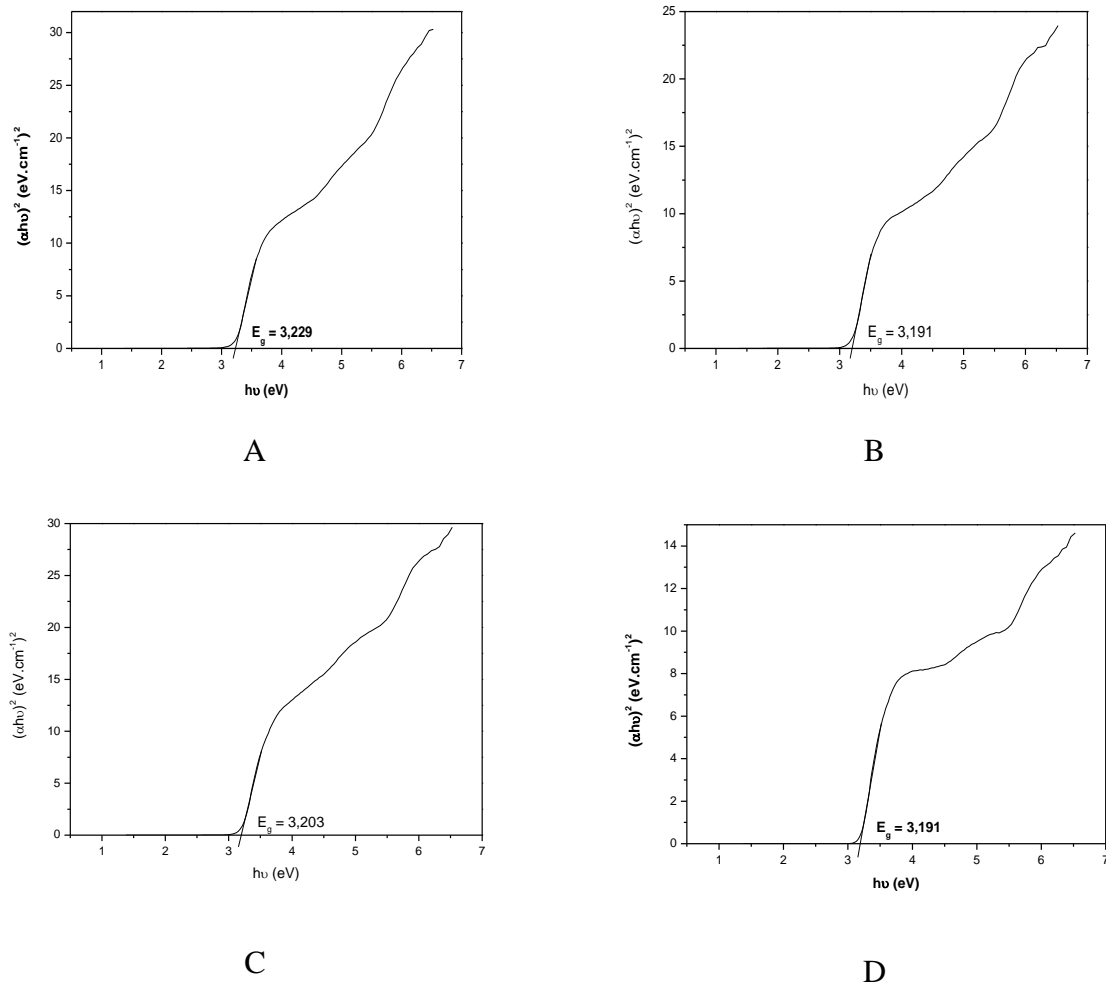


Fig.V.22 Détermination de l'énergie de la bande des nanoparticules de TiO₂ pur (A) et de TiO₂ dopé au Zn : 1% (B), 5% (C) et 10% (D)

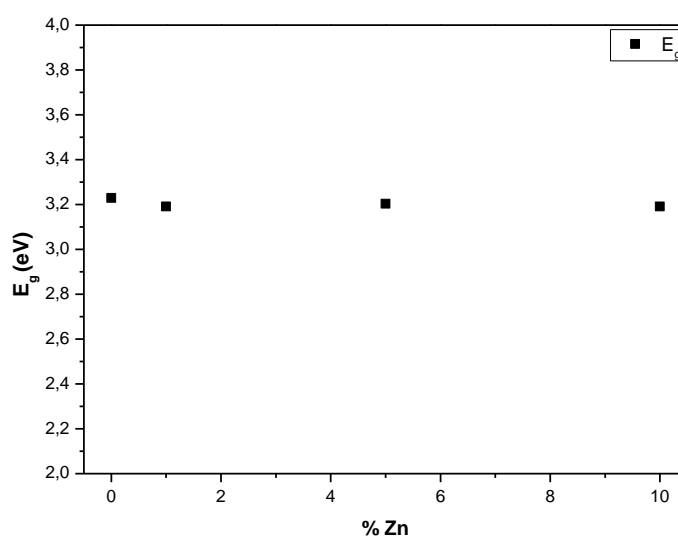
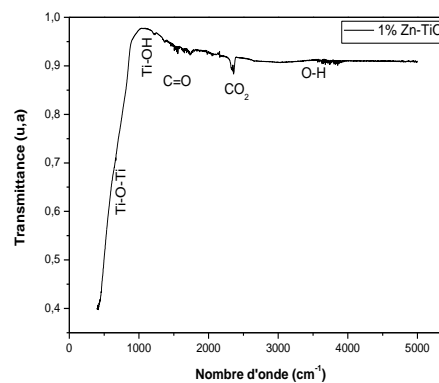
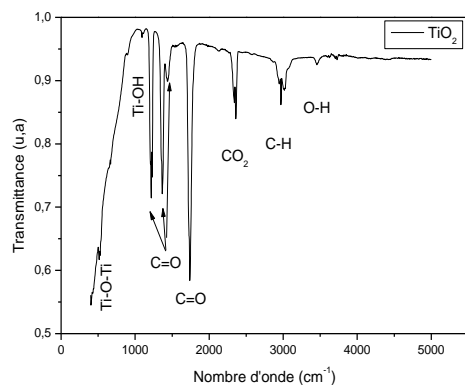


Fig.V.23 Variation de E_g en fonction de la concentration en Zn

V.2.5 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge

Les spectres FTIR (Fig.V.24) obtenus pour les poudres de TiO_2 pur et dopé au zinc sont quasiment identiques à ceux obtenus pour TiO_2 pur et dopé à l'argent. On n'a donc qu'à se référer à l'identification faite précédemment pour le TiO_2 pur et dopé à l'argent pour identifier les différents pics apparus dans le cas de TiO_2 pur et dopé au zinc.

Ce qui a été remarqué pour le dopage à l'argent est également valide pour le dopage au zinc, c'est-à-dire que celui-ci n'influence pas la structure moléculaire des poudres, ce qui ne signifie que le zinc n'influence pas les propriétés catalytiques, photoconductrices ou autres du TiO_2 .



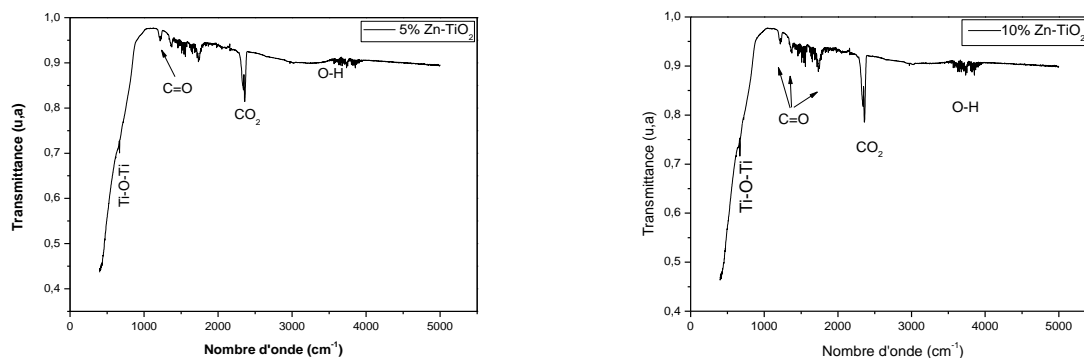


Fig.V.24 Spectres FTIR des nanopoudres de TiO_2 pur et dopé au Zn

V.3 Activité photo-catalytique

Cette partie concerne la mise en œuvre de photo-catalyseurs à base des poudres de TiO_2 pur et dopé à l'Argent ou au Zinc pour différentes concentrations de dopage (0% ; 1% ; 5% et 10%) recuites à 500 °C. Le polluant utilisé est le bleu de méthylène (BM), choisi comme molécule modèle. La photo-dégradation est réalisée sous une irradiation de lumière UV.

V.3.1 Effet de la concentration de dopage à l'argent

La figure V.25 montre l'évolution de la dégradation pour les nanopoudres de TiO_2 pur et dopé à l'Ag.

On rappelle (voir chapitre I) que C_0 représente la concentration initiale des molécules adsorbables et C celle des molécules transférées vers la surface du solide. Le rapport C/C_0 indiquera donc le taux de dégradation du polluant envisagé. La variation de ce rapport en fonction du temps nous renseigne sur la vitesse de dégradation du polluant.

Une première lecture des courbes enregistrées nous indique que la vitesse de dégradation du BM augmente avec le temps d'irradiation UV et que l'activité photo-catalytique est améliorée lorsque TiO_2 est dopé à l'Ag. On a enregistré une dégradation de 96% du BM après ≈ 2 h d'exposition aux UV pour la poudre de TiO_2 pur, alors que pour Ag-TiO_2 (10%) on a enregistré une dégradation de 97% après seulement 35 min, c'est l'efficacité de dégradation la plus élevée enregistrée jusqu'à présent.

En conclusion nous confirmons l'efficacité photo-catalytique élevée de TiO_2 pur et ajoutons à cela que le dopage à l'argent lui confère une activité encore plus grande.

