



HAL
open science

Production d'Hydrogène par Photo-Catalyse de TiO₂

Laura-Line Risal

► **To cite this version:**

Laura-Line Risal. Production d'Hydrogène par Photo-Catalyse de TiO₂. Catalyse. Institut Polytechnique de Paris, 2022. Français. NNT : 2022IPPAE021 . tel-04439720

HAL Id: tel-04439720

<https://theses.hal.science/tel-04439720>

Submitted on 5 Feb 2024

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.



INSTITUT
POLYTECHNIQUE
DE PARIS

NNT : 2022IPPAAE021

Thèse de doctorat



Production d'Hydrogène par Photocatalyse de TiO_2 dopé

Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Paris préparée à
l'École Nationale Supérieure de Techniques Avancées (ENSTA)

École doctorale n°626 : Ecole Doctorale de l'Institut Polytechnique
de Paris (ED IP Paris)

Spécialité de doctorat: Génie des procédés et énergétique

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 08 Décembre 2022, par

Laura-Line RISAL

Composition du Jury :

Ally Aukauloo Professeur, Université Paris Saclay, ICMMO	Président
Nathalie Herlin, Directrice de Recherche, CEA, IRAMIS	Rapporteur
Loïc Assaud MCF HDR, Université Paris Saclay, ICMMO	Rapporteur
Delphine Shaming MCF HDR, Université Paris Diderot, ITODYS	Examineur
David Carrière Directeur de Recherche, CEA, NIMBE	Examineur
Johnny Deschamps Professeur, ENSTA IP Paris, Unité Chimie et Procédés (UCP)	Directeur de thèse
Nancy Brodie-Linder, Professeur Emérite, Université Cergy Pontoise, Laboratoire BioCis	Co-Encadrante
Hynd Remita DR CNRS, Université Paris Saclay, Institut de Chimie Physique (ICP)	Co-Encadrante

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur Johnny DESCHAMPS, Professeur à l'ENSTA IP Paris, Mme Nancy BRODIE-LINDER, Professeur émérite à l'Université Cergy Pontoise et Mme Hynd REMITA, Docteur au CNRS et à l'Université Paris Saclay pour leurs encadrements tout au long de cette thèse. Je les remercie pour leurs gentillesse, disponibilités, écoutes et pour tout le soutien et le savoir qu'ils m'ont apportés durant ces années.

Je remercie Monsieur Laurent CATOIRE, directeur de l'UCP (Unité chimie et procédés) qui m'a apporté le cadre et l'environnement pour mener cette thèse à son terme. Je le remercie pour son écoute et pour l'attention qu'il apporte à chaque étudiant qui travaille dans son laboratoire.

Je remercie particulièrement, la Collectivité Territoriale de la Martinique qui a financé cette thèse. Merci de m'avoir permis de représenter mon île et d'apporter ma contribution dans la recherche pour de nouvelles énergies propre et durable.

J'adresse tous mes remerciements à Madame Nathalie HERLIN, Directrice de recherche au CEA et Monsieur Loic ASSAUD, Maître de conférence HDR à l'Université Paris Saclay, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.

J'exprime ma gratitude à Madame Delphine SHAMING, Maître de conférences HDR à l'Université Paris Diderot et à Monsieur David CARRIERE, Directeur de recherche au CEA, qui ont bien voulu être examinateurs.

Je remercie grandement Monsieur Ally AUKAULOO, Professeur à l'Université Paris Saclay d'avoir Présidé ce jury et d'avoir relayé les questions et observations de Madame Nathalie HERLIN, lors de la soutenance.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Nicolas Pasternak, Docteur de l'Université Cergy Pontoise, pour sa transmission, son écoute et les encouragements qu'il m'a prodigués tout au long de ce projet, du premier jour au laboratoire, jusqu'au jour de ma soutenance et encore aujourd'hui.

Merci également à tous les membres du laboratoire UCP, Professeurs, Docteurs ou stagiaires qui m'ont permis d'avoir un environnement me permettant de conduire ce projet à son terme. Merci à tous les doctorants, aujourd'hui docteur que j'ai eu la chance de côtoyer et

plus particulièrement à Naïla-besma BELBLIDIA, Ghyslène ZENASNI et Nicolas FINCIAS, mes compagnons de réflexions, de fou rire, de jeux de cartes et de ping-pong... merci pour tous ces moments passés.

Je remercie chaleureusement, mes amis, ma famille de cœur, Sylvia, Céline et Samuel qui malgré une distance physique évidente de plusieurs milliers de kilomètres, m'ont apporté une énergie égalant celle de nos fous rires de nos années lycée.

Je remercie ma famille. Ceux qui m'ont élevée et qui m'ont construit. Vous avez toujours été derrière moi, auprès de moi. Ces années de thèse ont vu passer de nombreux événements tristes et effrayants. Nous sommes passés par le COVID, le confinement synonyme d'éloignement, la maladie qui nous a attristé mais rapproché. Cette famille a été construite autour d'une femme forte, ma grand-mère. Elle nous a donné des valeurs, des règles de vie, des règles de famille et nous a donné un amour inconditionnel qui me vient aujourd'hui de cette seconde génération, ma mère, mon oncle et mes tantes. Je vous remercie pour les valeurs transmises et la détermination dont j'ai hérité. Ma route n'est pas terminée et je compte bien continuer à vous rendre fiers.

Je terminerai en remerciant mon compagnon et à sa famille. Tu as vécu cette thèse autant que moi. Mes incertitudes, mes réflexions. J'ai tout partagé avec toi, malgré toi parfois. Merci pour tous, pour toutes relectures à l'affût des espaces en trop, des « s » manquants et j'en passe ; même si je suis sûr qu'il en reste encore, je sais que tu as fait de ton mieux. Ton soutien m'a aidé, ta rigueur m'a poussé, ton amour m'a apaisé. Chez moi nous disons « fanm djok », aux Antilles ce terme désigne une femme forte, une battante qui est le pilier de la famille. Tu es devenu l'un de ces piliers de ma vie, mon homme fort un « nonm djok ».

J'ai forcément oublié quelques personnes et je m'en excuse.

Je vous dirais juste alors « A on lot soley !!! »



Table des matières

Remerciements	2
Table des Figures	9
Table des Tableaux	13
Introduction Générale	15
Chapitre 1 : Etat de l'art	19
I.1 La photo catalyse hétérogène	20
I.1.1 Principe	20
I.1.1.1 Les paramètres influençant la photocatalyse	22
I.1.2 Production d'hydrogène par photocatalyse	25
I.1.2.1. Sources photocatalytiques d'hydrogène	25
I.1.2.2 Photocatalyseurs pour la production d'hydrogène	26
I.2 Le dioxyde de titane TiO ₂ en tant que photocatalyseur	27
I.2.1 Historique	27
I.2.1.1 Propriétés photocatalytiques du TiO ₂	29
I.2.1.2 Structure de TiO ₂ et applications	30
I.2.1.3 Synthèse du TiO ₂	31
I.2.2 Amélioration des propriétés photocatalytiques pour la production d'hydrogène ..	34
I.2.2.1 Dopage avec des métaux	35
Chapitre 2 : Synthèse, dopage et caractérisation du dioxyde de titane	55
II.1 Protocole de synthèse	57
II.1.1 Dopage du dioxyde de titane	60
II.1.2 Dopage à pression atmosphérique	60
II.2 Méthodes de caractérisation	62
II.2.1 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	62
II.2.2 Analyse thermogravimétrique(ATG)	63
II.2.3 Analyse par spectrométrie à plasma inductif (ICP)	63
II.2.4 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	63
II.2.5 Analyse par Microscopie Electronique à Transmission (MET)	64

II.2.6 Porosimétrie des matériaux TiO ₂ dopés et activation	65
II.2.7 Spectrophotométrie UV-visible	69
II.3 Résultats de caractérisations des photocatalyseurs synthétisés	71
II.3.1 Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier	71
II.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)	72
II.3.3 Étude microscopique	75
II.3.4 Diffraction des rayons X	78
II.3.5 Porosimétrie des matériaux synthétisés	80
II.3.5.1 Porosité et activation	80
II.3.5.2 Surfaces spécifiques des matériaux synthétisés	83
II.3.5.3 Influence du temps de synthèse du TiO ₂	86
Conclusion du chapitre 2	89
Bibliographie du chapitre 2	90
CHAPITRE 3 : Photo-réactivité des photocatalyseurs dopés à pression atmosphérique	95
III.1 Dégradation par photocatalyse de colorants sous UV et lumière visible des matériaux TiO ₂ dopés.....	97
III.1.1 Dégradation par photocatalyse du méthylorange.....	98
III.1.2 Dégradation par photo-catalyse de la rhodamine B.....	110
III.2 Analyse par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP).....	123
Conclusion du chapitre 3	125
Bibliographie Chapitre 3	126
CHAPITRE 4 : Production photocatalytique d'hydrogène	130
IV.1 Dopage métallique sous pression des photocatalyseurs TiO ₂	131
VI.1.1 Dopage sous pression dynamique	131
VI.1.2 Dopage sous pression statique	132
IV.2 Caractérisations des photocatalyseurs TiO ₂ dopés sous pressions	133
IV.2.1 Diffraction des rayons X et Analyse thermogravimétrique : Influence de la pression de dopage sur la structure des matériaux	133
IV.2.2 Microscopie électronique à transmission	135
IV.2.3 Porosimétrie et surface spécifique.....	137

IV.2.4 Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)	138
IV.3 Production d'hydrogène par photocatalyse	140
IV.3.1 Dispositif expérimentale utilisé pour les tests de production d'hydrogène	141
IV.3.2 Production d'hydrogène par photocatalyse avec les matériaux TiO ₂ dopés sous pression atmosphérique	143
IV.3.3 Production photocatalytique d'hydrogène par les matériaux TiO ₂ dopés sous pression.....	146
Conclusion du chapitre 4.....	152
Bibliographie Chapitre 4.....	153
Conclusion Générale et perspectives.....	156
Bibliographie générale	160

Table des Figures

Figure 1: Schéma du diagramme énergétique de la photo catalyse de l'eau.....	21
Figure 2 : Influence des différents paramètres physiques qui gouvernent la cinétique de la photocatalyse : vitesse de réaction r ; (a) : masse du catalyseur m ; (b) longueur d'onde λ ; (c) concentration initiale c du réactif ; (d) température T ; (e) flux de photons ϕ [23].....	24
Figure 3 : Relation entre la bande interdite pour divers semi-conducteurs et le potentiel redox de l'eau [30]	27
Figure 4 : Représentation schématique des bandes d'énergie d'un matériau	27
Figure 5 : Structures cristallines Rutile, brookite et anatase du dioxyde de titane TiO_2 [34] .	28
Figure 6: Spectre du rayonnement solaire [43]	29
Figure 7 : Schéma des différentes méthodes de synthèse des nanoparticules [45]	31
Figure 8: La liste des dopants utilisés pour améliorer l'efficacité de production de H_2 de TiO_2 [65]	34
Figure 9 : Equilibre du niveau de Fermi dans un système semi-conducteur/Métal.....	35
Figure 10 : Représentation schématique de plusieurs structures possibles : cœur/coquille (a), agrégation en "subcluster" (b), mélange (c), trois coquilles (d) [79].....	39
Figure 11 : Schéma de la synthèse à basse température du TiO_2 dopé.....	58
Figure 12 : Schéma du dispositif sous pression atmosphérique. (1)-Solution de nitrate métallique ; (2)-matériau TiO_2 synthétisé T50 ou T90 et (3)-mélange de solution de métallique avec le matériau TiO_2 . (Sous-agitation)	61
Figure 13 : Différents types d'isothermes d'adsorption et différents motifs d'hystérésis selon IUPAC [138] [139].....	66
Figure 14 : Principe de fonctionnement de la spectrophotométrie UV-visible	70
Figure 15 : Spectres IRTF des composés T50 et T90 dopés à l'aluminium.....	71
Figure 16 : Spectres IRTF des composés T90 dopés à l'aluminium, au magnésium et au zinc	72
Figure 17 : Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique du Pluronic 123.....	73
Figure 18 : Analyse thermogravimétrique des composés TiO_2 , T50 et T90, dopé au zinc	73
Figure 19 : Analyse thermogravimétrique pour les matériaux TiO_2 synthétisés à 50 et 90°C (T50, T90), dopés avec de l'aluminium, du zinc et du magnésium.....	74
Figure 20 : Image MET des matériaux TiO_2 dopés au zinc, synthétisé à 50 (T50.Zn) et 90°C (T90.Zn).....	75
Figure 21 : Image MET des matériaux TiO_2 dopés au magnésium, synthétisé à 50 (T50.Mg) et 90°C (T90.Mg).....	75
Figure 22 : Image MET des matériaux TiO_2 dopés à l'aluminium, synthétisé à 50 (T50.Al) et 90°C (T90.Al).....	76
Figure 23 : Diffraction électronique des matériaux TiO_2 dopés au zinc, synthétisés à 90 et 50°C (T90.Zn et T50.Zn)	76

Figure 24 : Diffraction électronique des matériaux TiO ₂ dopés au magnésium, synthétisés à 90 et 50°C (T90.Mg et T50.Mg)	76
Figure 25 : Diffraction électronique des matériaux TiO ₂ dopés à l'aluminium, synthétisés à 90 et 50°C (T90.Al et T50.Al)	77
Figure 26 : Diffractogramme des rayons X des matériaux T90.Zn et T50.Zn.....	78
Figure 27 : Diffractogramme des rayons X des matériaux T50.Zn, T50.Mg et T50.Al	78
Figure 28: Diffractogramme des rayons X des matériaux T90.Zn, T90.Mg et T90.Al	79
Figure 29 : Isotherme d'adsorption/désorption N ₂ des matériaux TiO ₂ synthétisés à 50 (T50), dopés au zinc, activés à 70 (jaune), 80 (orange) et 90°C (rouge)	81
Figure 30 : Surface spécifique des matériaux TiO ₂ dopés en fonction de la température d'activation.....	82
Figure 31 : Isotherme d'adsorption/désorption N ₂ des matériaux TiO ₂ synthétisés à 90°C (T90), dopés au magnésium, au zinc et à l'aluminium.....	83
Figure 32 : Isotherme d'adsorption/désorption N ₂ des matériaux TiO ₂ synthétisés à 50 (T50), dopés au magnésium, au zinc et à l'aluminium	83
Figure 33 : Variation de la surface spécifique des matériaux TiO ₂ dopé au zinc en fonction du temps pour T50.Zn	87
Figure 34: Structure moléculaire du méthylorange M= 302,35 g.mol ⁻¹ , pka=3,7.....	98
Figure 35: Structure moléculaire des colorants azoïque	98
Figure 36: Spectre UV-Visible de la dégradation sous rayonnement ultra-violet (365 nm) du méthylorange en présence de TiO ₂ synthétisé à 90°C et 50°C et dopé au zinc (T90.Zn (a) T50.Zn(b))	99
Figure 37 : Etude de la photo-dégradation du méthylorange par les matériaux T50.Zn et T50.Mg sous rayonnement ultraviolet.....	100
Figure 38 : Spectre UV-Visible de la dégradation sous rayonnement visible (380-800 nm) du méthylorange en présence de TiO ₂ synthétisé à 90°C, T90.Zn (a) et à 50°C T50.Zn (b et c) dopés au zinc.....	101
Figure 39 : Etude de la photo-dégradation du méthylorange par le matériau T90.Zn sous rayonnement ultra-violet et visible.....	101
Figure 40 : Étude de la dégradation du méthylorange à l'obscurité	103
Figure 41 : Etude de la photo dégradation du méthylorange par les matériaux TiO ₂ synthétisés à 50 et 90°C (T50, T90), dopés au magnésium, au zinc et à l'aluminium	104
Figure 42 : Photo-réactivité du composé TiO ₂ synthétisé à 50°C (T50) et dopé à l'aluminium pour une concentration :	106
Figure 43 : Photo-réactivité du composé TiO ₂ synthétisé à 50°C (T50) et dopé au zinc pour une concentration :	108
Figure 44 : Photo-réactivité du composé TiO ₂ synthétisé à 50°C (T50) et dopé au magnésium pour une concentration :	108
Figure 45 : Etude de la photo-dégradation du méthylorange par les matériaux TiO ₂ synthétisés à 50 et 90°C (T50, T90), dopés au magnésium, au zinc et à l'aluminium pour des concentrations C= 5.10 ⁻² mol.L ⁻¹ et C/10= 5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	109

Figure 46 : Structure moléculaire de la Rhodamine-b, $M = 479,01 \text{ g.mol}^{-1}$	110
Figure 47 : Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 90°C (T90) et 50°C (T50) et dopé au zinc, sous rayonnement UV (365 nm)	111
Figure 48 : Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 90°C (T90) et 50°C (T50) et dopé au magnésium, sous rayonnement UV (365 nm).....	112
Figure 49 : Photo réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 90°C (T90) et 50°C (T50) et dopé à l'aluminium, sous rayonnement UV (365 nm)	113
Figure 50 : Spectres UV-Visible de la dégradation sous rayonnement visible (380-800 nm) de la rhodamine-B en présence de TiO_2 synthétisé à 50°C , T50.Zn et 90°C , T90.Zn	114
Figure 51 : Réaction de N dé-éthylation de la rhodamine B	115
Figure 52 : Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 50°C (T50) et dopé au zinc pour la dégradation de la RhB sous ultra-violet pendant 10 heures	115
Figure 53 : Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 50°C (T50) et dopé au zinc pour la dégradation de la RhB sous lumière visible pendant 6 heures.....	116
Figure 54 : Etude de la photo-dégradation de la RhB par le matériau T50.Zn sous rayonnement ultraviolet et visible	116
Figure 55 : Etude de la photo-dégradation sous lumière visible de la RhB par les matériaux TiO_2 synthétisés à 50 et 90°C (T50, T90), dopés au magnésium, au zinc et à l'aluminium	118
Figure 56 : Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 50°C (T50) et dopé au zinc pour une concentration :	120
Figure 57: Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 50°C (T50) et dopé au magnésium pour une concentration :	120
Figure 58: Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 50°C (T50) et dopé à l'aluminium pour une concentration :	121
Figure 59: Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 50°C (T50) et dopé au zinc pour une concentration	122
Figure 60 : Schéma du dispositif sous pression dynamique. (1)-Solution de nitrate métallique ; (2)-matériau TiO_2 à pression atmosphérique dans un réacteur sous agitation et (3)-insertion de la solution de métallique dans le matériau TiO_2 sous 100 ou 200 Bar	132
Figure 61 : Schéma du dispositif sous pression statique. (1)-Solution de nitrate métallique ; (2)-matériau TiO_2 à pression atmosphérique et (3)-insertion mécanique de la solution de nitrate métallique dans le matériau TiO_2 sous 6000 Bar	132
Figure 62 : Diffractogramme des rayons X des composés TiO_2 , T90, dopé au zinc sous pression statique et sous pression atmosphérique	133
Figure 63 : Analyse thermogravimétrique des composés TiO_2 synthétisé à 90°C , sous pression atmosphérique et sous pression statique de 6000 Bar	134
Figure 64 : Image MET des matériaux TiO_2 dopés au zinc sous pression dynamique (100 bars), (a)-synthétisé à 50°C (T50.Zn) et (b)- synthétisé à 90°C (T90.Zn)	135
Figure 65 : Image MET des matériaux TiO_2 (T50) dopés au magnésium sous pression dynamique.....	136
Figure 66 : Image MET des matériaux TiO_2 dopés à l'aluminium	136

Figure 67 : Schéma du dispositif de production d'hydrogène photo-catalytique	141
Figure 68 : Production d'hydrogène des matériaux TiO ₂ dopé au zinc sous pression atmosphérique	143
Figure 69 : Production d'hydrogène des matériaux TiO ₂ dopé au magnésium sous pression atmosphérique	144
Figure 70 : Production d'hydrogène des matériaux TiO ₂ dopé à l'aluminium sous pression atmosphérique	145
Figure 71: Production d'hydrogène des matériaux TiO ₂ dopé sous pression atmosphérique	146
Figure 72 : Comparaison de la production d'hydrogène des matériaux T50.Zn(C/100) dopé sous 100 Bar en pression dynamique et à pression atmosphérique.....	147
Figure 73 : Comparaison de la production d'hydrogène des matériaux T50.Mg dopé sous pression atmosphérique, sous pression dynamique à 100 bars et 200bars.....	148
Figure 74 : Comparaison de la production d'hydrogène des matériaux T90.Al(C) dopé sous 6000 bars en pression statique et à pression atmosphérique.....	149
Figure 75 : Comparaison de la production d'hydrogène des matériaux T90.Zn(C) dopé sous 6000 bars en pression statique et à pression atmosphérique.....	149
Figure 76 : Production d'hydrogène des matériaux T90.Zn et T90.Al dopés sous pression statique (6000 bars).	149
Figure 77 : Production d'hydrogène des matériaux TiO ₂ dopé sous pression atmosphérique, dynamique (100 bars) et statique (6000 bars, avec une concentration de dopage Co = 5.10 ⁻² mol.L ⁻¹ , après 4 heures d'irradiation.	150

Table des Tableaux

Tableau 1: Concordance entre la structure et les différentes applications du dioxyde de titane [44]	30
Tableau 2 : Dopages du dioxyde de titane avec des nanoparticules métalliques	35
Tableau 3: Dopages bimétalliques du dioxyde de titane avec des métaux de transitions ciblés pour la production d'hydrogène	40
Tableau 4 : Dopage du dioxyde de titane avec des ions de métaux de transitions.....	41
Tableau 5 : Tableau récapitulatif des composants utilisés pour la synthèse du TiO ₂ dopé. ...	59
Tableau 6 : Classification de la porosité selon IUPAC	80
Tableau 7 : Comparaison des surfaces spécifiques BET des différents matériaux TiO ₂ dopés avec la littérature	85
Tableau 8 : Variation de la surface spécifique du matériau TiO ₂ dopé au zinc en fonction de la température de synthèse (température d'activation fixée à 80°C).....	86
Tableau 9 : Bilan des quantités de métal dopant des matériaux TiO ₂ synthétisés à 90 et 50°C.	88
Tableau 10 : Photo-dégradation du méthylorange en utilisant différentes concentrations de nitrate de métal pour doper le TiO ₂ synthétisé à 50°C (T50).....	107
Tableau 11 : Tableau comparatif de la dégradation du méthylorange sous rayonnement ultra-violet et visible.....	109
Tableau 12: Photo-dégradation de la rhodamine B en utilisant différentes concentrations de nitrate de métal pour doper le TiO ₂ synthétisé à 50°C (T50).....	119
Tableau 13 : tableau comparatif avec la littérature de la dégradation de la rhodamine B sous rayonnement ultraviolet et visible	122
Tableau 14 : Analyse des teneurs en métal dopant en fonction de la concentration de la solution de dopage et du taux de dégradation de colorants, méthylorange (MO) et rhodamine B (RhB)	123
Tableau 15 : Comparaison des surfaces spécifiques BET des matériaux T90.Zn sous différentes pressions de dopage.....	137
Tableau 16 : Bilan des concentrations en métal dopant pour les matériaux dopés sous différentes pressions.....	138
Tableau 17 : Récapitulatif des synthèses réalisées et étudiées pour les tests de production d'hydrogène.	142
Tableau 18 : Tableau comparatif de la production d'hydrogène, obtenue après 4 heures d'irradiation, entre les matériaux TiO ₂ synthétisés et dopés dans le cadre de ce travail et les résultats de la littérature.....	151



Introduction Générale

Actuellement, les Énergies renouvelables sont une alternative des plus prometteuses pour faire face à la raréfaction future des combustibles fossiles et aux effets des émissions de gaz à effet de serre. Cependant, dans l'état actuel des connaissances, chaque ressource (solaire, vent, hydraulique, géothermique, biomasse) est encore soumise aux contraintes technologiques et la plus importante d'entre elles est l'intermittence. Pour contourner ce problème, le développement et l'utilisation de vecteurs énergétiques semblent être une solution appropriée. Parmi les vecteurs d'énergie connus, l'hydrogène semble être le candidat idéal dans la mesure où il permet de stocker massivement de l'énergie pendant de longues périodes de temps. Il possède aussi un Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) de 120 MJ. kg⁻¹, trois fois supérieur à celui de l'essence. Cette énergie stockée peut être alors employée dans le cadre d'applications mobiles ou stationnaires en utilisant des piles à combustible ou par la combustion directe ou alors dans des processus industriels (production d'ammoniac, métallurgie, raffinerie, industrie du verre, hydrogénation des graisses). De plus, son utilisation n'a aucun impact sur l'empreinte carbone et sa combustion avec l'oxygène produit seulement de l'eau. [1]

L'hydrogène (H₂) apparaît alors comme une solution très prometteuse pour réduire notre dépendance aux ressources fossiles et résoudre les problèmes énergétiques de la société. Cependant, 95 % de l'hydrogène est actuellement produit par la technique du vaporeformage du gaz naturel qui conduit à une production importante de dioxyde de carbone (CO₂) ! En termes de proportions, 10 kg de (CO₂) sont produits pour 1 kg d'hydrogène. La raison de ce contexte énergétique est d'ordre purement économique car la production d'un kilogramme d'hydrogène par vaporeformage du gaz naturel coûte environ 1.50 euros alors qu'un kilogramme d'hydrogène produit par électrolyse de l'eau (sans aucune émission de (CO₂)) est environ quatre fois plus cher. Cette différence de prix est essentiellement due au fait que l'électrolyse nécessite de l'électricité qui selon toute cohérence doit être issue de ressources non carbonées voir vertes [1]. Il est à noter que les électrolyseurs sont aussi très onéreux par eux même et que leur prix oscille, toutes technologies confondues (alcalin, Proton Exchange Membrane (PEM) basse température ou Solid Oxide (SO) haute température), entre 1000 et 1500 euros du kilowatt [2]. Il apparaît donc de façon indubitable que les Capital Expenditure (CAPEX) et Operational Expenditure (OPEX) inerrant à cette technique sont colossaux. Par conséquent, il est donc absolument nécessaire et primordial de produire et surtout de distribuer de l'hydrogène vert à coût "raisonnable" c'est-à-dire concurrentiel au marché actuel des énergies fossiles [3]. Cette problématique est d'un intérêt majeur par rapport au contexte énergétique actuel et au développement à l'échelle industrielle de la Filière Hydrogène où la production de l'hydrogène vert représente un des verrous majeurs au niveau technico économique. Ces préoccupations concernant la production de l'hydrogène vert sont aussi au cœur du plan de relance Hydrogène et font aussi partie intégrante du Programme et Equipement prioritaire de recherche (PEPR) hydrogène décarboné programmé sur la décennie 2020-2030 [4].

D'autres techniques de production d'hydrogène vert, autres que l'électrolyse de l'eau, sont actuellement à l'étude et parmi les différentes technologies "vertes" disponibles (production par décomposition thermique de la biomasse, production photo-biologique) la production par photocatalyse semble être totalement appropriée dans la mesure où la source d'énergie, nécessaire à l'activation des réactions, est uniquement la lumière et non la chaleur. De plus, il est possible de coupler cette technologie à une source d'énergie renouvelable comme la lumière du soleil. Cette technique se distingue aussi de l'électrolyse de l'eau qui, bien que possédant un rendement de production très important, est plus difficile à mettre en œuvre et nécessite de l'électricité (selon toute cohérence issue de ressources non carbonées voir vertes) pour fonctionner. [1] [5]

La photocatalyse est un processus de catalyse hétérogène nécessitant un matériau photocatalytique (photocatalyseur) qui est un semi-conducteur, en suspension dans une solution, capable d'absorber de l'énergie lumineuse (photons). Les photocatalyseurs les plus connus sont généralement de types oxyde ou sulfure et, le plus connu et le plus utilisé est le dioxyde de titane (TiO_2). Cependant, le dioxyde de titane n'absorbe que dans l'UV (environ 4% du spectre solaire) et son activité photocatalytique est limitée. Il est de ce fait nécessaire de lui adjoindre un co-catalyseur (dopant) afin d'augmenter son pouvoir photocatalytique [5]. Les co-catalyseurs les plus efficaces sont en général des métaux nobles de type platine ajoutés sous forme de nanoparticules et, bien que ce dopage n'excède pas quelques pourcents en masse, le coût de revient reste encore trop important. De plus, la synthèse du (TiO_2) requiert des températures élevées de l'ordre de plusieurs centaines de degrés qui viennent accroître encore les coûts de production et compliquer la mise en œuvre [6] [7] [8]. Le challenge actuel est donc de développer des méthodes de synthèse du dioxyde de titane en conditions douces et de doper ce dernier avec des métaux non nobles, abondants et bon marché.

Face à cette problématique, le travail développé dans le cadre de ce doctorat concerne l'étude de synthèse de TiO_2 en conditions douces à des températures inférieures à 100 °C et un protocole de synthèse a été développé à 50 °C. Ces matériaux ont été dopés au moyen de métaux non nobles de types zinc (Zn), magnésium (Mg), aluminium (Al) et des tests de dopage sous pression ont aussi effectués afin de mettre en avant les conditions de dopage par rapport aux performances photocatalytiques de production d'hydrogène des matériaux. Les photocatalyseurs obtenus ont alors été caractérisés et leur photoactivité a été étudiée en fonction de leur structure, de la concentration en dopant et de leur porosité. Finalement, des tests de production d'hydrogène en lumière visible ont été effectués.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres qui sont décrits ci-dessous :

Le premier chapitre est présenté dans un contexte d'état de l'art s'articulant autour des concepts généraux de la photocatalyse et du dioxyde de titane. La photocatalyse hétérogène est ainsi décrite et expliquée par rapport à ses différentes applications, notamment la production d'hydrogène. Similairement, le dioxyde de titane, ses propriétés structurales et photocatalytiques, ses différentes techniques de synthèse et ses différents dopages sont présentés.

Le deuxième chapitre est axé sur la synthèse hydrothermale du dioxyde de titane, son dopage à pression atmosphérique, son activation et sa caractérisation structurale. Différentes conditions de température de synthèse ont été étudiées. De façon similaire, différents protocoles d'activation et différentes concentrations de dopage ont été testés. Les photocatalyseurs obtenus ont alors été caractérisés par différentes techniques.

Le troisième chapitre concerne l'étude de la photoréactivité des photocatalyseurs synthétisés et dopés à pression atmosphérique. Cette étude a été menée en fonction des températures de synthèse, des différents dopages et des propriétés structurales des matériaux. Le pouvoir photocatalytique a été quantifié par étude de la dégradation de colorants (méthylorange et rhodamine B) sous irradiations lumineuses. Les différents comportements et tendances identifiées ont alors été discutés.

Le quatrième chapitre est centré sur l'étude de la production de l'hydrogène par photocatalyse à partir d'une solution eau/alcool. Plus spécifiquement il est question d'étudier l'influence de la température de synthèse du matériau, du métal dopant et de sa concentration ainsi que de la technique de dopage utilisée (pression atmosphérique ou sous pression) sur le taux de production.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus en termes de production d'hydrogène, de protocoles de synthèse et de dopage. Différentes perspectives centrées sur l'optimisation et l'amélioration du travail effectué sont aussi présentées.

Chapitre 1 :

Etat de l'art

I.1 La photo catalyse hétérogène

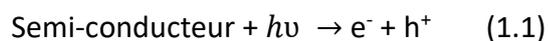
I.1.1 Principe

La photocatalyse est un phénomène dans lequel un matériau dit « photocatalyseur » accélère la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière (naturelle ou artificielle). Cette technique peut alors être utilisée dans une large gamme d'utilisation comme :

- 1) Le traitement de l'air en atmosphères confinées (élimination des Composés Organiques Volatiles (COV), des odeurs, des gaz toxiques) [9].
- 2) Le traitement de l'eau avec élimination des polluants (in)-organiques toxiques [10] [11] [12] [13]. Le procédé d'oxydation est une technique de dégradation des polluants non organiques permettant le traitement des eaux. Ces procédés sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyle (HO·) pouvant être produit à l'issue de processus photochimiques tels que la photocatalyse hétérogène [14] [15].
- 3) Pour la production de carburants solaire comme l'hydrogène vert [16].
- 4) La fonctionnalisation des matériaux : verres auto nettoyants, céramiques auto-désinfectantes ; vasques pour l'éclairage des tunnels ; bétons autonettoyants ; textiles d'architecture, ... [17] [18].
- 5) La chimie fine et la chimie verte : Pour les petits tonnages, on peut mentionner des réactions ultra-sélectives (sans solvant) d'oxydation ménagée qui peuvent remplacer des réactions stœchiométriques polluantes [19] [20].
- 6) La stérilisation [21].

D'un point vu physico-chimique, la photocatalyse est un processus de catalyse hétérogène qui se distingue de la catalyse homogène par le fait que la réaction se déroule dans un milieu réactionnel polyphasique. Le processus de photocatalyse hétérogène, illustré Figure 1, consiste à irradier naturellement ou artificiellement un matériau semi-conducteur, appelé aussi photocatalyseur et se décompose généralement en plusieurs étapes :

- 1- Le semi-conducteur est excité par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de sa bande interdite (Band Gap schématisé figure 1)). L'absorption d'un photon ($h\nu$) par le semi-conducteur (catalyseur) permet alors de former des paires électron/trou (e^-/h^+) selon le schéma suivant :



L'électron photo-libéré dans le semi-conducteur est transféré de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Cette transition crée alors une lacune électronique appelée communément trou (h^+).

- 2- La deuxième étape consiste à la migration de ces porteurs de charge photo-générés vers la surface sans recombinaison. Il convient de noter qu'une grande partie des électrons et trous se recombinent, d'où la diminution du rendement quantique de conversion de la lumière.

- 3- Enfin, ces porteurs de charges photo générés (électrons et trous ayant échappé à la recombinaison) provoquent, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), des réactions d'oxydoréduction à la surface du photo catalyseur. Par exemple, en présence d'eau (cf figure 1) les trous (h^+) photo générés dans la bande de valence (BV) diffusent (migrent) à la surface du matériau et réagissent avec l'eau (oxydation) pour former les radicaux (HO^\cdot) hydroxyles. Les électrons de la bande de conduction (BC) participent alors au processus de réduction en réagissant typiquement avec l'oxygène de l'air pour produire des ions superoxydes [$O_2^\cdot^-$].

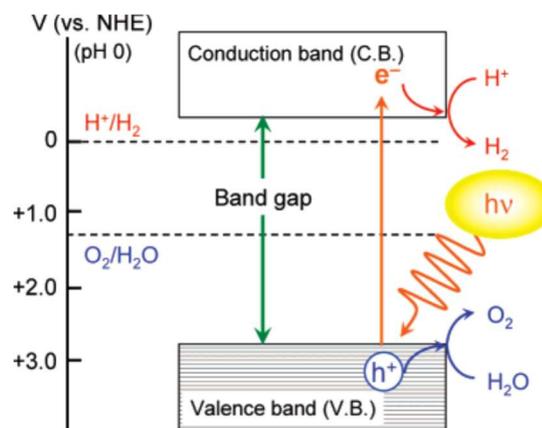


Figure 1: Schéma du diagramme énergétique de la photo catalyse de l'eau

Afin de dissocier une molécule d'eau, le photo-catalyseur doit avoir un potentiel thermodynamique approprié. La partie basse de la bande de conduction doit être située à un potentiel plus négatif que le potentiel d'oxydo-réduction du couple H^+/H_2 de potentiel nul, tandis que le potentiel de la bande de valence doit être plus grand que le potentiel d'oxydo-réduction du couple H_2O/O_2 (1.23 V). Par conséquent, l'énergie minimale du photon nécessaire pour conduire la réaction est de 1.23 eV, ce qui correspond à une lumière de longueur d'onde égale à 1100 nm. Une bande interdite est aussi nécessaire pour piéger les photons visibles et assurer une stabilité contre la photo corrosion [6] [7].

I.1.1.1 Les paramètres influençant la photocatalyse

Les paramètres intrinsèques aux systèmes photocatalytiques tels que le photocatalyseur, la masse, la longueur d'onde, la température, le flux de photon, la teneur en co-catalyseur, sont susceptibles d'influer sur la vitesse des réactions photo-catalytiques [22] [23]. L'influence de ces paramètres est illustrée Figure 2 et décrite ci-dessous :

Le photocatalyseur

Les propriétés photo-catalytiques d'un matériau sont dues à la formation des porteurs de charges photo générés lors de l'absorption de la lumière UV ou visible. La réaction ne pouvant se faire que si l'énergie du photon est égale ou supérieure à celle de la largeur de bande interdite du photocatalyseur.

Masse de catalyseur

La masse (m) de catalyseur influe sur le taux de réaction photo catalytique dans une certaine proportion. A partir d'une valeur critique (Figure 2.a) le taux de réaction se stabilise et devient indépendant de la masse.

La longueur d'onde (λ)

La vitesse de réaction varie en fonction de la longueur d'onde qui correspond au spectre d'absorption du catalyseur (Figure 2.b), avec un seuil équivalent à l'énergie de sa bande interdite. De plus, les réactifs ne doivent pas absorber la lumière afin d'avoir un véritable régime catalytique hétérogène.

La concentration initiale en réactif

Généralement, la cinétique des réactions photocatalytiques suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood (Figure 2.c) [23], du photocatalyseur par les réactifs) selon la relation suivante :

$$r = k\theta = k\left(\frac{K^n \cdot C^n}{1 + K^n \cdot C^n}\right) \quad (1.2)$$

Avec k = constante de vitesse en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$

K = constante d'adsorption à l'équilibre en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$

C = concentration en réactif en phase liquide en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

n = coefficient d'adsorption (adsorption dissociative = $\frac{1}{2}$ ou non dissociative =1)

La Température

En raison de l'action photonique, le système photocatalytique ne nécessite pas de chauffage et fonctionne à température ambiante. La constante de vitesse de la réaction "k" (en mol.s⁻¹) est liée à son énergie d'activation (Figure 3.d) par la loi d'Arrhenius selon l'équation :

$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (1.3)$$

Avec Ea = Energie d'activation en J.mol⁻¹

T = Température en K

R = constante des gaz parfait (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

A = facteur pré-exponentiel en mol.s⁻¹

Selon le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood [23], une diminution de la température favorise la vitesse de la réaction, soit l'adsorption du réactif « A » à la surface du photocatalyseur.

Au contraire quand la température augmente au-dessus de 80°C et tend vers la température d'ébullition de l'eau, l'adsorption du réactif « A » est défavorisée et tend à limiter la réaction. En conséquence la température optimale est généralement comprise entre 20 et 80°C (figure 2.d).

Flux de photons

Hermann [23] a montré que pour tous les types de réactions photocatalytiques, la vitesse de réaction (r) est proportionnelle au flux photonique selon :

$$r = r_{1.9} = r_{1.8} = k_{1.8}[D] \left(\frac{k_{1.5}\Phi}{k_{1.6}} \right) \propto \Phi^{1/2} \quad (1.4)$$

Avec :



Et k = la constante de vitesse de la réaction en mol.s⁻¹

r = la vitesse de la réaction

Φ = le flux photonique

e⁻ = l'électron

p⁺ = le proton

A, A⁻, D, D⁺ = les réactifs

Cependant au-dessus d'une certaine valeur (Figure 2.e), la vitesse de réaction (r) varie à la puissance $\frac{1}{2}$. Cette transition indique que le taux de formation des paires électron/trou devient supérieur à la vitesse de la réaction photocatalytique. Dans tout dispositif photocatalytique, l'utilisation optimale de la puissance lumineuse correspond donc au domaine où la vitesse de réaction (r) est linéairement proportionnelle au flux.

Le co-catalyseur

Le co-catalyseur est typiquement un métal noble (par exemple le platine (Pt)) ou un oxyde métallique (comme l'oxyde de nickel (NiO)). Il est réparti à la surface du photocatalyseur afin de produire des sites actifs et de réduire l'énergie d'activation. Les co-catalyseurs permettent de capter les électrons ou les trous photogénérés et de diminuer ainsi les recombinaisons des charges.

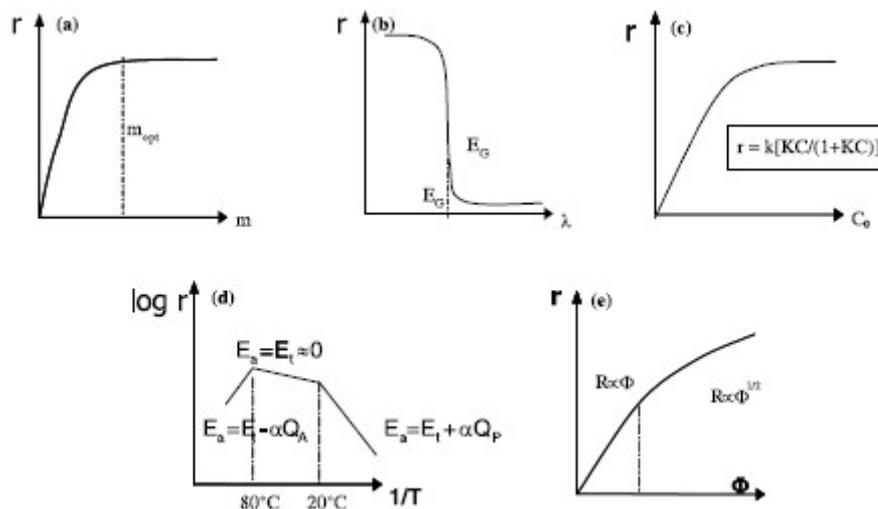


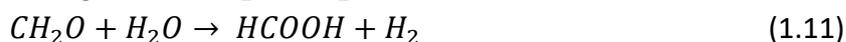
Figure 2 : Influence des différents paramètres physiques qui gouvernent la cinétique de la photocatalyse : vitesse de réaction r ; (a) : masse du catalyseur m ; (b) longueur d'onde λ ; (c) concentration initiale c du réactif ; (d) température T ; (e) flux de photons ϕ [23]

I.1.2 Production d'hydrogène par photocatalyse

I.1.2.1. Sources photocatalytiques d'hydrogène

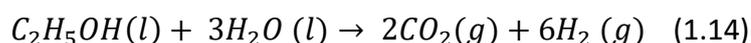
L'eau peut être utilisée comme source photocatalytique d'hydrogène mais les sources les plus communément utilisées sont les mélanges eau/alcool. H₂ peut aussi être produit par le photoréformage du méthanol, de l'éthanol ou encore de glucose [12] [13] [14].

La production photocatalytique par reformage de méthanol peut être décrite selon le schéma suivant [24] :



Le méthanol est non seulement un produit chimique important pour la production d'hydrogène, mais également une molécule modèle, car il a un rapport hydrogène/carbone élevé et peut être obtenu à partir des ressources fossiles ou de biomasse. Néanmoins, les technologies catalytiques classiques pour générer de l'hydrogène à partir de méthanol telles que la décomposition du méthanol, le reformage à la vapeur, l'oxydation partielle ou le reformage par courant oxydant, s'accompagnent d'énormes besoins en chaleur et de traitement complexes. De plus, outre l'hydrogène, d'autres gaz comme le dioxyde de carbone (CO₂), le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH₄) ont été identifiés comme sous-produits de décomposition photocatalytique. Il est néanmoins possible de contrôler la formation de certains de ces sous-produits. G.Wu et al. [24] ont produit de l'hydrogène par reformage photocatalytique de méthanol sur un catalyseur Au/TiO₂ et la quantité de monoxyde de carbone (CO) formée par décomposition des espèces intermédiaires peut être diminuée en réduisant la tailles des particules du catalyseur.

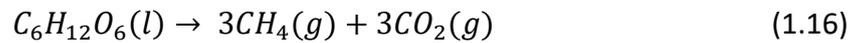
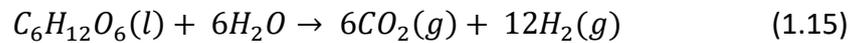
Le mélange eau/éthanol peut être aussi utilisé pour la production d'hydrogène selon la réaction suivante [25] :



N. Strataki et al. [25] ont montré que l'éthanol se comporte comme un donneur d'électrons sacrificiels et empêche alors la recombinaison électron/trou, tandis que l'eau est un capteur de trous.

Il a aussi récemment été montré que le glucose pouvait être utilisé pour produire de l'hydrogène et du méthane par photocatalyse à partir de dioxyde de titane (TiO₂) modifié avec du palladium [26].

Les solutions aqueuses de sucre représentant une part importante des déchets de l'industrie alimentaire, il est intéressant d'utiliser ces sous-produits comme source d'hydrogène afin d'optimiser les coûts de production et de participer au recyclage des déchets industriels. V. Vaiano et al. [26] ont étudié la production simultanée de CH₄ et H₂ par le reformage photocatalytique du glucose sur des catalyseurs Pd-TiO₂ sous irradiation ultraviolet (UV) selon les réactions suivantes :



Cette méthode semble être prometteuse et rentable pour le traitement de l'eau sucrée issue des industries alimentaires, avec une récupération en parallèle des produits qui pourrait être utilisés (valorisés) pour la production d'énergie. De bonnes performances photocatalytiques en termes de conversion du glucose sont obtenues en tenant compte de la taille des particules et de l'état d'oxydation du palladium [26].

Pour tous ces différents systèmes de production d'hydrogène, il est démontré que le pH initial de la solution influence fortement sa sélectivité. En général dans des solutions plus acides, la production de H₂ est améliorée, tandis que la formation des autres produits tels que CH₄, CO₂ et CH₂OH est plus favorable en conditions alcalines [27] [28].

Enfin, le sulfure d'hydrogène H₂S (abondant dans la nature en tant que constituant du gaz naturel et produit lors du raffinage du pétrole) est aussi une source envisageable pour la production photocatalytique de l'hydrogène [29].

I.1.2.2 Photocatalyseurs pour la production d'hydrogène

Les facteurs influençant l'activité photocatalytique des matériaux sont les propriétés électroniques, la composition chimique, la structure et la cristallinité, ainsi que l'état de surface et la morphologie. Les photo-catalyseurs les plus étudiés qui ont un band-gap approprié pour la production d'hydrogène photocatalytique sont illustrés Figure 3 [30]. Parmi ces matériaux, les chalcogénures de taille nanométrique et plus particulièrement les particules de sulfure de cadmium (CdS) sont des matériaux possédant des potentiels de bande de conduction favorables et une bande interdite relativement étroite permettant d'absorber efficacement la lumière visible. Afin d'améliorer l'efficacité de la production d'hydrogène photocatalytique, Q. Li et al. [31] ont utilisé des nano feuillets de graphène décorés de clusters de sulfure de cadmium (CdS) comme photocatalyseur. L'oxyde de fer Fe₂O₃ (plus particulièrement les polymorphes d'oxyde de fer) possède également une activité remarquable dans la génération d'hydrogène sous lumière solaire et notamment à partir de solutions aqueuses de composés oxygénés renouvelables comme l'éthanol, le glycérol ou le glucose [32].

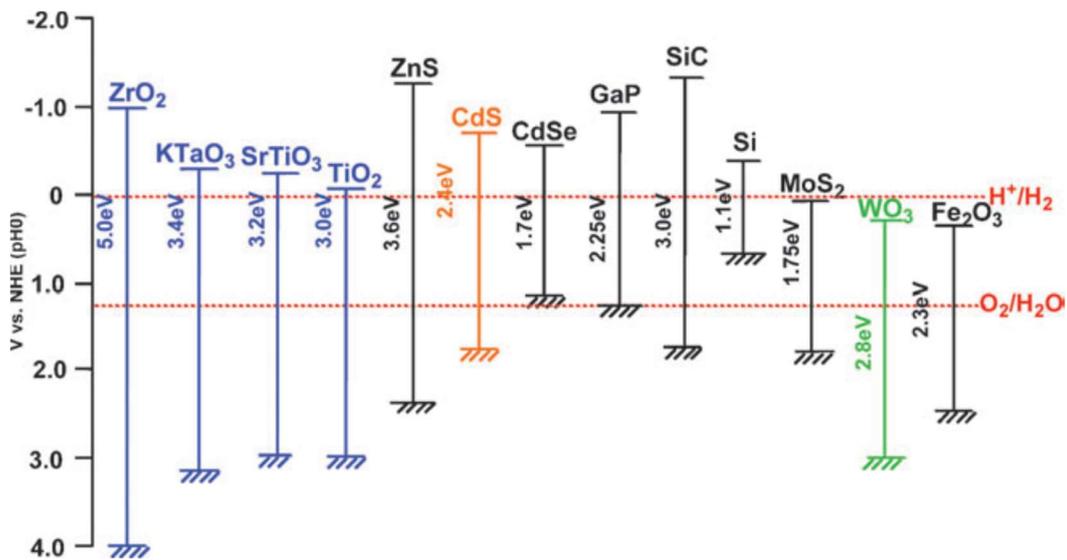


Figure 3 : Relation entre la bande interdite pour divers semi-conducteurs et le potentiel redox de l'eau [30]

I.2 Le dioxyde de titane TiO₂ en tant que photocatalyseur

I.2.1 Historique

Ce sont deux chercheurs japonais (Professeurs Honda et Fujishima de l'Université de Tokyo) qui ont été les premiers en 1968 à décrire les phénomènes qui ont lieu lorsque la lumière transmet de l'énergie au dioxyde de titane (TiO₂) aussi connu sous le nom de "pigment blanc" [33]. Aujourd'hui, ce matériau semi-conducteur est considéré, de par ses propriétés photo catalytiques, comme un photocatalyseur de référence. Cette qualification d'un matériau de semi-conducteur, de conducteur ou d'isolant étant associée à ses propriétés électriques, plus précisément à sa conductivité (cf Figure 4).

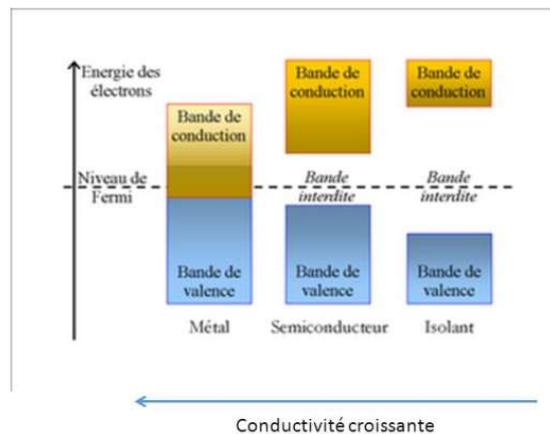


Figure 4 : Représentation schématique des bandes d'énergie d'un matériau

Le dioxyde de titane TiO_2 peut se présenter sous la forme de trois structures cristallines constituées d'octaèdres déformés (TiO_6) de types anatase, rutile et brookite (cf Figure 5) ayant des band-gap respectifs de 3,2, 3,0 et 3,1 eV. Ces derniers donnent lieu à des transitions électroniques correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet.

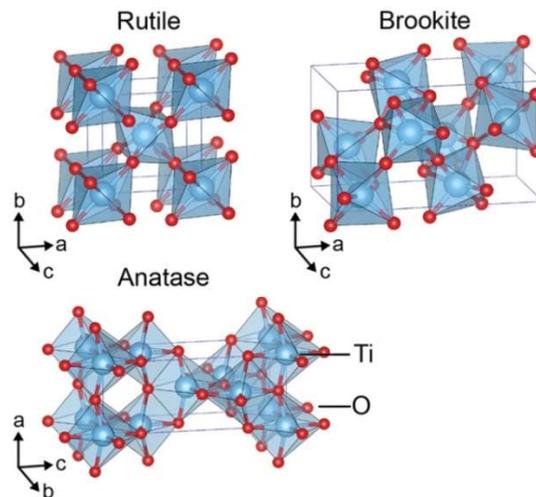


Figure 5 : Structures cristallines Rutile, brookite et anatase du dioxyde de titane TiO_2 [34]

La génération des différentes phases cristallines dépend de manière significative des paramètres de synthèse [35]. Ces phases présentent des caractéristiques différentes en termes de stabilité, d'énergie de surface et d'applications [36]. Parmi les trois structures, l'anatase est la forme allotropique la plus active et semble être la plus efficace pour la photocatalyse. C'est aussi la moins toxique et la moins cher [29] [36]. Elle est thermodynamiquement moins stable que la forme rutile mais sa formation a lieu à plus faible température (200°C). L'anatase devient le polymorphe le plus stable thermodynamiquement lorsque la taille de ses particules se situe en dessous de 15 nm. Un chauffage à une température de l'ordre de 600°C conduit à sa conversion quasi-totale et irréversible en phase rutile [35] [37].

La structure brookite est difficile à synthétiser. Elle est généralement préparée à partir de composés de la colonne 14 de la classification périodique par synthèses solvothermales à haute température. Cependant, des nanoparticules de brookite ont été synthétisées dans des conditions douces de température et de pression [37] [38] [39] [40]. Les structures brookite et anatase possèdent toutes les deux des photo-activités similaires supérieures à celle de la phase rutile. [41]

I.2.1.1 Propriétés photocatalytiques du TiO₂

Le spectre solaire terrestre s'étend de 280 à 3000 nm en longueurs d'onde (cf Figure 6). Il est divisé en trois domaines: l'ultraviolet (UV, 200-400nm), le visible (VIS, 400-700 nm) et l'infrarouge (IR, 700-1 000 000 nm). Ces rayonnements représentent respectivement 5%, 39% et 56% du rayonnement solaire à la surface de la terre. Le maximum de radiation se situe aux alentours de 500 nm et une partie importante du spectre solaire est composé de lumière visible [42].

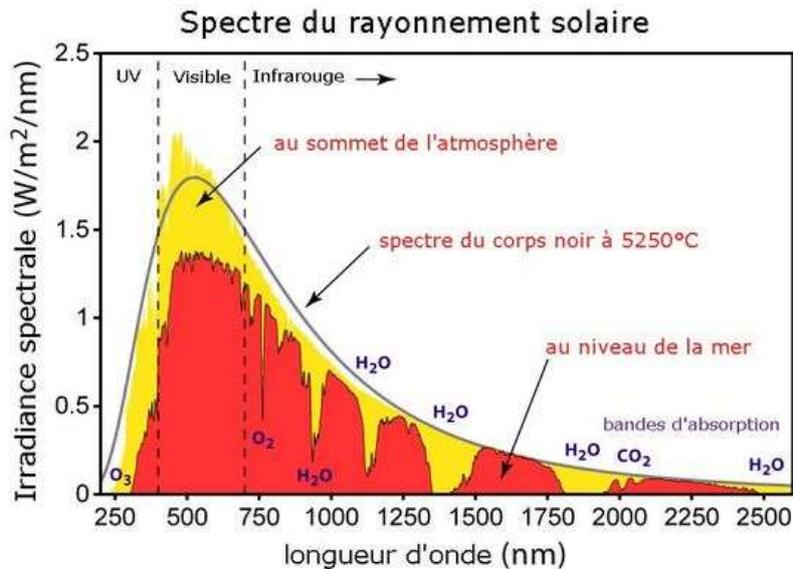


Figure 6: Spectre du rayonnement solaire [43]

La structure anatase du dioxyde de titane (TiO₂) possède une bande interdite de l'ordre de 3.2 eV soit environ 380 nm. L'efficacité du dioxyde de titane (TiO₂) dans le domaine solaire est donc limitée car il n'est principalement actif que sous lumière UV.

I.2.1.2 Structure de TiO₂ et applications

L'influence de la structure sur les performances photocatalytiques du TiO₂ fut mise en avant par K.Nakata et A.Fujishima [44]. Les différentes structures de TiO₂ ainsi que leurs principales caractéristiques et applications sont répertoriées et décrites dans le Tableau 1.

Tableau 1: Concordance entre la structure et les différentes applications du dioxyde de titane [44]

Structure	Caractéristique	Application(s)
0D : sphère ou « hollow sphère »	Sphère : Grandes surfaces spécifiques entraînant une grande capacité photocatalytiques "hollow sphère" : augmentation de la capacité photocatalytique de par ses nombreuses faces de réflexion et diffraction de la lumière	Décomposition des molécules organiques
1D : fibres et tubes	Réduction du taux de recombinaison e ⁻ /h ⁺ Augmentation du transfert inter facial des porteurs de charges : améliore les capacités photocatalytiques	La photocatalyse La détection de gaz Cellules solaires à colorant ou "Dye sensitized solar cell (DSSC)" Les batteries Applications pratiques dans le nettoyage environnemental
2D	Super-hydrophile sous irradiation UV Rapport d'aspect élevé Faible turbidité Excellente adhérence pour le substrat	Décomposition des molécules organiques Films et verres autonettoyants
3D	Structure interconnectée	Purification, séparation, stockage Impression offset (méthode pour imprimer les journaux) Application potentielle pour puce micro fluïdique

I.2.1.3 Synthèse du TiO₂

Le dioxyde de titane peut être synthétisé par méthode physique ou chimique à partir de différents précurseurs et aux moyens de différents procédés illustrés Figure 7.

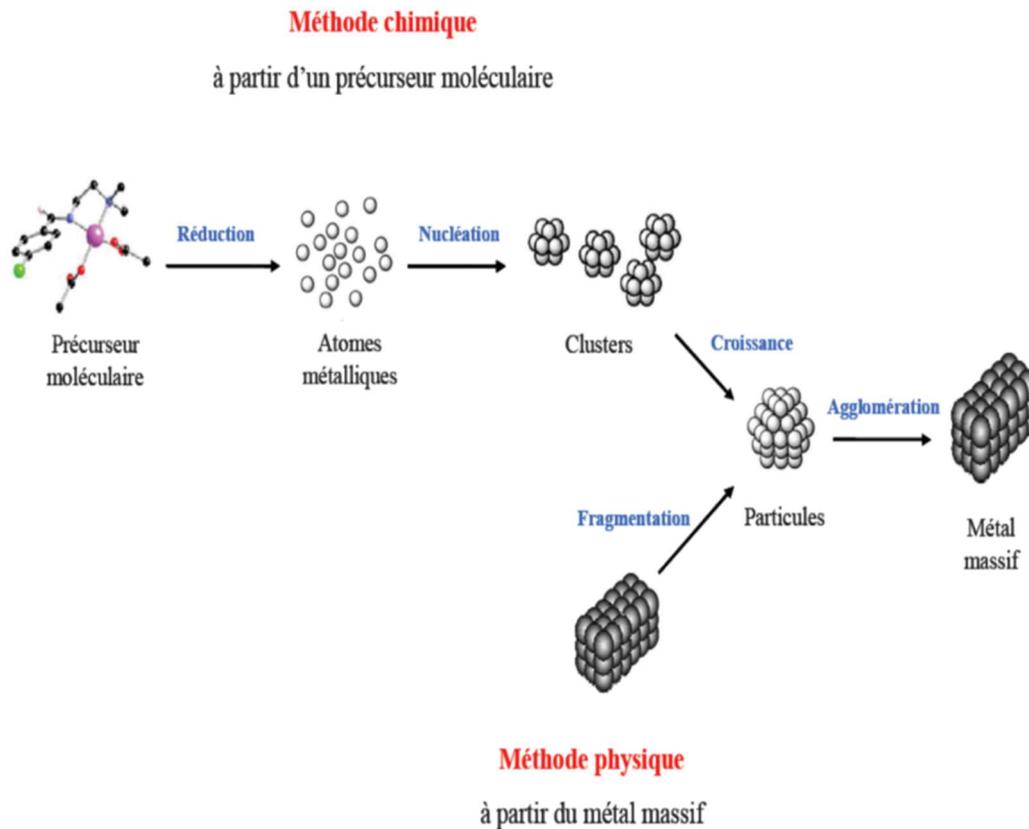


Figure 7 : Schéma des différentes méthodes de synthèse des nanoparticules [45]

La méthode physique est basée sur une approche descendante (top-down) qui repose sur le fractionnement d'un matériau volumineux afin d'obtenir des objets nanostructurés en surface ou en volume (dont au moins une dimension est inférieure à 100 nanomètres). Cette approche fait appel à des procédés majoritairement mécaniques tels que le "ball-milling" ou broyage planétaire qui consiste à mettre en contact, à une vitesse rotation contrôlée, une poudre et des billes dans une enceinte étanche (bol de broyage). Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant ainsi à un mélange homogène des différents constituants. C'est un processus complexe qui implique l'optimisation et le contrôle de nombreux paramètres tels que la vitesse de rotation, le temps de broyage, la taille ou encore la distribution en taille des billes de broyage. Ce nombre élevé de paramètres à prendre en considération rend ainsi complexe le contrôle de la distribution en taille des particules formées.

La méthode chimique, à l'inverse de la méthode physique est basée sur approche ascendante (bottom-up) qui consiste à assembler des composants élémentaires pour fabriquer des structures plus complexes. Cette technique consiste à produire des nanoparticules à partir de la réduction d'un précurseur par le biais de réactions de nucléation et de croissance (cf Figure 7). Cette méthode permet par simple modulation des conditions de synthèse telles que la température ou encore l'acidité du milieu réactionnel, un meilleur contrôle de taille, de morphologie et de structure des nanoparticules formées. Dans le cadre de la synthèse du dioxyde de titane, il existe plusieurs méthodes basées sur cette approche comme la synthèse par voie solide, la synthèse par voie gazeuse et la synthèse par voie liquide.

La synthèse par voie solide fait en général appel à un procédé par pulvérisation à flamme de type Flame Spray Pyrolysis (FSP) dans lequel un précurseur liquide est atomisé puis brûlé dans une flamme qui provoque sur le précurseur un processus de nucléation. Le résultat est la formation de nanoparticules solides avec une grande pureté et une distribution de taille relativement fine [46] [47].

La synthèse par voie gazeuse se décline en trois procédés distincts :

- Le dépôt physique qui consiste à vaporiser un matériau sur la surface d'un substrat et ce dernier va ensuite condenser [48] [49].
- Le dépôt chimique en phase vapeur dans lequel des précurseurs sont vaporisés sur la surface du substrat et réagissent pour former le matériau final qui se condense pour former une couche mince. Les températures de synthèse sont en général comprises entre 200°C et 700°C [50] [51].
- La pyrolyse laser, méthode de synthèse de nanoparticules, basée sur l'interaction entre un laser infrarouge dioxyde de carbone (CO₂) et un précurseur gazeux ou liquide dans un réacteur. Cette technique permet de contrôler la taille, la composition chimique et la cristallinité des nanoparticules produites. Les températures de synthèse sont de l'ordre de 100°C et une phase de recuit à haute température, assimilé à un dopage, est nécessaire [52] [53].

La synthèse par voie liquide est beaucoup plus vaste et peut être associée à plusieurs procédés et méthodes de synthèse comme :

- La méthode sol-gel qui permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Cela se déroule dans des conditions dites de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des autres voies synthèses (pouvant aller de la température ambiante jusqu'à 150°C). Un recuit, assimilé à une phase de dopage, est nécessaire afin de favoriser la nucléation des particules métalliques [54] [55] [56].

- La synthèse assistée par micro-ondes qui consiste à chauffer, par l'intermédiaire d'un champ électrique, le milieu réactionnel par agitation thermique des molécules d'eau. La température de synthèse est contrôlée par l'intensité de champ électrique et dépasse généralement les 100°C, avec une phase de recuit nécessaire au dopage du matériau [57] [58].
- La méthode par micellisation ou micellisation inverse qui consiste à former des micelles ou micelles inverses selon la nature du milieu réactionnel. Ces micelles (ou micelles inverses) sont des molécules amphiphiles constituées d'une partie hydrophobe et une partie hydrophile liées entre elles par une liaison covalente. Au-dessus d'une concentration critique appelée "concentration micellaire critique", dépendante essentiellement de la température, elles se forment spontanément et s'organisent en agglomérats jouant ainsi un rôle structurant lors de la synthèse. Une phase de recuit est alors nécessaire pour éliminer le tensioactif [59] [60].
- La synthèse hydrothermale, procédé chimique, qui est basé sur la réaction d'un précurseur dans un milieu aqueux. Ce type de synthèse se déroule généralement à des températures supérieures à 100°C et des pressions supérieures à 1 bar. Dans le cas de la synthèse du dioxyde de titane, un précurseur de titane (par exemple l'isopropoxyde de titane) est nécessaire. Une variante de la synthèse hydrothermale est la synthèse solvothermale. La réaction se déroule alors dans un milieu non aqueux (solvant) et à des températures dépendantes de la température d'ébullition des solvants utilisées. Cette technique de synthèse est très intéressante car elle permet un bon contrôle de la taille, de la cristallinité et de la morphologie du TiO₂ synthétisé [61] [62] [63].

I.2.2 Amélioration des propriétés photocatalytiques pour la production d'hydrogène

Le mécanisme de photocatalyse du TiO₂ reposant sur la génération de porteurs de charges (e⁻/h⁺), l'irradiation par la lumière du photocatalyseur et la largeur de sa bande interdite sont donc des facteurs clés pour améliorer l'efficacité de son processus photocatalytique dans le visible. Afin d'optimiser les propriétés photo catalytiques dans le visible, différentes solutions comme le couplage de TiO₂ avec d'autres semi-conducteurs (à faible bande interdite), des colorants, le dopage avec d'autres ions, ou bien encore la modification en surface avec des nanoparticules métalliques ont alors été proposés [64]. La Figure 8 illustre la liste des dopants qui sont aujourd'hui les plus utilisés dans le cadre de la production photocatalytique d'hydrogène à partir de TiO₂ [65].

Most widely studied dopants																		Widely studied dopants					Less studied dopants						
hydrogen 1 H 1.008																	helium 2 He 4.003												
lithium 3 Li 6.94	beryllium 4 Be 9.01																	boron 5 B 10.81	carbon 6 C 12.01	nitrogen 7 N 14.01	oxygen 8 O 16.00	fluorine 9 F 19.00	neon 10 Ne 20.18						
sodium 11 Na 22.99	magnesium 12 Mg 24.31																	aluminium 13 Al 26.98	silicon 14 Si 28.09	phosphorus 15 P 30.97	sulphur 16 S 32.06	chlorine 17 Cl 35.45	argon 18 Ar 39.95						
potassium 19 K 39.10	calcium 20 Ca 40.08	scandium 21 Sc 44.96	titanium 22 Ti 47.88	vanadium 23 V 50.94	chromium 24 Cr 52.00	manganese 25 Mn 54.94	iron 26 Fe 55.85	cobalt 27 Co 58.93	nickel 28 Ni 58.69	copper 29 Cu 63.55	zinc 30 Zn 65.39	gallium 31 Ga 69.72	germanium 32 Ge 72.64	arsenic 33 As 74.92	selenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.90	krypton 36 Kr 83.79												
rubidium 37 Rb 85.47	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.91	zirconium 40 Zr 91.22	niobium 41 Nb 92.91	molybdenum 42 Mo 95.96	technetium 43 Tc [98]	ruthenium 44 Ru 101.10	rhodium 45 Rh 102.90	palladium 46 Pd 106.40	silver 47 Ag 107.90	cadmium 48 Cd 112.40	indium 49 In 114.80	tin 50 Sn 118.70	antimony 51 Sb 121.80	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.30												
caesium 55 Cs 132.90	barium 56 Ba 137.30	57-71		hafnium 72 Hf 178.50	tantalum 73 Ta 180.90	tungsten 74 W 183.90	rhenium 75 Re 186.20	osmium 76 Os 190.20	iridium 77 Ir 192.20	platinum 78 Pt 195.10	gold 79 Au 197.00	mercury 80 Hg 200.50	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.20	bismuth 83 Bi 209.00	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]											
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]	89-103		rutherfordium 104 Rf [265]	dubnium 105 Db [268]	seaborgium 106 Sg [271]	bohrium 107 Bh [270]	hassium 108 Hs [277]	meitnerium 109 Mt [276]	darmstadtium 110 Ds [281]	roentgenium 111 Rg [280]	copernicium 112 Cn [285]	nihonium 110 Nh [284]	flerovium 111 Fl [289]	moscovium 112 Mc [288]	livermorium 110 Lv [293]	tennessine 110 Ts [294]	ognesson 111 Og [294]											
lanthanum 57 La 138.90	cerium 58 Ce 140.10	praseodymium 59 Pr 140.90	neodymium 60 Nd 144.20	promethium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.40	europium 63 Eu 152.00	gadolinium 64 Gd 157.20	terbium 65 Tb 158.90	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.90	erbium 68 Er 167.30	thulium 69 Tm 168.90	ytterbium 70 Yb 173.00	lutetium 71 Lu 175.00	actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.00	protactinium 91 Pa 231.00	uranium 92 U 238.00	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]	lawrencium 103 Lr [262]

Figure 8: La liste des dopants utilisés pour améliorer l'efficacité de production de H₂ de TiO₂ [65]

I.2.2.1 Dopage avec des métaux

Les métaux agissent comme un levier pour les porteurs de charges photo-induites et favorisent le processus de transfert de charge inter-facial. Les niveaux de Fermi (répartition des électrons) des deux systèmes tendent à s'équilibrer (cf Figure 9), augmentant ainsi l'efficacité du processus d'oxydoréduction photocatalytique. La taille du dopant métallique est un autre facteur qui peut potentiellement influencer les propriétés électroniques du semi-conducteur [66] [67].

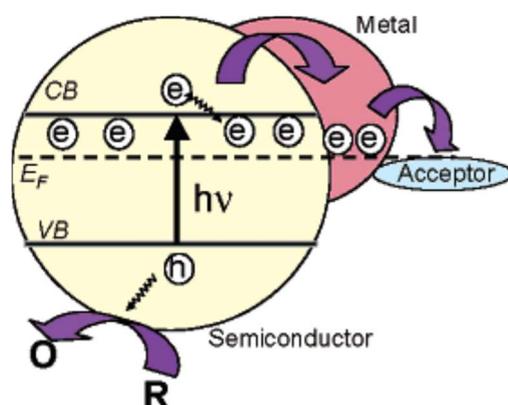


Figure 9 : Equilibre du niveau de Fermi dans un système semi-conducteur/Métal

Les nanoparticules métalliques sont très employées comme dopant du dioxyde de titane pour notamment l'abatement de polluants et la production d'hydrogène [68]. Des sphères creuses de TiO_2 dopées avec des nanoparticules de platine (Pt) ont montré une grande efficacité pour la production photocatalytique d'hydrogène sous une lumière visible et à température ambiante [69]. Il a aussi été montré que les nanoparticules d'or favorisent la formation et la décomposition de H_2O_2 simultanément [70]. Les différentes nanoparticules métalliques utilisées pour le dopage ainsi que les applications correspondantes sont listées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Dopages du dioxyde de titane avec des nanoparticules métalliques

Dopant	Technique de synthèse	Matériau dopé	Applications	Références
Ag	Radiolyse	TiO_2 -P25	Photocatalyse-photodégradation de phénol et oxydation d'acide acétique	[71]
Au	Réduction / radiolyse	TiO_2 -P25	Traitement de l'eau et production d'hydrogène par dégradation de	[68]

			phenol, 2-propanol et acide acétique	
Pt Ni	Radiolyse	Pyrrole	Production d'hydrogène par photocatalyse	[72]
Pd ⁰ Pt ⁰ Au ⁰	Réduction chimique et radiolyse	Nanoparticules de TiO ₂	Production d'hydrogène	[73]
Ag	Réduction chimique	FCNT-TiO ₂	Production d'hydrogène	[74]

En termes de synthèse, ces nanoparticules métalliques sont généralement produites chimiquement en solution colloïdale contenant des précurseurs, des agents réducteurs, un agent de recouvrement de particule et un solvant. L'une des caractéristiques des particules colloïdales est leur petite taille. Pour une taille inférieure à 100 µm elles développent alors des interactions à faible distance qui tendent à faire s'agréger les particules entre elles. Cependant elles sont instables vis-à-vis de l'agglomération de masse qui peut conduire à la perte des propriétés. La stabilisation des colloïdes est donc un aspect essentiel à considérer lors de leur synthèse. Roucoux et al. [75] mettent en avant quatre types de procédures de stabilisation :

- La stabilisation électrostatique par adsorption d'anions à la surface
- La stabilisation stérique par la présence de groupes volumineux
- La combinaison des deux types de stabilisations précédentes, électrostatique et stérique, telle que les tensioactifs
- La stabilisation avec des ligands (phosphines, thiols, amines ou monoxyde de carbone)

Plusieurs techniques de préparation de suspension colloïdale de métaux sont basées sur la réduction des précurseurs ioniques métalliques mis en solution en présence d'un agent stabilisateur. Les méthodes de synthèse listée ci-dessous sont principalement utilisées dans la littérature pour synthétiser des colloïdes de métaux de transition [76].

- Réduction de sel métallique et organométallique : Elle consiste en un transfert du sel métallique, solubilisé en phase aqueuse dans une phase organique par l'intermédiaire d'un agent de transfert. Après l'addition d'un agent stabilisant, le sel est réduit par un agent réducteur. Des suspensions colloïdales d'or et d'argent ont été synthétisées par cette méthode [77] [78].

- Méthode sonochimique : Cette méthode utilise une ou plusieurs sources ultrasonores pour irradier une solution contenant un précurseur métallique. Les ultrasons génèrent des micro-activités (formation de bulles de gaz) induisant des réactions mettant en œuvre des radicaux et espèces excités qui réduisent les précurseurs métalliques [79].
- Méthode de décomposition thermique : La décomposition thermique de précurseurs métalliques (en général des complexes métalliques) induit la séparation entre les atomes métalliques et la partie organique du précurseur. La solubilité des atomes diminue alors fortement entraînant la sursaturation du milieu ce qui conduit à la précipitation des nanoparticules. Cette méthode évite l'emploi d'agent réducteur, et ainsi une source de pollution supplémentaire [80].
- Méthode Photochimique : Les nanoparticules de métaux nobles présentent une grande activité photochimique en raison de leur rapport surface/volume élevé et de leurs propriétés électroniques [81]. La synthèse photochimique consiste en l'irradiation avec une lumière (le plus souvent de source UV) d'une solution aqueuse (solution de croissance) contenant le précurseur métallique [82].
- Synthèse par vaporisation métallique : Cette méthode consiste en l'évaporation à pression réduite d'une solution métallique volatile et à une condensation à basse température (environ 77 K) des métaux avec les vapeurs de solvants organiques. Une dispersion colloïdale est ensuite obtenue en chauffant le mélange métal/solvant organique congelé. Les particules colloïdales nucléées se développent lorsque le mélange congelé fond [83].
- La radiolyse : Dans cette méthode, l'irradiation par rayons de très forte énergie (dits ionisants comme des rayons Gamma ou électrons accélérés) de l'eau conduit à des électrons solvatés et radicaux réducteurs qui réduisent ensuite les ions métalliques de manière très homogène. La vitesse de réduction est contrôlée par le débit de dose. La radiolyse permet la synthèse de nanoparticules bimétalliques de taille, composition et structure contrôlées. Pour la radiolyse en solution aqueuse à faible débit de dose, le métal le plus noble est réduit en premier lieu mais la formation de particules cœur/coquilles ou alliages dépend surtout du débit de dose (dose par unité de temps), des concentrations relatives de métaux, de la vitesse de transferts des électrons et de la nature des ligands qui sont coordonnés aux ions métalliques [84] [85]. A fort débit de dose, la réduction est très rapide et des nanoparticules alliées sont en général obtenues.

- La réduction électrochimique : L'électrochimie permet la préparation de colloïdes mono et bimétalliques avec un contrôle de taille assuré par la densité de courant. Une anode sacrificielle est utilisée comme source de métal. Elle est oxydée en présence de sel d'ammonium quaternaire, qui est à la fois l'électrolyte et l'agent stabilisant. Les ions sont alors réduits à la cathode pour donner des nanoparticules métalliques [86].

Les nanomatériaux bimétalliques attirent aussi l'attention du fait de leurs propriétés (électriques, optiques, catalytiques, électrocatalytiques, magnétiques, etc...) qui diffèrent de celles des nanostructures monométalliques [87]. La structure des nanoparticules bimétalliques est définie par les modes de distributions des deux constituants et peut généralement être classée dans les catégories d'alliages ou de structure cœur/coquille [87] (cf Figure 10). Mizukoshi, Y et al. ont montré par méthode sonochimique, la première formation de nanoparticules bimétalliques or/palladium avec une structure cœur/coquille [79].

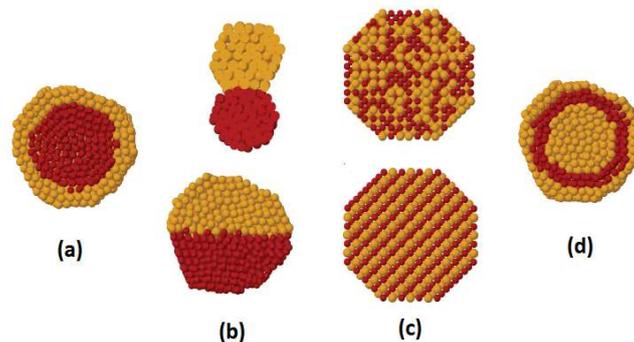


Figure 10 : Représentation schématique de plusieurs structures possibles : cœur/coquille (a), agrégation en "subcluster" (b), mélange (c), trois coquilles (d) [79]

Daijiro Tsukamoto et al. [70] ont montré l'influence de la particule d'alliage bimétallique Au-Ag chargée sur TiO_2 pour la production efficace de H_2O_2 . En effet les particules d'or seul favorisent la formation et la décomposition de H_2O_2 simultanément. L'alliage permet alors de créer un double effet : d'un côté il favorise le processus de réduction photocatalytique de O_2 sur les atomes de Au (favorisant la formation de H_2O_2) et de l'autre il supprime la décomposition photocatalytique de H_2O_2 en raison de la diminution de son adsorption sur les atomes de Au [70]. On peut donc favoriser la formation d'un produit ciblé tout en supprimant le produit d'une réaction parasite. Ren Su et al [88] ont étudié les vitesses de réaction de réduction (entre les nanoparticules métalliques et les accepteurs d'électrons) et de transfert inverse (processus de transport des électrons accumulés dans les nanoparticules métalliques vers des états de piège du semi-conducteur) dans des systèmes métal/semi-conducteur comme Au/TiO_2 et Pd/TiO_2 pour la production d'hydrogène. Tandis que le système Au/TiO_2 possède une vitesse de réduction et de transfert inverse élevées, le système Pd/TiO_2 affiche une vitesse de réduction modérée et de transfert inverse faible. Une vitesse de réaction de réduction rapide et un processus de transfert inverse lent étant plus favorables à une performance photocatalytique optimale, l'association des propriétés des deux types de nanoparticules Au-Pd permet donc d'augmenter l'efficacité de la production de l'hydrogène.