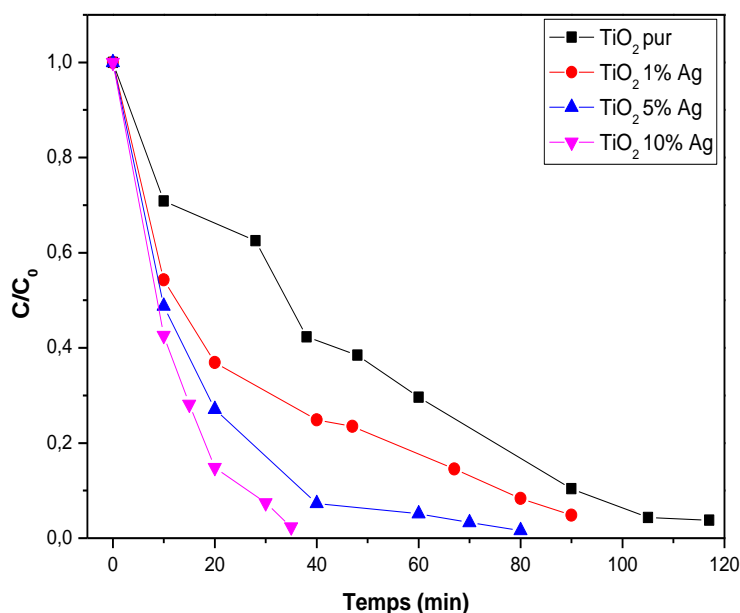


Fig.V.25 Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM) sous irradiation UV en présence des nanopoudres de TiO₂ pur et dopé à l'Ag

La présence de l'argent dans les nanopoudres de TiO₂ est à l'origine de l'amélioration de l'absorption dans la gamme du visible ; elle est attribuée aux défauts d'oxygène agissant comme centres de piégeage pour les électrons photo-générés. Cela peut conduire à une réduction de la recombinaison des paires d'électrons photo-générés, et par suite la dégradation du BM se trouve significativement augmentée.

Les calculs par DRX et les images MET ont montré que l'augmentation de la concentration de dopage en Ag diminue la taille des grains. D'autre part on a montré que l'énergie de la bande interdite des nanopoudres diminue de manière notable avec l'augmentation de la concentration de dopage en Ag. Ceci nous permet de tirer une conclusion en faisant un lien entre ces trois paramètres et dire que : la diminution de la taille des grains conduit à une activité photo-catalytique élevée et dire aussi que l'étroitesse de la bande interdite conduit également à une activité photo-catalytique élevée, donc une amélioration de la dégradation photo-catalytique.

Ceci est en accord avec ce qui a été rapporté dans d'autres travaux (Ohtani et al) [14] stipulant qu'une activité élevée du photo-catalyseur TiO₂ doit satisfaire deux exigences : une grande surface pour absorber le colorant et une cristallinité élevée pour réduire le taux de recombinaison électron-trou photo-excité.

La cristallinité étant inchangée pour toutes nos poudres, l'explication que nous proposons de ce phénomène reposera sur l'agrandissement de la surface active. En effet, comme le montrent les images MET, il y a apparition de particules d'Ag, qui augmentent lorsque la concentration d'Ag augmente ce qui élargit la surface d'absorption du polluant. Les résultats donnés ci-dessus pour la dégradation du MB, qui est la plus importante pour le TiO₂ avec 10 % d'Ag, sont confirmés par le calcul de la constante de vitesse de réaction k (Tableau V.7), qui est la plus grande pour cet échantillon.

Les résultats ainsi obtenus sont inattendus et étonnants, puisque dans la littérature nous trouvons des produits qui dégradent le BM pendant plus de cinq heures, alors que nous atteignons avec nos produits une dégradation totale en seulement 35 min en utilisant du TiO₂ dopé 10% Ag.

La figure V.26 montre la courbe de $-\ln(C/C_0)$ du BM en fonction du temps d'irradiation pour les réactions photo-catalytiques.

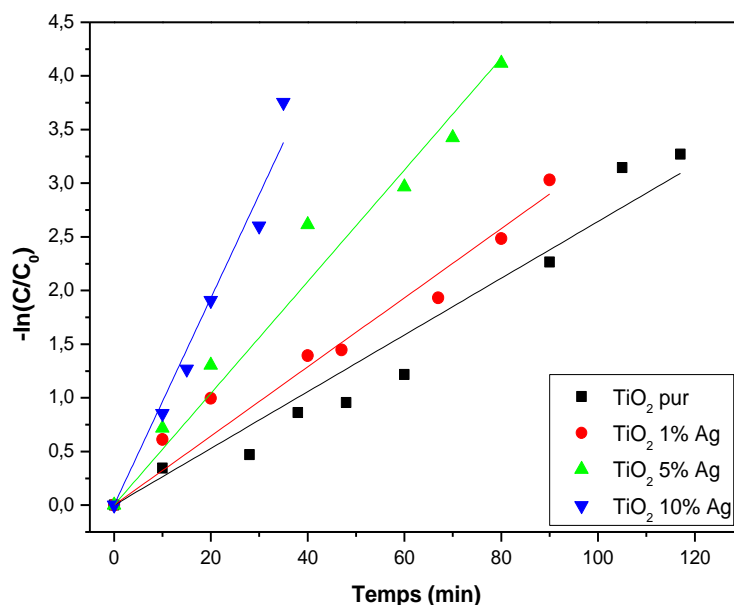


Fig.V.26 Cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation photo-catalytique du BM par TiO₂ dopé Ag

Comme il ressort de la figure, la décoloration est obtenue avec une bonne précision. Cela signifie que la cinétique de pseudo-premier ordre de la cinétique d'élimination des colorants est acceptable pour les procédés photo-catalytiques [15].

La constante de vitesse (k) de toutes les concentrations en Ag et R^2 sont indiquées dans le tableau V.7

Tableau V.7 Paramètres cinétiques de TiO₂ dopé Argent

% Ag	0	1	5	10
k.10⁻² (min⁻¹)	2,64	3,22	5,21	9,65
t_{1/2} (min)	26	21	13	7
t_{99%}(min)	174	143	88	47
R²	0,9801	0,986	0,9883	0,9878

Où :

k : la constante de vitesse de réaction (min⁻¹).

t_{1/2} : le temps de demi-vie.

t_{99%} : le temps de disparition de 99% du colorant initial.

R² : le coefficient de corrélation au carré.

V.3.2 Effet de la concentration de dopage au zinc

A l'instar de ce qui a été réalisé pour le TiO₂ dopé à l'argent nous avons essayé de faire la même chose pour le TiO₂ dopé au zinc, chose qui n'a pas été essayé auparavant car le dopage au zinc est connu pour améliorer surtout les propriétés de photoconductrices.

La variation du taux de dégradation des nanopoudres de TiO₂ pur et dopé au zinc est montré sur la figure V.27.

Comme on s'y attendait une première lecture des courbes enregistrées nous indique que la vitesse de dégradation du BM augmente avec le temps d'irradiation UV et que l'activité photo-catalytique est améliorée lorsque TiO₂ est dopé au Zn. On a enregistré une dégradation du BM de : 96% après ≈ 2 h pour TiO₂ pur, 94% après ≈ 2 h pour TiO₂ dopé 1% Zn, 95% après ≈ 90 min pour TiO₂ dopé 5% Zn et 100% après ≈ 2h pour TiO₂ dopé 10% Zn.

Ce qui ressort de ces résultats est l'augmentation du taux de dégradation du polluant en fonction de la concentration en zinc, il faut bien noter que le TiO₂ dopé 10% Zn dégrade mieux que le TiO₂ pur. Ceci nous incite à dire qu'on aura une dégradation encore plus rapide si on augmente la concentration en Zn.

Ce résultat est très intéressant parce qu'il confère au TiO₂ dopé au Zn une activité photo-catalytique qui ne lui était pas reconnu jusqu'à présent.

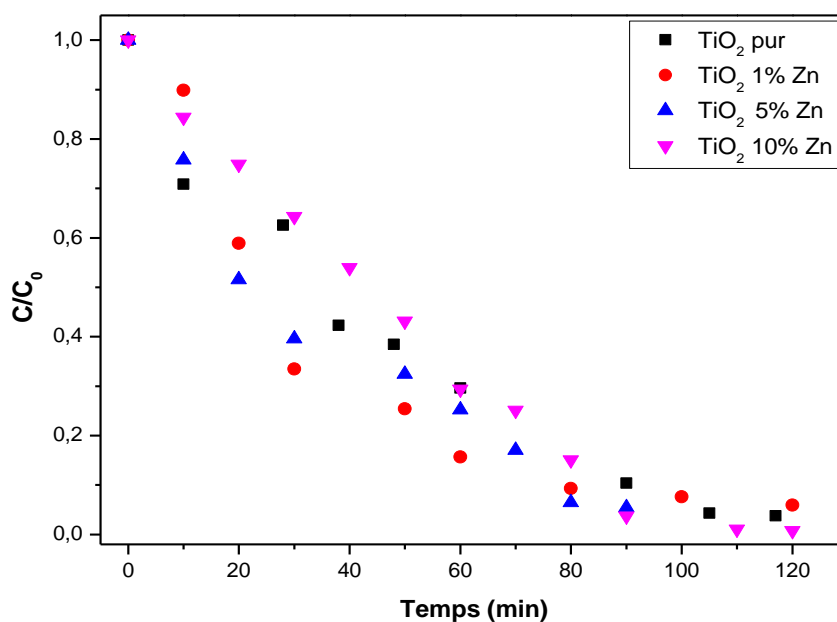


Fig.V.27 Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM) sous irradiation UV en présence des nanopoudres de TiO₂ pur et dopé au zinc

D'après ces résultats on confirme une fois de plus que la présence d'une quantité de dopant convenable, ici le zinc, est à l'origine de l'amélioration de la dégradation du BM. L'explication du phénomène est liée au fait que les atomes de Zn créent des défauts qui jouent le rôle de pièges pour les électrons photo-générés.