Différents types de nanoparticules bimétalliques utilisés pour le dopage du dioxyde de titane, sont répertoriés dans le Tableau 3. Ce listing est accompagné des méthodes de synthèse, le leur structure et de l'application ciblée (essentiellement la production d'hydrogène). [89] [90] [91] [92]

Tableau 3: Dopages bimétalliques du dioxyde de titane avec des métaux de transitions ciblés pour la production d'hydrogène

Dopant	Technique de synthèses	Structure	Production	Source	Références
Au-Ni	Radiolyse	-	Hydrogène	Methanol + eau	[89]
Au-Ag	Radiolyse Réduction chimique	Alliage et Cœur/coquille Alliage	H ₂ O ₂	Ethanol/O ₂	[70]
Au-Pd	sol- gel	Alliage et cœur/coquille	Hydrogène	Ethanol + eau	[88]
	Sonochimie	Cœur/coquille	Hydrogène	Ethanol + eau	[93]
Au-Pt	Impregnation	Alliage	Hydrogène	Ethanol et glycerol	[94] [95]
Au-Cu	Radiolyse	Alliage	-	-	[96]
Pt-Pd	Photo-Réduction	Alliage	Hydrogène	Méthanol	[97]
Cu-Ni	Hydrothermale	-	Hydrogène	KOH et glycerol	[98]
	sol-gel				[99]

Le dopage avec des ions métalliques est aussi reconnu comme une méthode efficace pour améliorer l'activité photocatalytique de TiO₂ sous lumière visible. Cela consiste en l'insertion d'ions métalliques dans la structure cristalline du TiO₂ afin de créer des niveaux intermédiaires dans sa bande interdite et d'augmenter ainsi le nombre de porteurs de charges nécessaires à la photo-réaction. L'augmentation de la photo oxydation des ions métalliques est attribuée à la capacité des ions à piéger les électrons à la surface du semi-conducteur, réduisant ainsi la recombinaison électron/trou [100]. Les ions métalliques de types étain (Sn) et titane (Ti) ont été très étudiés. Majoritairement synthétisé sous forme de film pour la dégradation de colorants, le dioxyde de titane TiO₂ dopé au Sn⁴⁺ montre de bonnes performances photocatalytiques sous lumières ultra-violet (UV) et visible [101]. Zuo et al. [102] mettent aussi en avant l'importance de l'effet de facette pour les photocatalyseurs, car l'arrangement et la coordination des atomes de surface déterminent intrinsèquement l'adsorption des molécules du réactif, le transfert entre les porteurs photo-générés et la désorption des molécules produits. Ils proposent une méthode de synthèse plus simple pour faire croître les cristaux de TiO₂ rutile avec des facettes désirées en incorporant des ions Ti³⁺ afin d'absorber dans le domaine du visible la lumière et ainsi améliorer considérablement la production photocatalytique de H₂.

Les métaux de transition peuvent être utilisés sous forme ionique comme dopant pour le dioxyde de titane afin d'améliorer ses capacités d'absorption dans le domaine de la lumière visible. Les métaux de transitions les plus courants ainsi que les différentes techniques de dopage utilisées sont listées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Dopage du dioxyde de titane avec des ions de métaux de transitions

Dopant	Méthode de dopage	Précurseurs	Applications	Références
Ag	Imprégnation liquide et photo-déposition ; Réduction photochimique ; Mini-émulsion Sol-gel ; Traitement hydrothermal	TiO ₂ -P25, AgNO ₃ Ti(OBu) ₄ , AgNO ₃ TiO _x , AgNO ₃ ;	Dégradation de C.I AR88 (composé de colorants textiles), bleu de méthylène; Activité antimicrobiennes ; Dégradation PCP (pentachlorophénol)	[103] [104] [105] [106] [107]
Al	Jet de plasma DC Méthode ALD (dépôt de couches minces)	TiCl ₄ -P25, AlCl ₃ Ti(OC ₃ H ₇) ₄ , Al(CH ₃) ₃	- Condensateur-mémoire vive dynamique des ordinateurs	[108] [109]
Au	Dépôt photo-électrochimique sol-gel	Pure titanium foil Acide Chloraurique (HAuCl ₄) Ti-Isopropoxide Chloraurique (HAuCl ₄)	Immunosensor pour la détection de la α -SYN (lié à la maladie de Parkinson) Dégradation de phénol	[110] [111]
Cu	Imprégnation liquide ; Sol-gel Evaporation induite d'ammoniac (modifiée)	TiO ₂ -P25, CuSO ₄ TTIP, Cu(NO ₃) ₂ ; TiO ₂ -P25, Cu(NH ₃) ²⁺ ₄	Dégradation de l'éthanol pour la production d'éthylène glycol ; Oxydation photocatalytique du phénol ; Désinfection d'Escherichia coli	[112] [113] [114]

Fe	Hydrolyse Imprégnation	TiCl ₄ , FeCl ₃ TiPr ⁱ O, Fe-acac Titane (IV) TTB, FeCl ₃ TiCl ₄ , FeCl ₃	Formation de formaldéhyde ; photo-dégradation du colorant jaune XRG et bleu de méthylène...	[115] [116] [117] [118]
Mg	Hydrothermale Spin-coating	TiCl ₄ , MgO TiCl ₄ , acetate de magnesium tetrahydraté	- Cellules solaires à pérovskites	[119] [120]
Ni	Hydrothermale Sol-gel Alliage mécanique	Tetrabutyle orthotitanate (TBOT), Ni(NO ₃) ₂ Tetra-butoxide de titane, acétyl acétone de nickel TiOCl ₂ , poudres de nickel	Production d'hydrogène Dégradation du méthylorange décomposition de phénol	[121] [122] [123]
Zn	Haute température Frittage Diffusion de flamme	TiO ₂ commercial Nanoparticules de Zinc TiO ₂ , acétylacétate de zinc	Détection de gaz à température ambiante Dégradation de la rhodamine-B (colorant)	[124] [125]

Les terres rares, très utilisées dans les technologies Smartphone et voiture électrique hybride, peuvent aussi servir de catalyseur pour augmenter l'activité photocatalytique du TiO₂. Elles regroupent le scandium, l'yttrium et les quinze lanthanides, et les plus utilisés pour le dopage photocatalytique sont le Lanthane (La), l'Europium (Eu), l'Ytterbium (Yb) et le Samarium (Sm).

Concrètement, ces dopants empêchent la transformation de la phase anatase en phase rutile et les phénomènes d'agglomération [126].

Bibliographie du chapitre 1

1. *La filière hydrogène : Principaux Verrous et intérêt du Power to Gas*. **DESCHAMPS, Johnny**. 2019, Techniques de l'Ingénieurs. Réf : TRP1108 v1.
2. **Millet, Pierre**. Fun - MOOC : Paris Saclay MOMENTOM. *Technologies de production d'hydrogène : Notions de base en Electrochimie*. 2020.
3. **Reich, Jean-Paul**. Fun - MOOC : Paris Saclay MOMENTOM. *Stockage de l'hydrogène pour les applications énergétiques*. 2020.
4. économie gouv. *économie gouv*. [En ligne] <https://www.economie.gouv.fr/presentation-strategie-nationale-developpement-hydrogene-decarbone-france>.
5. **Remita, Hynd**. Fun - MOOC : Paris Saclay MOMENTOM. *Technologies de production d'hydrogène : Production d'hydrogène par photocatalyse et photoélectrocatalyse*. 2020.
6. *Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges*. . **Domen, Kazuhiko Maeda and Kazunari**. 2010, J. Phys. Chem. Lett., 1 (18), pp. 2655-2661.
7. *New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light*, . **Domen, Kazuhiko Maeda and Kazunari**. 2007, J. Phys. Chem. C, pp. 111,7851-7861.
8. *Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting*. **Kudo, A. Miseki, Y.** 2009, Chem. Soc. Rev. , pp. 253-278.
9. *Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of the art*. **S.B. Wang, H.M. Ang, M.O. Tade**. 2007, Environment International , Vol. 33, pp. 694-705.
10. *Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification*. **Didier Robert, Sixto Malato**. 2002, Science of The Total Environment, pp. Volume 291, Issues 1–3, Pages 85-97.
11. *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*. **Sixto Malato, Julián Blanco, Alfonso Vidal, Christoph Richter**. 2002, Applied Catalysis B: Environmental, pp. Volume 37, Issue 1, Pages 1-15.
12. *Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach*. **Danilo Spasiano, Raffaele Marotta, Sixto Malato, Pilar Fernandez-Ibañez, Ilaria Di Somma**. 2015, Applied Catalysis B: Environmental, pp. Volumes 170–171, Pages 90-123.
13. **V. Prashanth, Pyla Jayasree, Parth Rajput, Neelancherry Remya**,. 4 - *Solar photocatalysis and its application for emerging contaminant removal from wastewater*. s.l. : Editor(s): Maulin P. Shah,, 2021.

14. *Photochemical Processes for Water Treatment*. **O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun**. 1994, *Water Research*, pp. 887-893.
15. *Bifunctional Fabric with Photothermal Effect and Photocatalysis for Highly Efficient Clean Water Generation*. **Dandan Hao, Yudi Yang, Bi Xu and Zaisheng Cai**. 2018, *ACS Sustainable Chem. Eng.* , pp. 10789-10797.
16. *Photocatalytic properties of graphitic carbon nitrides ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) for sustainable green hydrogen production: Recent advancement*. **Al-Ahmed, Amir**. 2022, *Fuel*, Vol. 316, p. 123381.
17. *Self-cleaning glass prepared from a commercial TiO_2 nano-dispersion and its photocatalytic performance under common anthropogenic and atmospheric factors*. **Erika Iveth Cedillo-Gonzalez, Raffaele Ricco, Monia Montorsi, Mauro Montorsi, Paolo Falcaro, Cristina Siligardi**. 2014, *Building and Environment*, Vol. 71, pp. 7-14.
18. *Zinc Oxide Nanostructure-Modified Textile and Its Application to Biosensing, Photocatalysis, and as Antibacterial Material* . **Amir Hatamie, Azam Khan, Mohsen Golabi, Anthony P. F. Turner, Valerio Beni, Wing Cheung Mak, Azar Sadollahkhani, Hatim Alnoor, Behrooz Zargar, Sumaira Bano, Omer Nur and Magnus Willander**. 2015, *Langmuir*, Vol. 31, 39, pp. 10913-10921.
19. *Environmental green chemistry as defined by photocatalysis* . **J.M.Herrmann, C.Duchamp, M.Karkmaz, Bui Thu Hoai, H.Lachheb, E.Puzenat, C.Guillard**. 2007, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. Volume 146, Issue 3, pp. 624-629.
20. *Photocatalysis applied to organic synthesis – A green chemistry approach*. **Clément Michelin, Norbert Hoffmann**. 2018, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, Vol. 10, pp. 40-45.
21. *Research progress of photocatalytic sterilization over semiconductors*. **Mingfu Gong, Shilin Xiao, Xian Yu, Chencheng Dong, Jiahui Ji, Dong Zhang and Mingyang Xing**. 2019, *Royal society of chemistry Adv.*, Vol. 9, pp. 19278-19284.
22. *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications*. **Herrmann, J.-M.** May 2005, *Topics in Catalysis*, pp. Vol. 34, 1-4.
23. *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. **Herrmann., Jean-Marie**. 1999, *Catalysis Today* , pp. 53,115-129.
24. *H_2 production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO_2 catalyst*. **Guopeng Wu, Tao Chen, Weiguang Su, Guohua Zhou, XuZong, Zhibin Lei, Can Li**. 2008, *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY* , pp. 33, 1243-1251.

25. *Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films.* . **Nikoleta Strataki, Vlasoula Bekiari, Dimitrisl. Kondarides, Panagiotis Lianos.** Applied Catalysis B: Environmental, pp. Volume 77, Issues 1–2, 3.
26. *Simultaneous Production of CH₄ and H₂ from Photocatalytic Reforming of Glucose Aqueous Solution on Sulfated Pd-TiO₂ Catalysts.* **V. Vaiano, G. Iervolino, G. Sarno, D. Sannino, L. Rizzo, J.J.M. Mesa, M.C. Hidalgo and J.A. Navío.** 2015, Oil Gas Sci. Technol.
27. *Kinetic study of the effects of pH on the photocatalytic hydrogen production from alcohols.* **M.R.Karimi Estahbanati, Nader Mahinpey, Mehrzad Feilizadeh, Farid Attar, Maria C.Iliuta.** 2019, International Journal of Hydrogen Energy , Vol. Volume 44, Issue 60, pp. 32030-32041.
28. *Hydrogen Production from Methanol/Water Photocatalytic Decomposition Using Pt/TiO₂-xNx Catalyst.* **Wen-Churng Lin, Wen-Duo Yang, I-Lun Huang, Tser-Son Wu, and Zen-Ja Chung.** 2009, Energy Fuels, Vol. 23,4, pp. 2192-2196.
29. *Photocatalytic hydrogen production.* **V. Preethin, S.Kanmani.** 2013, Materials Science in Semiconductor Processing , pp. 16 , 561–575.
30. *Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting.* **Miseki, Akihiko Kudo and Yugo.** 2009, The Royal Society of Chemistry , Vol. 38, pp. 253–278.
31. *Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets.* **Qin Li, Beidou Guo, Jianguo Yu, Jingrun Ran, Baohong Zhang, Huijuan Yan, and Jian Ru Gong...**, 2011, J. Am. Chem. Soc, Vol. 133 (28), p. 1087.
32. *Enhanced Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Oxygenates Through Nanostructured Fe₂O₃ Polymorphs.* **Carraro G., Maaccato C., Gasparotto A., Montini T., Turner S., Leebedeo O.I., Gombac V., Adami G., Van Tendoloo G.,Barreca D., Fornasiero P.** 2014, Advancement Functional Materials , Vol. 24,3, pp. 372-378.
33. **A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi.** *Photosensitized electrolytic oxidation on semiconducting n-type TiO₂ electrode.* 1969. pp. 108-113. Vol. 72.
34. *Recent progress in characterization of the core–shell structure of black titania.* **Mengkun Tian, Chenze Liu, Jingxuan Ge, David Geohegan, Gerd Duscher, Gyula Eres.** 2019, Journal of Materials Research, Vol. 34, pp. 1-16.
35. *Review of the anatase to rutile phase transformation.* **Dorian A. H. Hanaor, Charles C. Sorre.** 2011, J Mater Sci , Vol. 46, pp. 855-874.
36. *Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile.* **D Reyes-Coronado, G Rodriguez-Gattorno, M E Espinosa-Pesqueira, C Cab, R de Cossand G Oskam,** « ». 2008, IOP PUBLISHING Nanotechnology , Vol. 19.

37. *Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen.* **Gian Luca Chiarello, Agatino Di Paola, Leonardo Palmisano and Elena Selli***. 2011, Photochemical & Photobiological Sciences.
38. *Nanocrystalline brookite-type titanium(IV) oxide photocatalysts prepared by a solvothermal method: correlation between their physical properties and photocatalytic activities.* **Hiroshi Kominamia, Yoshinori Ishiia, Masaaki Kohnoa, Shunsuke Konishia, Yos.** 2003, Catalysis Letters.
39. *Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films.* **Tim Luttrell, Sandamali Halpegamage, Junguang Tao*, Alan Kramer, Eli Sutter & Matthias Batzill,**. 2014, Scientific reports.
40. **Pasternak, N., Brodie-Linder, N.,.** *Method for the Production of New Nanomaterials.* WO2016FR53641 20161222 2015.
41. *Why is anatase a better photocatalyst than rutile ?- Model studies on epitaxial TiO₂ films.* **Tim Luttrell1, Sandamali Halpegamage, Junguang Tao, Alan Kramer, Eli Sutter & Matthias Batzill.** 2014, Scientific Reports, p. 8.
42. teteamodeler.ouest-france.fr/sante/soleil/vichy/soleil2.htm. [En ligne]
43. [decouvrir-les-infrarouges-lointain. irl-france.fr](http://decouvrir-les-infrarouges-lointain.irl-france.fr). [En ligne]
44. *TiO₂ photocatalysis: Design and applications.* **Kazuya Nakataa, Akira Fujishima,**. 2012, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Vol. 13, pp. 169-189.
45. *Nanoparticles: Scaffolds and Building Blocks.* **Rotello, Roy Shenhar and vincent M.** 2003, Accounts of Chemical Research, Vol. 36, 7, pp. 549-561.
46. *Single-step rapid aerosol synthesis of N-doped TiO₂ for enhanced visible light photocatalytic activity.* **Panagiotis G. Smirniotis, ThirupathiBoningari, DevaiahDamma, Siva Nagi ReddyInturi ,.** 2018, Catalysis Communications, Vol. 113, pp. 1-5.
47. *Synthesis and characterization of Eu³⁺ doped TiO₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique for photocatalytic application.* **AL-Shomar, S M.** 2021, Materials Research Express, Vol. 8.
48. *Solid-Phase Photocatalysts: Physical Vapor Deposition of Au Nanoislands on Porous TiO₂ Films for Millimolar H₂O₂ Production within a Few Minutes.* **Kihyeun Kim, Jiyeon Park, Hyeonhun Kim, Gun Young Jung, and Min-Gon Kim.** Septembre 2019, ACS Catalysis, Vol. 9, pp. 9206-9211.

49. *Microstructural and Optical Characterization of TiO₂ Doped with Ytterbium Synthesized by Sol–Gel and Solar Physical Vapor Deposition Process.* **Fidelus, Janusz D., et al.** May 2012, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 12, pp. 3760-3765.
50. *Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition.* **Zhe Ding, Xijun Hu, Po L Yue, Gao Q Lu, Paul F Greenfield.** Juillet 2001, Catalysis Today, Vol. Volume 68, Issues 1-3, pp. 173-182.
51. *Controlled synthesis of TiO₂ mesoporous microspheres via chemical vapor deposition.* **Junwei Hou, Xiuchun Yang, Xiaoyi Lv, Min Huang, Qingyao Wang, Jun Wang.** Janvier 2012, Journal of Alloys and Compounds, Vol. Volume 511, Issue 1, pp. 202-208.
52. *Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of Ag/TiO₂ nanocomposite photocatalysts for simultaneous H₂ production and CO₂ reduction.* **Cunyu Zhao, Andy Krall, Huilei Zhao, Qianyi Zhang, Ying Li.** Juillet 2012, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. Volume 37, Issue 13, pp. 9967-9976.
53. *Novel one-step synthesis of sulfur doped-TiO₂ by flame spray pyrolysis for visible light photocatalytic degradation of acetaldehyde.* **Thirupathi Boningari, Siva Nagi Reddy Inturi, Makram Suidan, Panagiotis G.Smirniotis.** 2018, Chemical Engineering Journal, Vol. Volume 339, pp. 249-258.
54. *Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol–Gel Method.* **David M. Antonelli, Prof. Jackie Y. Ying.** Octobre 1995, Angewandte Chemie , Vol. Volume 34, Issue 18, pp. 2014-2017.
55. *The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor.* **Yongfa Zhu, Li Zhang, Chong Gao & Lili Cao.** August 2000, Journal of Materials Science, Vol. 35, pp. 4049-4054.
56. *Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method.* **Raad S. Sabry, Yousif K. Al-Haidarie & Muhsin A. Kudhier.** 2016, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. Volume 78, pp. 299-306.
57. *Synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ by microwave hydrothermal method.* **A. Vadivel Murugan, Violet Samuel, V.Ravi.** February 2006, Materials Letters, Vol. Volume 60, Issue 4, pp. 479-480.
58. *La³⁺ and Zr⁴⁺ co-doped anatase nano TiO₂ by sol-microwave method.* **Abdollah Fallah Shojaie, Mohammad Hassan Loghmani.** Février 2010, Chemical Engineering Journal, Vol. Volume 157, Issue1, pp. 263-269.
59. *Synthesis of nanosized TiO₂ particles in reverse micelle systems and their photocatalytic activity for degradation of toluene in gas phase.* **Ryoji Inaba, Takayuki Fukahori, Masato**

Hamamoto, Teruhisa Ohno. Décembre 2006, Journal of Molecular Catalysis A : Chemical, Vol. Volume 260, Issue 1-2, pp. 247-254.

60. *Sol-Gel Synthesis of TiO₂ Nanocrystalline Particles with Enhanced Surface Area through the Reverse Micelle Approach.* **Ceccato, Mohammad Hossein Nateq and Riccardo.** 2019, Advances in Materials Science and Engineering.

61. *Synthesis and Thermal Analyses of TiO₂-Derived Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Method.* **Yoshikawa, Yoshikazu Suzuki & Susumu.** Avril 2004, Journal of Material Research, Vol. 19, pp. 982-985.

62. *Synthesis of layered nanostructured TiO₂ by hydrothermal method.* **Zhenquan Tan, Kazuyoshi Sato, Satoshi Ohara.** Janvier 2015, Advanced Powder Technology, Vol. Volume 26, Issue 1, pp. 296-302.

63. *Synthesis and characterization of TiO₂ nanorods by hydrothermal method with different pH conditions and their photocatalytic activity.* **K.Santhi, M.Navaneethan, S.Harish, S.Ponnusamy, C.Muthamizhchelvan.** 15 Janvier 2020, Applied Surface Science, Vol. Volume 500, p. 144058.

64. *Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts.* **Dennis Y. C. Leung, Xianliang Fu, Cuifang Wang, Meng Ni, Michael K. H. Leung, Xuxu Wang, and Xianzhi Fu.** . 2010, Chem Sus Chem , Vol. 3, pp. 681-694.

65. *Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂ : A review of recent advances.* **Vignesh Kumaravel, Snehamol Mathew, John Bartlett, Suresh C. Pillai.** 2019, Applied Catalysis B: Environmental , Vol. 244, pp. 1021–1064.

66. *Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration.* **Vaidyanathan Subramanian, Eduardo E. Wolf, and Prashant V. Kamat.** 2004, JACS.

67. *Semiconductor-Metal Nanocomposites. Photoinduced Fusion and Photocatalysis of Gold-Capped TiO₂ (TiO₂/Gold) Nanoparticles.* **Kamat, Amy Dawson and Prashant V.** 2001, J. Phys. Chem. B , Vol. 105, pp. 960-966.

68. *Surface Modification of TiO₂ with Au Nanoclusters for Efficient Water Treatment and Hydrogen Generation under Visible Light.* **M. G. Méndez-Medrano, E. Kowalska, A. Lehoux, A. Herissan, B. Ohtani, S. Rau, C. Colbeau-Justin, J. L. Rodríguez-López, and H. Remita.** 2016, J. Phys. Chem. C , Vol. 120,43, pp. 25010–25022.

69. *Efficient hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Pt-doped TiO₂ hollow spheres under visible light.* **Zhen Zhu, Cheng-Tse Kao, Bing-Hong Tang, Wei-Chen Chang, Ren-Jang Wu** -. 2016, Ceramics International , Vol. 42, pp. 6749–6754.

70. *Photocatalytic H₂O₂ Production from Ethanol/O₂ System Using TiO₂ Loaded with Au–Ag Bimetallic Alloy Nanoparticles.* **Daijiro Tsukamoto, Akimitsu Shiro, Yasuhiro Shiraishi, Yoshitsune Sugano, Satoshi Chikawa, Shunsuke Tanaka, and Takayuki Hirai.** . American. 8 March 2012, ACS Catal, Vol. 2,4, pp. 599–603.
71. *Surface Modification of TiO₂ with Ag Nanoparticles and CuO Nanoclusters for Application in Photocatalysis.* **M. G. Méndez-Medrano, E. Kowalska, A. Lehoux, A. Herissan, B. Ohtani, D. Bahena, V. Briois, C. Colbeau-Justin, J. L. Rodríguez-López, and H. Remita.** 2016, J. Phys. Chem. C, Vol. 120, 9, pp. 5143–5154.
72. *Polypyrrole nanostructures modified with mono- and bimetallic nanoparticles for photocatalytic H₂ generation.* **Xiaojiao Yuan, Diana Dragoe, Patricia Beaunier, Daniel Bahena Uribe, Laurence Ramos, Maria Guadalupe Méndez-Medrano and Hynd Remita.** 2020, J. Phys. Chem. A, Vol. 8, pp. 268-277.
73. *Kinetics of Hydrogen Production upon Reduction of Aqueous TiO₂ Nanoparticles Catalyzed by PdO, PtO, or AuO Coatings and an Unusual Hydrogen Abstraction; Steady State and Pulse Radiolysis Study.* **Rabani, David Behar and Joseph.** 2006, J. Phys. Chem. B, Vol. 110, 17, pp. 8750-8755.
74. - *Photocatalytic hydrogen production by ternary heterojunction composites of silver nanoparticles doped FCNT-TiO₂.* **N. Ramesh Reddy, U. Bharagav, M. V. Shankar, P. Mohan Reddy, Kakarla Raghav Reddy, Nagaraj P. Shetti, Fernando Alonso-Marroquin, M. Mamatha Kumari, Tejraj M Aminabhavi, Sang Woo Joo.** 2021, Journal of Environmental Management, Vol. 286, p. 112130.
75. *Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?* **Alain Roucoux, Jürgen Schulz, and Henri Patin.** 2002, Chem. Rev., Vol. 102, pp. 3757-3778.
76. *Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method.* **Ki Chang Song, Sung Min Lee, Tae Sun Park, and Bum Suk Lee.** 2009, Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 26, pp. 153-155.
77. *One-step one-phase synthesis of monodisperse noble-metallic nanoparticles and their colloidal crystals.* **Zeng, N., Fan, J.,** 2006, Journal of the American Chemical Society, Vol. 128 (20), pp. 6550-6551.
78. *Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering.* **Tang, Y. and Ouyang, M.** 2007, Nature Materials, Vol. 6 (10), pp. 754-759.
79. *Sonochemical Preparation of bimetallic nanoparticles of Gold/Palladium in aqueous solution.* **Yoshiteru Mizukoshi, Kenji Okitsu, Yasuaki Maeda, Takao A. Yamamoto, Ryuichiro Oshima, and Yoshio Nagata.** 1997, The Journal of Physical Chemistry B, 101 (36), 7033-, Vol. 101, 36,, pp. 7033–7037.

80. *Thermal Decomposition kinetics FePO₄·3H₂O precursor to synthesize spherical nanoparticles.* **Danvirutai., Banjong Boonchom and Chanaiporn.** 2007, *Ind. Eng. Chem. Res.* , Vol. 46, pp. 9071-9076.
81. *Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles.* **Kamat, P. V (2002).** 2002, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106 (32), pp. 7729-7744.
82. *Photochemical synthesis of gold nanorods.* **Kim, F., Song, J. H. & Yang, P.** 2002, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 124 (48), pp. 14316-14317.
83. *Chemical and catalytic activity of copper nanoparticles prepared via metal vapor synthesis.* **Aldo A.Ponce, Kenneth J. Klabunde.** 2005, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, Vol. 225 (1), pp. 1-6.
84. **P., Oro, L. A., Raithby, P. R.,.** *Metal Clusters in Chemistry.* s.l. : Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
85. *Dose Rate Effects on Radiolytic Synthesis of Gold–Silver Bimetallic Clusters in Solution.* **Treguer, M., et al.** 1998, *J. Phys. Chem. B* 1998,102, 4310, Vol. 102,22, pp. 4310-4321.
86. *Synthesis of silver nanoparticles via electrochemical reduction on compact zeolite film modified electrodes.* **Yahong Zhang, Fei Chen, Jihua Zhuang, Yi Tang, Deju Wang, Angang Dong and Nan Ren.** 2002, *. Chem. Commun.*, pp. 2814-2815.
87. *Nanocoalloys : From Theory to applications of alloy clusters and nanoparticles.* **R. Ferrendo, J jellinek, R. L. Johnston.** 2008, *Chemical Reviews*, Vol. 108, pp. 845-910.
88. *Designer Titania-Supported Au_Pd Nanoparticles for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production.* **Ren Su, Ramchandra Tiruvalam, Andrew J. Logsdail, Qian He, Christopher A. Downing, Mikkel T. Jensen, Nikolaos Dimitratos, Lokesh Kesavan, Peter P. Wells, Ralf Bechstein, Henrik H. Jensen, Stefan Wendt, C. Richard A. Catlow, Christopher J. Kiely and al.** 2014, *ACS. Nano* , Vol. 8,4, pp. 3490-3497.
89. *Synergetic effect of Ni and Au nanoparticles synthesized on titaniaparticles for efficient photocatalytic hydrogen production.* **Ana L. Luna, Ekaterina Novoseltceva, Essyllt Louarn, Patricia Beaunier, Ewa Kowalska, Bunsho Ohtani, Miguel A. Valenzuela, Hynd Remita, Christophe Colbeau-Justin.** 15 August 2016, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 191, pp. 18-28.
90. **M.Médez-Medrano, E. Kowalska, A.Lehoux, A. Herissan, B. Ohtani, S. Rau, C. Colbeau-Justin, J. Rodriguez-Lopez and H. Remita,.** 2016, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, pp. 25010-25022.
91. *Photocatalytic hydrogen Evolution using Ni-Pd/TiO₂ : Correlation of light Adsorption, Charge-Carrier Dynamics and Quantum Efficiency.* **Luna, Ana L., et al.** 2017, *J.Phys. Chem.C*, Vol. 121, pp. 14602-14311.

92. *Modified Polypyrrole Nanostructures with Nanoparticles (Pt, Ni) as Photocatalysts for H₂ Generation.* . **Yuan, X., et al.** 2020, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 8, pp. 268-277.
93. *Dependence of photocatalytic activities upon the structures of Au/Pd bimetallic nanoparticles immobilized on TiO₂ surface.* **Y. Mizukoshi, K. Sato, T. J. Konno, N. Masahashi,** 2010, *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 94, pp. 248-253.
94. *H₂ Production by Renewables Photoreforming on Pt-Au/TiO₂ Catalysts Activated by Reduction.* **A. Gallo, T. Montini, M. Marelli, A. Minguzzi, V. Gombac, R. Psaro, P. Fornasiero, V. Dal Santo,** 2012, *ChemSus Chem*, Vol. 5, pp. 1800–1811.
95. *Bimetallic Au–Pt/TiO₂ photocatalysts active under UV-A and simulated sunlight for H₂ production from ethanol.* **Alessandro Gallo, Marcello Marelli, Rinaldo Psaro, Valentina Gomba, Tiziano Montini, Paolo Fornasiero, Roberta Pievo and Vladimiro Dal Santo.** 2012, *Green Chem*, Vol. 14, pp. 300-303.
96. *Radiolytic synthesis of Au–Cu bimetallic nanoparticles supported on TiO₂ : application in photocatalysis.* **Zibin Hai, Nadia EL Kolli, Jiafu Chen and Hynd Remita.** 2014, *New J.Chem.*, Vol. 38, p. 5279.
97. *Titania-Photocatalyzed Transfer Hydrogenation Reactions with Methanol as a Hydrogen Source: Enhanced Catalytic Performance by Pd–Pt Alloy at Ambient Temperature.* . **Yu bao Zhao, Feng Pan, Hui Li, Guo Qin Xu, and Wei Chen.** 2014, *Chem Cat Chem*, Vol. 6, pp. 454-458.
98. *Optimization hydrogen production over visible light driven titania supported bimetallic photocatalyst from water photo splitting in tandem photoelectrochemical cell.* **Robabeh Bashiri, Norani Muti Mohamed, Chong Fai Kait, Suriati Sufian, Saeid Kakooei, Mehboobkhatani, Zahra Gholami.** December 2016, *Renewable Energy*, Vol. 99, pp. 960-970.
99. *Enhancing photoelectron chemical hydrogen production over Cu and Ni doped titania thin film: Effect of calcination duration.* **Robabeh Bashiri, Norani Muti Mohamed, Chong Fai Kait, Suriati Sufian, Mehboobkhatani.** August 2017, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, Issue 4, pp. 3207-3214.
100. **Litter, M.I.** *AppliedCatalysis B : Environmental* . 1999.
101. *Photocatalytic performance of Sn-doped TiO₂ nanostructured thin films for photocatalytic degradation of malachite green dye under UV and VIS-lights.* **F. Sayilkan, M. Asiltürk, P. Tatar, N. Kiraz, S. Sener, E. Arpac, H. Sayilkan.** January 2008, *Materials Research Bulletin*, Vol. Volume 43,, pp. 127-134.
102. *Active facets on titanium (III)- doped TiO₂ : An effective strategy to improve the visible light photocatalytic activity.* **Fan Zuo, Krassimir Bozhilov, Robert J. Dillon, Le Wang, Phillip**

Smith, Xiang Zhao, Christopher Bardeen, and Pingyun Feng. Jun 2012 J, *Angew Chem Int Ed Engl*, Vol. 51 (25), pp. 6223-6226.

103. *Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping : Photodeposition versus liquid impregnation methods.* **M.A Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Rad ,.** 2008, *Global NEST Journal*, Vol. 10, pp. 1-7.

104. *Photocatalytic antibacterial performance of TiO₂ and Ag-doped TiO₂ against S. aureus. P. aeruginosa and E. coli.* **Kiran Gupta, R. P. Singh, Ashutosh Pandey and Anjana Pandey.** 2013, *Beilstein J. Nanotechnol.*, Vol. 4, pp. 345-351.

105. *Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light of nanosized Ag doped TiO₂ nanoparticle composite .* **Seonghyuk Ko, Chandra K. Banerjee, Jagannathan Sankar,.** 2011, *Composites: Part B ,* Vol. 42, pp. 579-583.

106. *Preparation of Ag-doped TiO₂ nanoparticles by a mini emulsion method and their photoactivity in visible light illuminations.* **Youji Li, Mingyuan Ma, Wei Chen, Leiyong Li, Mengxiong Zen,.** 2011, *Materials Chemistry and Physics ,* Vol. 129, pp. 501-505.

107. *Defect-Mediated Formation of Ag Cluster-Doped TiO₂ Nanoparticles for Efficient Photodegradation of Pentachlorophenol.* **Hemin Zhang, Changhao Liang, Jun Liu, Zhenfei Tian, Guozhong Wang, and Weiping Cai,.** 2012, *Langmuir ,* Vol. 28, pp. 3938-3944.

108. *Synthesis of nano-sized Al doped TiO₂ powders using thermal plasma.* **Ji Eun Lee, Seung-Min Oh, Dong-Wha Park, J.E. Lee et al.** 2004, *Thin Solid Films ,* Vol. 457, pp. 230-234.

109. *Al-Doped TiO₂ Films with Ultralow Leakage Currents for Next Generation DRAM Capacitors.* **Seong Keun Kim, Gyu-Jin Choi, Sang Young Lee, Minha Seo, Sang Woon Lee, Jeong Hwan Han, Hyo-Shin Ahn, Seungwu Han, and Cheol Seong Hwang.** 2008, *Adv. Mater.,* Vol. 20, p. 142.

110. *A Photoelectrochemical Immunosensor Based on Au-Doped TiO₂ Nanotube Arrays for the Detection of α -Synucle .* **Yarui An, Linlin Tang, Xiaoli Jiang, Hua Chen, Meicheng Yang, Litong Jin, Shengping Zhang, Chuangui Wang, and Wen Zhang.** 2010, *Chem. Eur. J. ,* Vol. Volume16, Issue48, pp. 14439-14446.

111. *Sol-gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight.* **R.S. Sonawane, M.K. Dongare.** 2006, *Journal of Molecular Catalysis ,* Vol. 243, pp. 68-76.

112. *Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO₂ doped with Fe, Pd and Cu.* **J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, E. Tello Rendón, J.A. Herrera Melián, G. Colón , J.A. Navio, J. Pérez Peña ,.** 14 June 2004, *Journal of Molecular Catalysis A: Che,* Vol. 215, pp. 153-160.

113. *Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity.* **G. Colo'n, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navio.** 2006, Applied Catalysis B: Environmental 67, pp. 41-51.
114. *Cu-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light.* **C. Karunakaran, G. Abiramasundari, P. Gomathisankar, G. Manikandan, V. Anandi -.** 2010, Journal of Colloid and Interface Science, pp. 68-74.
115. *A novel preparation of iron-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity.* **Chuan-yi Wang, Detlef W. Bahnemann and Jürgen K. Dohrmann.** 2000, Chem. Commun., pp. 1539-1540.
116. *Characterization of Fe–TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water.* **Jiefang Zhu, Wei Zheng, Bin He, Jinlong Zhang, Masakazu Anpo.** 1 July 2004, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 216, Issue 1,, pp. 35-43.
117. *Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ powders prepared by an ultrasonic method.* **Minghua Zhou, Jiaguo Yu, Bei Cheng.** 2006, Journal of Hazardous Materials B, Vol. 137, pp. 1838-1847.
118. *Recyclable UV and visible light photocatalytically active amorphous TiO₂ doped with M (III) ions (M= Cr and Fe).* **Supat Buddee, Sumpun Wongnawa, Uraiwan Sirimahachai, Walailak Puetpaibool.** 2011, Materials Chemistry and Physics, Vol. 126, pp. 167-177.
119. *Synthesis of Mg doped TiO₂ nanocrystals prepared by wet-chemical method: optical and microscopic studies.* **K Kaviyarasu, D. Premanand, J. Kennedy, E. Manikandan -.** 2013, International Journal of Nanoscience, Vol. 12.
120. *Performance enhancement of perovskite solar cells with Mg-doped TiO₂ compact film as the hole-blocking layer.* **Jing Wang, Minchao Qin, Hong Tao, WeijunKe, Zhao Chen, Jiawei Wan, Pingli Qin, LiangbinXiong, Hongwei, Lei, Huaqing Yu, and Guojia Fang.** 2015, Applied Physics Letters, Vol. 106.
121. *Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution.* **Dengwei Jing, Yaojun Zhang, LiejinGuo.** 2005, Chemical Physics Letters, Vol. 415, pp. 74-78.
122. *Sol–gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photo-catalyst.* **Sunil Dutta Sharma, Davinder Singh, K.K. Saini, Chander Kant, Vikash Sharma, S.C. Jain, C.P. Sharma.** 2006, Applied Catalysis A: General, Vol. 314, pp. 40-46.
123. *The effect of phase type on photocatalytic activity in transition metal doped TiO₂ nanoparticles.* **Dong Hyun Kim, Duck-Kyun Choi, Sun-Jae Kim, Kyung Sub Lee.** 2008, Catalysis Communications, Vol. 9, pp. 654-657.

124. *Study on TiO₂-doped ZnO thick film gas sensors enhanced by UV light at room temperature.* **Yanghai Gui, Shumian Li, Jiaqiang Xu, Chao Li.** 2008, *Microelectronics Journal* , Vol. 39, pp. 1120–1125.

125. *Zn-doped TiO₂ nanoparticles with high photocatalytic activity synthesized by hydrogen–oxygen diffusion flame.* **Yin Zhao, Chunzhong Li, Xiuhong Liu, Feng Gu, H.L. Du, Liyi Shi.** 2008, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 79, pp. 208-215.

126. *Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: preparation, characterization and potential applications,.* **M. Saif, M.S.A. Abdel-Mottaleb,.** 2007, *Inorg. Chim. Acta* , Vol. 360, pp. 2863–2874.

Chapitre 2 :

Synthèse, dopage et caractérisation du dioxyde de titane

Afin d'obtenir un photocatalyseur performant, différents paramètres tels que le nombre de groupements hydroxyde, le taux de recombinaison de charge, la taille des particules, la structure cristalline, la morphologie ou encore la surface spécifique sont importants. Ces paramètres étant étroitement liés à la méthode de synthèse, il est important d'avoir un procédé optimal. Parmi les différentes voies de synthèse du dioxyde de titane recensées dans le premier chapitre, la synthèse hydrothermale est une méthode efficace et intéressante d'un point de vue environnemental [127]. Le cœur du procédé chimique repose sur la réaction d'un précurseur en un milieu aqueux, à des températures supérieures à 100°C [6]. Des agents, dits "structurants" de type tensioactifs sont utilisés pour contrôler des paramètres tels que la taille, la morphologie ou encore la structure cristalline des particules d'oxyde formées [128]. Cependant, leur utilisation diminue les capacités photocatalytiques du matériau synthétisé en recouvrant les sites actifs et/ou en obstruant les pores pouvant être formés lors de la synthèse. Il convient alors dans un premier temps d'utiliser leurs propriétés structurantes, puis de les éliminer par un traitement thermique. La technique d'élimination du surfactant la plus couramment utilisée étant la calcination à des températures supérieures ou égales à 450°C. Cette technique est très efficace, cependant elle est très énergivore et représente un coût énergétique important. Outre cela, des hautes températures sont nécessaires et ces dernières peuvent engendrer des changements physico-chimiques comme la modification de la structure cristalline du matériau.