Les calculs par DRX et les images MET ont montré que l'augmentation de la concentration de dopage en Zn diminue la taille des grains. D'autre part on a trouvé que l'énergie de la bande interdite est quasiment constante quand la concentration de dopage en Zn augmente. Donc le paramètre le plus apte à agir sur l'activité photo-catalytique est la taille des grains. On conclut donc que la diminution de la taille des grains conduit à une activité photo-catalytique élevée.

Les images MET ne nous ont pas permis malheureusement, comme dans le cas du dopage d'Ag, de nous prononcer sur les deux phénomènes pouvant agir sur l'activité du photo-catalyseur TiO₂ qui sont en l'occurrence : une grande surface pour absorber le colorant et une cristallinité élevée pour réduire le taux de recombinaison électron-trou photo-excité, car la cristallinité reste inchangée pour toutes nos poudres et il n'y a pas apparition d'atomes de Zn.

Cependant, Il y a surement élargissement de la surface spécifique quand la concentration en atomes de zinc augmente car on a obtient des poudres de plus petite taille, donc un nombre plus importants de particules.

Les résultats donnés ci-dessus pour la dégradation du MB, qui est la plus importante pour le TiO_2 avec 10 % de Zn, sont confirmés par le calcul de la constante de vitesse de réaction k (Tableau V.8), qui est la plus grande pour cette poudre.

Les résultats ainsi obtenus très intéressants en ce sens où dans la littérature nous ne trouvons pas des recherches consacrées à l'activité photo-catalytiques de TiO_2 dopé au Zn, et qui plus est le TiO_2 dopé 10% Zn dégrade le BM mieux que le TiO_2 pur.

La figure V.28 montre la courbe de $-\ln(C/C_0)$ du BM en fonction du temps d'irradiation pour les réactions photo-catalytiques.

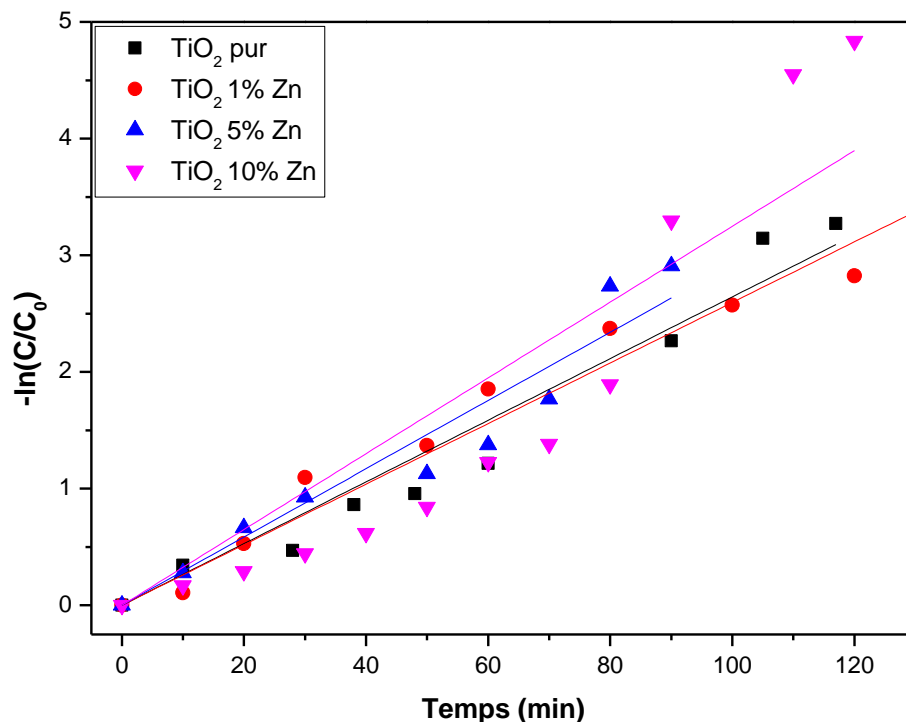


Fig.V.28 Cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation photo-catalytique du BM par TiO_2 dopé Zn

Il ressort de la figure que la décoloration est obtenue avec une précision acceptable. Cela signifie que la cinétique de pseudo-premier ordre de la cinétique d'élimination des colorants est acceptable pour les procédés photo-catalytiques [15].

Les paramètres cinétiques sont indiqués dans le tableau V.8

Tableau V.8 Paramètres cinétiques de TiO₂ dopé Zinc

% Zn	0	1	5	10
k.10⁻² (min⁻¹)	2,64	2,59	2,93	3,25
t_{1/2} (min)	26	27	24	21
t_{99%}(min)	174	178	157	142
R²	0,98009	0,98869	0,97256	0,90857

Références

- [1] M. Harikishore, M. Sandhyaran, K. Venkateswarlu, T.A. Nellaippan, N. Rameshbabu, Effect of Ag doping on antibacterial and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂, *Procedia Mater. Sci.*, 6 (2014) 557–566.
- [2] D.J.R. Gutiérrez, N.R. Mathews, S.S. Martínez, Photocatalytic activity enhancement of TiO₂ thin films with silver doping under visible light, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 262 (2013) 57–63.
- [3] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Rad, Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping: photodesposition versus liquid impregnation methods, *Global NEST Journal*, 10 (1) (2008) 1–7.
- [4] C. He, Y. Yu, X. Hu, A. Larbot, Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films, *Appl. Surf. Sci.*, 200 (2002) 239–247.
- [5] L. Elsellami, F. Dappozze, A. Houas, C. Guillard, Effect of Ag⁺ reduction on the photocatalytic activity of Ag-doped TiO₂, *Superlattices Microstruct.*, 109 (2017) 511–518.
- [6] K. Gupta, R.P. Singh, A. Pandey, A. Pandey, Photocatalytic antibacterial performance of TiO₂ and Ag-doped TiO₂ against *S. Aureus*, *P. Aeruginosa* and *E. Coli*, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 4 (2013) 345–351.
- [7] S. Chelbi, L. Hammiche, D. Djouadi, A. Chelouche, Caractérisations structurale et optique de l'aérogel de TiO₂ élaborer dans l'éthanol supercritique, *Revue Algérienne De Physique*, 2 (2) (2015) 69–73.
- [8] D. Khadidja, O. Maliha, Etude des varistances à base de poudres nanométriques ZnO Dopé Bi : Effet de la température de frittage, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, 2017.
- [9] Dj. Belfennache, Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine,
- [10] T.B. Nguyen, M-J. Hwang, K-S. Ryu, Synthesis and high photocatalytic activity of Zn-doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel and ammonia-evaporation method, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 33 (2012) 243-247.
- [11] D.V. Aware, S.S. Jadhav, Synthesis, characterization and photocatalytic applications of Zn-doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel method, *Appl. Nanosci.*, 6 (2016) 965–972.
- [12] R. Chauhan, A. Kumar, R.P. Chaudhary, Structural and optical characterization of Zn doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 61 (2012) 585–591.

- [13] E.A. Reynoso-Soto, S. Pérez-Sicairos, A.P. Reyes-Cruzaley, C.L. Castro-Riquelme, R.M. Félix-Navarro, F. Paraguay-Delgado, G. Alonso-Núñez, S.W. Lin-Ho, Photocatalytic degradation of nitrobenzene using nanocrystalline TiO₂ photocatalyst doped with Zn ions, *J. Mex. Chem. Soc.*, 57 (4) (2013) 298-305.
- [14] B. Ohtani, Y. Ogawa, Sei-ichi. Nishimoto, Photocatalytic activity of amorphous anatase mixture of titanium (IV) oxide particles suspended in aqueous solutions, *J. Phys. Chem. B.*, 101 (1997) 3746–3752.
- [15] M. Salehi, H. Hashemipour, M. Mirzaee, Experimental study of influencing factors and kinetics in catalytic removal of methylene blue with TiO₂ nanopowder, *Am. J. Environ. Eng.*, 2 (1) (2012) 1–7.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette thèse on s'est fixé comme objectif la synthèse des poudres nanométriques de TiO_2 pur et dopé à l'argent ou au zinc avec différentes concentrations, et d'étudier l'effet de ce dopage sur les propriétés physiques et optiques des poudres ainsi réalisées d'une part, et d'autre part de procéder à une investigation sur leur activité photo-catalytique.

Pour ce faire, on a réalisé à l'aide du procédé sol-gel, une panoplie des poudres, en l'occurrence, la poudre de TiO_2 pur et les poudres de TiO_2 dopé à l'argent ou au zinc avec les concentrations : 1%, 5% et 10%. Le choix de ces concentrations est lié au souci de couvrir les domaines : faible, moyen et fort dopage.

Les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence l'effet de la diminution de la taille des particules et la variation de l'énergie de la bande interdite sur les propriétés physiques et optiques du dioxyde de titane et sur l'effet photo-catalytique.

La caractérisation des différentes poudres obtenues a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques : la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage et à Transmission (MEB) et (MET), l'analyse spectroscopique par UV-visible et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

L'activité photo-catalytique a été déterminée en utilisant nos poudres comme catalyseurs pour la dégradation du Bleu de Méthylène (BM).

L'analyse des différents résultats nous a permis de conclure qu'en plus du fait que la taille des particules est nanométrique pour tous les échantillons et varie selon le type de dopant et sa concentration, la phase principale des nanopoudres de TiO_2 , de Ag-TiO_2 et de Zn-TiO_2 est l'anatase. On rajoute à cela qu'on a enregistré une différence entre la taille obtenue par DRX et celle mesurée par MET, ce qui est très net pour le TiO_2 dopé à l'argent où on a enregistré une constance de la taille par DRX et une diminution si on se fie aux mesures faites par MET. La bonne explication qu'on a donné à ce résultat est que par DRX on mesure la taille des cristallites alors que par MET on obtient la taille des particules. Ceci n'est pas le cas pour le TiO_2 dopé au zinc où on a enregistré des tailles similaires et de conclure que les particules imagées par MET ne sont autres que les cristallites constituant nos poudres. Il est également intéressant de noter que le dopage avec Ag ou Zn conduit à une solution solide.

L'effet du dopage sur la largeur de la bande interdite nous a conduits à conclure que le dopage à l'argent diminue la largeur du gap en fonction de la concentration du dopant, alors qu'il n'a aucune action quand il s'agit du dopage au zinc.