En ce qui concerne le dopage du dioxyde de titane, plusieurs approches ont été proposées dans le premier chapitre et il apparaît clairement que le dopage métallique s'avère être le procédé le plus efficace pour augmenter l'activité photocatalytique sous lumière visible. Cependant, les métaux les plus efficaces et communément utilisés sont des métaux nobles de type platine (Pt) ou (Au) [65] [129] et bien que les concentrations en dopant soient de l'ordre de quelques pourcents, les coûts de production, surtout à grandes échelles, sont conséquents.

C'est donc avec la volonté d'une synthèse plus propre, moins chère et concurrentielle que nous avons synthétisé des matériaux TiO_2 par méthode hydrothermale à des températures inférieures à 100°C et sans post-traitement thermique. Ces travaux ont été réalisés en se basant sur le travail de Pasternak et al. [130] concernant la synthèse hydrothermale à 90 °C de matériaux mésoporeux nanoparticulaires écologiques à base de silicium et titane. Nous avons testé deux températures, 50 et 90°C et les matériaux obtenus seront respectivement appelés par la suite T50 et T90. Ces matériaux ont ensuite été dopés avec des métaux non nobles de types zinc (Zn), magnésium (Mg) et aluminium (Al) qui sont peu chers et moins soumis à la tension de pénurie mondiale. Le dopage fut effectué à température ambiante, sous pression atmosphérique en utilisant un procédé de métallisation développé par Brodie-Linder et al. [131].

Les caractérisations de ces matériaux ainsi que les méthodes utilisées seront présentées et discutées. La quantité de métal dopant a été mesurée en fonction de la température de synthèse du TiO₂. Les paramètres tels que la structure cristalline, la morphologie et la surface spécifique ont été étudiés afin de déterminer l'influence de la température de synthèse et du métal dopant utilisé.

II.1 Protocole de synthèse

La méthode de synthèse employée s'appuie sur celle de Pasternak et al. [132] mise en place afin de répondre à la problématique d'élimination, de manière plus écologique, des surfactants utilisés comme agents structurants dans la synthèse de matériaux mésoporeux. Ils se sont inspirés des deux méthodes d'élaboration d'oxydes de titane mésoporeux étudiées par Assaker [133] puis Zang et al. [134], basées sur les méthodes hard-templating et soft-templating. La méthode hard-templating implique l'utilisation de matériaux solides tels que des polymères, la silice et le carbone comme moule de synthèse tandis que la méthode soft-templating se réfère à l'interaction entre des entités supramoléculaires comme des arrangements auto-assemblés de molécules structurantes telles que des surfactants avec un précurseur inorganique de titane. L'association de ces méthodes ainsi que la prise en compte de leurs coûts financiers et impacts environnementaux leur ont permis de mettre en place un protocole de synthèse d'oxyde de titane (TiO₂) nanocristallin. Ce procédé de synthèse, qui a fait l'objet de deux brevets, s'opère à 90 °C sans phase de calcination à haute température, ce qui n'est pas courant dans la synthèse de nano-cristaux de TiO₂ de types rutilés ou anatase [132]. Il est basé sur le mécanisme d'auto assemblage entre un surfactant non ionique de type polymère de type P123 dissout dans un mélange d'acide chlorhydrique avec un alcoxyde de TiO₂, le tétraisopropoxyde de titane (TiPTT), de formule chimique Ti(OCH(CH₃)₂)₄. Très soluble dans des composés tels que l'éthanol, le tétrachlorure de carbone, l'hexane, le benzène ou l'isopropanol, l'isopropoxyde de titane (IV) s'hydrolyse selon la réaction suivante:



Une partie de leurs travaux a alors été centré sur l'élimination du Pluronic P123, un surfactant de la famille des poloxamères utilisés pour la synthèse de matériaux mésoporeux de type SBA-15, très courant dans la littérature [135]. L'objectif étant de récupérer le surfactant et de protéger et/ou améliorer les propriétés physico-chimiques de matériaux mésoporeux. Le travail de Lee et al. [135] sur la synthèse de matériaux très ordonnée de type SBA-15 en utilisant le Pluronic 123 comme surfactant complexé avec des ions métalliques (Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺ et Ni²⁺) couplé à l'étude sur la métallisation de surface des matériaux mésoporeux de type MCM-41 ou SBA-15 de Brodie-Linder et al. [131], leur a permis de mettre en œuvre un nouveau processus d'élimination de surfactant contenant une ou plusieurs unités d'éthylène glycol à température ambiante.

Pour parvenir à éliminer ce surfactant du matériau poreux, une procédure de lavage dans des conditions douces de température est alors utilisée afin de préserver les propriétés physicochimiques des matériaux mésoporeux.

La méthode de synthèse utilisée dans le cadre de ce travail se déroule en plusieurs étapes illustrées Figure 11. Tous les réactifs et solvants utilisés sont présentés dans le Tableau 5. En termes de protocole, le titane poreux est synthétisé en assemblant un surfactant non ionique et un alcoxyde de TiO_2 . Pour cela, 1,7g de Pluronic P123 est dissout dans un mélange de 8,47 ml d'acide chlorhydrique et 50 ml d'eau. Ce mélange est alors fortement agité à 700 tr/ min au moyen d'un agitateur magnétique et chauffé à 50°C dans un bain d'huile. Après deux heures, un volume de 4,94 mL correspondant à $1,67 \text{ mol.L}^{-1}$ de tétraisopropoxyde de titane (TiPPT) est ajouté en diminuant la vitesse d'agitation à 400 tr/min. Un précipité blanc apparaît alors instantanément et ce dernier se dissout en augmentant la vitesse d'agitation à 700 tr/min. Après 1 heure le mélange prend une couleur blanchâtre permanente, caractéristique de TiO_2 .

Deux protocoles de synthèse ont été considéré afin d'étudier l'influence de la température de synthèse et de l'optimiser :

1. Le mélange réactionnel est maintenu à 50°C pendant 24 h puis chauffé à 90°C pendant 24 heures avant de refroidir jusqu'à température ambiante.
2. Le mélange réactionnel est maintenu à 50°C pendant 24 h puis refroidi jusqu'à température ambiante.

Selon le protocole de synthèse utilisé les matériaux obtenus seront nommés T.50 et T.90 avec 50 et 90 correspondants à la température de fin de synthèse. A la suite de cette synthèse le matériau obtenu est dopé au moyen de différents métaux.

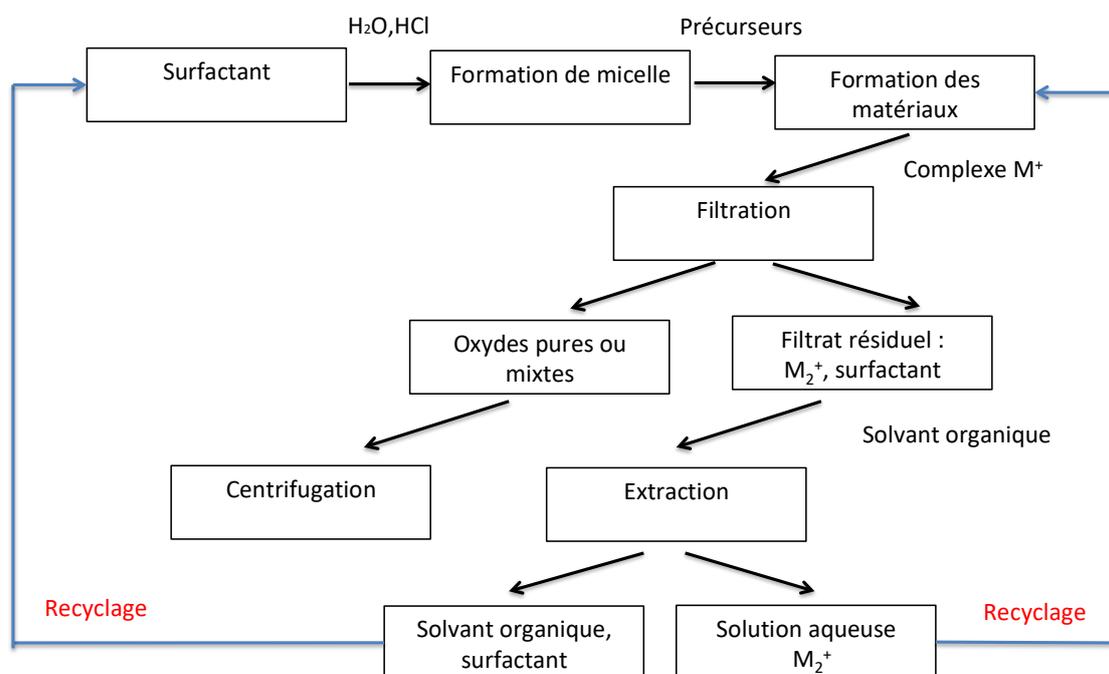


Figure 11 : Schéma de la synthèse à basse température du TiO_2 dopé

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des composants utilisés pour la synthèse du TiO₂ dopé.

Produits Chimiques	Formule Chimique	Numéro CAS	Pureté	Fournisseur	Prix /euro
Isopropoxide de Titane	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	546-68-9	97%	Sigma-Aldrich	58,60 (500 mL)
Acide chlorhydrique	HCl	7647-01-0	35%	Sigma-Aldrich	49,60 (500 mL)
Pluronic 123	PEG-PPG-PEG			Sigma-Aldrich	75,80 (250 mL)
Nitrate de Zinc hexahydrate	N ₂ O ₆ Zn.6H ₂ O	10196-18-6	≥ 99.0 %	Sigma-Aldrich	49,90 (500 g)
Nitrate de Magnésium hexahydrate	MgN ₂ O ₆ .6H ₂ O	13446-18-9	≥ 99.0 %	Sigma-Aldrich	66,20 (500 g)
Nitrate d'Aluminium nonahydrate	AlN ₃ O ₉ .9H ₂ O	7784-27-2	≥ 98.0 %	Sigma-Aldrich	68,50 (500 g)
Ammoniaque	NH ₄ OH	1336-21-6	32%	Sigma-Aldrich	37,20 (1 L)
Acide Nitrique	HNO ₃	7697-37-2	≥ 65%	Sigma-Aldrich	36,70 (1 L)
Méthylorange	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	547-58-0	85%	Sigma-Aldrich	51,30 (100 g) 29,20 (25 g)
Rhodamine-B	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	81-88-9	≥ 95.0 %	Sigma-Aldrich	79,30 (100 g) 39,20 (25 g)
Méthanol	CH ₃ OH	67-56-1	99.8%	Sigma-Aldrich	67,00 (250 mL)

II.1.1 Dopage du dioxyde de titane

Le dopage du dioxyde de titane a été effectué à pression atmosphérique en insérant des métaux tels que le zinc (Zn), le magnésium (Mg) et l'aluminium (Al) dans le matériau lors d'une étape de lavage qui a non seulement pour but l'insertion des métaux dans le TiO₂ mais également l'élimination du Pluronic 123 des pores du matériau. Cette étape de lavage est illustrée à la Figure 12 et tous les réactifs et solvants utilisés sont présentés dans le Tableau 5.

La procédure de lavage utilisée se décompose en deux étapes :

- Une première étape dite de métallisation où le métal est introduit dans la matrice du TiO₂. Cette étape diffère la pression d'insertion (pression atmosphérique, dynamique ou statique) choisie.
- Une seconde étape dite de "démétallisation" qui est la même pour chacun des dopages métalliques réalisés. Elle consiste à plonger le solide dopé et séché dans une solution d'acide nitrique à 65% (5 mL de HNO₃ pour 100 mg de matériau) afin d'enlever l'excédent métallique à la surface du matériau.

Le surfactant est ensuite récupéré en acidifiant le filtrat (conservé après la première étape du lavage) par ajout d'acide nitrique jusqu'à atteindre un pH de 5. La solution est introduite dans une ampoule à décanter et extraite par un volume de dichlorométhane équivalent à celui de la solution. La phase organique est récupérée et la solution est évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solvant et le surfactant ainsi récupérés pourront être réutilisés pour d'autres lavages.

II.1.2 Dopage à pression atmosphérique

L'étape de métallisation sous pression atmosphérique, représentée schématiquement figure 12, est réalisée en additionnant deux solutions : une solution acide de TiO₂ synthétisée et une solution de volume égale à 150 ml de nitrate métallique. Le pH de la solution métallique est préalablement augmenté à l'aide d'une solution d'ammoniaque à 32%, jusqu'à apparition et disparition du précipité ainsi formé. Le pH de dissolution du précipité est relevé autour de 10 et l'ajout d'ammoniaque poursuivi jusqu'à une valeur de pH de 11 (en fonction de la solution de nitrate métallique utilisée la dissolution du précipité se situe entre 9 et 10,5) afin de maximiser la présence de métal en solution et d'éviter tout phénomène de cristallisation [136]. L'ammoniaque est utilisée pour garder les cations métalliques en solution par complexation avec NH₃ et HO⁻. Les conditions basiques sont nécessaires pour déprotoner le HO⁻ (soit au niveau du surfactant, soit au niveau de la surface).

Cette étape dite de lavage permet alors de décrocher le surfactant du matériau et de l'éliminer par rinçage à l'eau.

La concentration de dopage initial choisie est de 5.10^{-2} mol.L⁻¹ [130]. L'influence de la concentration de dopage sur la photo-réactivité des matériaux a été évaluée pour des valeurs de 5.10^{-3} et 5.10^{-4} mol.L⁻¹ également. Une concentration supérieure à 5.10^{-2} mol.L⁻¹, pour certaine solution de dopage, a été testée, cependant au-delà de cette concentration il apparaît difficile de faire disparaître le précipité par l'ajout d'ammoniaque. La présence de ce précipité empêchant l'efficacité du dopage et la formation du complexe avec le surfactant.

Lors de l'ajout de la solution métallique modifiée en pH au mélange réactionnel contenant la solution de TiO₂, le pH du mélange chute à une valeur très acide (inférieure à 1). Le pH est alors de nouveau augmenté à l'aide d'une solution d'ammoniaque (concentration de 32% en volume) jusqu'à la valeur de disparition du précipité relevée lors du premier ajout dans la solution métallique seule. Après 20 minutes sous agitation élevée, soit 700 tours par minute, le mélange réactionnel est ensuite filtré sous vide à l'aide d'un fritté à pore n°4, rincé à l'eau distillée et séché à une température de 50°C pendant 12 heures.

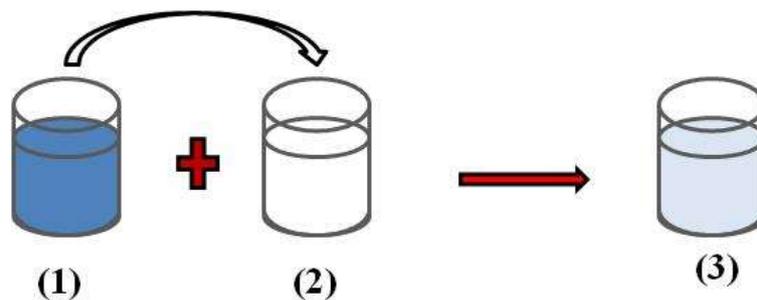


Figure 12 : Schéma du dispositif sous pression atmosphérique. (1)-Solution de nitrate métallique ; (2)-matériau TiO₂ synthétisé T50 ou T90 et (3)-mélange de solution de métallique avec le matériau TiO₂. (Sous-agitation)

II.2 Méthodes de caractérisation

II.2.1 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'identification et la composition des différents matériaux de type dioxyde de titane dopé synthétisés ont été étudiées par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) au moyen d'un appareil Bruker Equinox type 55 équipé d'un cristal ATR (Attenuated Total Reflexion) permettant l'étude de poudres. Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par un matériau. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau analysé. Les ondes infrarouges vont de 12800 cm^{-1} à 10 cm^{-1} et sont divisées en trois groupes : le proche infrarouge, le moyen infrarouge et l'infrarouge lointain. La technique IRTF opère dans le moyen infrarouge qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} ($2,5\text{ }\mu\text{m}$ à $25\text{ }\mu\text{m}$). Les données brutes sont converties en résultat spectral au moyen d'un traitement mathématique de type transformé de Fourier. Dans le cadre de notre étude, ces analyses IRTF permettent alors de mettre en évidence :

- La présence ou non du surfactant dans les matériaux mésoporeux synthétisés
- La modification ou non de structure due au changement de température de synthèse lors du protocole expérimental
- L'influence des différents dopants sur la structure moléculaire du TiO_2

En conditions expérimentales, deux ondes infrarouges monochromatiques (une seule fréquence, une seule longueur d'onde) sont envoyées simultanément. L'une traverse l'échantillon, tandis que l'autre est utilisée comme référence. La différence en transmission entre les deux ondes monochromatiques est alors comparée. Quand une onde infrarouge est envoyée sur une molécule, cette dernière absorbe une partie de l'onde correspondant aux liaisons présentes dans la molécule qui vibrent à une fréquence spécifique dépendant de la nature des atomes mais aussi de l'environnement de la liaison atomique. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance et l'énergie apportée est alors consommée (les molécules absorbent et la transmission diminue). Si on représente sur un graphique l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement du nombre d'onde, on observe plusieurs bandes (pics) qui sont caractéristiques d'un type spécifique de liaison.

Le cristal ATR (Attenuated Total Reflexion) est une option très utilisée pour les échantillons fortement absorbants, les solides homogènes, la couche de surface d'un solide multi-stratifié ou le revêtement appliqué sur un solide. Il fonctionne en mesurant les modifications survenant dans un faisceau infrarouge réfléchi en interne lorsque celui-ci entre en contact avec l'échantillon. Dans la région du spectre IR où l'échantillon absorbe de l'énergie, l'onde réfléchi est atténuée. L'onde réfléchi atteint le détecteur qui transforme le faisceau IR atténué sous forme d'un signal d'interférogramme.

II.2.2 Analyse thermogravimétrique(ATG)

L'analyse thermogravimétrique(ATG) repose sur la perte de masse d'un matériau soumis à une variation en température en fonction du temps, sous atmosphère contrôlée. Cette technique de décomposition thermique est adaptée à l'analyse de composition ainsi qu'aux études de stabilité thermique, d'équilibre entre phases et de réactions solide-gaz. Les analyses des échantillons ont été effectuées au moyen d'un appareil SETARAM de type LabSysEvo TG DTA DSC. Le dispositif expérimental est constitué d'un système de chauffage (un four) et d'une microbalance permettant de mesurer les gains ou pertes de masse. Typiquement, les analyses se présentent sous la forme d'un thermogramme représentant la variation de la masse en fonction du temps. En termes de protocole expérimental, les échantillons synthétisés lors de cette étude ont été chauffés jusqu'à 850°C à une vitesse de chauffe de 5°C.min⁻¹ sous atmosphère d'azote à 20 ml.min⁻¹.

II.2.3 Analyse par spectrométrie à plasma inductif (ICP)

Le dispositif expérimental utilisé est un thermofisher ICAP Pro X. L'analyse ICP (Inductively Coupled Plasma) ou spectrométrie à plasma inductif permet de détecter les traces de métaux dans un échantillon. La méthode consiste à ioniser l'échantillon à analyser en l'injectant dans un plasma d'argon (ou d'hélium). Les électrons des atomes ionisés émettent alors un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément recherché. Un étalonnage préalable est donc nécessaire afin d'obtenir une courbe d'étalonnage pour chaque élément analysé.

II.2.4 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet d'étudier des échantillons sous formes solides ou poudres afin de mettre en évidence leur nature cristalline ou amorphe et de déterminer les différentes phases cristallines présentes. Un diffractomètre de Rayons-X est constitué de 4 éléments principaux : un tube à rayons X, un porte échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre. C'est une technique non destructive qui consiste à faire diffracter des rayons X sur un échantillon placé au centre d'un goniomètre. Les faisceaux de rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon, dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. Ce signal est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) représentant des pics de diffraction à des angles spécifiques.

Les analyses des échantillons ont été effectuées au moyen d'un appareil de la marque BRUKER. La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre les plans atomiques est la loi de Bragg :

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

Où "d" est la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques), "θ" est l'angle de Bragg (demi-angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur), "n" est l'ordre de diffraction (nombre entier) et "λ" est la longueur d'onde des rayons X.

Le diffractogramme représente l'empreinte digitale d'arrangements atomiques périodiques dans un matériau donné. Les motifs de diffraction peuvent être vérifiés par rapport à de grandes bibliothèques de motifs de matériaux (groupements chimiques) connus afin d'identifier/quantifier les phases présentes dans un échantillon. L'analyse des pics du diffractogramme permet alors de caractériser les cristallites présentes dans l'échantillon à partir de :

- La position des pics qui permet une analyse qualitative ainsi que l'identification des phases cristallines présentes
- La largeur des pics qui donne une information sur la taille et la forme des cristallites et les contraintes internes
- L'intensité des pics qui permet d'estimer la composition chimique, faire une analyse quantitative et l'orientation préférentielle

II.2.5 Analyse par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission (MET) est l'équivalent du microscope optique classique en mode transmission. Elle permet une analyse morphologique, structurale et chimique d'échantillons solides. Cette technique repose sur l'interaction des électrons avec la matière. Un faisceau d'électron à haute tension est émis par un canon à électrons et condensé sur un échantillon de l'ordre de quelques nanomètres au dixième de millimètre. L'échantillon doit être "transparent" aux électrons c'est à dire préalablement amincie lors de sa préparation. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électron sur l'échantillon. Les électrons qui interagissent avec l'échantillon et les atomes qui le constituent sont repris par un jeu de lentilles formant une image contrastée et agrandie de l'objet.

Le microscope électronique à transmission utilisé dans le cadre de notre étude est de type JEOL JEM-100 CX II UHR opérant à 100 keV. Les matériaux analysés ont été préalablement mis en suspension dans de l'éthanol au moyen d'un bain à ultrasons. Quelques gouttes de la suspension ont alors été déposées sur une grille de cuivre recouverte par un fin film de carbone puis analysé après évaporation.

II.2.6 Porosimétrie des matériaux TiO₂ dopés et activation

Les grandeurs comme la surface spécifique, le volume poreux ou bien encore la taille des pores sont des paramètres nécessaires à la caractérisation des matériaux. Ils sont aussi très utiles à l'optimisation des synthèses notamment en termes d'optimisation des lavages en fonction des différents métaux utilisés pour le dopage.

La porosité des matériaux synthétisés a été mesurée par adsorption d'azote (N₂) à 77 K au moyen d'un appareil Micromeritics de type Tristar II 3020. L'adsorption d'un gaz par un solide étant caractérisée par l'augmentation de la concentration des molécules de gaz à la surface du solide par rapport à la quantité totale de gaz. La méthode est dite volumétrique et repose sur des mesures de pression (p), volume (V) à température (T) constante. Ces grandeurs thermodynamiques étant reliées entre elles par une équation d'état. La quantité de gaz adsorbée est alors calculée pour chaque pression d'équilibre (p), par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restante à l'état gazeux.

A l'issue de la synthèse et même après plusieurs lavages successifs, le matériau obtenu contient toujours des résidus de solvants et ce dernier doit être activé afin de les éliminer. Cette activation est en général effectuée par chauffage sous vide primaire. Lorsque les matériaux sont fragiles, ces derniers sont activés de façon plus douce au moyen de dioxyde de carbone supercritique. Les matériaux TiO₂ synthétisés étant stables ces derniers ont été activés par chauffage sous vide au moyen d'un appareil Micromeritics de type Vac Prep équipé d'une pompe à vide primaire. A températures élevées, le temps d'activation sous vide est raccourci et l'efficacité du processus est améliorée. Cependant, des températures trop importantes peuvent conduire à la destruction de la structure moléculaire du matériau. Il est donc important de maîtriser la température et le temps d'activation.

Au niveau du protocole expérimental de mesure de l'adsorption d'azote à 77 K, l'échantillon est soumis à une mesure d'adsorption d'hélium afin de mesurer le volume mort (non occupé par l'échantillon) puis l'adsorption d'azote est ensuite mesurée par dosages successifs. Les mesures aboutissent à une isotherme d'adsorption (cf Figure 13) qui représente la quantité d'azote adsorbée en fonction du rapport (p/p₀), p₀ étant la pression de saturation du gaz à la température de travail (77 K). L'allure de l'isotherme d'adsorption ainsi que son motif d'hystérésis (s'il y a lieu) donnent alors accès à des informations sur le mécanisme de physisorption dans les pores, les interactions solide/gaz et le type de pores présents dans l'adsorbant [137]. L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a classé les différents types d'isothermes d'adsorption en six types (types I à VI) correspondant chacune à un type différent d'interaction et de porosité, avec cinq types de motifs d'hystérésis (H1 à H4) différents. Ces différents types (isothermes et hystérésis) sont représentés Figure 13.

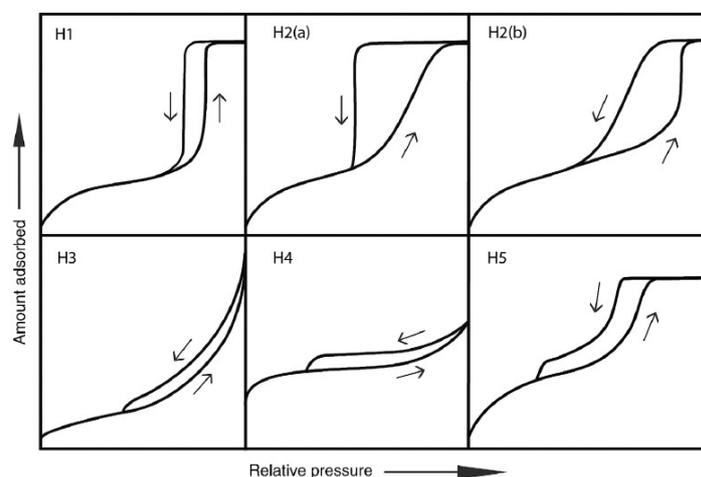
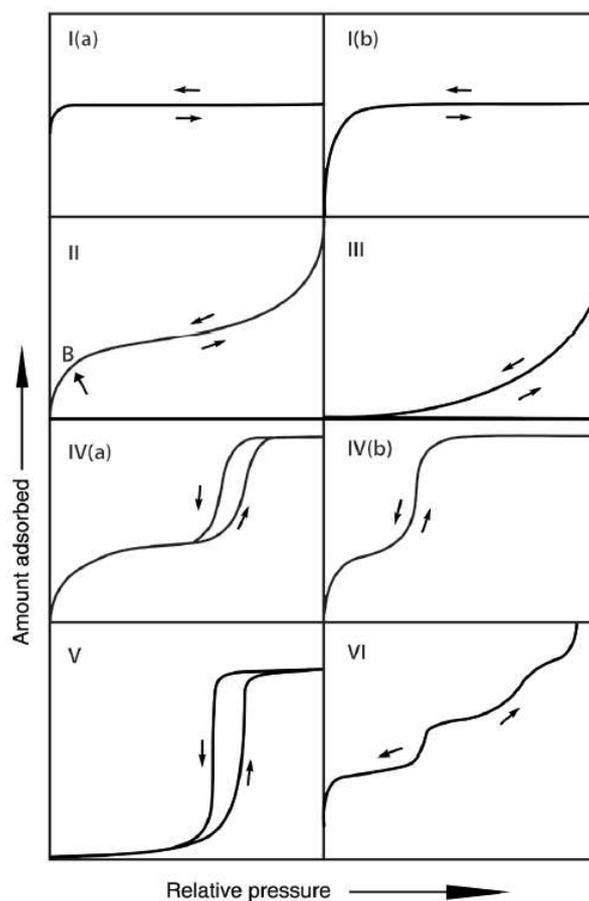


Figure 13 : Différents types d'isothermes d'adsorption et différents motifs d'hystérésis selon IUPAC [138] [139]

L'isotherme de type I, concave à l'axe des pressions relatives (p/p_0) décrit une adsorption dans un adsorbant purement microporeux. Elle est constituée d'une montée brusque à basse pression relative (p/p_0), suivie d'une région linéaire, puis une forme convexe à des pressions relatives plus élevées. C'est une adsorption mono moléculaire.

Les isothermes de type I(a) sont associées à des matériaux constitués majoritairement des micropores très étroits (diamètre < 1 nm), tandis que les isothermes de type I(b) sont caractéristiques de matériaux ayant une distribution de taille de pores plus large (diamètre < 2,5 nm).

L'isotherme de type II décrit le plus souvent des adsorbants non-poreux ou macroporeux alors que l'isotherme de type III décrit autant les solides non poreux que macroporeux dont les interactions adsorbant/adsorbat sont très faibles, ce qui explique la spécificité de la monotonie de l'isotherme à basses pressions relatives.

L'isotherme de type IV est associée à des adsorbants mésoporeux et décrit une condensation capillaire et une évaporation qui se produisent dans les mésopores. Une caractéristique typique des isothermes de type IV est un plateau de longueur variable (parfois réduit à un simple point d'inflexion) à la saturation. Dans le cas d'une isotherme de type IV(a), la condensation capillaire est accompagnée d'une hystérésis. Cela se produit lorsque la largeur des pores dépasse une certaine largeur critique, qui dépend du système d'adsorption et de la température. Avec des adsorbants contenant des mésopores de largeurs moins conséquentes, on observe des isothermes de type IV(b) complètement réversibles ; Elles sont également caractéristiques de pores coniques ou cylindriques fermés à leur extrémité effilée.

L'isotherme de type V est similaire à celle de type III dans la gamme des basses pressions relatives. Cela est dû aux interactions relativement faibles entre l'adsorbant et l'adsorbat. Enfin, l'isotherme de type VI est associée à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme.

La boucle d'hystérésis de type H1 est associée à des matériaux qui présentent une gamme étroite de mésopores uniformes. En général, les effets de réseau sont minimes et une boucle étroite et abrupte est un signe clair de condensation retardée sur la branche d'adsorption. Cependant, une hystérésis de type H1 peut également être constatée dans des réseaux de pores où la distribution de taille du col est similaire à la distribution de taille des pores ou des cavités.

Les boucles d'hystérésis de type H2 sont associées à des structures de pore plus complexes dans lesquelles des effets de réseau sont générés. La branche de désorption très raide, qui caractérise les boucles H2 (a), peut être attribuée soit au blocage des pores, soit à la percolation dans une gamme étroite (cols) ou soit à l'évaporation induite par la cavitation. La boucle de type H2 (b) est également associée au blocage des pores mais la valeur de distribution de taille de col est beaucoup plus importante.

La boucle de type H3 présente deux caractéristiques distinctives : la branche d'adsorption ressemble à un isotherme de type II et la limite inférieure de la branche de désorption est normalement située à la valeur du rapport p/p_0 induite par effet de cavitation.

Les boucles de ce type correspondent à des agrégats non rigides de particules en forme de plaque (par exemple certaines argiles), et aussi à des réseaux de macropores pas complètement remplis.

La boucle H4 est un peu similaire, mais la branche d'adsorption est un composite des types I et II, l'adsorption plus prononcée à faibles valeurs de p/p_0 étant associée au remplissage de micropores.

Enfin, bien que la boucle de type H5 soit inhabituelle, elle présente une forme distinctive associée à certaines structures contenant des mésopores ouverts et partiellement bloqués.

Le calcul de la surface spécifique (A) est basé sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption mesurée expérimentalement afin de déterminer la surface du matériau par unité de masse. ($m^2 \cdot g^{-1}$). Plusieurs théories sont alors disponibles en fonction de la porosité du matériau étudié :

- Equation de Hill-de Boer

L'équation de Hill-de-Boer est souvent utilisée afin de prendre en considération les effets d'hétérogénéité de surface sur la physisorption des gaz. Elle est la combinaison entre une forme en deux dimensions de l'équation de Van der Waals et de l'équation d'adsorption de Gibbs. Elle est représentée sous la forme suivante :

$$p = \frac{\theta}{K_H(1 - \theta)} \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta} - k_2\theta\right)$$

où θ est le taux de recouvrement de la surface, K_H est la constante de Henry, et k_2 est une constante empirique [22].

- Théorie de Langmuir

Cette théorie repose sur le fait qu'à l'équilibre, il y a autant de molécules qui s'adsorbent que de molécules qui se désorbent. L'adsorption est monocouche et le nombre de molécules qui se désorbent est alors proportionnel au nombre de sites occupés tandis que le nombre de molécules qui s'adsorbent est proportionnel au nombre de sites libres et à la pression d'équilibre p . Le phénomène peut être alors modélisé de la façon suivante :

$$k_1 S_A = k_2 p(S - S_A)$$

Où k_1 et k_2 représentent respectivement les constantes de désorption et d'adsorption, S le nombre de sites, S_A le nombre de sites occupés et p la pression d'équilibre [137].

En désignant θ comme le taux de recouvrement tel que $\theta = \frac{S_A}{S}$ et b le coefficient d'adsorption tel que $b = \frac{k_1}{k_2}$, l'équation précédente s'écrit alors :

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

- Théorie de Brunauer- Emmett-Teller (BET)

La théorie BET est une extension du mécanisme de Langmuir pour l'adsorption multicouche conduisant aux isothermes de type II ou IV. Elle peut être modélisée au moyen de l'équation suivante :

$$\frac{p}{n(p_o - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \times \frac{p}{p_o}$$

Où "p_o" est la pression de saturation de l'adsorbat à la température de l'expérience, p la pression partielle de l'adsorbat à l'équilibre, "C" est une constante positive qui caractérise l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, "n" est le nombre de sites occupés et n_m le nombre total de sites qui peuvent être occupés sur une monocouche [140] [141]. Ce modèle nous donne accès non seulement à la surface spécifique (A) mais également au volume poreux (V_p). Ces paramètres nous permettent alors de déduire le diamètre hydraulique des pores à partir de la relation suivante :

$$d_{BET} = \frac{4V_p}{A}$$

Où A est la surface spécifique (m².g⁻¹), V_p le volume poreux (cm³.g⁻¹) et d_{BET} le diamètre hydraulique poreux (nm).

II.2.7 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur la propriété de la matière d'absorber certaines longueurs d'onde du spectre UV-visible. En termes de principe de fonctionnement (schématisé Figure 14), une source polychromatique (émettant dans l'UV ou le visible) est placée devant un prisme qui va décomposer le rayonnement émis par une source polychromatique. Le diaphragme, une simple fente fine, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de faible largeur et de garantir ainsi le caractère monochromatique du rayonnement. Le photodétecteur, placé à l'extrémité du chemin optique, mesure l'intensité du rayonnement (I, λ) transmis après la traversée de la solution échantillon. Cette intensité étant dépendante de la source, le spectre est plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde. Le spectrophotomètre utilisé lors de notre étude est de type JASCO V-550.

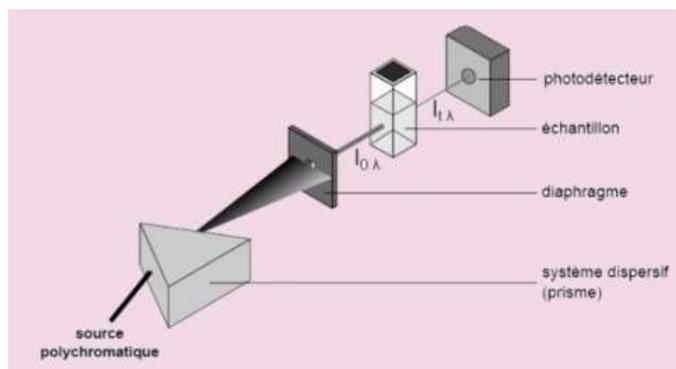


Figure 14 : Principe de fonctionnement de la spectrophotométrie UV-visible

L'activité photocatalytique de tous les matériaux synthétisés a été évaluée par photodégradation de solution de colorants sous irradiation à la lumière. La concentration a été calculée via la mesure de l'absorbance (A) au moyen de la loi de Beer–Lambert définie par l'équation (1). Cette loi, reliant proportionnellement l'absorbance à la concentration n'est valable que pour des absorbances inférieures à 2 [142].

$$A = \log\left(\frac{I_{\lambda^0}}{I_{\lambda}}\right) = \varepsilon_{\lambda} LC \quad (1)$$

$$I_{\lambda} = I_{\lambda^0} e^{-\varepsilon_{\lambda} LC} \quad (2)$$

Avec : I_{λ^0} , l'intensité du rayonnement incident

I_{λ} , l'intensité transmise après la traversée de la solution échantillon

A, l'absorbance du milieu à la longueur d'onde λ (sans unité)

ε_{λ} coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

L, le trajet optique de la cellule (cm)

C, la concentration en molécules absorbantes ($mol \cdot L^{-1}$)

II.3 Résultats de caractérisations des photocatalyseurs synthétisés

La concentration de dopage choisie est de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour toutes les solutions de métal dopant étudiées dans ce chapitre.

II.3.1 Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres infrarouges des matériaux T90 et T50 dopés à l'aluminium, sont représentés Figure 15.

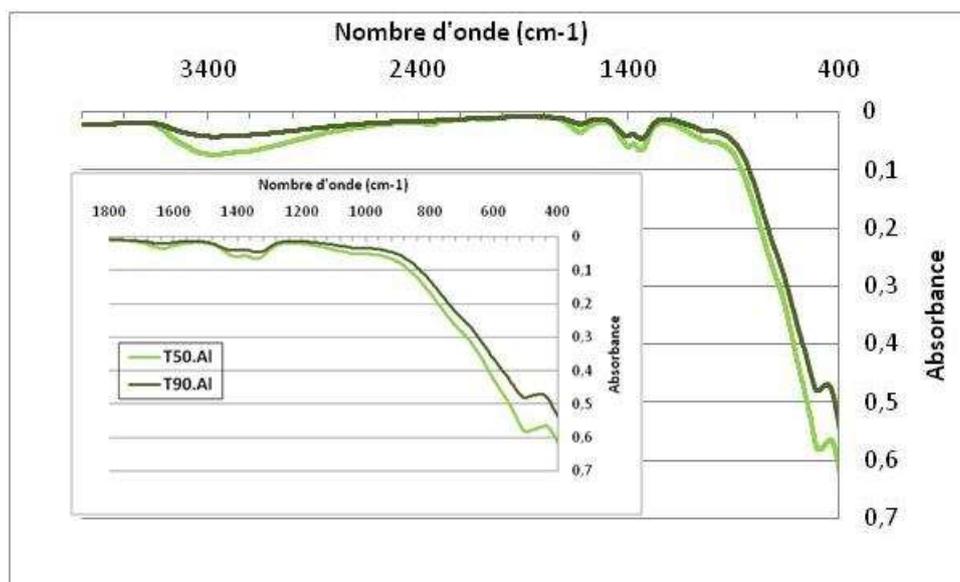


Figure 15 : Spectres IRTF des composés T50 et T90 dopés à l'aluminium

Les pics correspondant à la présence du surfactant, sont communément localisés entre 2700 et 2900 cm^{-1} (élongation des liaisons C-H) et entre 1350 et 1480 cm^{-1} (élongation des liaisons C-O). La déformation des liaisons C-H n'est pas observée pour les trois matériaux. Les bandes situées à 3400 cm^{-1} et vers 1610 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons O-H et N-H. La bande entre 1340 et 1400 cm^{-1} caractérise la présence d'éléments résiduels de type nitrate (NO_x). La bande se situant entre 470 et 500 cm^{-1} caractérise la liaison Ti-O-Ti [143]. Ces résultats nous permettent de déduire que la température et le temps de synthèse du TiO_2 , n'influencent pas le processus d'élimination du surfactant et ne modifient pas la structure des matériaux. L'intensité plus élevée des bandes dans le cas de la synthèse à 50°C est due à la présence d'eau plus forte à la surface du matériau que dans le cas de la synthèse à 90°C .

Les spectres présentés figure 16 correspondent aux matériaux T90.Al, T90.Mg, et T90.Zn. Ils permettent de comparer l'influence du métal sur la méthode de lavage et la structure du TiO_2 synthétisé à 90°C . La comparaison des différentes courbes obtenues n'indique aucune modification de la structure en fonction du métal dopant. On observe de plus, la robustesse de la méthode de lavage par l'élimination du surfactant quel que soit le nitrate métallique utilisé.

En l'absence d'une modification de la structure lors du changement de métal dopant, nous pouvons supposer que ce dernier se situe au niveau des interstices de la structure du TiO_2 , sans formation de liaison Ti-X (avec "X" le métal dopant). Cette hypothèse pourra être confirmée par les analyses complémentaires telles que, la porosimétrie, la microscopie ainsi que l'analyse élémentaire des différents matériaux synthétisés.

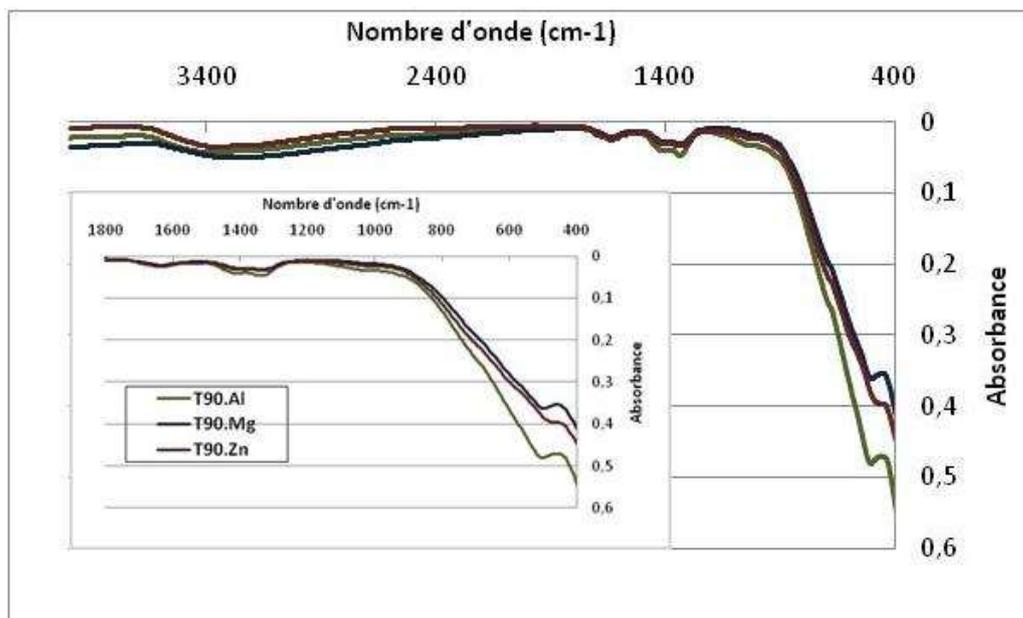


Figure 16 : Spectres IRTF des composés T90 dopés à l'aluminium, au magnésium et au zinc

II.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique du Pluronic 123 ainsi que celle des matériaux TiO_2 , T50 et T90 dopés au zinc, a été étudiée par analyse thermogravimétrique et les résultats sont respectivement représentés Figures 17 et 18. La Figure 17 permet d'observer la variation de masse du Pluronic 123, lors d'une montée en température à $850\text{ }^\circ\text{C}$ à une vitesse de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère contrôlée en azote avec un débit de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Ce composé, utilisé comme "socle" dans l'étape de formation des matériaux, subit une perte massique de 80% entre 340 et 400°C . Différentes études montrent que ce type de polymère se dégrade principalement en aldéhyde, alcools et différents hydrocarbures à des températures comprises entre 200 et 400°C [144] [145].

La Figure 18 permet d'observer la variation de masse des matériaux TiO_2 , T50 et T90 dopés au zinc dans les mêmes conditions expérimentales que pour le Pluronic 123. La partie hachurée représente la zone de température où l'on observe la majeure partie de la perte massique du Pluronic. Cette zone représente 15% de la perte massique totale observée pour les matériaux T90.Zn et T50.Zn.

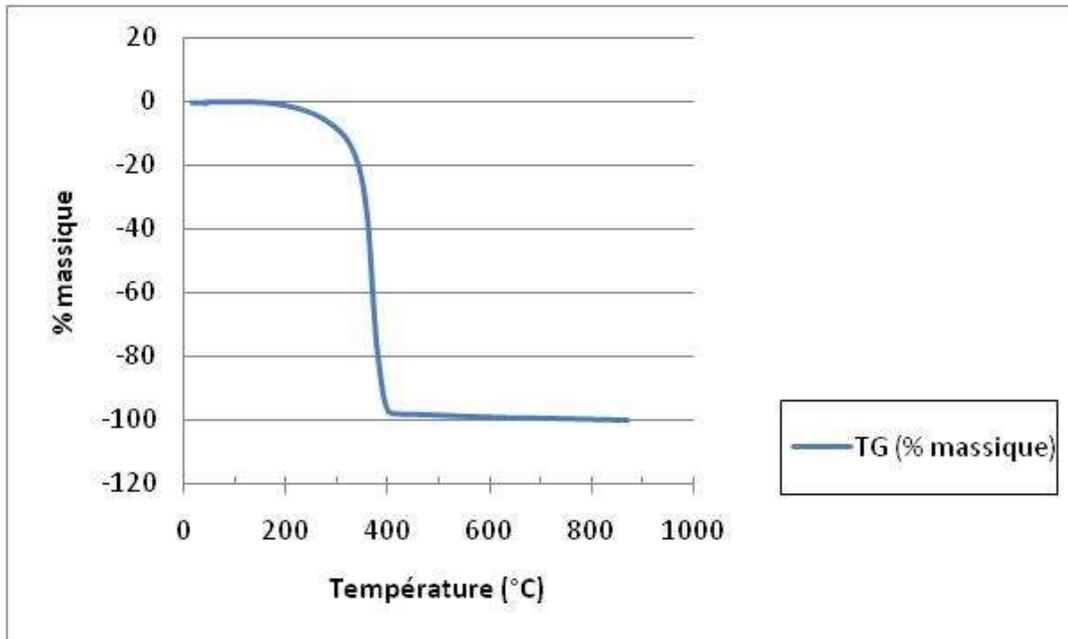


Figure 17 : Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie du Pluronic 123

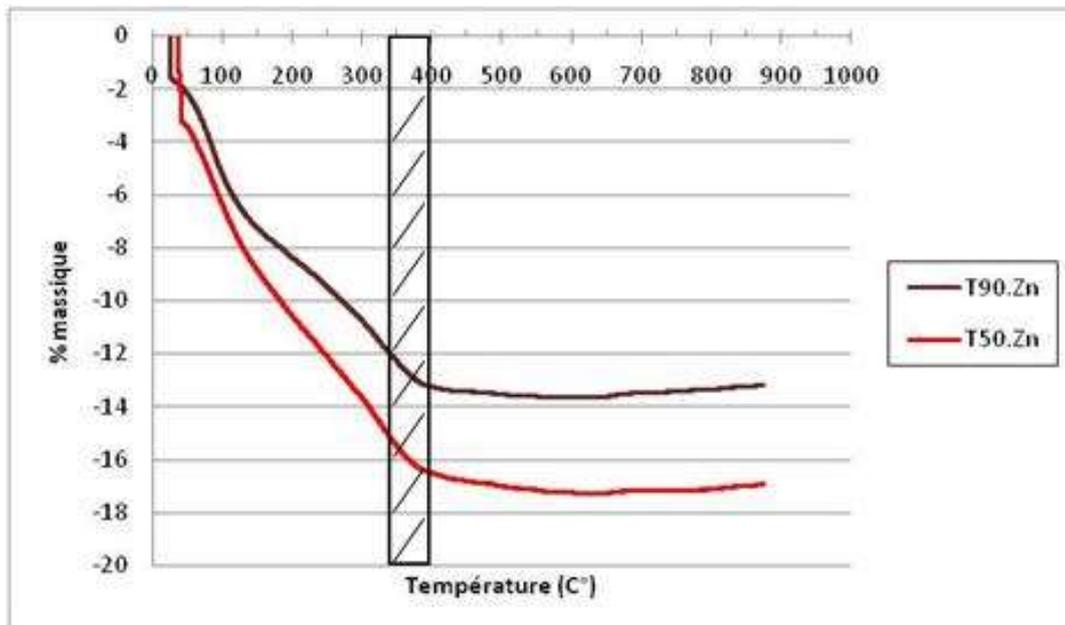


Figure 18 : Analyse thermogravimétrie des composés TiO₂, T50 et T90, dopé au zinc

La perte massique des matériaux T50.Zn et T90.Zn met en évidence quatre gammes de température distinctes qui semblent, à la vue des pentes similaires, indépendantes de la température de synthèse :

- La gamme de température entre 27 et 200°C correspond à la perte de molécules d'eau physisorbées à la surface des matériaux. Une variation est observée en fonction du type de synthèse, T50 ou T90. A plus haute température, il y a une plus forte condensation de HO⁻ sur la surface.
- La gamme de température entre 200 et 400°C correspondrait à une perte de molécules d'eau localisées à l'intérieur de la structure du matériau ainsi qu'au dégagement d'éléments azotés, les NO_x [132] [146]. En effet lors de la procédure de lavage nous avons utilisé des nitrates de métaux pour extraire le surfactant de la structure du TiO₂ mais également pour le doper. L'analyse IRTF a mis en évidence la présence de ces ions nitrates dans les matériaux qui ont été par la suite quantifiés lors des analyses élémentaires par ICP.
- Les deux dernières gammes de température entre 400-600 et 600-800°C correspondent à des pertes massives exclusivement dues à la condensation des groupements hydroxydes des matériaux sous formes d'eau. Entre 600 et 800°C nous observons un gain de masse exclusivement pour les matériaux synthétisés à 90°C. Ce phénomène peut s'expliquer par une modification de la structure cristalline des matériaux.

Les résultats présentés Figure 19, représentent une comparaison de tous les matériaux TiO₂ dopés au zinc, magnésium et aluminium pour les synthèses T50 et T90 avec une concentration en solution métallique de dopage de 5.10⁻² mol.L⁻¹.

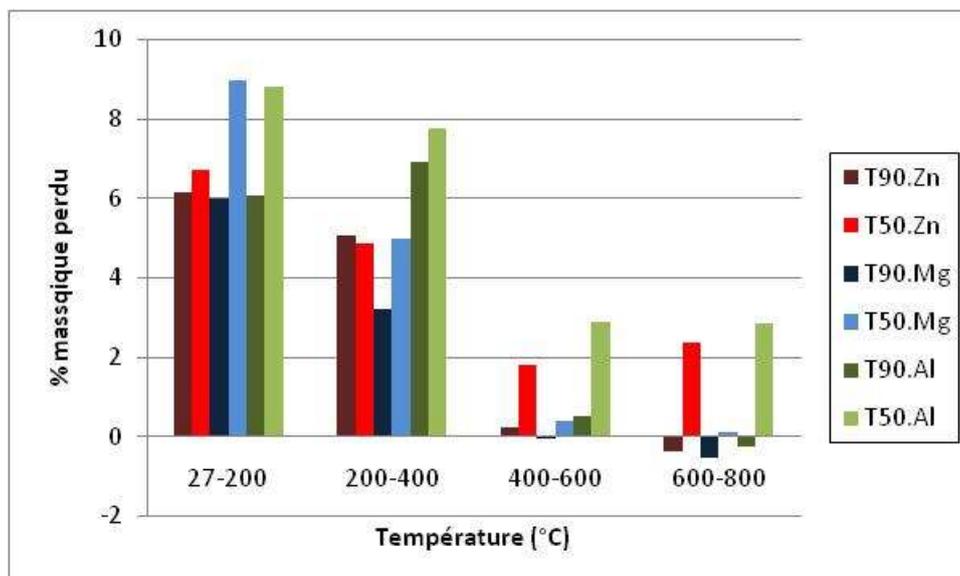


Figure 19 : Analyse thermogravimétrique pour les matériaux TiO₂ synthétisés à 50 et 90°C (T50, T90), dopés avec de l'aluminium, du zinc et du magnésium

II.3.3 Étude microscopique

Les matériaux TiO_2 dopés avec les métaux zinc, magnésium et aluminium ont été observés par Microscopie Électronique à Transmission (MET). Les Figures 20, 21 et 22 illustrent les images MET des matériaux TiO_2 , T50 et T90 dopés au zinc, au magnésium et à l'aluminium. La morphologie des matériaux se présente généralement sous la forme de bâtonnets cristallins avec un arrangement et une taille qui diffèrent en fonction du métal dopant utilisé et du protocole de fin de synthèse choisi. Dans le cas des matériaux TiO_2 T50, nous observons un empilement de bâtonnet d'environ 2,5 nm d'épaisseur avec un arrangement majoritairement en forme de fleur. Tandis que pour les matériaux TiO_2 T90, nous observons des contours plus nets des bâtonnets dus à un empilement moindre et un arrangement majoritairement sous forme de fagots qui mesurent entre 15 et 50 nm de long et 5 nm de large.

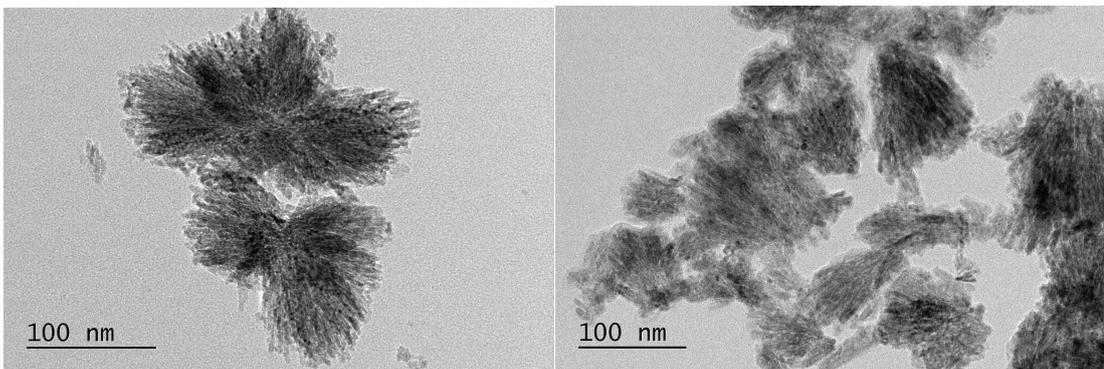


Figure 20 : Image MET des matériaux TiO_2 dopés au zinc, synthétisé à 50 (T50.Zn) et 90°C (T90.Zn)

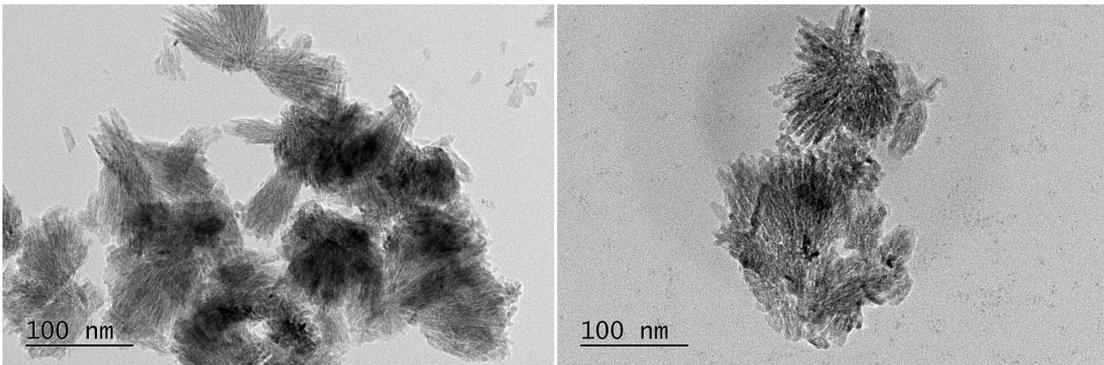


Figure 21 : Image MET des matériaux TiO_2 dopés au magnésium, synthétisé à 50 (T50.Mg) et 90°C (T90.Mg)

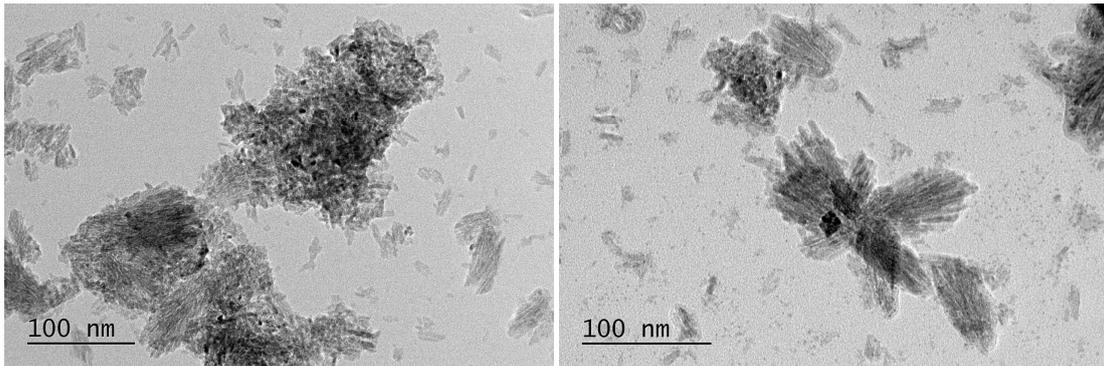


Figure 22 : Image MET des matériaux TiO_2 dopés à l'aluminium, synthétisé à 50 (T50.Al) et 90°C (T90.Al)

Une analyse par diffraction électronique a été effectuée sur tous les matériaux, comme par exemple le T90.Zn représenté Figures 23, 24 et 25, afin de déterminer la structure cristalline du TiO_2 dopé. Les différents plans de diffractions électroniques sont représentés par des cercles qui sont spécifiques à la phase observée. En s'appuyant sur les abaques [147] nous pouvons dire que tous les matériaux synthétisés, sont de structure 100% rutile. Seules les tailles des cristaux et leurs arrangements sont modifiés en fonction de la température de synthèse et du dopant métallique utilisé.

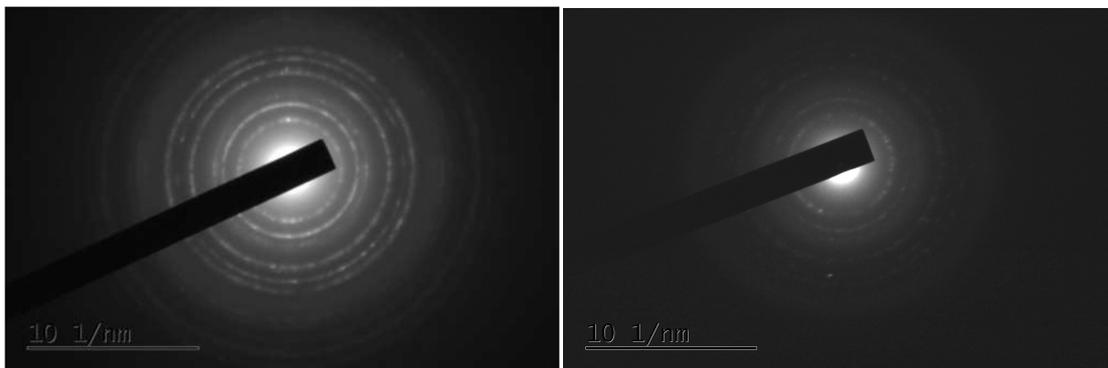


Figure 23 : Diffraction électronique des matériaux TiO_2 dopés au zinc, synthétisés à 90 et 50°C (T90.Zn et T50.Zn)

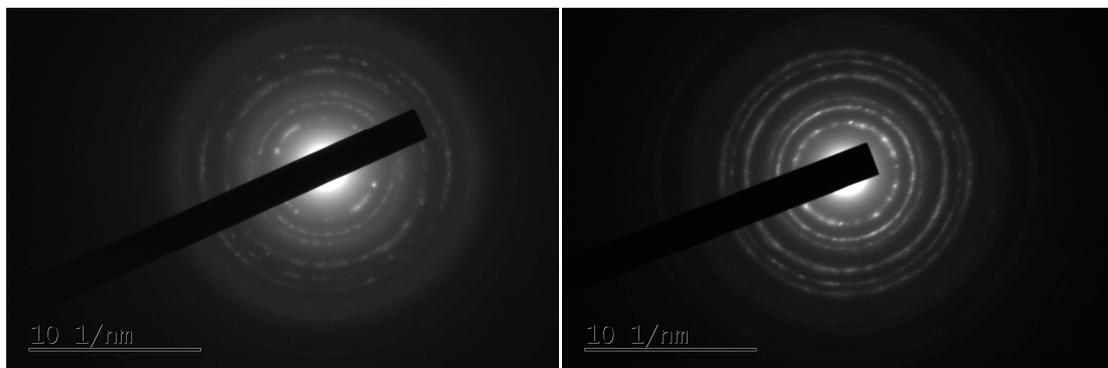


Figure 24 : Diffraction électronique des matériaux TiO_2 dopés au magnésium, synthétisés à 90 et 50°C (T90.Mg et T50.Mg)

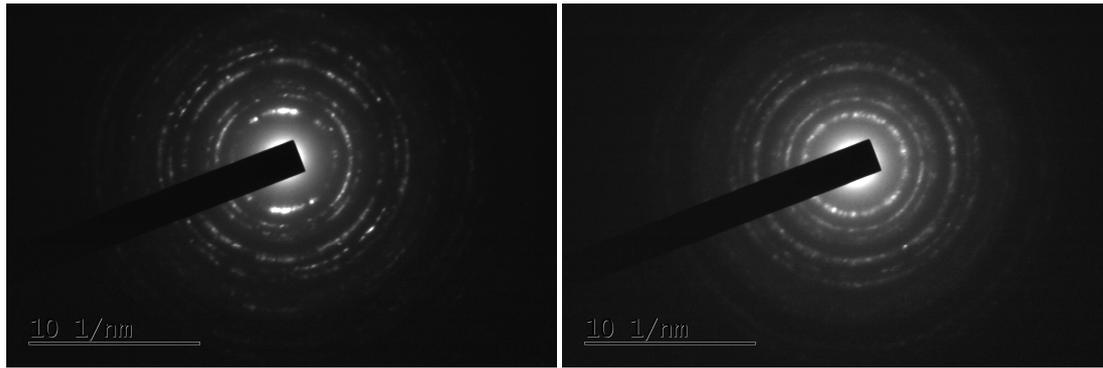


Figure 25 : Diffraction électronique des matériaux TiO_2 dopés à l'aluminium, synthétisés à 90 et 50°C (T90.Al et T50.Al)

Il convient de mentionner que la phase rutile est généralement synthétisée à la suite d'un procédé de calcination [148] [149]. Hengbo Yin et al. [150] ont eux aussi synthétisé un matériau TiO_2 avec une morphologie sous formes de bâtonnets et une phase cristalline rutile sans ce procédé de calcination. Afin d'obtenir ce matériau, ils ont utilisé du TiO_2 amorphe comme matière de départ ainsi que l'acide nitrique comme catalyseur. Mis à part les réactifs utilisés, la différence la plus notable avec notre méthode réside sur la température, qui dans leur cas situe entre 150 et 220 °C et leur procédé de synthèse, en autoclave. C'est cet autoclavage couplé à l'utilisation d'acide nitrique qui permet la formation et la sélectivité de la phase obtenue.

II.3.4 Diffraction des rayons X

Les matériaux obtenus possèdent une morphologie dépendante de la température de synthèse choisie et indépendante du métal utilisé pour doper le TiO₂. Il est alors intéressant de caractériser la structure cristalline du matériau en fonction de la température de synthèse. Les Figures 26, 27 et 28 illustrent respectivement les diffractogrammes d'un matériau synthétisé à 50 et 90°C et dopé au zinc, les matériaux synthétisés à 50°C avec différents métaux dopants ainsi que les matériaux synthétisés à 90°C avec différents métaux dopants.

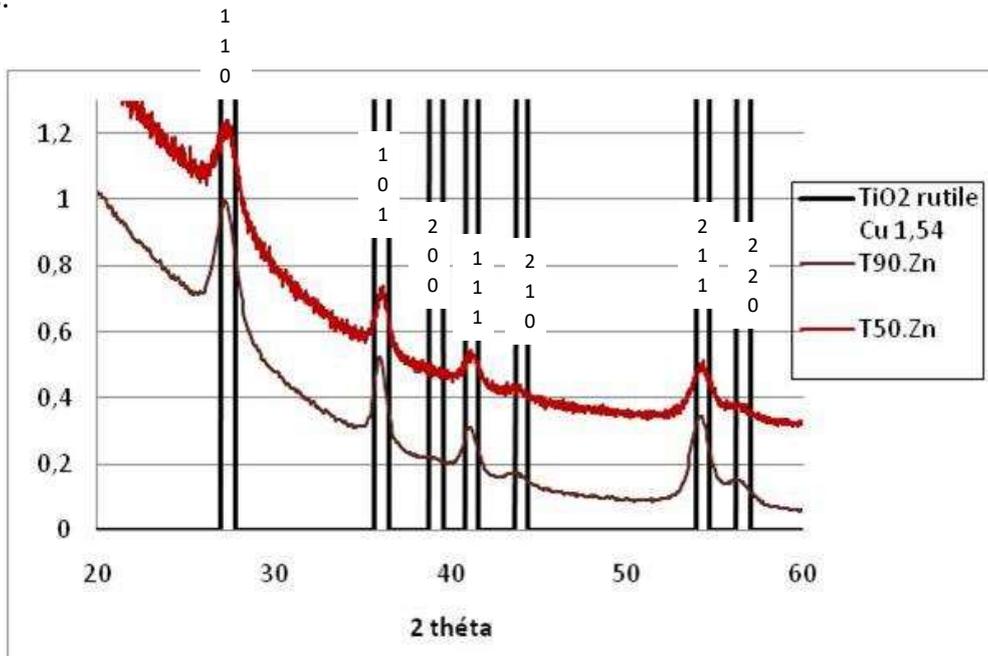


Figure 26 : Diffractogramme des rayons X des matériaux T90.Zn et T50.Zn

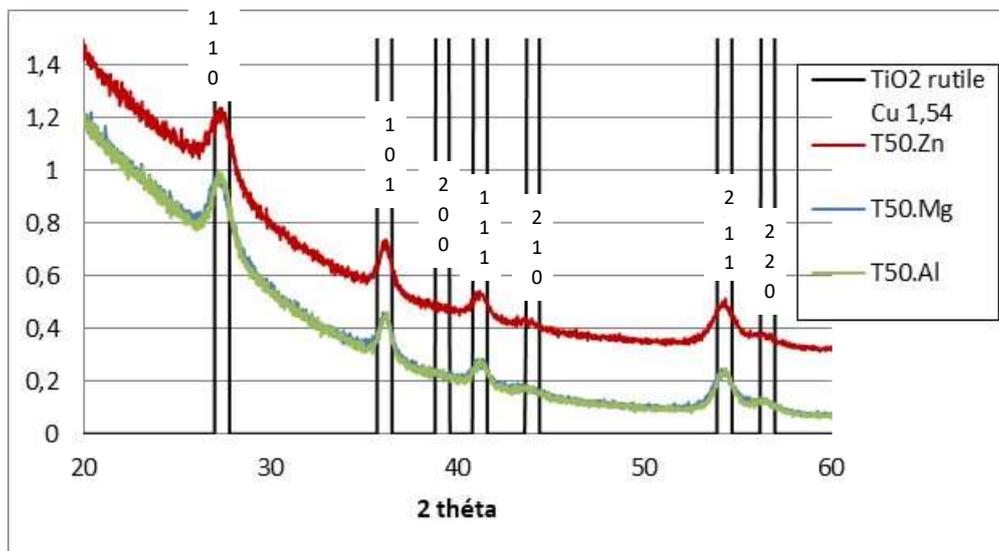


Figure 27 : Diffractogramme des rayons X des matériaux T50.Zn, T50.Mg et T50.Al

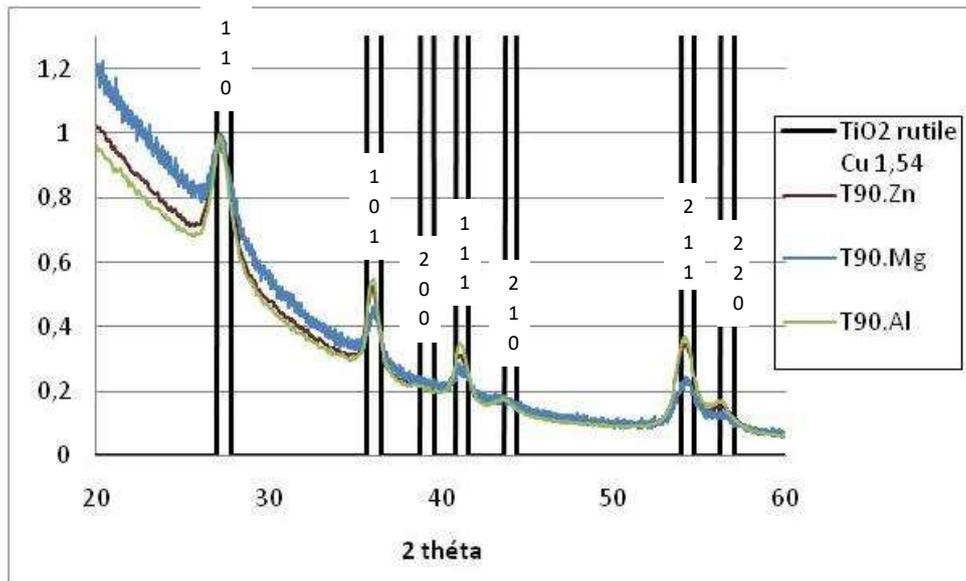


Figure 28: Diffractogramme des rayons X des matériaux T90.Zn, T90.Mg et T90.Al

Les spectres de diffractions obtenus confirment la nature de la phase cristalline. Les pics caractéristiques de la phase rutiles sont présents à 100% pour tous les matériaux et ce quelle que soit la température de synthèse et le métal dopant utilisé. V. Vaiano et al [151] obtiennent un composé TiO_2 de phase anatase après un post traitement thermique à $650^\circ C$. Ils montrent aussi qu'un dopage de ce matériau avec du palladium (Pd) n'apporte pas de modification de la phase cristalline, et ce, quelque soit le pourcentage massique utilisé. Aucun pic ou variation, pouvant mettre en évidence la présence des différents métaux dopant, n'est détecté dans les spectres de diffractions. Cela peut cependant être aussi dû à la faible quantité de métal dopant le composé TiO_2 [152].

II.3.5 Porosimétrie des matériaux synthétisés

Huajun Feng et al. [153] ont montré une corrélation entre les performances photocatalytiques et la surface spécifique de matériaux TiO_2 dopé avec un métal. Bien qu'ils utilisent des protocoles et des températures de synthèse du TiO_2 totalement différentes aux conditions de synthèse étudiées dans le cadre de ce travail, ils ont ainsi observé que l'augmentation de la surface spécifique améliore la performance photocatalytique du matériau. Il est ainsi question d'étudier l'influence du métal dopant, de la température de synthèse et de la température d'activation sur la porosité (surface spécifique) des matériaux TiO_2 dopés synthétisés. Cette porosité a été caractérisée par adsorption d'azote à 77 K au moyen de la Théorie de Brunauer- Emmett-Teller (BET).

II.3.5.1 Porosité et activation

On considère un solide comme "poreux" s'il possède des cavités ou des canaux plus profonds que larges. La classification des pores selon leurs tailles, proposée par l'International Union of Pure and Applied Chemistry [137], est présentée dans le tableau 6.

Tableau 6 : Classification de la porosité selon IUPAC

Diamètre des pores	Classe
< 2nm	Micropores
$2 \text{ nm} < d_{\text{pores}} < 50 \text{ nm}$	Mésopores
> 50 nm	Macropores

Les matériaux synthétisés ont été activés par dégazage sous vide primaire (10^{-3} mbar) afin d'éliminer tous les résidus de solvants de synthèse présents dans leur structure. Les conditions d'activations telles que la température et le temps, sont très déterminantes afin d'éviter de détériorer la structure du matériau et ainsi optimiser sa porosité. Une étude concernant l'influence de la température d'activation du composé est présentée à l'aide des Figures 29 et 30 qui illustrent respectivement l'évolution des isothermes d'adsorption/désorption pour un même composé T50.Zn et l'évolution de la surface spécifique (A) de tous les composés en fonction de la température d'activation du matériau. Le temps d'activation a été fixé à 24h pour chaque température d'activation. Cette durée de 24 heures représente le temps optimal d'activation au-delà duquel il n'y a pas d'amélioration de la surface spécifique.

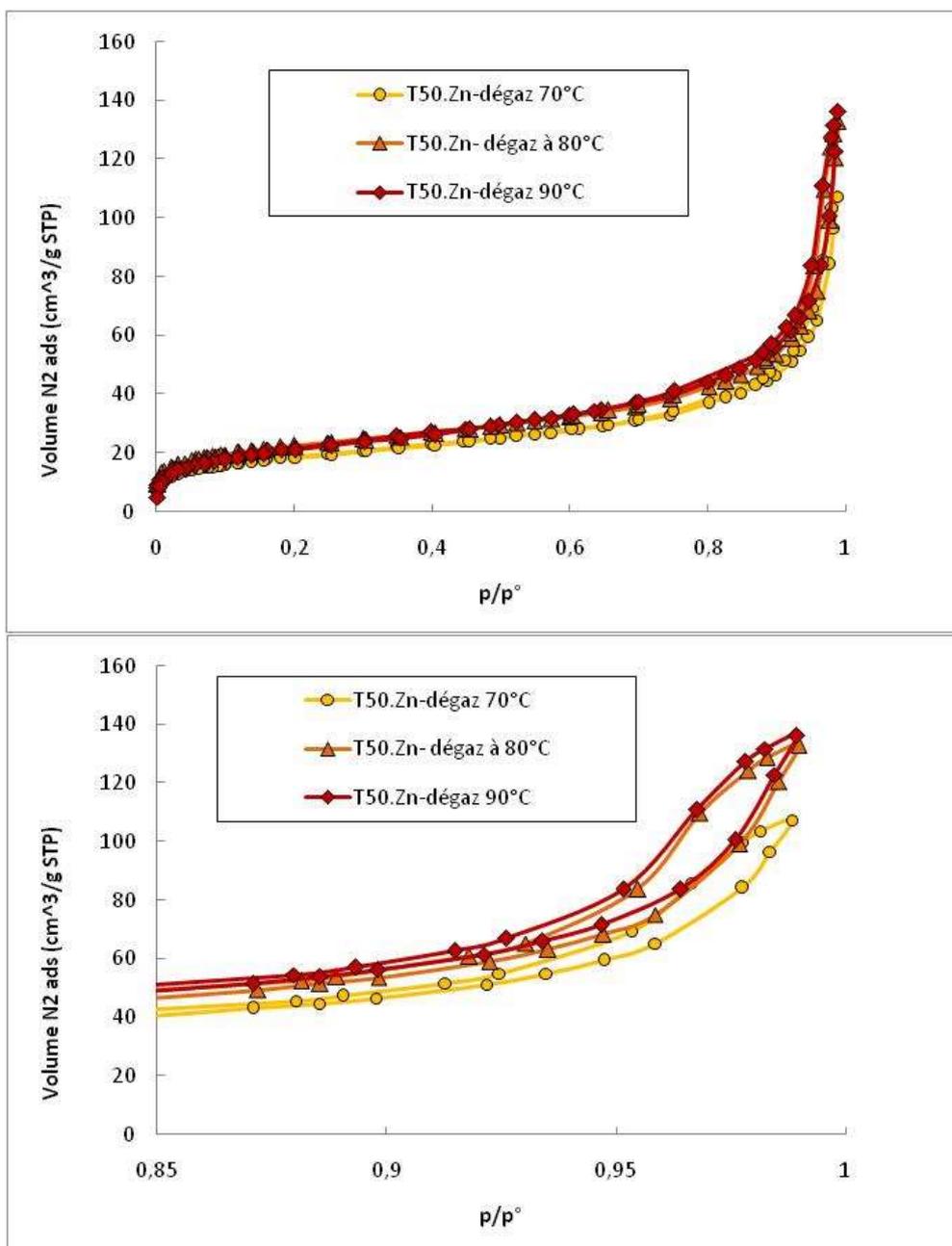


Figure 29 : Isotherme d'adsorption désorption N₂ des matériaux TiO₂synthétisés à 50 (T50), dopés au zinc, activés à 70 (jaune), 80 (orange) et 90°C (rouge)

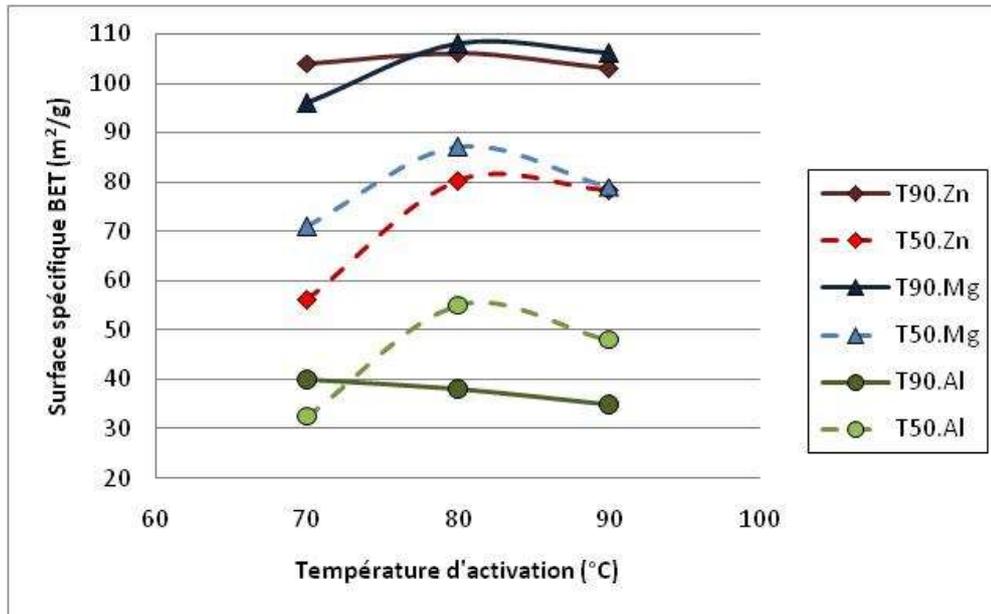


Figure 30 : Surface spécifique des matériaux TiO₂ dopés en fonction de la température d'activation

La comparaison des isothermes d'adsorption/désorption de N₂ présentée Figure 29 sur les matériaux T50.Zn montre une augmentation du volume de N₂ (cm³.g⁻¹ STP) adsorbé par le matériau avec l'augmentation de la température d'activation. Ce résultat est conforme à celui attendu car l'augmentation de la température d'activation permet hypothétiquement de mieux activer le matériau en éliminant les résidus de solvants encore présents à la surface et/ou dans les pores et/ou dans les interstices de celui-ci. En s'appuyant sur les résultats présentés Figure 30, la température d'activation, permettant d'obtenir la plus grande surface spécifique possible, est différente selon le matériau étudié mais une valeur de 80°C semble être optimale à tous les matériaux. Nous notons qu'à l'exemple du matériau T50.Mg la surface spécifique diminue quand celle-ci est supérieure à 80°C. Tandis que pour le matériau T50.Zn la surface spécifique semble se stabiliser au dessus d'une température de 80°C pour l'activation. La surface spécifique des matériaux T90 montre une certaine stabilité avec l'augmentation de la température d'activation et ce quel que soit le métal dopant choisi.