Conclusion générale

Pour ce qui concerne l'activité photo-catalytique des résultats très intéressants ont été obtenus, qui sont en l'occurrence : la dégradation à 97% du BM en 35 min pour le Ag-TiO₂ 10% ainsi que la dégradation à 100% du BM en 2 h pour le Zn-TiO₂ 10%, qui sont toutes deux meilleures que la dégradation obtenue par le TiO₂ pur.

Le résultat à retenir impérativement pour l'activité photo-catalytique est qu'elle n'est pas due exclusivement aux paramètres structuraux ou optiques, mais plutôt à la nature des semi-conducteurs synthétisés.

Perspectives

En guise de perspective on voudrait bien investiguer l'effet d'autres méthodes de synthèse telles que la méthode hydrothermale ou la co-précipitation, et de voir l'effet d'autres dopants tels que l'azote ou le co-dopage (Ag, Zn, N).

La synthèse et l'étude de TiO₂ noir fait également partie des perspectives envisagées ainsi que l'étude de la photoconductivité dans le TiO₂ dopé au zinc.

Etude de l'effet du dopage et des paramètres de synthèse de poudres nanocristallines de TiO₂ préparées par sol-gel sur les propriétés physiques et photo-catalytiques

Résumé :

Le travail réalisé dans cette thèse a consisté en la synthèse par le procédé sol-gel de nanopoudres à base de dioxyde de titane en vue d'en faire des catalyseurs pour la dégradation du Bleu de Méthylène (BM).

Pour ce faire, on a préparé une panoplie des poudres, en l'occurrence, la poudre de TiO₂ pur et les poudres de TiO₂ dopé à l'argent ou au zinc avec les concentrations : 1%, 5% et 10%.

L'effet de la diminution de la taille des particules et la variation de l'énergie de la bande interdite sur les propriétés physiques et optiques du dioxyde de titane et sur l'activité photo-catalytique a été mis en évidence, où des résultats très intéressants ont été obtenus, qui sont en l'occurrence : la dégradation à 97% du BM en 35 min pour le Ag-TiO₂ 10% ainsi que la dégradation à 100% du BM en 2 h pour le Zn-TiO₂ 10% , qui sont toutes deux meilleures que la dégradation obtenue pour le TiO₂ pur.

Il faut rajouter à cela que l'activité photo-catalytique n'est pas due exclusivement aux paramètres structuraux ou optiques, mais plutôt à la nature des semi-conducteurs synthétisées.

Mots-clés :

TiO₂, Ag-TiO₂, Zn-TiO₂, Sol-gel, Nanopoudres, Photo-catalyse, Bleu de Méthylène.

Study of the effect of doping and synthesis parameters of nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol-gel on the physical and photocatalytic properties

Abstract:

The work carried out in this thesis consisted of the synthesis by the sol-gel process of nanopowders based on titanium dioxide in order to make them catalysts for the degradation of methylene blue (BM).

To do this, we prepared a variety of powders, in this case, pure TiO₂ powder and TiO₂ powders doped with silver or zinc with the concentrations: 1%, 5% and 10%.

The effect of the decrease in the size of the particles and the variation of the band gap energy on the physical and optical properties of titanium dioxide and on the photo-catalytic activity has been demonstrated, where very interesting results were obtained, which are in this case: the degradation of 97% of the BM in 35 min for the Ag-TiO₂ 10% as well as the degradation of 100% of the BM in 2 h for the Zn-TiO₂ 10%, which are both better than the degradation obtained for pure TiO₂.

It should be added that the photocatalytic activity is not due exclusively to structural or optical parameters, but rather to the nature of the semiconductors synthesized.

Key words:

TiO₂, Ag-TiO₂, Zn-TiO₂, Sol-gel, Nanopowders, Photocatalysis, Methylene blue.

دراسة مفعول التطعيم و معاملات التحضير لمساحيق TiO₂ النانوية المحضرة بطريقة sol-gel على الخواص الفيزيائية والمحفزة الضوئية

الملخص :

يتمثل العمل الذي تم إجراؤه في هذه الأطروحة في تحضير لمساحيق نانوية على قاعدة ثاني أكسيد التيتانيوم بواسطة طريقة سول-جل لجعلها محفزات لتحلل الميثيلين الأزرق (BM).

للقيام بذلك ، قمنا بإعداد مجموعة متنوعة من المساحيق ، في هذه الحالة ، مسحوق TiO₂ النقي ومساحيق TiO₂ مطعم بالفضة أو الزنك بتركيزات: 1% ، 5% و 10%.

تم تبين تأثير انخفاض حجم الجسيمات وتغير طاقة الحزمة الممنوعة على الخواص الفيزيائية والبصرية لثاني أكسيد التيتانيوم وعلى النشاط التحفيزي الضوئي ، حيث تم الحصول على نتائج مثيرة للاهتمام للغاية ، وهي في هذه الحالة : التحلل بنسبة 97% من BM في 35 دقيقة لـ Ag-TiO₂ 10% وكذلك التحلل بنسبة 100% من BM في ساعتين لـ Zn-TiO₂ 10% ، وكلاهما أفضل من نسبة التحلل المتحصل عليها بالنسبة لـ TiO₂ النقي.

يجب أن نضيف أن نشاط التحفيز الضوئي لا يرجع حصرياً إلى المعاملات الهيكلية أو البصرية ، بل يرجع إلى طبيعة أشباه الموصلات المحضرة.

الكلمات الدالة:

TiO₂ ، Ag-TiO₂ ، Zn-TiO₂ ، Sol-gel ، مساحيق النانو ، التحفيز الضوئي ، الميثيلين الأزرق.



Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol-gel route

S. Abbad^a, K. Guergouri^{a,*}, S. Gazaout^a, S. Djebabra^a, A. Zertal^b, R. Barille^c, M. Zaabat^a

^a Laboratory of Active Components and Materials, University Larbi Ben M'Hidi of Oum, El Bouaghi, 04000, Algeria

^b Laboratory of Innovative Techniques for Environmental Preservation, University of Frères, Mentouri Brothers - Constantine 1, Constantine, 25000, Algeria

^c MOLTECH-Anjou University of Angers, CNRS UMR 62002, Bd Lavoisier, 49045, Angers Cedex 01, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Ag-TiO₂
Sol-gel
Nanopowders
Photocatalysis
Methylene-blue

ABSTRACT

Nanopowders of TiO₂ and Ag-TiO₂ have been synthesized by the sol-gel route. The obtained gels were calcined at 500 °C to obtain desired nanopowders. The characterization was done by X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The photocatalytic activity of TiO₂ and Ag-TiO₂ was evaluated by measuring the degradation of Methylene blue (MB) under UV irradiation. All obtained nanopowders exhibit peaks of anatase structure with an average grain size varying between 18 nm and 16 nm, which is well supported by TEM micrographs showing that the shape of nanopowders is spherical. The band-gap energy varies between 3.22 eV and 2.67 eV as a function of Ag concentration. FTIR spectra showed TiO₂ peaks identified as: Ti-O-Ti metal bond in all samples. The photocatalysis experiments demonstrated that the degradation of MB is higher for Ag-TiO₂ and increases when Ag concentration increases.

1. Introduction

The photocatalytic degradation studies have been extensively developed during the last two decades. For waste water treatment several organic and inorganic pollutants have been degraded photocatalytically using oxide semiconductors as a photocatalyst. A large number of semiconductor oxides exhibit good photocatalytic activity [1], such as titanium dioxide (TiO₂), one of the most widely studied for the degradation of organic contaminants from water and air [2].

In nanocrystalline form, TiO₂ is among well-known semiconductors with photocatalytic activities, and a great potential for applications such as in environmental purification, decomposition of carbonic acid gas, pigments, catalyst supports, fillers, coatings, photoconductors, dielectric materials, and generation of hydrogen gas [3]. The field of use of TiO₂ is very wide as it has been mentioned in many articles [4–9], where it is cited as: photoelectrolysis, dye sensitized solar cells, gas sensor, optical fibers, electrochromic material for display devices biomedical fields, etc...

Titanium dioxide has several advantages over other photocatalysts because of its physical and chemical properties, such as its high stability, catalytic activity and oxidative power, as well as its ease of production [4,10–12] at lower cost. There are some other properties that make it very competitive such as its good transparency as thin film

[11,13], optical characteristics [14], non-toxicity [15] and photostability towards light [1].

To improve the photocatalytic activity of most semiconductors or oxides such TiO₂ they are doped with non-metal or metal impurities [16–18]; the transition metal ion in TiO₂ is that it provides a means of trapping the charge carrier, improving thereby the efficiency of the catalyst [19]. Recently, silver ions have attracted the interest of several researchers, because of their effect on the improvement of the photocatalytic activity of nanocrystalline semiconductors [20–22].

By doping TiO₂ with Ag we expect to have various effects on its photocatalytic activity, based on the following mechanisms:

(i) It may enhance the electron-hole separation by acting as electron traps, (ii) extend the light absorption into the visible range and enhance surface electron excitation by plasmon resonances excited by visible light and (iii) modify the surface properties of photocatalysts [2].

To elaborate TiO₂ nanopowders, several synthesis methods have been used, the most important are: the co-precipitation [23], the mechanochemical technique [24], the sol-gel route [25], the aerosol powder coating [26] and the hydrothermal crystallization [27].

Among the above mentioned methods, the sol-gel process is the most simple and sophisticated method [28] offering several advantages, such as the ability to go all the way from molecular precursor to the product [29], a control of the nanoparticles growth, a shorter

* Corresponding author.

E-mail address: kamelguergouri@gmail.com (K. Guergouri).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103718>

Received 20 October 2019; Received in revised form 21 January 2020; Accepted 23 January 2020

Available online 24 January 2020

2213-3437/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

processing time, a lower processing temperature, a better homogeneity, a higher purity, an accurate control of composition and a lower cost [30–33].