La diminution de la surface spécifique observée pour les matériaux T50.Mg et T50.Al après 80°C, pourrait être due à un changement de morphologie avec l'augmentation de la température. On peut donc déduire de ces observations qu'une température d'activation optimale doit être choisie pour obtenir un matériau le plus propre possible sans altérer la morphologie et la structure obtenue par la méthode de synthèse.

II.3.5.2 Surfaces spécifiques des matériaux synthétisés

II.3.5.2.1 Influence de la température de synthèse

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K des matériaux de TiO_2 (T90 et T50) dopés et activés à 80°C sont respectivement représentées Figures 31 et 32.

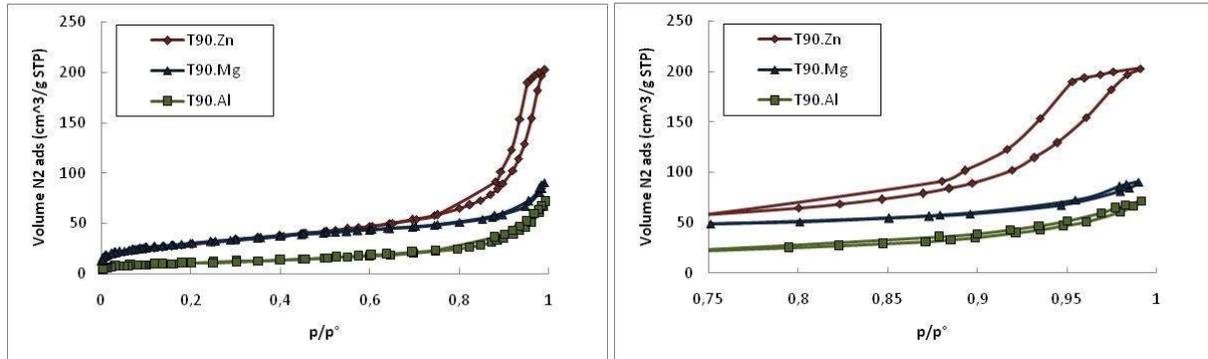


Figure 31 : Isotherme d'adsorption/désorption N_2 des matériaux TiO_2 synthétisés à 90°C (T90), dopés au magnésium, au zinc et à l'aluminium

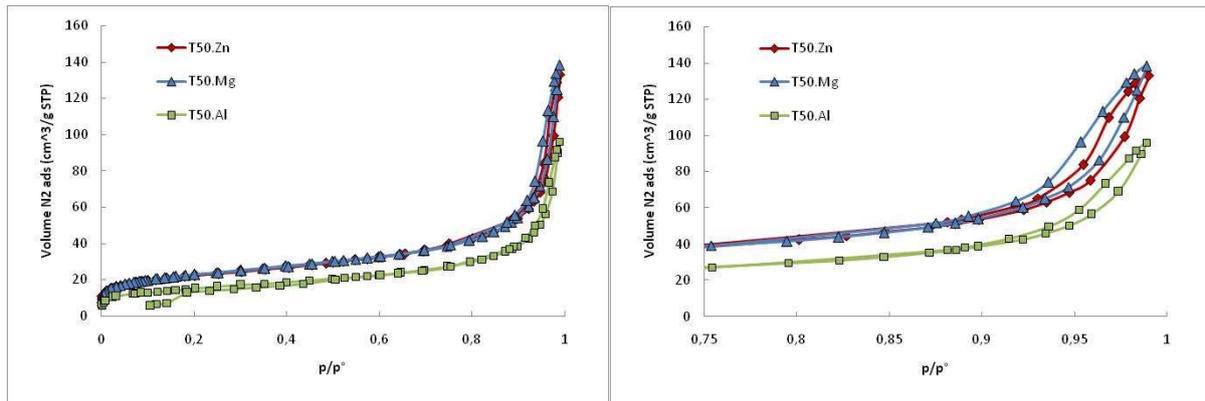


Figure 32 : Isotherme d'adsorption/désorption N_2 des matériaux TiO_2 synthétisés à 50°C (T50), dopés au magnésium, au zinc et à l'aluminium

D'après la classification IUPAC, les isothermes obtenues pour les matériaux TiO_2 dopés, à pression atmosphérique, avec du zinc (T.Zn), de l'aluminium (T.Al) et du magnésium (T.Mg) sont de type II. Ils sont caractéristiques de matériau non poreux ou macroporeux, indépendamment du protocole de synthèse (T.50 ou T.90) utilisé. Par rapport aux résultats MET présentés précédemment et la morphologie sous formes de bâtonnets observées, nous pouvons déduire que les matériaux synthétisés ont des structures non poreuses indépendantes de la température de synthèse. La porosité observée est de type interstitiel. Les surfaces spécifiques déterminées à partir des isothermes d'adsorption des différents matériaux synthétisés (dopés à pression atmosphérique) sont présentées en fonction du métal dopant et de la température de synthèse dans le Tableau 7.

Nous pouvons en premier lieu comparer les matériaux ayant la même température de synthèse. Les matériaux dopés au zinc et au magnésium ont une surface spécifique semblable à T50 et T90. Nous observons une surface spécifique plus faible pour le dopage à l'aluminium. Lorsque l'on compare les matériaux T50 et T90, nous remarquons pour les dopages au zinc et au magnésium, une surface spécifique plus grande pour les matériaux T90. Tandis que pour l'aluminium, la surface spécifique la plus grande est observée pour la synthèse T50. Cela s'explique d'une part, par la taille et la morphologie du matériau. Dans le cas d'un arrangement en forme de fleur, caractéristique des matériaux synthétisés à T50 nous notons une surface spécifique plus petite due à l'empilement successif de petites entités tandis que pour les arrangements sous forme de fagot, caractéristiques des matériaux synthétisés à T90 (cf paragraphe II.3.3), nous observons une surface spécifique plus importante du fait d'un empilement moindre. D'autre part, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'affinité du métal pour la surface du TiO_2 joue un rôle important lors du dopage et donc sur la surface spécifique mesurée. Nous observons que l'influence de la température augmente en fonction de la diminution de la taille du rayon cationique du métal dopant avec 74 ppm pour Zn^{2+} , 66 ppm pour Mg^{2+} et 56 ppm pour Al^{3+} .

Les surfaces spécifiques BET obtenues ont été comparées à celles de la littérature dans le Tableau 7. D'après les résultats présentés, il apparaît que les valeurs des surfaces spécifiques des matériaux issus de la littérature varient aussi en fonction du métal dopant et de la méthode de synthèse (le facteur température). Les matériaux issus de la littérature et dopés avec des métaux tels que le fer (Fe) [154] et le nickel (Ni) [155] ont tous deux une structure cristalline finale anatase. Cette structure est due à l'absence de calcination ou une température de calcination inférieure à 600°C durant la synthèse. Ces deux synthèses peuvent être comparées à la méthode utilisée dans le cadre de notre étude, car dans notre cas la température de synthèse du TiO_2 est inférieure à 100°C . Pour ces deux cas, nous notons des surfaces spécifiques de $111 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (dopant fer) et $169 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (dopant nickel) qui sont supérieures à celles de nos matériaux obtenus dans le cadre de nos synthèses T50 et T90. Les surfaces spécifiques des matériaux T90.Zn et T90.Mg (respectivement 106 et $108 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) sont comparables à celle du matériau dopé au fer. Typiquement, les différences de surfaces spécifiques constatées peuvent être dues aux conditions de synthèses différentes mises en évidence précédemment, telles que la température et le temps de synthèse, le métal dopant utilisé, la méthode et la température de dopage, la morphologie du matériau obtenu ou encore la méthode ou la température d'activation appliquée.

Tableau 7 : Comparaison des surfaces spécifiques BET des différents matériaux TiO₂ dopés avec la littérature

Métal dopant TiO ₂ à P _{atmo}	Caractéristique de synthèse et dopage	Post traitement par calcination	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Référence
T50.Zn	Synthèse hydrothermale à 50°C et dopage à T _{ambiante}	-	80	ce travail
T50.Mg	Synthèse hydrothermale à 50°C et dopage à T _{ambiante}	-	87	ce travail
T50.Al	Synthèse hydrothermale à 50°C et dopage à T _{ambiante}	-	55	ce travail
T90.Zn	Synthèse hydrothermale à 90°C et dopage à T _{ambiante}	-	106	ce travail
T90.Mg	Synthèse hydrothermale à 90°C et dopage à T _{ambiante}	-	108	ce travail
T90.Al	Synthèse hydrothermale à 90°C et dopage à T _{ambiante}	-	38	ce travail
Mg	Procédé sol/gel, 0.2% ratio molaire,	450°C	48	[156]
Pd	Hydrolyse du TiO ₂ et procédé de photo-déposition du métal	650°C	46-49	[151]
Ag	Température de synthèse à 180°C	450 et 700°C	89	[153]
Fe			109	
Fe	Température de synthèse à 25°C Et dopage à 200°C	-	111	[154]
Ni	Température de synthèse de 40 à 100°C	450	169	[155]

II.3.5.3 Influence du temps de synthèse du TiO₂

Comme expliqué précédemment lors de la comparaison de nos résultats obtenus avec ceux de la littérature, il apparaît que le temps de synthèse indépendamment de la température, semble influencer la structure du matériau et sa surface spécifique. Le Tableau 8 regroupe les mesures de la surface spécifique de matériaux TiO₂ dopés au zinc (T.Zn) avec une concentration de solution de métal dopant de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour différents temps de synthèse. Un suivi de la surface spécifique au cours d'une synthèse fixée à 50°C (T50) a été effectué. Ces résultats sont comparés au matériau T90.Zn synthétisé à 90°C avec un temps de synthèse de 48 heures.

Tableau 8 : Variation de la surface spécifique du matériau TiO₂ dopé au zinc en fonction de la température de synthèse (température d'activation fixée à 80°C)

Matériaux (température et temps de synthèse)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
T50.Zn (90 min)	56,61
T50.Zn (12h)	60,76
T50.Zn (16h)	68,85
T50.Zn (24h)	80,24
T90.Zn (48h)	106,41

La première étape de la synthèse après ajout du précurseur de titane se déroule à 50°C. Les résultats de mesure de la surface spécifique lors de cette phase sont présentés dans le tableau 8 et la figure 33. Nous observons une augmentation de la surface spécifique en fonction du temps de synthèse avec pour résultats une valeur de 56,61 m².g⁻¹ après 90 minutes de synthèse et 80,24 m².g⁻¹ après 24 h de synthèse à 50°C. Ces observations montrent un processus de développement de nos particules de TiO₂. Elles se forment, grandissent, prennent une morphologie en bâtonnets et se rassemblent en structure de types fleurs après 24 heures puis fagot après 48 heures de synthèse (Figure 20).

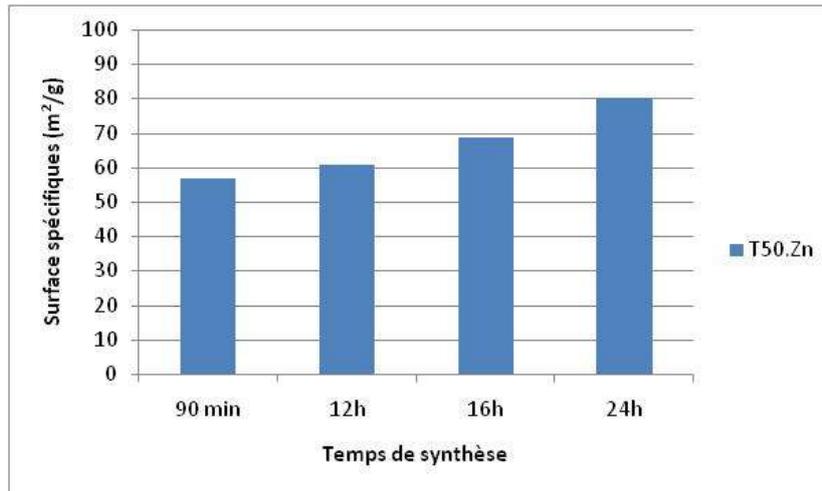


Figure 33 : Variation de la surface spécifique des matériaux TiO₂ dopé au zinc en fonction du temps pour T50.Zn

Des mesures SAXS/WAXS ex situ de la synthèse ont été effectuées au SYNCHROTRON SOLEIL de Paris Saclay, afin d'obtenir des informations sur la structure cristalline ainsi que la taille et la morphologie des particules en cours de synthèse. Cette analyse nous a permis de construire un scénario de réaction de coalescence ou de dissolution/précipitation à partir duquel des particules de petites tailles se forment au cours du temps puis s'agrègent pour former des objets plus denses et de plus grandes tailles jusqu'à une taille limite. Par la suite, seul l'état d'agrégation évolue, et c'est ce phénomène et cette différence de morphologie, que nous observons sur les images de microscopie où les matériaux se présentent sous un arrangement de type "fleur" ou "fagots". Les temps d'expérience SAXS/WAXS étant difficile à obtenir surtout en période COVID il nous a été malheureusement impossible de poursuivre cette étude. Une nouvelle campagne de mesure a été effectuée dernièrement et les résultats sont en cours de traitement.

II.3.5.4 Analyse par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)

Après avoir mis en évidence l'influence de la température et du temps de synthèse sur la surface spécifique des matériaux synthétisés, il convient de mesurer la quantité de métal dopant introduit dans les matériaux. Pour une même concentration de solution de dopage soit $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, la quantité de métal mesurée par ICP est reportée dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Bilan des quantités de métal dopant des matériaux TiO_2 synthétisés à 90 et 50°C.

Matériaux	Quantité de métal dopant (ppm)	Surface spécifique $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
T90.Zn	21,6	106
T50.Zn	41,4	80
T90.Mg	56,4	108
T50.Mg	78,3	87
T90.Al	211,3	38
T50.Al	151,5	55

Les résultats obtenus montrent alors que la quantité de métal varie en fonction :

- De la température et du temps de synthèse avec des quantités de métal dopant, zinc et magnésium. Quantités de métal plus faibles pour les matériaux synthétisés à 90°C par rapport à 50°C.
- En fonction du métal dopant choisi, on observe pour les matériaux synthétisés à 50°C, une plus grande quantité de métal mesuré avec l'aluminium, qu'avec le magnésium et le zinc avec des valeurs de 151, 78 et 41 ppm respectivement.

Néanmoins, cette tendance observée n'est valable que pour les matériaux TiO_2 dopés au zinc et au magnésium. La quantité d'aluminium mesurée est 4 à 10 fois plus importante pour les matériaux synthétisés à 50°C et 2 à 4 fois plus importante pour les matériaux synthétisés à 90°C. L'hypothèse d'une affinité plus forte de l'aluminium pour la surface du TiO_2 et/ou d'un avantage du à sa faible taille cationique se pose. Lorsque l'on compare la quantité de métal introduit par rapport à la surface spécifique mesurée, tous les matériaux synthétisés montrent que lorsque la quantité de métal introduite augmente, la surface spécifique mesurée diminue.

Conclusion du chapitre 2

Dans le cadre de synthèse hydrothermale de matériau TiO_2 (dopé ou non), nous observons quasi-systématiquement dans la littérature une phase post-traitement thermique ou de calcination. Ce procédé est majoritairement utilisé afin : d'éliminer le surfactant (permettant de contrôler la cristallisation homogène de précurseurs inorganiques mixtes et empêcher l'agrégation de particules) et de modifier ou d'homogénéiser la structure cristalline observée. La méthode de synthèse hydrothermale utilisée ici, présente selon le cas, une température maximale de synthèse allant de 50 à 90°C sans post-traitement thermique. Le surfactant, le Pluronic 123, est éliminé lors du procédé de lavage qui nous permet également de doper dans un même temps le matériau TiO_2 avec des métaux tels que le zinc, le magnésium et l'aluminium.

La caractérisation des matériaux ainsi obtenus présente une phase cristalline de type rutile avec une morphologie en "bâtonnets" et différents arrangements de types fleur ou fagot.

Bibliographie du chapitre 2

127. **K. Byrappa, M. Yoshimura.** *Handbook of hydrothermal technology.* USA, New-York : s.n., 2001.
128. *Surfactant effect on phase-controlled synthesis and photocatalyst property of TiO₂ nanoparticles.* **Jirayu Yuenyongsuwan, Nanyanat Nithiyakorn, Peyapa Sabkird, Edgar A.O'Rear, Thirawudh Pongprayoon.** 2018, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 214, pp. 330-336.
129. *A critical review of metal-doped TiO₂ and its structure–physical properties–photocatalytic activity relationship in hydrogen production.* **Nur Syuhada Ibrahim, Wai Loon Leaw, Daud Mohamad, Siti Hajar Alias, Hadi Nur.** 2020, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, pp. 28553-28565.
130. **N.Pasternak.** *Synthèse de matériaux mésoporeux et nanoparticulaires plus écologiques à base de silicium et titane.* 2016. Thèse.
131. *SBA-15 synthesis: Are there lasting effects of temperature change within the first 10 min of TEOS polymerization ?* **Nancy Brodie-Linder, Gilberte Dosseh, Christiane Alba-Simonesco, Fabrice Audonnet, Marianne Impéror-Clerc.** 2008, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 108, pp. 73–81.
132. **N. Pasternak, N. Brodie-Linder.** *Procédé de préparation de nouveaux nanomatériaux.* FR1563227 déposée le 23/12/2015.
133. **C.Assaker.** *Synthèse et caractérisation de titanates mésoporeux organisés.* . 2014. p. 34/271, Manuscrit de Thèse.
134. *Synthesis of highly stable and crystalline mesoporous anatase by using a simple surfactant sulfuric acid carbonization method.* **R Zhang, B Tu, D Zhao.** 2010, *Chemistry–A European Journal*, Vol. 16, pp. 9977–9981.
135. *Method of preparing high crystalline nanoporous titanium dioxide at room temperature.* **Hae-Jin Kim, Jou-hahn Lee, Soon-Chang Lee, Hyun-Uk Lee, Won-Ki Hong, Hye-Ran Kim, Jung-Hye Seo.** 2014, United States Patent.
136. *The key to control Cu II loading in silica based mesoporous materials.* **Nancy Brodie-Linder, Regis Besse, Fabrice Audonnet, Sophie LeCaer, Johnny Deschamps, Marianne Impéror-Clerc, Christiane Alba-Simonesco.** August 2010, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 132, pp. 518-525.
137. **F. Rouquerol, J. Rouquerol & K. Sing.** *Adsorption by powders and porous solids.* . s.l. : Elsevier, 2014. pp. 57-104.

138. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.* **Sing, K.S.W.**, 1985, Pure Appl.Chem. , Vol. 57.
139. **Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S.W. Sing.** *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).* 2015. Vol. 87.
140. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.* **Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.**, 1938, J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 2, 309–319, Vol. 60, 2, pp. 309-319.
141. *Is the BET equation applicable to microporous adsorbents ?* . **Rouquerol, J., Llewellyn, P., Rouquerol, F.** 2007, Stud. Surf. Sci. Catal, pp. 49-56.
142. <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-%C3%A0-la-spectroscopie-uvvisible>. [En ligne]
143. *Synthesis and photocatalytic activity of co-doped mesoporous TiO₂ on Brij98/CTAB composite surfactant template.* **Xiaotong Zhang, Guowei Zhou, Jing Xu, Guangwei Bai, Lei Wang.** 2010, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 183, pp. 1394-1399.
144. *Thermal decomposition kinetics of polypyrrole and its star shaped.* **Metin Ak, Gülbanu Koyundereli Cilgi, Ferah Diba Kuru, Halil Cetisli.** 2013, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 111, pp. 1627-1632.
145. **inrs.** Plastiques, Risque et Analyse Thermique. *POLYMERE_PP.*
146. *Synthesis of compositionally graded nanocast NiO/NiCo₂O₄/Co₃O₄ mesoporous composites with tunable magnetic properties.* **Cabo, M.Pellicer, E.Rossinyol, E. Estrader, M. López-Ortega, A. Nogués, J.Castell,O.Surinach, S.Baró, M.Dolors Baró.** 2010, Journal of Materials Chemistry, Vol. 20, pp. 7021-7028.
147. **(U.S.), Natl. Bur. Stand.** *Standard X-Ray Diffraction powder diffraction* . s.l. : Monogr, 1969.
148. *Microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline rutile.* **Zhiqin Chen, Wenkui Li, Weijun Zeng, Mingsheng Li, Junhuai Xiang, Zehua Zhou, Junlin Huang.** 2008, Materials Letters, Vol. Volume 62, Issue 28, pp. 4343-4344.
149. *Hydrothermal synthesis of rutile-anatase TiO₂ nanobranched arrays for efficient dye-sensitize solar cells.* **Soon JinKwon, Hyo Beenlm, Jung EunNam, Jin KyuKang, Taek Sung Hwang, Kwang BokYi.** 2014, Applied Surface, Vol. 320, pp. 487-493.
150. *Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂.* **Hengbo Yin, Yuji Wada , Takayuki Kitamura , Shingo Kambe , Sadao Murasawa ,**

Hirotao Mori , Takao Sakata and Shozo Yanagida. 2001, Journal of Materials Chemistry, Vol. 11, pp. 1694-1703.

151. *Simultaneous Production of CH₄ and H₂ from Photocatalytic Reforming of Glucose Aqueous Solution on Sulfated Pd-TiO₂ Catalysts.* **V. Vaiano, Giuseppina Iervolino, Giuseppe Sarno, Diana Sannino, Luigi Rizzo, Julie J. Murcia Mesa, Maria C. Hidalgo and Jose A. Navío.** 2015, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles, Vol. Vol. 70 , pp. 791-902.

152. *Quantum yield with platinum modified TiO₂ photocatalyst for hydrogen production.* **Salvador Escobedo Salas, Benito Serrano Rosales, Hugo de Lasa.** August–September 2013, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 140-141, pp. 523-536.

153. *Hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of metal-ions doped TiO₂.* **Huajun Feng, Min-Hong Zhang, Liya E.Yu.** 2012, Applied Catalysis A: General, Vol. 413–414, pp. 238-244.

154. *Effect of Fe-doped TiO₂ nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue.* **Zhijie Li, Wenzhong Shen, Wensen He, Xiaotao Zu.** 15 July 2008, Journal of Hazardous Materials, Vol. Volume 155, Issue 3 , pp. Pages 590-594.

155. *Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution.* **Dengwei Jing, Yaojun Zhang, Liejin Guo.** 2005, Chemical Physics Letters , Vol. 415, pp. 74-78.

156. *Synthesis of Mg-Doped TiO₂ Nanoparticles under Different Conditions and its Photocatalytic Activity.* **Mohammad A. Behnajady, Bahare Alizade and Nasser Modirshahla.** 2011, Photochemistry and Photobiology, Vol. 87, pp. 1308-1314.

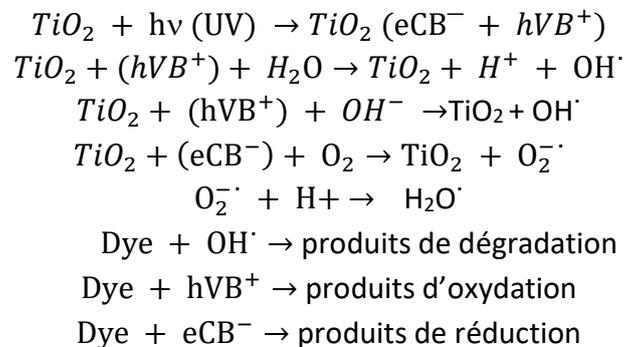
CHAPITRE 3 :

**Photo-réactivité des
photocatalyseurs
dopés à pression
atmosphérique**

Afin de mettre en évidence la photo-réactivité des matériaux synthétisés, le pouvoir photocatalytique de ces derniers a été quantifié au moyen d'une technique très répandue reposant sur la dégradation de colorants sous irradiations lumineuses [157] [158] [159].

Le TiO₂ est d'ores et déjà utilisé pour la dégradation, par photocatalyse, de colorants [160] [161] [162], ou encore de divers polluants comme les pesticides [163], les insecticides [164], les composés azotés [165]. L'activité photocatalytique des différents matériaux a alors été déterminée en mesurant l'absorbance de deux colorants en solution, le méthylorange (MO) et la rhodamine B (RhB), en fonction du temps d'irradiation sous UV et visible.

Les colorants utilisés sont le plus souvent classés selon leur structure chimique caractéristique de la nature du chromophore c'est à dire la partie de la molécule qui est à l'origine de sa couleur. Les principales familles de colorants sont les suivantes : azoïques, quinoniques, indigoïdes, phtaléine, les dérivés du triphénylamine, ainsi que les colorants nitrés et nitrosés. Le mécanisme de dégradation d'un colorant au moyen de TiO₂ par photocatalyse dans le visible ou sous irradiation solaire [166] est le suivant :



Où hv est l'énergie photonique nécessaire pour exciter le semi-conducteur.

Les polluants organiques peuvent être complètement minéralisés et cette dégradation totale peut être vérifiée par la technique Total Organic Carbon (TOC).

Les performances photocatalytiques des matériaux synthétisés et dopés à pression atmosphérique ont été étudiées en fonction de la nature du métal dopant et de sa concentration ainsi qu'en fonction de la porosité des matériaux, mise en évidence par leur surface spécifique BET.

III.1 Dégradation par photocatalyse de colorants sous UV et lumière visible des matériaux TiO₂ dopés

Protocole expérimental de photo-dégradation des colorants

Les capacités photo-catalytiques des matériaux TiO₂ ont été étudiées par photo-dégradation de solutions aqueuses de méthylorange (MO) et de rhodamine B (RhB) de concentration $C_0=3.10^{-5}$ mol.L⁻¹.

En termes de protocole expérimental, un ensemble de pilulier contenant 2 mg de matériaux TiO₂ dans 2 mL de solution aqueuse de colorant, a été préparé pour un suivi de la photo-dégradation au cours du temps. Une lampe UV avec filtre 365 nm de 230 W, ainsi qu'une lampe halogène de 500 W (flux lumineux de 8550 lumens dont le spectre s'étend entre 380 et 800 nm (presque similaire au spectre solaire) ont été utilisées comme source de lumière. Après une mise à l'obscurité pendant 30 min afin d'atteindre l'équilibre adsorption/désorption de la molécule de polluant modèle, les échantillons ont été placés sous un éclairage à une distance fixe (12 cm) de la source lumineuse. Toutes les irradiations ont été effectuées sous une température contrôlée de 31°C. Les absorbances des différents échantillons et des solutions de colorant (3.10^{-5} mol.L⁻¹) furent mesurées (après filtration avec filtre-seringue de 0,2 µm) au moyen d'un spectrophotomètre de type JASCO V-550 et relevées toutes les 30 minutes pendant 3 heures. Les résultats obtenus sont présentés après normalisation par rapport à l'absorbance du colorant seul (A=1).

III.1.1 Dégradation par photocatalyse du méthylorange

Le méthylorange, dont la structure moléculaire est représentée Figure 34, possède une longueur d'onde d'absorbance à 464 nm. Il fait partie de la famille des azoïques qui sont caractérisés par des liaisons doubles (N=N) liées généralement à des groupes aromatiques (Figure 35). Cette liaison double est à l'origine de la couleur du colorant et c'est la rupture de cette dernière qui entraîne sa décoloration [167].

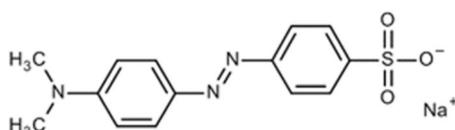


Figure 34: Structure moléculaire du méthylorange M= 302,35 g.mol⁻¹, pka=3,7

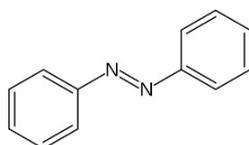


Figure 35: Structure moléculaire des colorants azoïques

Dans le cadre de la photo-dégradation sous irradiation ultraviolet (entre 365 nm), ce sont l'influence du protocole de synthèse (T50, T90), et l'influence du métal dopant qui ont été mises en évidence :

- Influence du protocole de synthèse (T50 et T90) sur la photo-dégradation du méthylorange sous irradiation ultraviolet

Les spectres d'absorbance des matériaux T90.Zn et T50.Zn, irradiés sous lumière ultraviolette, sont présentés Figure 36. La vitesse de photo-dégradation mise en évidence par le relevé d'absorbance fait toutes les 30 minutes est sensiblement la même pour ces matériaux, avec une absorbance de départ $A_{t_0} = 0,7$ et une absorbance finale $A_{t_3} = 0,1$. L'absorbance a diminué de 90 % après 3 heures d'illumination sous lumière UV.

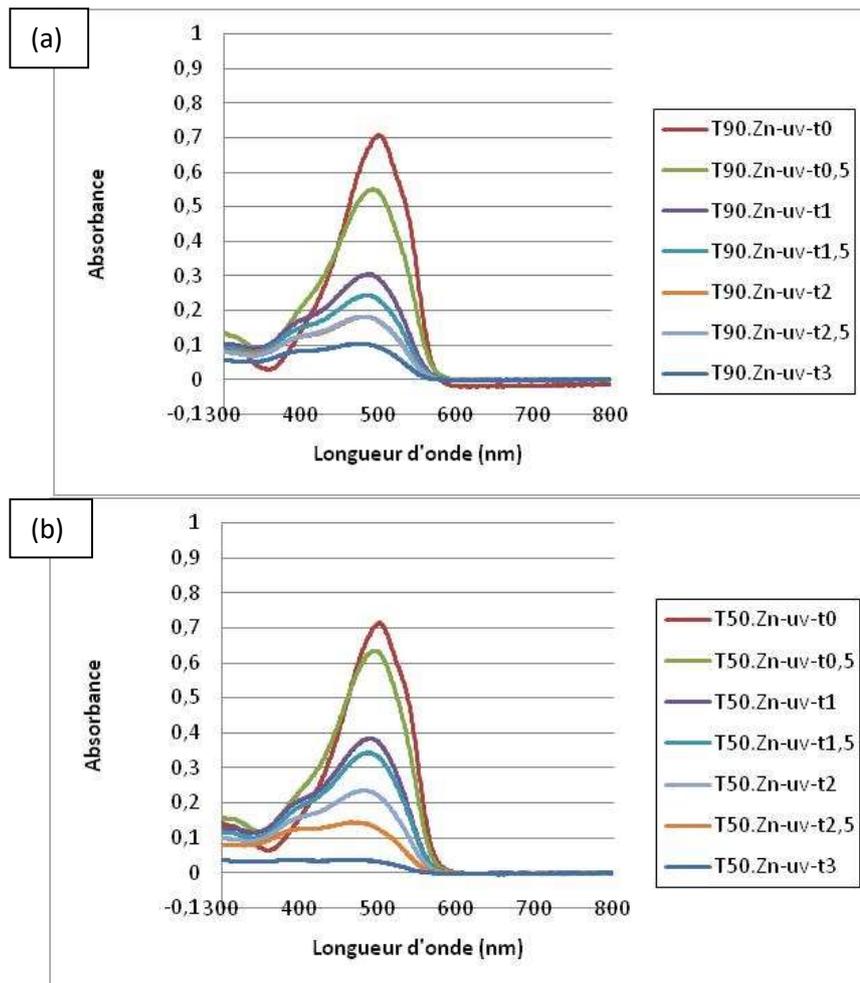


Figure 36: Spectre UV-Visible de la dégradation sous rayonnement ultra-violet (365 nm) du méthylorange en présence de TiO_2 synthétisé à 90°C et 50°C et dopé au zinc (T90.Zn (a) T50.Zn(b))

- Influence du métal dopant sur la photo-dégradation sous irradiation ultraviolet

En ce qui concerne les matériaux T50 dopés au zinc et au magnésium (Figure 37), nous observons des cinétiques de photo-dégradation différentes. Pour le Zn, la vitesse de dégradation est constante au cours de l'étude tandis que pour le Mg elle est plus forte en début d'étude et ralentie par la suite.

Le phénomène d'adsorption qui est visible par la différence d'absorbance mesurée avant illumination (A_{t_0}) est lui aussi différent en fonction du dopage avec $A_{t_0} = 0,8$ pour T50.Mg et $A_{t_0} = 0,7$ pour T50.Zn. Ces résultats montrent que la photo-dégradation des polluants sous ultraviolet, est indépendante de la méthode de synthèse du TiO_2 (T50 ou T90) et ne dépend que de la nature du métal dopant.

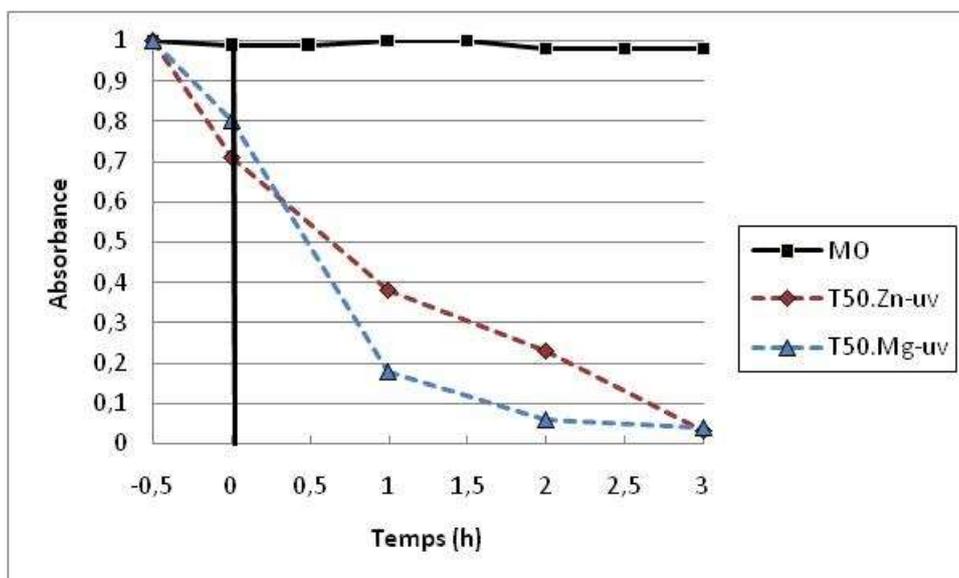


Figure 37 : Etude de la photo-dégradation du méthylorange par les matériaux T50.Zn et T50.Mg sous rayonnement ultraviolet

Dans le cadre de la photo-dégradation sous lumière visible (entre 380 et 800 nm), ce sont l'influence du protocole de synthèse (T50, T90), la proportion du phénomène d'adsorption ainsi que l'influence de la concentration en métal dopant qui ont été mises en évidence :

- Influence du protocole de synthèse (T50 et T90) sur la photo-dégradation du méthylorange sous lumière visible :

Les spectres d'absorbances des composés TiO_2 synthétisés à 50 et 90°C et dopés au zinc sont présentés Figure 38. Les résultats montrent une diminution de l'absorbance en fonction du temps de rayonnement sous lumière visible pour les deux matériaux. Une dégradation plus rapide est observée pour le matériau synthétisé à 50°C par rapport au matériau synthétisé à 90°C.

Nous notons une diminution de l'absorbance de 44% après trois heures d'illumination pour T50.Zn contre 32% pour T90.Zn. Nous remarquons également un processus de photo-dégradation du méthylorange différent. Pour le matériau T90.Zn, l'absorbance mesurée de la solution diminue en fonction du temps d'illumination avec une longueur d'onde constante du pic d'absorbance tandis que pour le matériau T50.Zn, nous observons deux phénomènes simultanés qui sont la diminution de l'absorbance et le shift du pic d'absorbance vers des longueurs d'ondes plus basses, soit de 480 à 380 nm. Lorsque nous comparons ces deux pics d'absorbance à celui du méthylorange (MO), ceux-ci se placent sous celui du colorant. Nous en déduisons qu'il s'agit bien de composés issus de la dégradation du méthylorange, avec une diminution de l'un à une longueur d'onde plus élevée, en faveur de l'autre à une longueur d'onde plus faible.

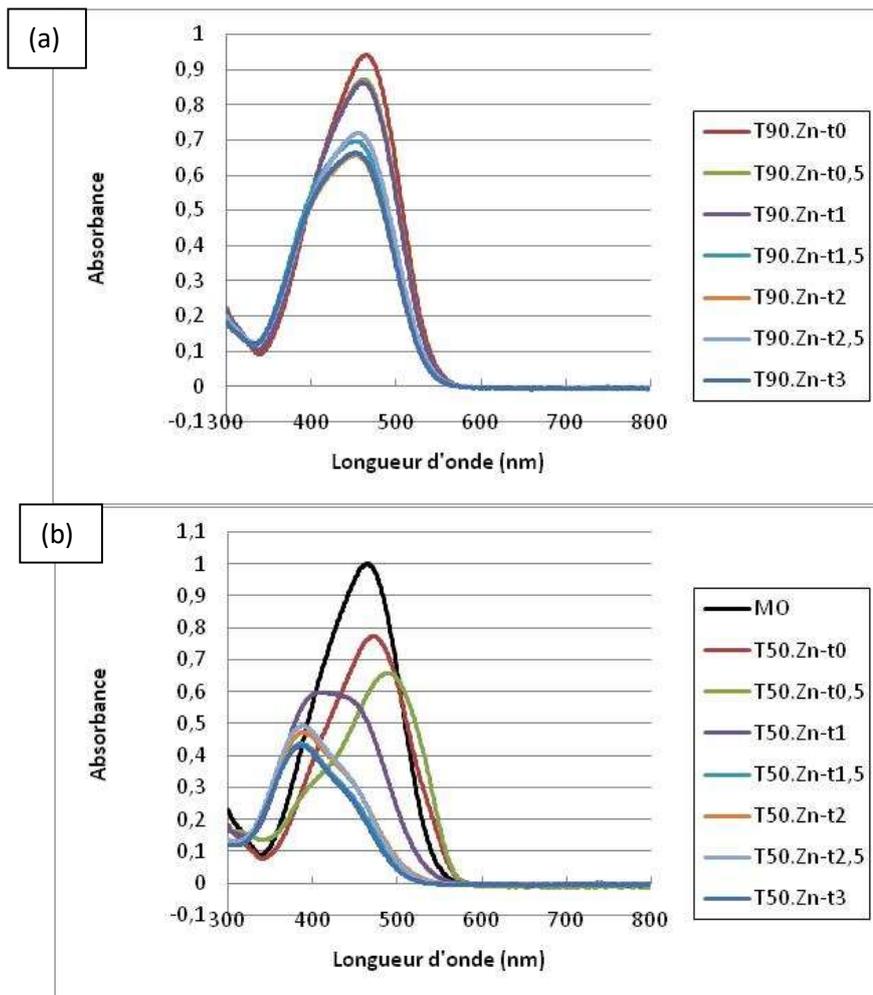


Figure 38 : Spectre UV-Visible de la dégradation sous rayonnement visible (380-800 nm) du méthylorange en présence de TiO₂ synthétisé à 90°C, T90.Zn (a) et à 50°C T50.Zn (b et c) dopés au zinc.