In the present work, TiO₂ and Ag-TiO₂ powders were synthesized by the sol-gel route. The physico-chemical properties of the prepared powders were characterized by several techniques: X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

The influence of the irradiated photocatalyst TiO₂ and Ag-TiO₂ on the degradation of Methylene Blue (MB, C₁₆H₁₈N₃S) was investigated using a fluorescent lamp TLD 15 W/05 (Philips) emitting within 300–450 nm with a maximum emission at 365 nm.

The study of all these properties and their relation with the photocatalytic activity, which represents the essential aim of this research, has been clearly established.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The titanium tetra n-butoxide Ti(C₄H₉O)₄ (purity = 97 %, Sigma Aldrich) has been used as titanium precursor and silver nitrate AgNO₃ (purity > 99 %, Fluka Chemika) as silver precursor. Acetic acid glacial: CH₃COOH (purity = 99.5 %, Biochem Chemopharma) was used as a reagent and methylene blue C₁₆H₁₈N₃S (E. Merck, Darmstadt) as a molecule model. All solutions were prepared in distilled water.

2.2. Synthesis of the powders

Pure and Ag-doped TiO₂ nanopowders have been synthesized by the sol-gel technique: titanium tetra n-butoxide was dissolved in acetic acid, distilled water was then added drop wise to this mixture, and all stirred at 80 °C to obtain a gel (Fig. 1), which is then dried under air in a furnace at 100 °C. The obtained matter was then ground in mortar and annealed at 500 °C for 5 h.

The heat treatment (drying at 100 °C and annealing at 500 °C) performed after the elaboration of the TiO₂ powder makes it possible to eliminate the residues of the precursor used, to densify the final material and crystallize it in the desired phase.

To prepare Ag doped TiO₂, the silver nitrate used with amounts calculated so as to obtain Ag concentrations of: 1%, 5% and 10 % was added to water, and the procedure described above was repeated.



Fig. 1. Image of the gel.

2.3. Characterization

The obtained powders were characterized by several techniques: X-ray diffraction, using the CuK α ($\lambda = 0.1541838$ nm) radiation of a BRUKER-AXS, a D8 advance X-ray diffractometer, in order to identify the structure and calculate the grain size. The morphology as well as the size of the particles were determined using transmission electron microscopy images obtained by a JEOL microscope, JEM-1400, operating at 120 kV. UV-Vis absorption obtained on a (V-750, JASCO) spectrophotometer from 900–190 nm allowed the study of the optical properties and the calculation of the optical gap energy. Finally, the FTIR spectra measured by a Bruker Model Vertex 70 spectrometer with a wavenumber ranging between 400 cm⁻¹ and 4000 cm⁻¹ allowed, through their vibration frequencies, the identification of the different entities present in the powders.

2.4. Photocatalytic activity

The photocatalytic activity of all powders was evaluated by measuring the degradation rates of methylene blue solution (0.03 mg/L) under ultraviolet (UV) light irradiation, where 0.05 g of catalyst powder was added to 50 mL of methylene blue solution in a glass beaker. The obtained suspension was then magnetically stirred. The irradiation was performed using a fluorescent lamp TLD 15 W/05 (Philips) emitting within 300–450 nm with a maximum emission at 365 nm. The absorption spectra were recorded using UV-Vis spectrophotometer (UV-1800, Shimadzu) and the concentration of MB in the solution was determined as a function of irradiation time from absorbance change at 664.5 nm corresponding to the maximum absorption wavelength (λ_{max}) of MB.

3. Results and discussion

3.1. XRD analysis

Fig. 2 shows the X-ray diffraction pattern of pure and Ag (1%, 5% and 10%) doped TiO₂, annealed at 500 °C.

The recorded peaks indicate that the main phase of TiO₂ and Ag-TiO₂ nanopowders is the anatase, as indicated in the standard JCPDS card (PDF # 21-1272). This may be due to the fact that doping with Ag does not alter the crystal structure of Ag-TiO₂, or that the material is stable even at 500 °C [15,35], and also indicates that doping with Ag leads to a solid solution, no phases linked to Ag such as AgNO₃ appeared.

Although the recorded peaks are those of the tetragonal structure for all samples, but according to JCPDS 29-1360, the peak appearing at (121) indicates the formation of the brookite phase. This observation

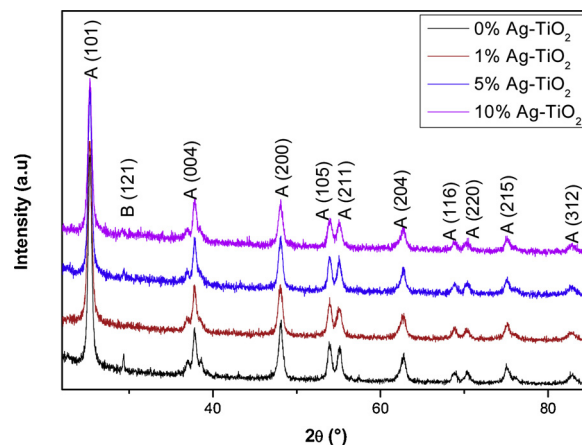


Fig. 2. XRD patterns of pure and Ag doped TiO₂ nanopowders.

Table 1
XRD data of pure and Ag doped TiO₂.

%Ag	θ (°)	β (rad)	D (nm)
0 %	12.6664	0.00780	18
1 %	12.6530	0.00904	16
5 %	12.6627	0.00803	18
10 %	12.6644	0.00861	16

will contribute to explain the enhancement of the photocatalytic activity as we will see later.

The average grain sizes were calculated using X-ray line broadening from Scherrer's formula, given by the formula 1.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Where D is the grain size, λ the X-ray wave length ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.541838 \text{ \AA}$), $\beta \Delta\theta$ the full width at half-maximum (FWHM) and θ the Bragg angle.

The considered peak for this calculation is (101), which have the highest intensity, thus the most appropriated. The results are shown in Table 1.

The Results (Fig. 3) show that the addition of silver did not significantly affect the crystal size, which confirm the result obtained by M.A. Behnajady et al. [36]. However, one can say that average anatase grain size decreases slightly with Ag concentration, indicating that the crystalline lattice remains almost constant [37].

3.2. TEM analysis

TEM images (Fig. 4) obtained for pure TiO₂ and doped with Ag nanopowders indicate clearly that the morphology of the powders is influenced by Ag doping.

In Fig. 4a, the micrograph for the pure TiO₂ shows a cuboidshaped TiO₂ particles well crystallized and uniformly dispersed with a mean size of ~18 nm.

In Ag doped TiO₂ (Fig.4b–d), the images revealed the presence of spherical Ag and TiO₂ particles. The black spots that can be assigned to silver metallic particles [38] are quite small but with good crystallinity.

It is well known that Ag doping inhibits grain growth of TiO₂ sample [38], but we recorded a small difference in the particles size between pure TiO₂ and doped with Ag.

The micrograph (Fig.4d) representing the TEM image of TiO₂ doped with 10 % Ag is quite different from the other powders; the particles still exist with spherical shape, but the number of small spots became more important.

The particles size calculated from TEM micrographs are slightly

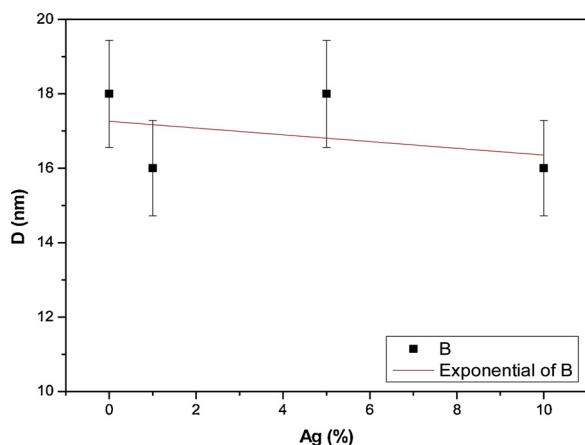


Fig. 3. Effect of Ag concentration on grain sizes.

different from the average crystallite size obtained from XRD pattern. We notice a 15 nm for 1 % Ag-TiO₂, 13 nm for 5 % Ag-TiO₂ and 11 nm for 10 % Ag-TiO₂. We notice a logical variation with Ag concentration.

In general, the size of the grains observed by TEM is greater than that measured by XRD, and this is due to the fact that the grains observed by TEM or SEM are composed of crystallites of TiO₂ or other materials such as ZnO for example. What the XRD calculation gives is the size of the crystallites and not the grain size observed by TEM or SEM. In our case it was noted that the measured size was almost the same, which allowed us to conclude that the gains observed by TEM are none other than the crystallites whose size was calculated through the XRD.

3.3. Color analysis

The only parameter that can make a difference between the different powders to the naked eye is the color of this powder.

Fig. 5 shows the color of the different powders, which changes according to the Ag concentration; it goes from white for pure TiO₂ to the more or less dark gray for the doped TiO₂. So there is a darkening as soon as the Ag concentration increases.

This finding may be explained by the fact that pure silver is greyish in color, so it influences the whitish color of pure TiO₂, and thus the higher the Ag concentration the more the color approaches black. This result is very interesting since black TiO₂ is very interesting because of its tendency to absorb in the visible, which is well indicated by the absorbance spectra (Fig.6) where it is noticed that the absorbance increases with the concentration of Ag in the visible range.

3.4. UV-Vis spectroscopy

The spectra of Fig. 6, which plot the absorbance of the powders - annealed at 500 °C - versus the wavelength, indicate that the absorbance increases with increasing concentration of Ag with an absorption edge located between 380 and 500 nm for all samples.

It is well demonstrated that the absorbance increases with the concentration of Ag in the visible range, indicating that the black TiO₂ is well indicated for visible absorption.

The optical band gap energy (E_g) has been determined by using Tauc equation (formula 2) by plotting $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$) (Fig.7) and extrapolating the linear portion to $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [35].

$$\alpha = K \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (2)$$

Where, K is constant, $h\nu$ is the photon energy and E_g is the band gap energy for indirect transitions.

The variation of E_g as a function of Ag concentration is shown in Fig. 8, which indicate that the optical band-gap energy decreases with the dopant concentration, varying from 3.22 eV for pure TiO₂ to 2.67 eV for TiO₂ doped with 10 % Ag, leading to a delay in the recombination of electron-hole and then contributes [14], as we can see later, to improve the photocatalytic activity.

3.5. FTIR analysis

The FTIR spectra (Fig. 9) of nanopowders calcined at 500 °C show the appearance of bands at 3455 cm⁻¹ linked to the bending vibration of O-H molecules due to the presence of some traces of water. There are also traces of CO₂ (2340 and 2360 cm⁻¹). This last band is due to the fact that the elaboration of the powder was carried out in ambient air [39]. The carbonyl (C = O) peak appeared at 1216 cm⁻¹; 1366 cm⁻¹; 1438 cm⁻¹ and 1738 cm⁻¹ according to reference [40]. The peak at 1092 cm⁻¹ is related to the stretching vibrations of Ti-OH molecule. The absorption peak around 512 cm⁻¹ is linked to the bending vibrations of Ti-O-Ti.

The peaks related to Ti atoms appear under two forms: the first is

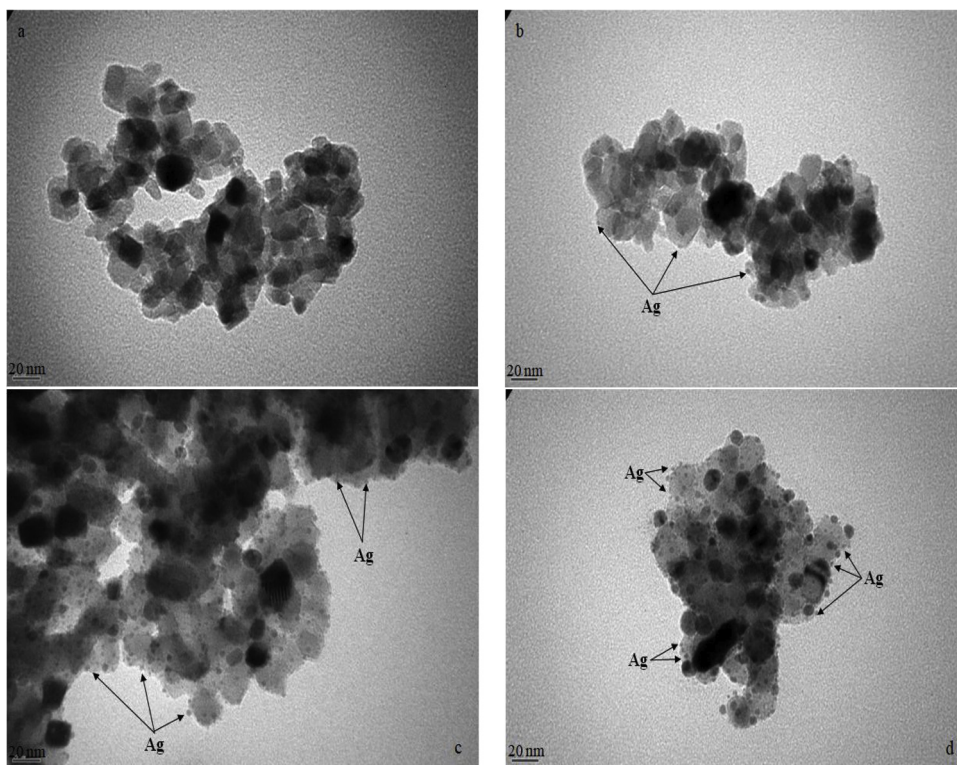


Fig. 4. TEM images of pure and Ag doped TiO₂ nanopowders. (a): pure, (b): 1 % Ag, (c): 5 % Ag and (d): 10 % Ag

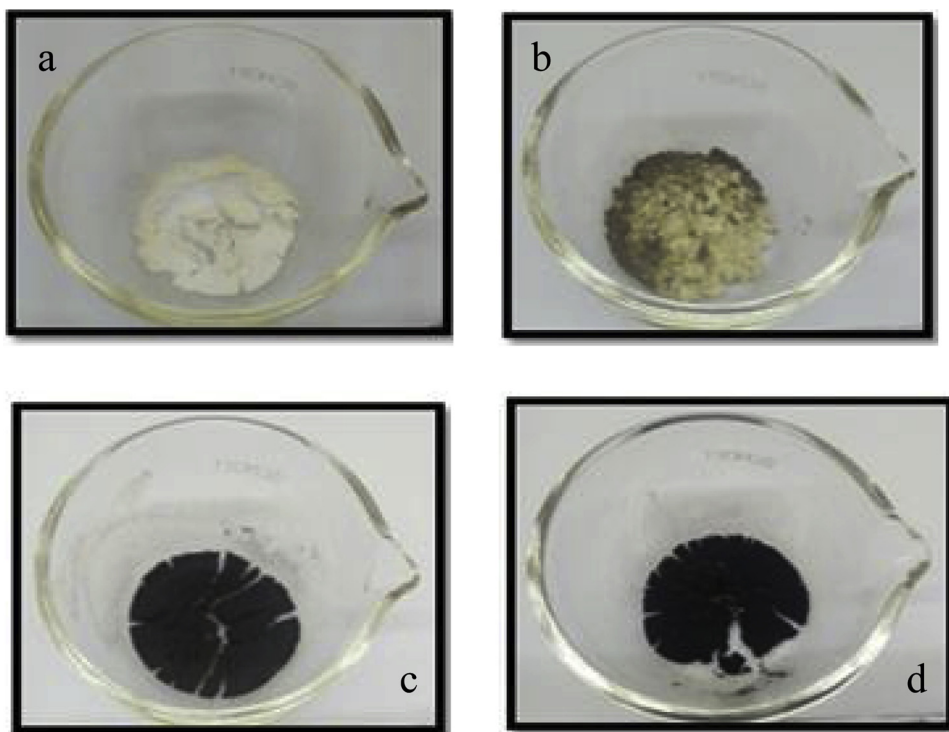


Fig. 5. Images of different colors of powders: (a): pure, (b): 1 % Ag, (c): 5 % Ag and (d): 10 % Ag

the molecule Ti–OH and the second is Ti-O-Ti molecule. In both cases there is no change according to the Ag concentration and we have recorded no peaks linked to Ag. This confirms the results previously obtained by DRX.

Furthermore this also means that Ag does not influence the

molecule structure in the powders. However this does not mean at all, that Ag has no effect on catalytic, photocurrent or other proprieties of TiO₂.

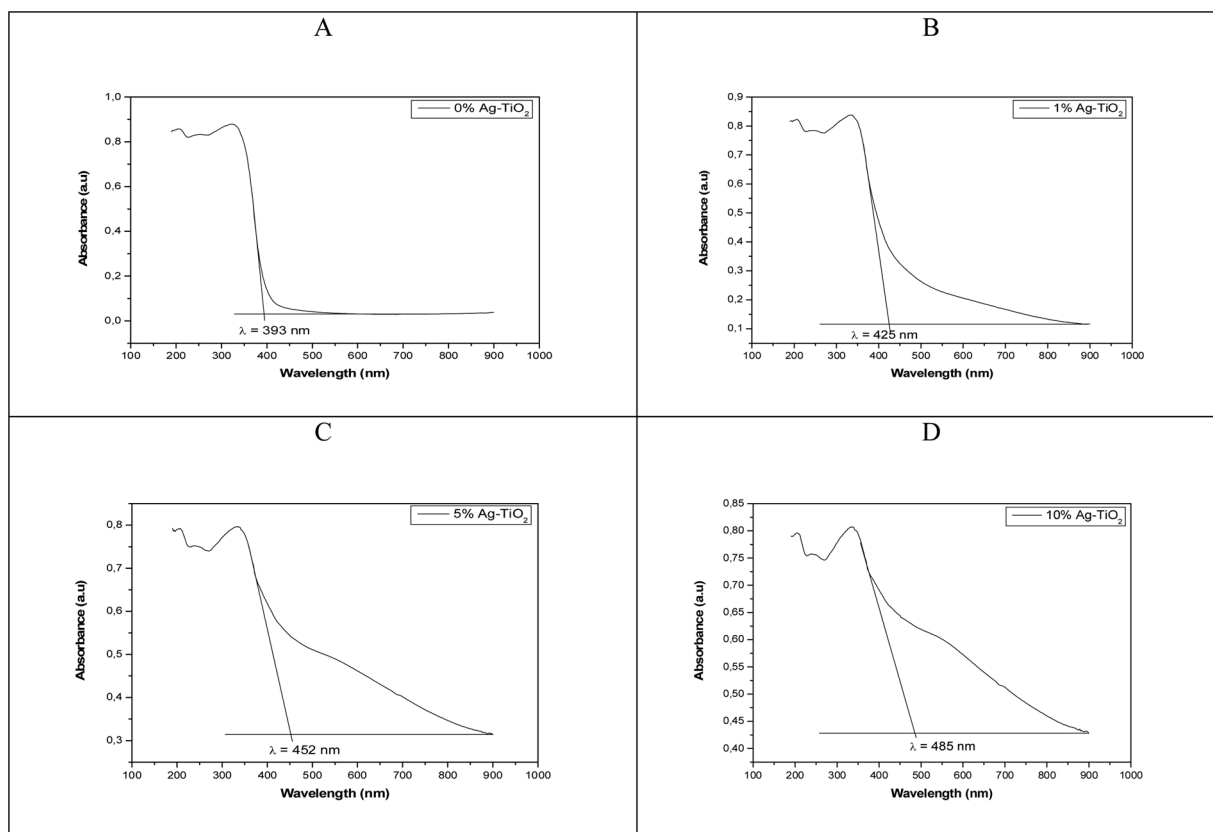


Fig. 6. UV-Vis absorption spectra of annealed TiO_2 and Ag-doped TiO_2 nanopowders.