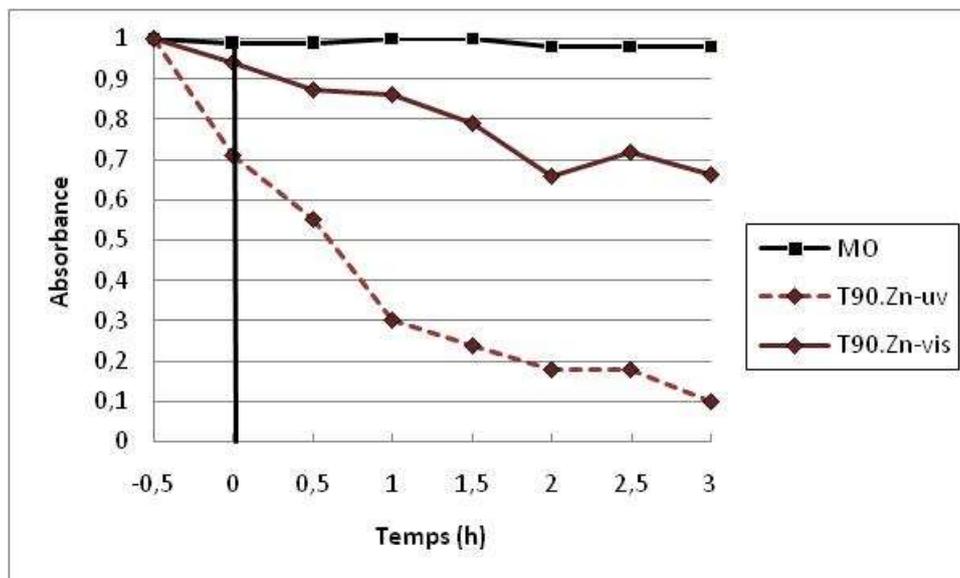
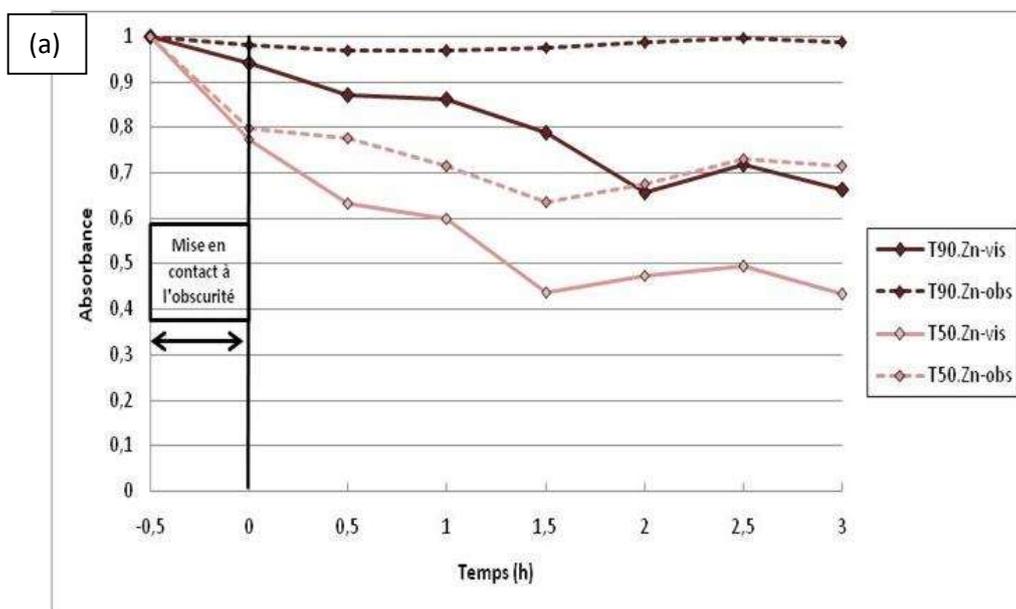


Figure 39 : Etude de la photo-dégradation du méthylorange par le matériau T90.Zn sous rayonnement ultra-violet et visible

Lorsque nous comparons la photo-dégradation du méthylorange pour un même matériau, soit T90.Zn sous lumières ultra-violet et visible, la vitesse de photo-dégradation est plus rapide sous illumination UV (Figure 39).

- Mise en évidence du phénomène d'adsorption

Les spectres d'absorbances des composés TiO_2 synthétisés à 50 et 90°C, dopés au zinc, au magnésium et à l'aluminium sont représentés figure 40.



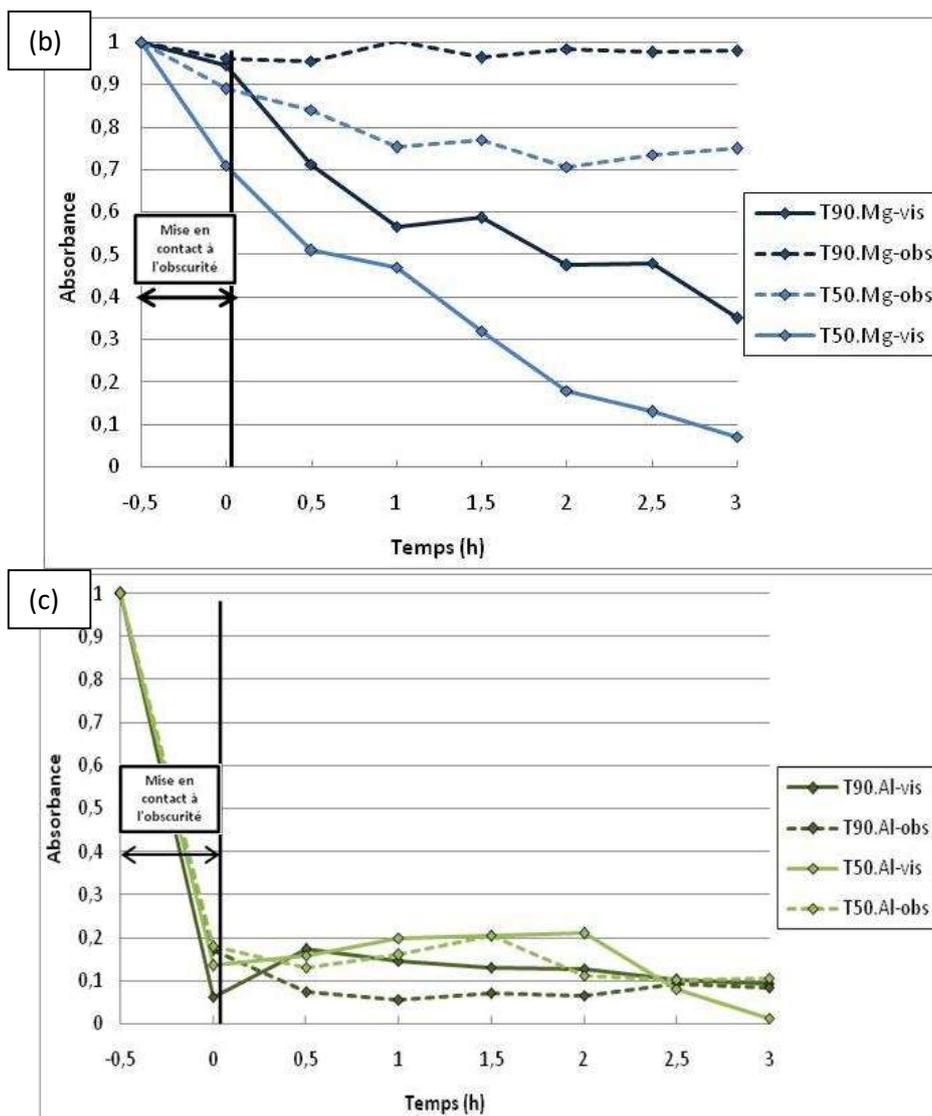


Figure 40 : Étude de la dégradation du méthylorange à l'obscurité et à la lumière visible par les matériaux TiO_2 synthétisés à 50 et 90°C (T50, T90), dopés au zinc (a), au magnésium (b) et à l'aluminium (c)

Afin de dissocier le phénomène d'adsorption du colorant à la surface du matériau et le phénomène de dégradation de celui-ci par le matériau, l'absorbance de la solution de colorant a été mesurée dans l'obscurité au cours du temps. L'étude du phénomène d'adsorption est mise en évidence dans la Figure 40 où l'absorbance à l'obscurité est comparée au phénomène de dégradation observé à la lumière visible pour tous les matériaux synthétisés.

Les matériaux dopés au zinc et au magnésium montrent un comportement similaire lorsque que l'on compare l'absorbance du matériau à l'obscurité et son absorbance à la lumière en fonction du temps. Nous observons alors :

- Une diminution de l'absorbance à l'obscurité se faisant majoritairement dans les trente premières minutes qui tend à se stabiliser au cours du temps.

- Une absorbance mesurée moins élevée pour les matériaux synthétisés à 50°C (T50) que pour les matériaux synthétisés à 90°C (T90). Cela traduit ainsi une adsorption surfacique plus forte.

Nous observons une absorbance quasi-constante pour le matériau dopé à l'aluminium dans l'obscurité ou sous irradiation lumineuse visible et ce quelle que soit la méthode (température) de synthèse. De par son adsorption de surface très élevée, ce matériau présente la plus faible absorbance au terme des trois heures d'irradiation.

- Étude de la photo-dégradation du méthylorange par tous les matériaux dopés
- Les spectres d'absorbances des composés TiO₂ synthétisés à 50 et 90°C, dopés au zinc, au magnésium et à l'aluminium sont représentés Figure 41.

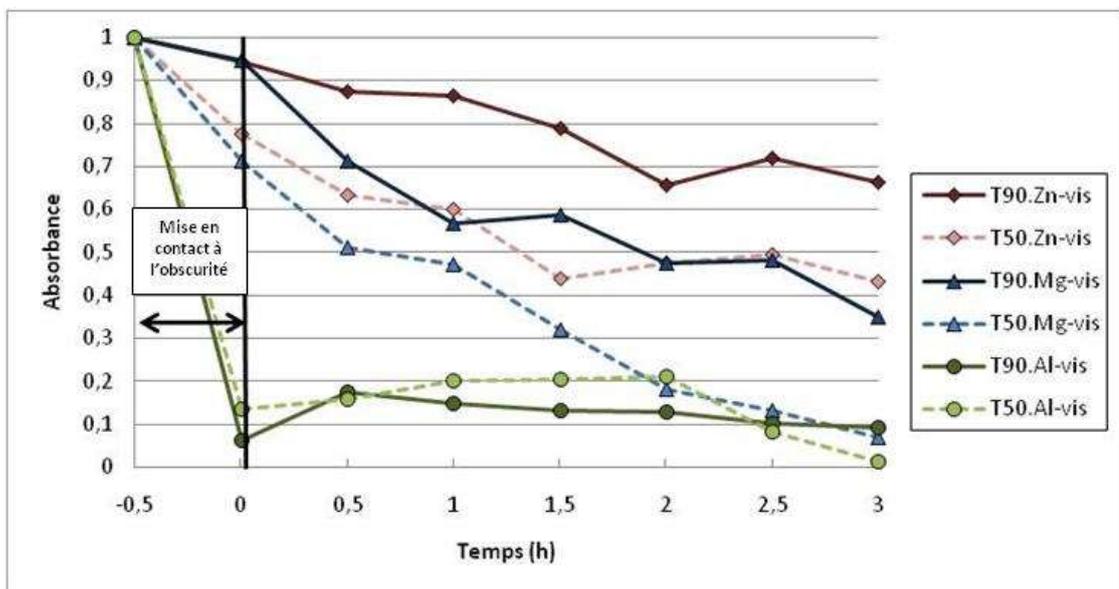


Figure 41 : Etude de la photo dégradation du méthylorange par les matériaux TiO₂ synthétisés à 50 et 90°C (T50, T90), dopés au magnésium, au zinc et à l'aluminium

Une diminution de l'absorbance en fonction du temps de rayonnement sous lumière visible est observée pour tous les matériaux dopés. Dans l'ensemble, les résultats montrent une vitesse de photo dégradation plus élevée pour les matériaux synthétisés à 50°C (T50).

En termes d'adsorption (les 30 premières minutes de l'expérience) nous avons constaté précédemment un comportement similaire pour les matériaux TiO₂ dopés au zinc et au magnésium en fonction de leur température de synthèse. Après trois heures de rayonnement sous lumière visible, nous pouvons séparer les différents matériaux en trois groupes : le T90.Zn avec une absorbance de 0,68 pour une faible dégradation de méthylorange ; les matériaux T90.Mg et T50.Zn avec une absorbance comprise entre 0,4 et 0,5 soit une diminution de l'absorbance de l'ordre de 50% ; les matériaux T50.Mg, T90.Al et T50.Al avec une absorbance mesurée égale ou inférieure à 0,1 soit une diminution de l'ordre de 90%.

Pour les matériaux dopés à l'aluminium, seul le phénomène d'adsorption est observé. Afin de prouver la photo-réactivité de ces matériaux, il convient alors de diminuer le phénomène d'adsorption au profit de la photo dégradation.

Finalement, le matériau présentant alors la plus grande vitesse de photo-dégradation du méthylorange sous lumière visible est le matériau T50.Mg.

- Influence de la concentration en métal dopant sur la photo-dégradation

Afin de diminuer le phénomène d'adsorption et de pouvoir quantifier les capacités de photo-dégradation des matériaux TiO_2 dopés à l'aluminium, des matériaux TiO_2 (T50) ont été dopés avec des concentrations plus faibles en aluminium. Lors de la phase de lavage (dopage) la concentration de la solution de nitrate d'aluminium a été divisée par 10 (C/10) et par 100 (C/100). Les résultats obtenus en termes d'absorbance sont listés dans le tableau 1 et sont représentés Figure 42. L'expérience réalisée montre que la diminution de la concentration du métal dopant lors de la phase de lavage entraîne une diminution du phénomène d'adsorption du colorant à la surface du matériau au profit de la dégradation du méthylorange. L'adsorption varie de 90% pour T50.Al(C) à environ 60% pour T50.Al(C/10) et plus de 70% pour T50.Al(C/100). La variation de la concentration du métal dopant entraîne donc la variation de la capacité d'adsorption du matériau dopé à l'aluminium et également la variation de sa vitesse de photo-dégradation. Cette étude démontre qu'il est nécessaire d'avoir une concentration optimale de dopage à l'aluminium de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ afin de photo-dégrader le méthylorange.

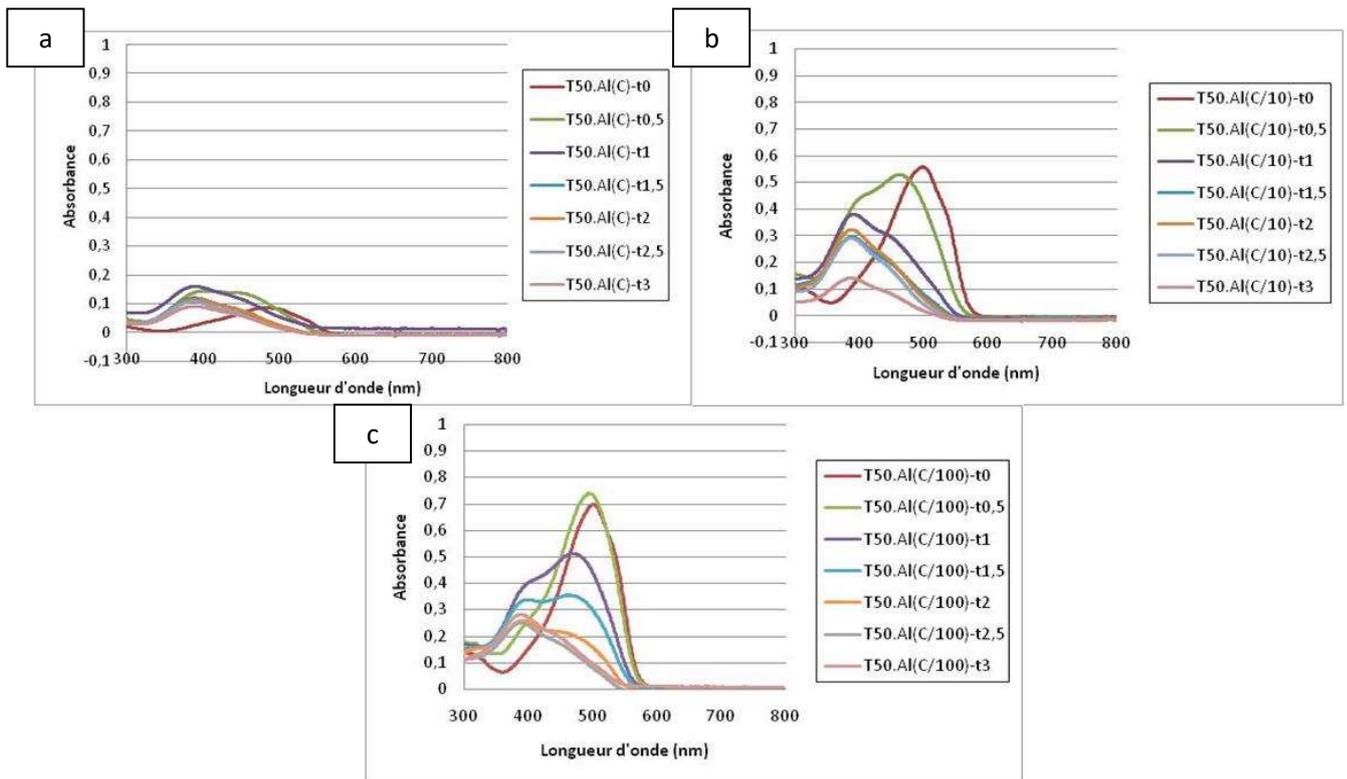


Figure 42 : Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 50°C (T50) et dopé à l'aluminium pour une concentration :
 (a) $C=5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $C=5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $C=5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

L'influence de la concentration en métal sur la photo dégradation (en termes d'absorbance) a également été étudiée pour les matériaux dopés au zinc et au magnésium. Les résultats obtenus sont listés dans le Tableau 11 et les spectres d'absorbances correspondants sont respectivement représentés Figures 43 et 44 pour le zinc et le magnésium.

Tableau 10 : Photo-dégradation du méthylorange en utilisant différentes concentrations de nitrate de métal pour doper le TiO₂synthétisé à 50°C (T50)

T50.Al			
Concentration Al(NO₃)₃.9H₂O (mol.L⁻¹)	Absorbance de départ (t0)	Absorbance après 3h (t3)	% dégradation du méthylorange*
5.10 ⁻²	0,08	0,13	Pas de phénomène observé
5.10 ⁻³	0,55	0,14	74,7
5.10 ⁻⁴	0,69	0,28	59,7
T50.Zn			
Concentration Zn(NO₃)₃.9H₂O (mol.L⁻¹)	Absorbance de départ (t0)	Absorbance après 3h (t3)	% dégradation du méthylorange*
5.10 ⁻²	0,77	0,43	44,2
5.10 ⁻³	0,55	0,19	65,3
5.10 ⁻⁴	0,67	0,35	47,1
T50.Mg			
Concentration Mg(NO₃)₃.9H₂O (mol.L⁻¹)	Absorbance de départ (t0)	Absorbance après 3h (t3)	% dégradation du méthylorange*
5.10 ⁻²	0,70	0,06	90,8
5.10 ⁻³	0,69	0,25	63,8
5.10 ⁻⁴	0,67	0,29	55,4

* en excluant le phénomène d'adsorption propre à chaque matériau

Dans le cas des matériaux dopés au zinc, le pourcentage de dégradation optimal (65 %) est observé pour une concentration de 5.10⁻³mol.L⁻¹. En ce qui concerne le matériau dopé au magnésium, le matériau avec une concentration de dopage de 5.10⁻² mol.L⁻¹ est dégradé à plus de 90%. Le meilleur pourcentage de photo-dégradation du colorant est observé pour une concentration de 5.10⁻²mol.L⁻¹. Un bilan des absorbances des différents matériaux à leur concentration optimale en métal, illustrant ainsi leur meilleure performance en termes de photo-dégradation du colorant, est donné Figure 45. Ces résultats sont comparés à d'autres photo-catalyseurs issus de la littérature dans le Tableau 11.

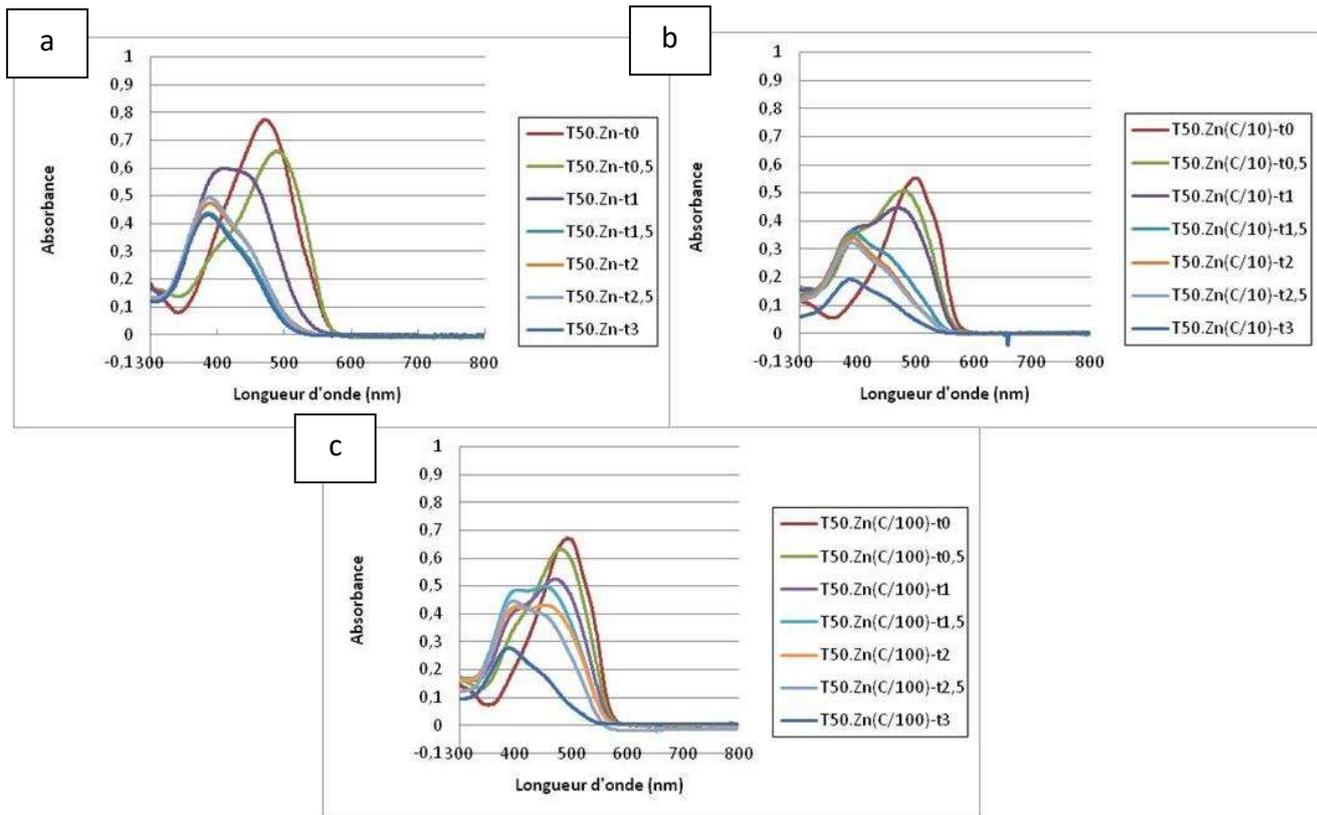


Figure 43 : Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 50°C (T50) et dopé au zinc pour une concentration :
 (a) $C=5.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$; (b) $C=5.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$; (c) $C=5.10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$

(b)

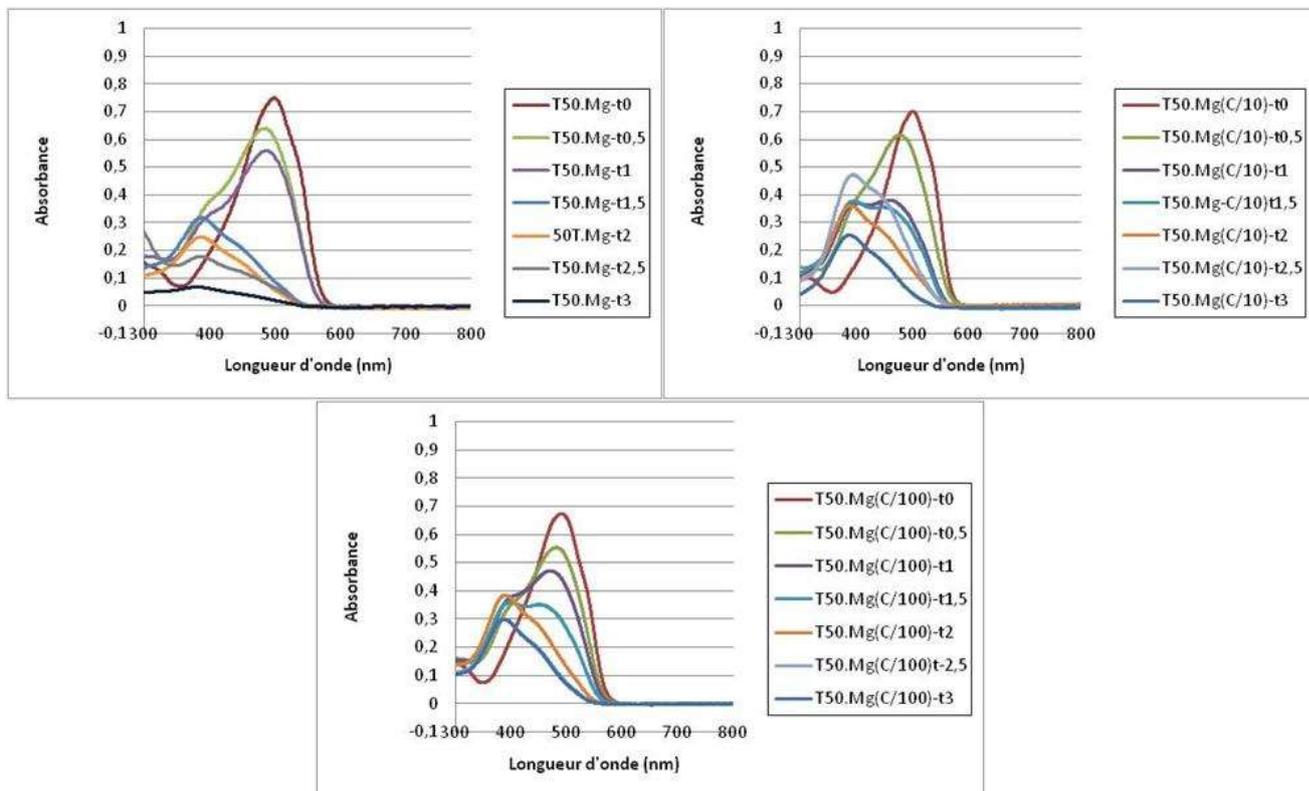


Figure 44 : Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 50°C (T50) et dopé au magnésium pour une concentration :
 (a) $C=5.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$; (b) $C=5.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$; (c) $C=5.10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$

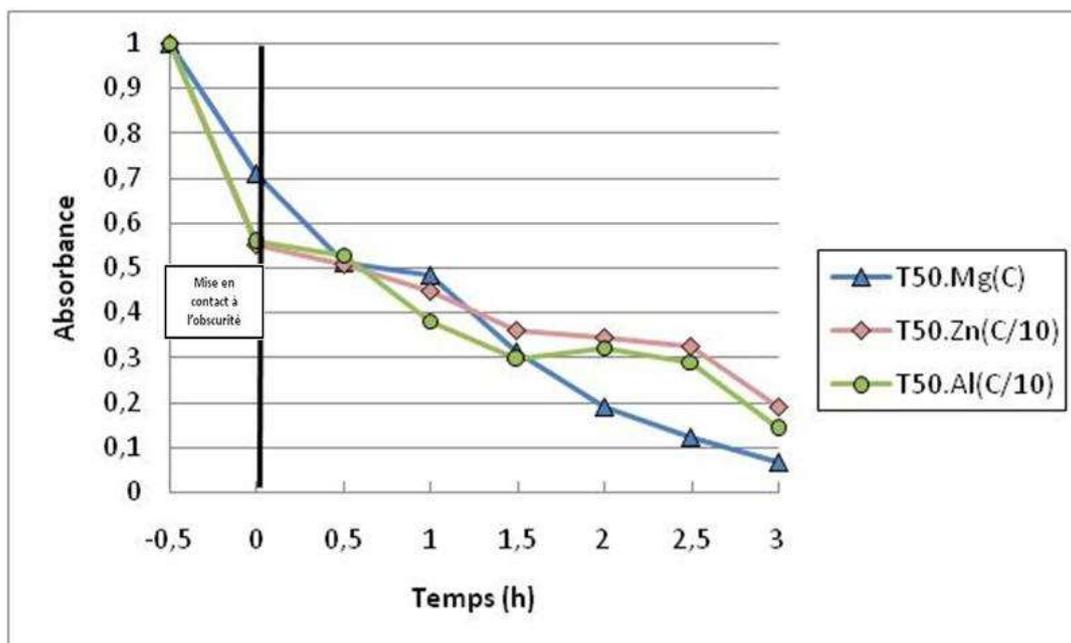


Figure 45 : Etude de la photo-dégradation du méthylorange par les matériaux TiO_2 synthétisés à 50 et 90°C (T50, T90), dopés au magnésium, au zinc et à l'aluminium pour des concentrations $C= 5.10^{-2} mol.L^{-1}$ et $C/10= 5.10^{-3} mol.L^{-1}$

Tableau 11 : Tableau comparatif de la dégradation du méthylorange sous rayonnement ultra-violet et visible

Photo catalyseur	Quantité de catalyseur ($g.L^{-1}$)	Concentration MO ($mg.L^{-1}$)	% Dégradation sous UV	% Dégradation sous lumière visible	Références
TiO_2/Mg	1	10	80% (1 h)	93% (3 h)	Cette étude
$TiO_2-Fe^{3+}(b)$	1	20	79% (1 h)	72% (6 h)	[168]
TiO_2-Ag	1	15	99% (1 h)	99% (1,3 h)	[169]

Conclusion photo-dégradation du méthylorange :

Les expériences réalisées montrent que le TiO_2 dopé possède une activité photo-catalytique significative pour la dégradation du méthylorange. La photo-dégradation est plus efficace, sous irradiation UV en étant presque tout aussi importante sous irradiation visible.

La température de synthèse des matériaux influence le processus de dégradation du méthylorange de par l'obtention de composés intermédiaires. La variation de la concentration en métal dopant permet de modifier la vitesse de photo-dégradation du méthylorange et nous a permis, en fonction de la température de synthèse et du métal dopant utilisé, de déterminer les trois matériaux les plus efficaces pour la photo-dégradation du méthylorange à savoir, T50.Zn(C/10), T50.Al(C/10) et T50.Mg(C).

III.1.2 Dégradation par photo-catalyse de la rhodamine B

La rhodamine-b (RhB) et plus généralement les colorants rhodamines sont en général fluorescents et sont utilisés en tant que colorants traceurs d'eau fluorescents ou en microbiologie [170] [171] [172].

Les rhodamines sont composées de groupements aminophénols et font partie de la famille des phtaléines. La rhodamine B, dont la structure moléculaire est représentée Figure 46 est de couleur rouge vif et possède une longueur d'onde d'absorbance à 554 nm.

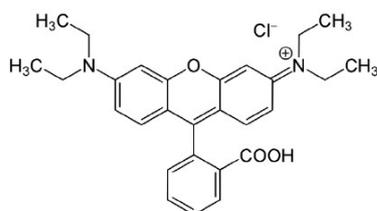


Figure 46 : Structure moléculaire de la Rhodamine-b, $M= 479,01 \text{ g.mol}^{-1}$

En termes de mise en évidence de l'activité photo-catalytique des matériaux synthétisés, cette dernière a été testée en étudiant la décoloration de la solution de RhB en fonction du temps.

Dans le cadre de la photo-dégradation sous irradiation ultraviolet (entre 365 nm), ce sont les influences du protocole de synthèse (T50, T90) et du métal dopant qui ont été mises en évidence. Pour cela, les spectres d'absorptions des composés T90.X et T50.X (avec X, le métal dopant), résultant de la photo-dégradation sous rayonnement UV (365 nm) sont présentés Figures 47, 48 et 49.

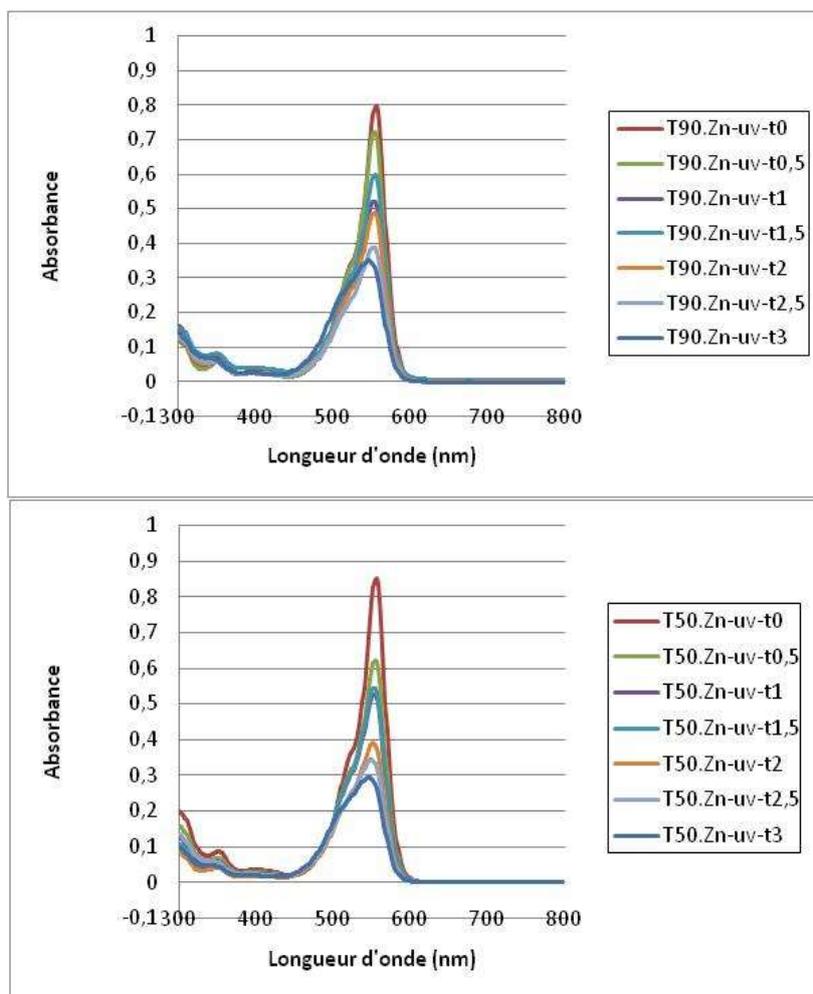


Figure 47 : Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 90°C (T90) et 50 °C (T50) et dopé au zinc, sous rayonnement UV (365 nm)

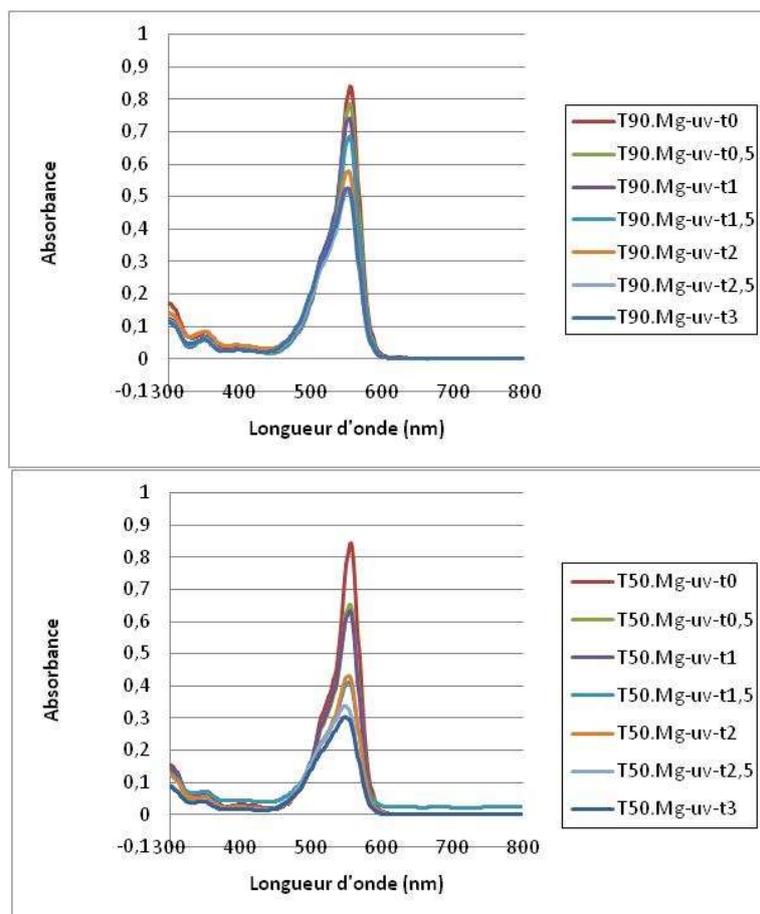


Figure 48 : Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 90°C (T90) et 50 °C (T50) et dopé au magnésium, sous rayonnement UV (365 nm)

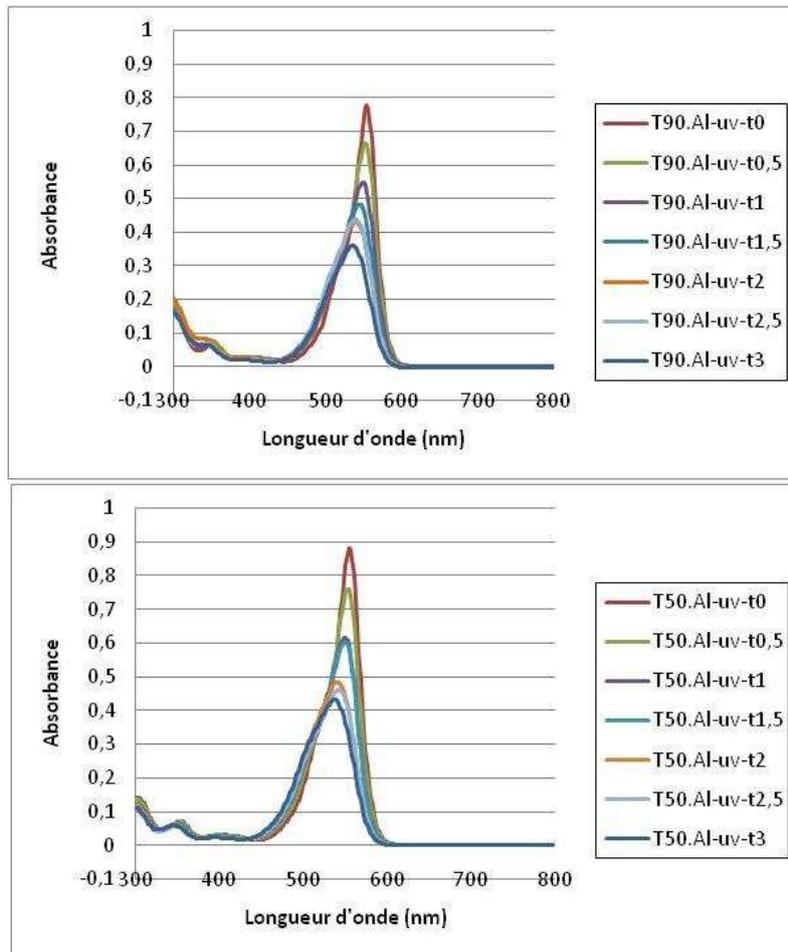
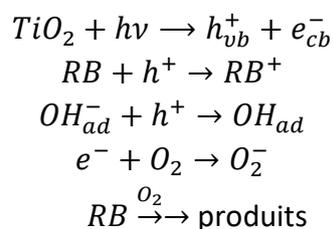


Figure 49 : Photo réactivité du composé TiO_2 synthétisé à $90^\circ C$ (T90) et $50^\circ C$ (T50) et dopé à l'aluminium, sous rayonnement UV (365 nm)

Les différents spectres d'absorption obtenus montrent une diminution, au cours du temps, du pic d'absorbance de la RhB à 554 nm. Une diminution oscillante entre 60 et 70% de la concentration initiale pour tous les matériaux dopés, quelques soit la température de synthèse et le métal dopant utilisé, est aussi observée.