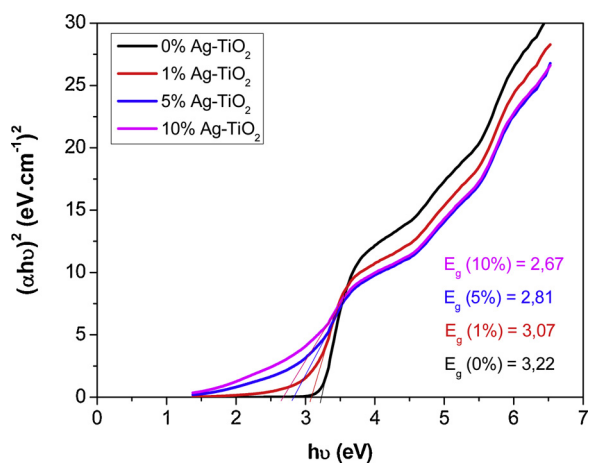


Fig. 7. Band gap obtained by extrapolating the linear portion of the $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy (eV) curve of TiO_2 and Ag-doped TiO_2 nanoparticles.

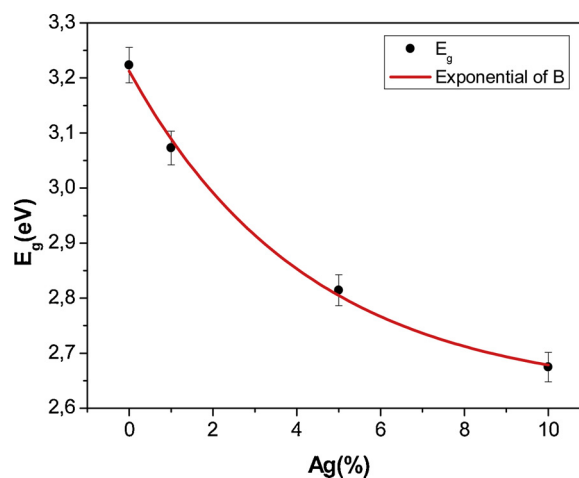


Fig. 8. Variation of E_g as a function of Ag concentration.

4. Photocatalytic activity

It is observed from Fig. 10, that the degradation rate of MB increases with UV irradiation time and the photocatalytic activity is improved when TiO_2 is doped with Ag atoms. Pure TiO_2 shows 96 % degradation of MB after ≈ 2 h of UV exposure, whereas, 10 % Ag- TiO_2 sample shows 97 % degradation after only 35 min, it is the highest degradation efficiency recorded until now.

According to Ohtani et al. the degradation phenomenon is explained as follows: the high activity of TiO_2 photocatalyst should satisfy two requirements: large surface area for absorbing dye and high crystallinity to reduce photo-excited electron-hole recombination rate [41]. The crystallinity being unchanged for all our powders, the explanation

that we propose to this phenomenon will be based on the enlargement of the active surface. Indeed, as shown on the TEM images, there is appearance of Ag particles, which increase when the concentration of Ag increases which widens the pollutant's absorption surface.

The results given above for the degradation of MB, which is the most important for TiO_2 with 10 % Ag is confirmed with the calculation of the reaction rate constant k , which is the biggest for this sample.

The results thus achieved are unexpected and amazing, since in the literature we find products that degrade the BM for more than five hours, whereas we reach with our products a total degradation in only 35 min using TiO_2 doped with 10 % Ag.

Fig. 11 show the plot of $-\ln(C/C_0)$ of MB versus irradiation time for photocatalytic reactions. As it is clear from the figure, the dye removal is obtained with good precision. This means that the pseudo-first order

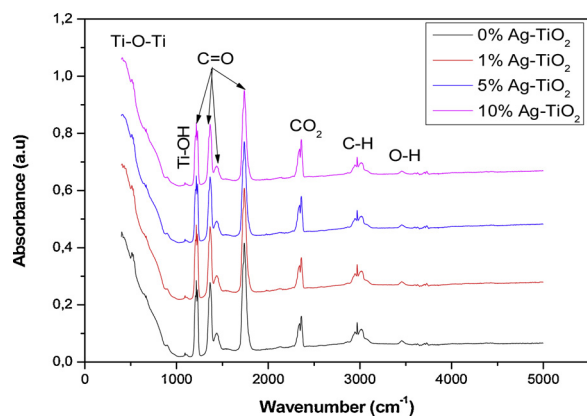


Fig. 9. FTIR spectra of pure and Ag doped TiO₂ nanoparticles.

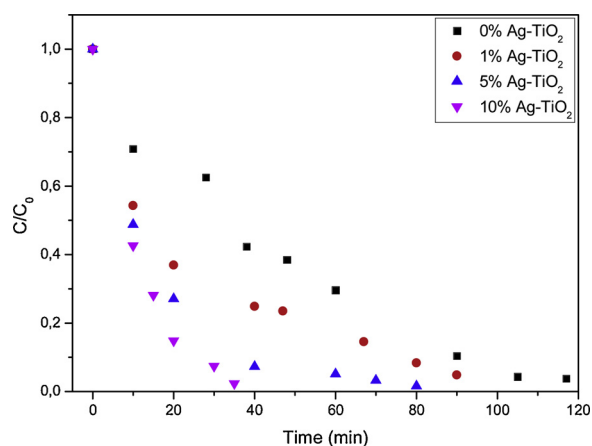


Fig. 10. Photodegradation of MB. Effect of Ag doping.

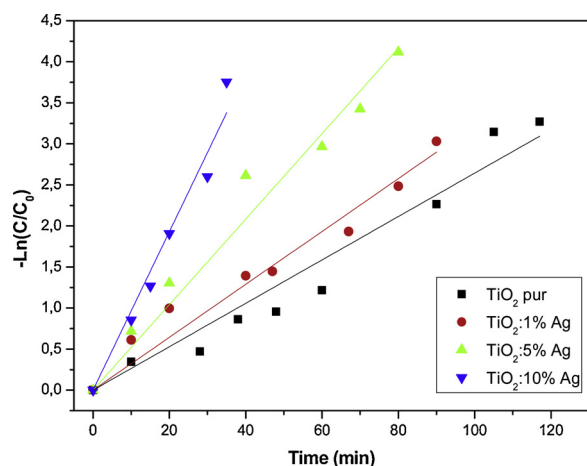


Fig. 11. Pseudo-first order kinetics for MB photocatalytic degradation.

Table 2
Summary of the kinetic parameters.

%Ag	0	1	5	10
k (min ⁻¹)	0.0264	0.0322	0.0521	0.0965
R ²	0.9801	0.986	0.9883	0.9878

kinetic of dye removal kinetic is acceptable for photocatalytic processes [42]. The rate constant (k) of all Ag concentrations and R² are indicated in Table 2.

Were k and R² are the reaction rate constant (min⁻¹) and the square correlation coefficient, respectively.

5. Conclusion

Nanopowders of pure TiO₂ and doped with Ag have been successfully synthesized by sol-gel. The main phase of all nanopowders is anatase, in the form of grains ranging in size from 18 to 16 nm depending on Ag concentration.

TEM micrographs confirm that the main phase constituting the nanopowders of TiO₂ and Ag-TiO₂ is the anatase, consisting of grains whose average size decreases with the increase in Ag concentration. In addition spherical Ag particles appeared on the surface of TiO₂ nanoparticles, where the number increases with increasing concentration of Ag.

The synthesis of the powders and the appearance of the brookite phase for TiO₂ doped with 10 % Ag have an almost certain influence on the improvement of the photocatalytic activity obtained in this study, which can be explained by a decrease in the recombination rate of photo generated charge carriers related to the decrease in the band gap from 3.22 eV to 2.67 eV.

The total degradation of Ag-TiO₂ with 10 % Ag for 35 min is probably the most important result to highlight in this study.

Author contributions

S. Abbad : Synthesis of materials, characterization, analysis of results. **K. Guergouri** : Supervisor of the study, characterization, analysis of results. **S. Gazaout** : Synthesis of materials, characterization, analysis of results. **S. Djebabra** : Synthesis of materials, characterization, analysis of results. **A. Zertal** : Contribution in photocatalysis : scientific material and analysis. **R. Barille** : Contribution in Electronic Microscopy. **M. Zaabat** : Supply of different synthesis products.

Special considerations

The article that is in the process of submitting represents part of a doctoral study specializing in semiconductors.

Information to support the submission

This work is original and it isn't submitted elsewhere. The interest in this work can be summarized in:

- The well-defined optimal conditions for the synthesized powders have been found.
- High-resolution TEM images of Ag doped TiO₂ particles indicate that the morphology of TiO₂ powders is clearly influenced by Ag doping.
- The 10 % Ag-TiO₂ sample shows 97 % degradation after only 35 min.

Declaration of Competing Interest

The information below are provided as a Declaration of Interest Statement and motivation for the editor and reviewers.

References

- [1] M.B. Suwarnkar, R.S. Dhabbe, A.N. Kadam, K.M. Garadkar, Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method, *Ceram. Int.* 40 (2014) 5489–5496, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.137>.
- [2] M.K. Seery, R. George, P. Floris, S.C. Pillai, Silver doped titanium dioxide nano-materials for enhanced visible light photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*:

- Chem. 189 (2007) 258–263, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.02.010>.
- [3] R. Chaudhan, A. Kumar, R.P. Chaudhary, Structural and optical characterization of Ag-doped TiO₂ nanoparticles prepared by a sol–gel method, *Res. Chem. Intermed.* 38 (2012) 1443–1453, <https://doi.org/10.1007/s11164-011-0475-8>.
- [4] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 37–38, <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [5] P.R. Mishra, P.K. Shukla, A.K. Singh, O.N. Srivastava, Investigation and optimization of nanostructured TiO₂ photoelectrode in regard to hydrogen production through photoelectrochemical process, *Int. J. Hydrog. Energy* 28 (10) (2003) 1089–1094, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00197-0](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00197-0).
- [6] K.H. Ko, Y.C. Lee, Y.J. Jung, Enhanced efficiency of dyessensitized TiO₂ solar cells (DSSC) by doping of metal ions, *J. Colloid. Interf. Sci.* 283 (2005) 482–487, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.009>.
- [7] K. Zakrzewska, M. Radeska, M. Rekas, Effect of Nb, Cr, Sn additions on gas sensing properties of TiO₂ films, *Thin Solid Films* 310 (1997) 161–166, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00401-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00401-X).
- [8] H. Kostlin, G. Frank, G. Hebbinghaus, H. Auding, K. Denissen, Optical filters on linear halogen lamps prepared by dip coating, *J. Non-Cryst. Solids* 218 (1997) 347–353, [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00169-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00169-5).
- [9] J. Liu, D. Yang, F. Shi, Y. Cai, Sol-gel deposited TiO₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement, *Thin Solid Films* 429 (2003) 225–230, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00146-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00146-9).
- [10] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1 (2000) 1–21, [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- [11] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96, <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- [12] T. Hisanaga, K. Harada, K. Tanaka, Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 54 (1990) 113–118, [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(90\)87015-4](https://doi.org/10.1016/1010-6030(90)87015-4).
- [13] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341–357, <https://doi.org/10.1021/cr00017a016>.
- [14] K. Gupta, R.P. Singh, A. Pandey, A. Pandey, Photocatalytic antibacterial performance of TiO₂ and Ag-doped TiO₂ against *S. Aureus*, *P. Aeruginosa* and *E. Coli*, *Beilstein J. Nanotechnol.* 4 (2013) 345–351 <https://www.beilstein-journals.org/bjnano/articles/4/40>.
- [15] D.J.R. Gutiérrez, N.R. Mathews, S.S. Martínez, Photocatalytic activity enhancement of TiO₂ thin films with silver doping under visible light, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 262 (2013) 57–63, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.04.021>.
- [16] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959, <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
- [17] T.C. Dang, D.L. Pham, H.C. Le, V.H. Pham, TiO₂/CdS nanocomposite films: fabrication, characterization, electronic and optical properties, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 1 (2010), <https://doi.org/10.1088/2043-6254/1/1/015002> 5p.
- [18] B. Tryba, M. Piszcz, A.W. Morawski, Photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ composites, *Int. J. Photoenergy* 297319 (2009), <https://doi.org/10.1155/2009/297319> 7p.
- [19] R. Nainani, P. Thakur, M. Chaskar, Synthesis of silver doped TiO₂ nanoparticles for the improved photocatalytic degradation of methyl orange, *J. Mater. Sci. Eng. B* 2 (1) (2012) 52–58 <https://nebula.wsimg.com/eed4edd8f2119406a8cda75be69c6fe0?AccessKeyId=6A7F5ACF3F896CE2635B&disposition=0&alloworigin=1>.
- [20] Y. Liu, C. Liu, Q. Rong, Z. Zhang, Characteristics of the silver-doped TiO₂ nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 220 (2003) 7–11, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00836-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00836-5).
- [21] C.A.K. Gouvêa, F. Wypych, S.G. Moraes, N. Durán, P. P-Zamora, Semiconductor-assisted photodegradation of lignin, dye, and kraft effluent by Ag-doped ZnO, *Chemosphere* 40 (2000) 427–432, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00312-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00312-4).
- [22] S. Chen, U. Nickel, Controllable exciton bleaching and recovery observed in ZnO-Ag hybrid nanometre-sized particles, *Chem. Commun.* (1996) 133–134, <https://doi.org/10.1039/CC9960000133>.
- [23] X. Quan, H. Tan, Q. Zhao, X. Sang, Preparation of lanthanum-doped TiO₂ photocatalysts by coprecipitation, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 6287–6296, <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1022-7>.
- [24] S. Yin, Q. Zhang, F. Saito, T. Sato, Preparation of visible light-activated titania photocatalyst by mechanochemical method, *Chem. Lett.* 32 (4) (2003) 358–359, <https://doi.org/10.1246/cl.2003.358>.
- [25] M.R. Mohammadi, D.J. Fray, A. Mohammadi, Sol–gel nanostructured titanium dioxide: controlling the crystal structure, crystallite size, phase transformation, packing and ordering, *Microporous Mesoporous Mater.* 112 (2008) 392–402, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.015>.
- [26] J.A. Byrne, A. Davidson, P.S.M. Dunlop, B.R. Eggins, Water treatment using nanocrystalline TiO₂ electrodes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 365–374, [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00064-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00064-3).
- [27] G. Wang, Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ powders in ethanol–water mixed solutions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 274 (2007) 185–191, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.05.009>.
- [28] D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J.K. Lee, D. Park, Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition, *J. Hazard. Mater. B73* (2000) 199–206, [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00179-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00179-X).
- [29] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science - the physics and chemistry of sol-gel processing, *Adv. Mater.* 3 (10) (1991) 522, <https://doi.org/10.1002/adma.19910031025>.
- [30] F.Z. Haque, R. Nandanwar, P. Singh, Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles for organic compounds, *Optik* 128 (2017) 191–200, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.025>.
- [31] Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li, S. Cai, Preparation, characterization and photoelectrochemical behaviors of Fe(III)-doped TiO₂ nanoparticles, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 3721–3729, <https://doi.org/10.1023/A:1004611724069>.
- [32] W. Feng, L.M. Sena, L.Y. Peng, Q.Y. Xin, A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders, *Mater. Lett.* 59 (2005) 916–919, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.08.041>.
- [33] N.R. Mathews, E.R. Morales, M.A. Cortés-Jacome, J.A. Toledo Antonio, TiO₂ thin films – influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties, *Sol. Energy* 83 (2009) 1499–1508, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2009.04.008>.
- [35] M. Harikishore, M. Sandhyaran, K. Venkateswarlu, T.A. Nellaippan, N. Rameshbabu, Effect of Ag doping on antibacterial and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂, *Procedia Mater. Sci.* 6 (2014) 557–566, <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.071>.
- [36] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Rad, Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping: photodesposition versus liquid impregnation methods, *Global NEST Journal* 10 (1) (2008) 1–7, <https://doi.org/10.30955/gnj.000485>.
- [37] C. He, Y. Yu, X. Hu, A. Larbot, Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films, *Appl. Surf. Sci.* 200 (2002) 239–247, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00927-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00927-3).
- [38] L. Elsellami, F. Dappozze, A. Houas, C. Guillard, Effect of Ag⁺ reduction on the photocatalytic activity of Ag-doped TiO₂, *Superlattices Microstruct.* 109 (2017) 511–518, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.05.043>.
- [39] S. Chelbi, L. Hammiche, D. Djouadi, A. Chelouche, Caractérisations structurale et optique de l'aérogel de TiO₂ élaborer dans l'éthanol supercritique, *Revue Algérienne De Physique* 2 (2) (2015) 69–73 <http://rap.usthb.dz/IMG/pdf/chelbi-rev.alg.phys.2.69.2015.pdf>.
- [40] D. Khadidja, O. Maliha, Etude Des Variations a Base De Poudres Nanométriques ZnO Dopé Bi: Effet De La Température De Frittage, *Mémoire De Master, Université Larbi Ben M'Hiidi Oum El Bouaghi*, 2017, <http://bib.univoeb.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/6484/1/memoir.pdf>.
- [41] B. Ohtani, Y. Ogawa, Sei-ichi. Nishimoto, Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium (IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3746–3752, <https://doi.org/10.1021/jp962702+>.
- [42] M. Salehi, H. Hashemipour, M. Mirzaee, Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue with TiO₂ Nanopowder, *Am. J. Environ. Eng.* 2 (1) (2012) 1–7, <https://doi.org/10.5923/j.ajee.20120201.01>.

Titre : Etude de l'effet du dopage et des paramètres de synthèse de poudres nanocristallines de TiO_2 préparées par sol-gel sur les propriétés physiques et photo-catalytiques

Mots clés : TiO_2 , Ag- TiO_2 , Zn- TiO_2 , Sol-gel, Nanopoudres, Photo-catalyse, Bleu de Méthylène.

Résumé : Le travail réalisé dans cette thèse a consisté en la synthèse par le procédé sol-gel de nanopoudres à base de dioxyde de titane en vue d'en faire des catalyseurs pour la dégradation du Bleu de Méthylène (BM).

Pour ce faire, on a préparé une panoplie des poudres, en l'occurrence, la poudre de TiO_2 pur et les poudres de TiO_2 dopé à l'argent ou au zinc avec les concentrations : 1%, 5% et 10%. L'effet de la diminution de la taille des particules et la variation de l'énergie de la bande interdite sur les propriétés physiques et

optiques du dioxyde de titane et sur l'activité photo-catalytique a été mis en évidence, où des résultats très intéressants ont été obtenus, qui sont en l'occurrence : la dégradation à 97% du BM en 35 min pour le Ag- TiO_2 10% ainsi que la dégradation à 100% du BM en 2 h pour le Zn- TiO_2 10% , qui sont toutes deux meilleures que la dégradation obtenue pour le TiO_2 pur. Il faut rajouter à cela que l'activité photo-catalytique n'est pas due exclusivement aux paramètres structuraux ou optiques, mais plutôt à la nature des semi-conducteurs synthétisés.

Title : Study of the effect of doping and synthesis parameters of nanocrystalline TiO_2 powders prepared by sol-gel on the physical and photocatalytic properties

Keywords : TiO_2 , Ag- TiO_2 , Zn- TiO_2 , Sol-gel, Nanopowders, Photocatalysis, Methylene blue.

Abstract : The work carried out in this thesis consisted of the synthesis by the sol-gel process of nanopowders based on titanium dioxide in order to make them catalysts for the degradation of methylene blue (BM).

To do this, we prepared a variety of powders, in this case, pure TiO_2 powder and TiO_2 powders doped with silver or zinc with the concentrations: 1%, 5% and 10%.

The effect of the decrease in the size of the particles and the variation of the band gap energy on the physical and optical properties of

titanium dioxide and on the photo-catalytic activity has been demonstrated, where very interesting results were obtained, which are in this case: the degradation of 97% of the BM in 35 min for the Ag- TiO_2 10% as well as the degradation of 100% of the BM in 2 h for the Zn- TiO_2 10%, which are both better than the degradation obtained for pure TiO_2 .

It should be added that the photocatalytic activity is not due exclusively to structural or optical parameters, but rather to the nature of the semiconductors synthesized.