Ying Ma et Jian-nian Yao [173] proposent un mécanisme de photo-dégradation de la rhodamine B sous rayonnement UV qui est le suivant :



Le transfert d'électrons des molécules de RhB excitées vers la bande de conduction du TiO_2 se produit principalement à la longueur d'excitation dans le visible, à savoir 553 nm.

En se basant sur le relevé des absorbances au cours du temps, nous pouvons déduire une diminution de la concentration de rhodamine B en solution. La couleur rose persistante de la solution après trois heures d'illumination montre que la liaison avec le groupement chromophore des molécules de RhB n'a pas été rompue (ou alors en très faible proportion). En accord avec les observations de Ying Ma et Jian-nian Yao [173] et Zhuyi Wang *et al.* [174], nous pouvons dire que la rhodamine se dégrade en produits tels que le CO_2 , H_2O , NH_4^+ .

Dans le cadre de la photo-dégradation de la rhodamine-b sous lumière visible (entre 380 et 800 nm) ce sont les influences du protocole de synthèse (T50, T90) et de la concentration en métal dopant qui ont été mises en évidence.

- Influence du protocole de synthèse (T50 et T90) sur la photo-dégradation de la rhodamine-B sous lumière visible

Les spectres d'absorbance correspondants à la photo-dégradation de la rhodamine-B par les composés TiO_2 synthétisés à 50 et 90°C dopés au zinc, sont présentés Figure 50.

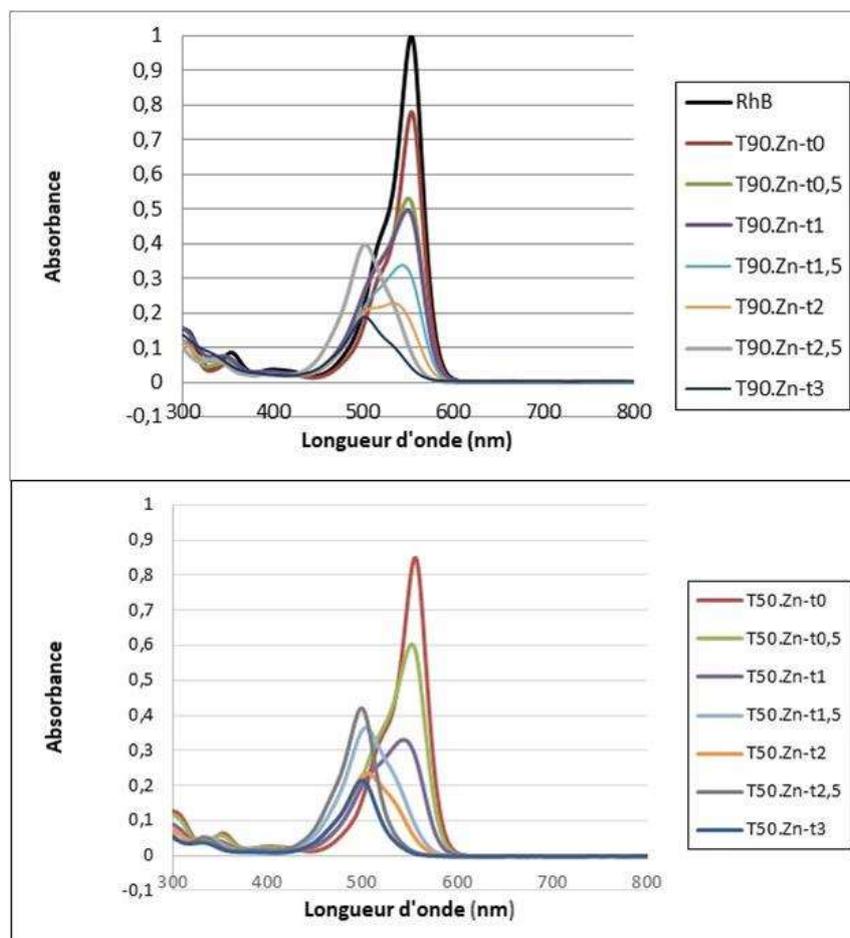


Figure 50 : Spectres UV-Visible de la dégradation sous rayonnement visible (380-800 nm) de la rhodamine-B en présence de TiO_2 synthétisé à 50°C, T50.Zn et 90°C, T90.Zn

Les résultats montrent une similitude de dégradation en fonction du temps de rayonnement sous lumière visible, pour les deux températures de synthèse. De plus, deux phénomènes sont observables:

- Une diminution de l'absorbance au cours du temps à 554 nm oscillante entre 60 et 70% de l'absorbance initiale de la solution de rhodamine B. Un phénomène qui s'explique comme précédemment par une minéralisation du colorant.
- Une fluorescence jaune de la solution ainsi qu'un léger décalage hypsochromique suggérant une cassure de la molécule. La structure ainsi obtenue, devient dominante après 90 minutes d'illumination et est liée à la perte des groupes éthyles (N-dé-éthylation illustrée Figure 51) qui donne alors un signal à une longueur d'onde majeure d'environ 498 nm [175] [176].

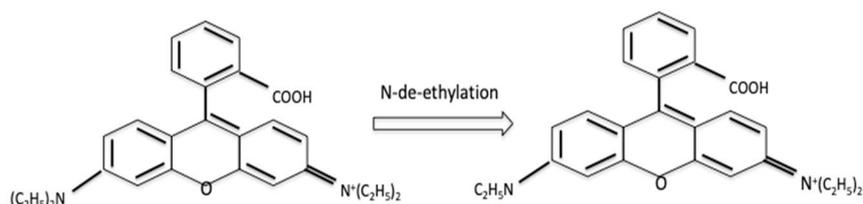


Figure 51 : Réaction de N dé-éthylation de la rhodamine B

Lorsque l'on compare la vitesse de photo-dégradation de la rhodamine B pour un même matériau (T50.Zn) sous irradiation UV et visible (Figures 52, 53 et 54), nous atteignons 100% de dégradation de la concentration initiale après 10 heures d'irradiations sous ultraviolet et 100% de dégradation après 8 heures d'irradiation sous lumière visible. On observe alors une vitesse de photo-dégradation plus rapide sous lumière visible.

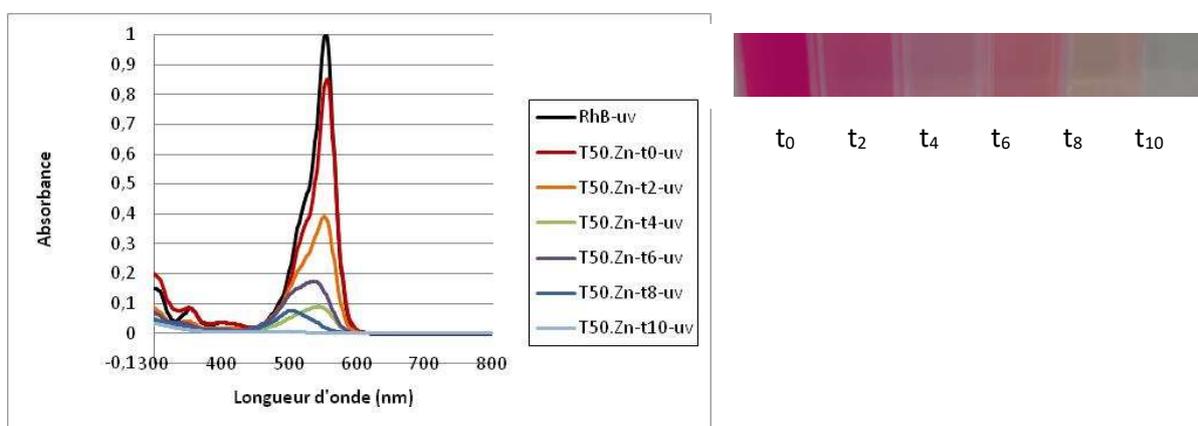


Figure 52 : Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 50°C (T50) et dopé au zinc pour la dégradation de la RhB sous ultra-violet pendant 10 heures

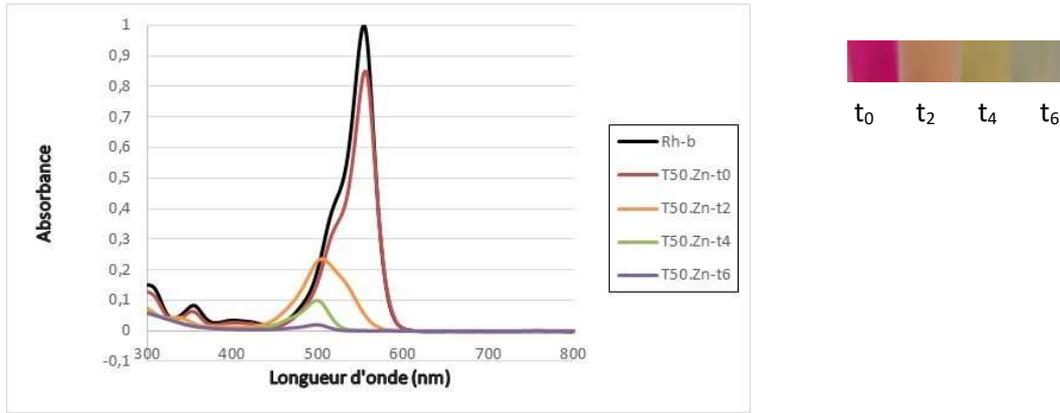


Figure 53 : Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à $50^\circ C$ (T50) et dopé au zinc pour la dégradation de la RhB sous lumière visible pendant 6 heures

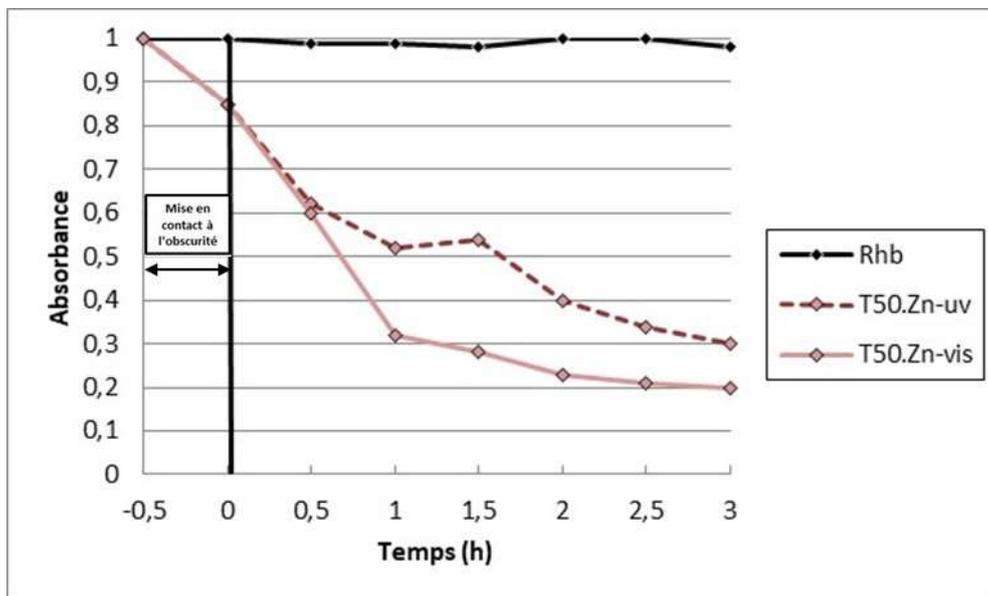
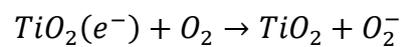
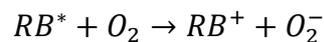
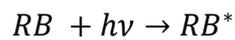


Figure 54 : Etude de la photo-dégradation de la RhB par le matériau T50.Zn sous rayonnement ultraviolet et visible

Ying Ma et Jian-nian Yao [173] proposent un mécanisme de photo-dégradation de la rhodamine B sous rayonnement visible où les molécules de RhB réagissent avec TiO_2 après avoir été excitées par le rayonnement visible :



Dans ce mécanisme, l'oxygène joue un rôle prépondérant comme principal accepteur d'électron de la bande de conduction mais également dans le processus de N-de-éthylation. Salmon Landi et al. [177] ont analysé et identifié (au moyen de chromatographie liquide haute performance couplée à un spectromètre de masse et de la chromatographie ionique), les produits de dégradation d'une solution de rhodamine B dégradée ayant un pic d'absorbance majeure à une longueur d'onde autour de 498nm. Ils montrent la perte des groupements éthyles de la molécule de RhB et la présence d'acide oxalique formé lors de la dégradation. Ces résultats sont en accord avec ceux précédemment présentés par LI Jing-yi *et al.*, [178] qui ont identifié par GC-MS les intermédiaires de photo-dégradation de la RhB en présence de P25 (TiO₂ commerciale) et des nano-bandes de TiO₂. Il en résulte que dans les deux cas les intermédiaires de dégradation détectés sont principalement des acides organiques tels que l'acide oxalique, l'acide 1,2 benzène di-carboxylique et l'acide benzoïque. L'obtention de ces intermédiaires est liée à la morphologie et la structure cristalline du photocatalyseur.

- Étude de la photo-dégradation de la rhodamine B par tous les matériaux dopés, sous lumière visible

Les résultats de photo-dégradation de la rhodamine-B par les composés TiO₂ synthétisés à 50 et 90°C (T50, T90), dopés au magnésium, au zinc et à l'aluminium sont présentés Figure 55.

Une diminution de l'absorbance en fonction du temps de rayonnement sous lumière visible est observée pour tous les matériaux dopés. L'ensemble des résultats montrent une homogénéité dans la vitesse de photo-dégradation de la rhodamine B pour tous les matériaux synthétisés et ce quel que soit leur température de synthèse et le métal dopant utilisé.

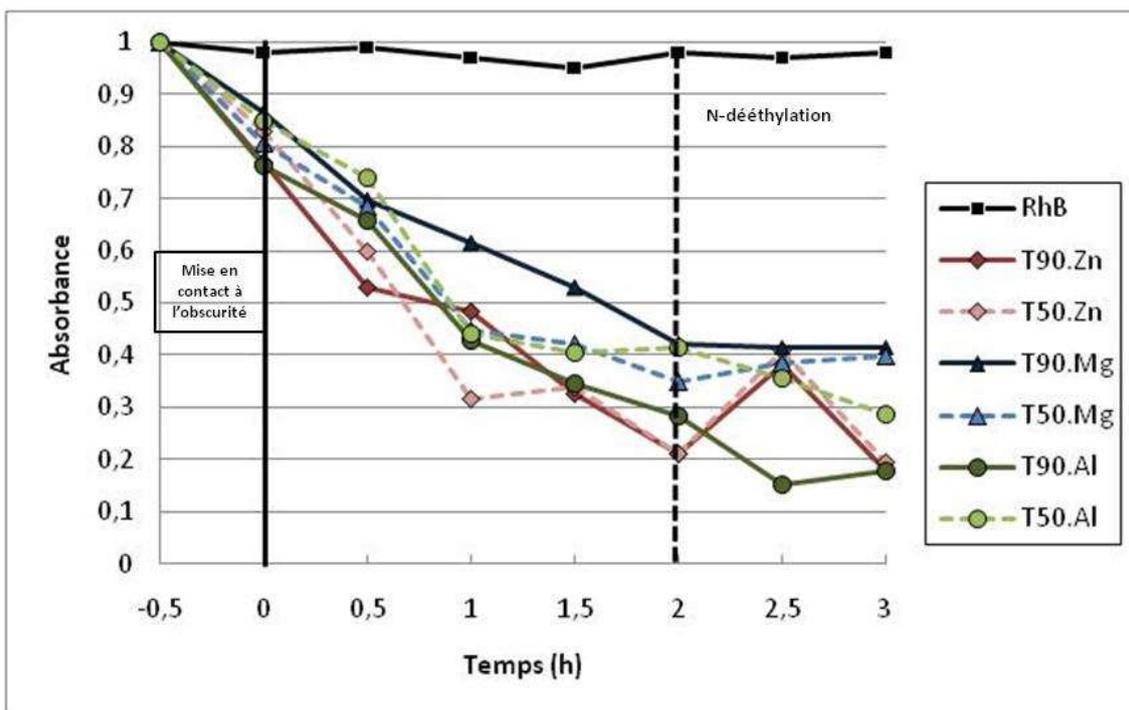


Figure 55 : Etude de la photo-dégradation sous lumière visible de la RhB par les matériaux TiO_2 synthétisés à 50 et 90°C (T50, T90), dopés au magnésium, au zinc et à l'aluminium

Après une adsorption dans l'obscurité pendant 30 minutes, les matériaux ont été irradiés sous lumière visible. Deux phénomènes sont alors observables :

1) La photo-dégradation de la rhodamine B est mise en évidence par une diminution de l'absorbance au cours du temps

2) Après 2 heures d'irradiation, une N-dé-éthylation de la rhodamine B se produit. La coupure de cette double liaison N-N est mise en évidence par une fixation de la longueur d'onde du pic principal du composé à 498 nm et une diminution de l'absorbance par la suite.

Après trois heures d'irradiations sous lumière visible, l'ensemble des matériaux ont photo-dégradé entre 50 et 80 % la solution de rhodamine B de concentration égale à $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Influence de la concentration en métal dopant sur la photo-dégradation

L'influence de la concentration en métal dopant sur la vitesse de photo-dégradation de la rhodamine-B a été étudiée comme dans le cas du méthylorange, en faisant varier la concentration de la solution de nitrate métallique lors du dopage du TiO₂ synthétisé à 50°C. Les pourcentages de dégradation de la RhB en fonction du temps et du métal dopant sont répertoriés dans le Tableau 12 et représentés graphiquement Figures 56, 57 et 58. Par rapport à ces résultats, il est observable que dans le cas du dopage au zinc, la variation de la concentration de nitrate métallique lors du dopage ne semble pas influencer sur la vitesse de photo-dégradation de la RhB (pourcentage de dégradation de 50% en moyenne). A l'inverse, pour les dopages au magnésium et à l'aluminium, la concentration en nitrate métallique utilisée pour le dopage influence de manière assez conséquente la vitesse de photo-dégradation.

Tableau 12: Photo-dégradation de la rhodamine B en utilisant différentes concentrations de nitrate de métal pour doper le TiO₂ synthétisé à 50°C (T50)

T50.Zn			
Concentration Zn(NO₃)₃.9H₂O (mol.L⁻¹)	Absorbance de départ (t0)	Absorbance après 3h (t3)	% dégradation de la rhodamine-b*
5.10 ⁻²	0,82	0,19	76,4
5.10 ⁻³	0,79	0,20	74,7
5.10 ⁻⁴	0,81	0,29	63,3
T50.Mg			
Concentration Mg(NO₃)₃.9H₂O (mol.L⁻¹)	Absorbance de départ (t0)	Absorbance après 3h (t3)	% dégradation de la rhodamine-b*
5.10 ⁻²	0,80	0,39	50,6
5.10 ⁻³	0,84	0,36	57,3
5.10 ⁻⁴	0,79	0,21	73,0
T50.Al			
Concentration Al(NO₃)₃.9H₂O (mol.L⁻¹)	Absorbance de départ (t0)	Absorbance après 3h (t3)	% dégradation de la rhodamine-b*
5.10 ⁻²	0,85	0,28	66,1
5.10 ⁻³	0,79	0,20	74,7
5.10 ⁻⁴	0,81	0,29	63,3

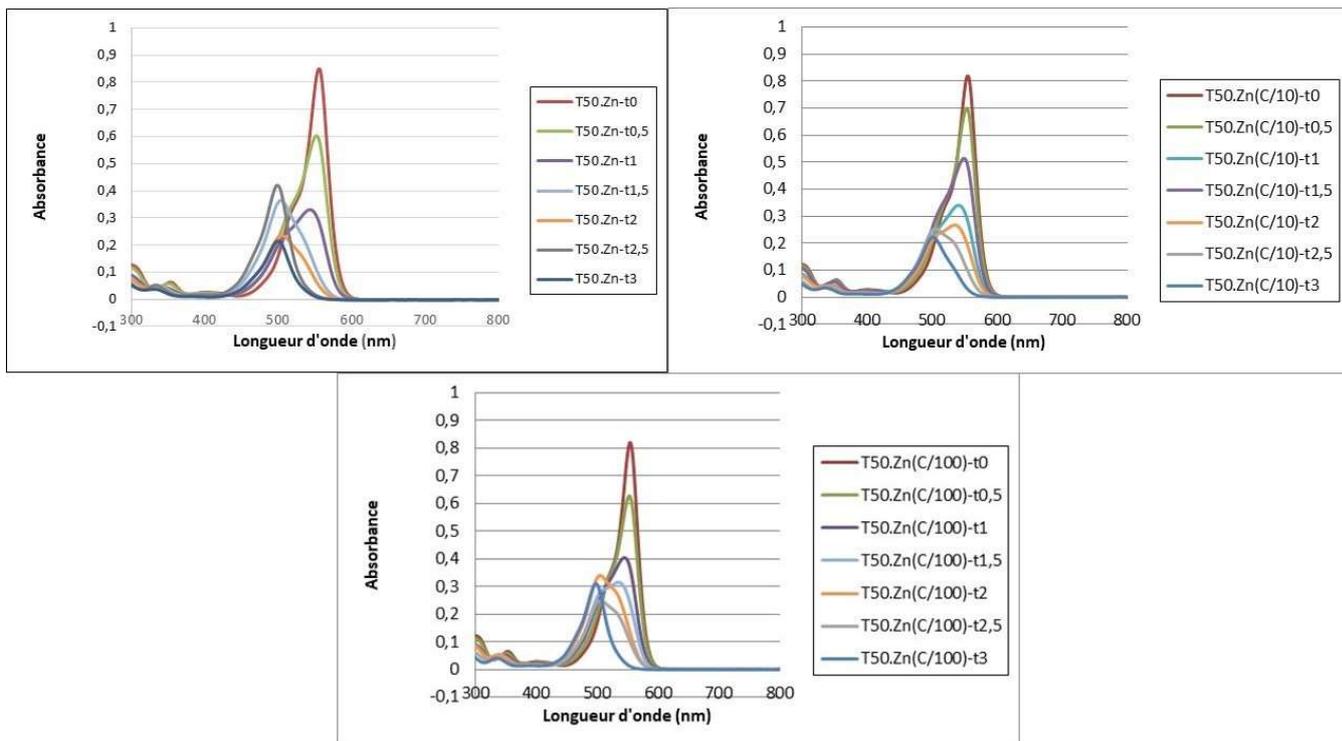


Figure 56 : Photo-réactivité du composé TiO₂ synthétisé à 50°C (T50) et dopé au zinc pour une concentration : (a) $C=5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $C=5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $C=5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la dégradation de la RhB

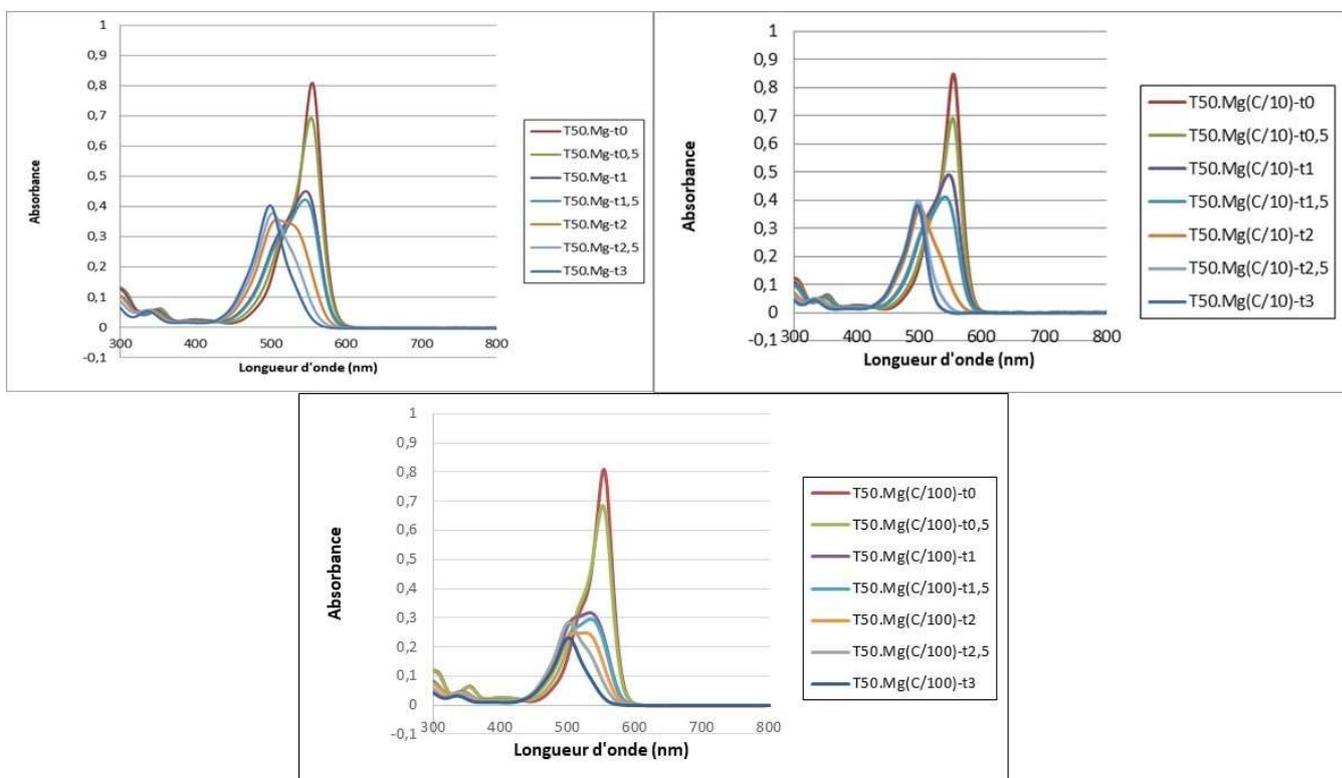


Figure 57: Photo-réactivité du composé TiO₂ synthétisé à 50°C (T50) et dopé au magnésium pour une concentration : (a) $C=5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $C=5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $C=5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la dégradation de la RhB

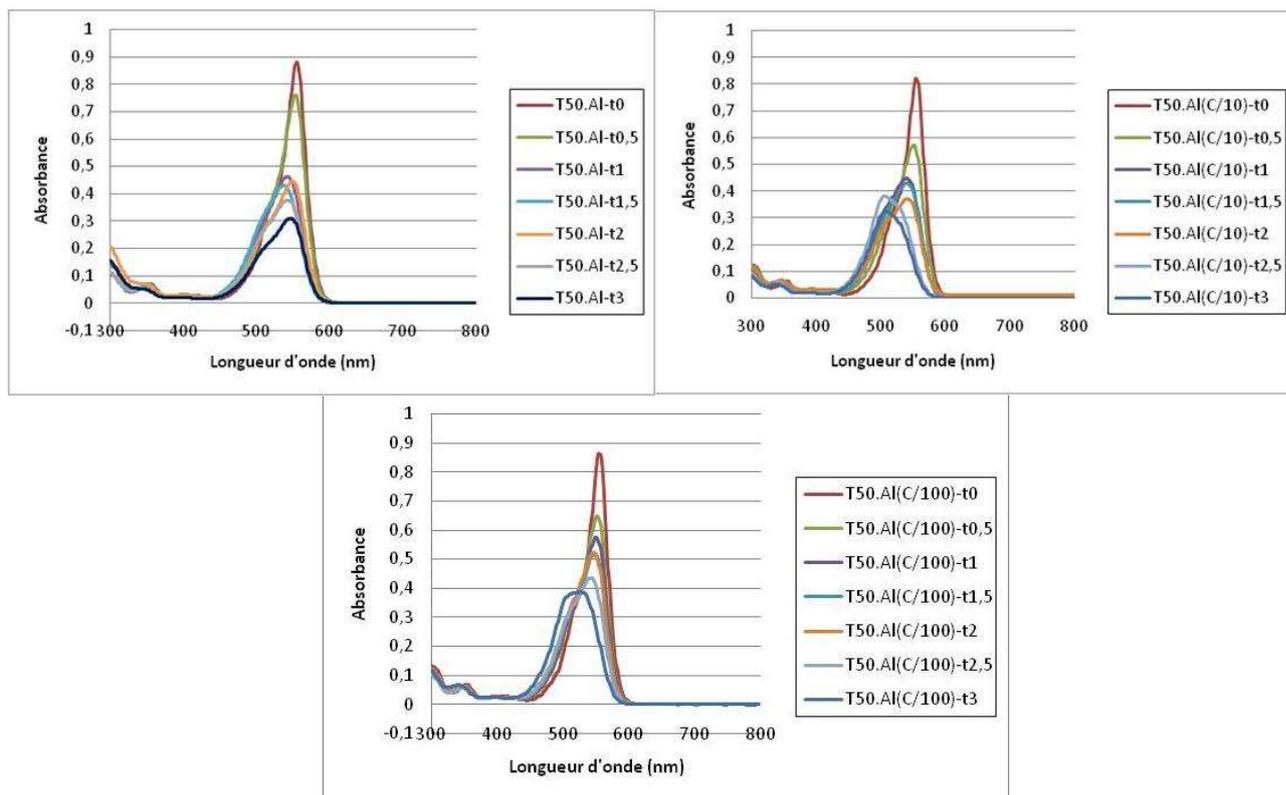


Figure 58: Photo-réactivité du composé TiO_2 synthétisé à 50°C (T50) et dopé à l'aluminium pour une concentration : (a) $C=5.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$; (b) $C=5.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$; (c) $C=5.10^{-4}\text{mol/L}$ pour la dégradation de la RhB

Les spectres d'absorbances présentés en Figure 59 illustrent les meilleurs résultats de photo-dégradation de la rhodamine B qui ont été obtenus avec le matériau TiO_2 dopé avec du zinc (concentration de solution de nitrate métallique dopant égale à $5.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$) pour une dégradation totale après 6,5 heures d'irradiations sous lumière visible. Enfin les résultats de photo-dégradation de la rhodamine B obtenus ont comparés à d'autres photo-catalyseurs issus de la littérature dans le Tableau 13. Lorsque l'on compare les résultats obtenus lors de cette étude par rapport à la littérature nous remarquons que, pour des quantités de photocatalyseur similaires et des concentrations de colorant plus élevées, nous obtenons des résultats très prometteurs compte tenu du fait que notre dégradation n'a lieu que sous lumière visible, sans agitation et sous aucun flux de gaz.

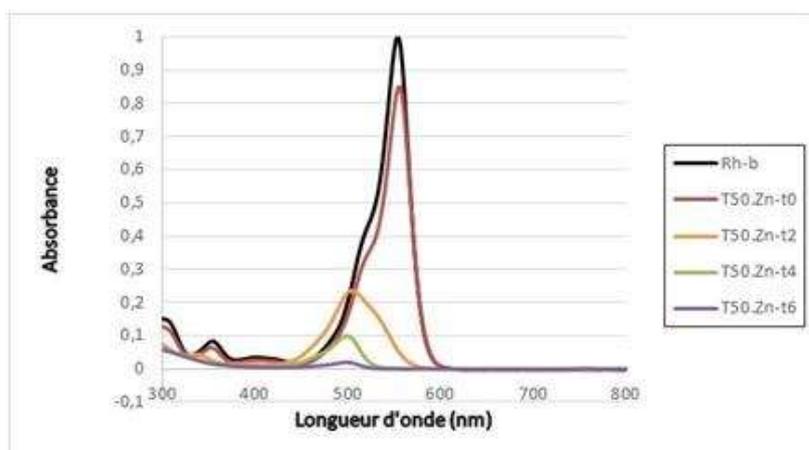


Figure 59: Photo-réactivité du composé TiO₂ synthétisé à 50°C (T50) et dopé au zinc pour une concentration C=5.10⁻²mol.L⁻¹pour la dégradation de la RhB sous lumière visible pendant 6 heures.

Tableau 13 : tableau comparatif avec la littérature de la dégradation de la rhodamine B sous rayonnement ultraviolet et visible

Photo catalyseur	Quantité de catalyseur (g/L)	Concentration RhB (mg/L)	% Dégradation sous UV	% Dégradation sous lumière visible	Références
TiO ₂ /Mg (T50.Mg(C/100))	1	14	70 (3 h)	98 (6 h)	Cette étude
TiO ₂ -CTP	1	10	-	65 (3 h)	[175]
TiO ₂ -C (S300)	0,5	5	-	94 (1 h)	[176]
TiO ₂ -SiO ₂	1,5	5	95 (8 h) Simulateur de lumière solaire		[179]
Nanosol titane	1,5	5	100 (4 h) Simulateur de lumière solaire		
Polypyrrole/ TiO ₂	1	10	97 (8 h)		[180]
SiO ₂ -TiO ₂	1	5	94 (2 h) Simulateur de lumière solaire		[177]
SnO ₂ -ZnO	0,5	5	-	90 (40 h)	[181]

Conclusion de la photo-dégradation de la rhodamine B :

Les expériences réalisées montrent que le TiO₂ dopé possède une activité photocatalytique significative pour la dégradation de la rhodamine B. De plus, la photo-dégradation est plus efficace, sous irradiation visible que sous irradiation ultraviolet et nous observons deux mécanismes de dégradation différents qui dépendent de la nature (UV ou visible) de l'illumination utilisée. Enfin, parmi les matériaux dopés, c'est le T50.Zn qui présente la meilleure activité photocatalytique avec une dégradation totale obtenues après 6 heures d'irradiations sous lumière visible, sans agitation et activation de la surface.

III.2 Analyse par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)

Afin de quantifier le métal dopant par rapport à la concentration de la solution de dopage utilisée, une caractérisation par ICP des matériaux T.50 a été effectuée et les résultats sont présentés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Analyse des teneurs en métal dopant en fonction de la concentration de la solution de dopage et du taux de dégradation de colorants, méthylorange (MO) et rhodamine B (RhB)

Matériaux	Concentration de dopage	Quantité de métal dopant (ppm)	% Dégradation colorants sous lumière visible (3h)	
			MO	RhB
T50.Zn	5.10^{-2}	41,4	44	76
	5.10^{-3}	41,5	65	75
	5.10^{-4}	11,8	47	63
T50.Mg	5.10^{-2}	78,3	91	51
	5.10^{-3}	61,2	64	57
	5.10^{-4}	25,3	55	73
T50.Al	5.10^{-2}	151,5	-	66
	5.10^{-3}	46,5	75	75
	5.10^{-4}	5,6	60	63

Les résultats présentés dans le Tableau 14 montrent l'influence de la concentration de la solution de dopage utilisée sur la quantité de métal introduit dans la structure du TiO_2 . Nous observons pour tous les matériaux et ce quel que soit le métal dopant utilisé, une diminution de la quantité de métal introduit lorsque la concentration de dopage diminue. Cette diminution est un peu plus marquée pour le matériau T50.Al. Nous avons émis l'hypothèse dans le chapitre précédent, que l'aluminium pourrait avoir une meilleure affinité pour la surface du TiO_2 . Si cette hypothèse était vérifiée nous pourrions alors constater une plus grande quantité de métal pour T50.Al à concentration égale de solution de dopage par rapport aux autres matériaux. Cette homogénéité de résultats lors de la variation de la concentration de la solution de dopage pourrait dépendre majoritairement de la méthode de dopage c'est-à-dire le dopage sous pression atmosphérique.

En comparant la quantité de métal par rapport au pourcentage de dégradation des colorants méthylorange et rhodamine B (Tableau 14), nous observons que les quantités de métal introduits ne sont pas proportionnelles à la réponse de photo-dégradation obtenue. Une grande quantité de métal introduit ne garantit pas une meilleure photo-dégradation du colorant. Par exemple, le composé T50.Al(C) contenant 151,5 ppm affiche un pourcentage de photo-dégradation de la rhodamine B de 66 % après trois heures sous illumination visible alors que le composé T50.Al (C/10) avec 46,5 ppm de métal introduit, photo-dégrade 75% de rhodamine B, sous illumination visible.

Conclusion du chapitre 3

Nous avons synthétisé, à 50 et 90 °C, plusieurs photocatalyseurs TiO₂ qui ont été dopés, avec différents métaux non nobles de types zinc magnésium et aluminium, dans le but de modifier la longueur d'onde d'absorbance vers le visible du spectre solaire. Afin de tester la photo-réactivité nous avons étudié la photo dégradation de deux colorants, le méthylorange (MO) et la rhodamine B (RhB) ayant les longueurs d'ondes respectives de 464 et 554, sous irradiation ultraviolet (365 nm) et visible (380-800 nm).

Nos expériences ont montré que les matériaux TiO₂ dopés obtenus possèdent une activité photocatalytique significative pour la dégradation des deux colorants testés comme polluants modèle et que celle-ci est dépendante de : la température de synthèse de nos matériaux, le métal dopant utilisé et la concentration en métal introduit lors du dopage.

Lorsque l'on compare la vitesse de photo-dégradation de chaque colorant sous irradiation visible, nous obtenons pour la photo-dégradation du méthylorange une meilleure efficacité avec le matériau T50.Mg (C), et pour le colorant rhodamine B avec le matériau T50.Zn (C).

Les résultats de photo dégradation sous ultraviolet et sous lumière visible pour les deux colorants testés montrent : une vitesse de photo dégradation équivalente pour le méthylorange avec le matériau T50.Mg par exemple, que l'on soit sous UV ou sous lumière visible ; Pour la rhodamine B la vitesse de photo dégradation est plus grande sous lumière visible que sous irradiation UV, avec le matériau T50.Zn par exemple.

Cela laisse donc supposer que notre dopage métallique a bien entraîné une modification du bandgap du TiO₂, vers des longueurs plus élevées qui pourrait correspondre à celle de la rhodamine B (554 nm- 2,1 eV).

Bibliographie Chapitre 3

157. *Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂*. **S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan**. 2003, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pp. Volume 77, Issue 1, Pages 65-82,.
158. *Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂*. **K Nagaveni, G Sivalingam, M.S Hegde, Giridhar Madras**. 2004, *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. Volume 48, Issue 2, Pages 83-93.
159. *Cotton functionalized with nanostructured TiO₂-Ag-AgBr layer for solar photocatalytic degradation of dyes and toxic organophosphates*. **S. Boufi, M. Abid, S. Bouattour, A.M. Ferraria, D.S. Conceição, L.F. Vieira Ferreira, G. Corbel, P.M. Neto, P.A. Lopes, M. Rei Vilar, A.M. Botelho do Rego**. 2019, *International Journal of Biological Macromolecules*, pp. Volume 128, Pages 902-910.
160. *Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite*. **Zhenshi Sun, Yingxu Chen, Qiang Ke, Ye Yang, Jun Yuan**. 2002, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, Vol. 149, pp. 169-174.
161. *Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen*. **M.Karkmaz, E. Puzenat, C.Guillard, J.M. Herrmann**. 2004, *Applied Catalysis B : Environmental*, Vol. 51, pp. 183-194.
162. *An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals*. **M.A.Rauf, M.A. Meetani, S.Hisaindee**. 2011, *Desalination*, Vol. 276, pp. 13-27.
163. *Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis*. **Augustine Chioma Affam, MalayChaudhuri**. 2013, *Journal of Environmental Management*, Vol. 130, pp. 160-165.
164. *Photocatalytic degradation with immobilised TiO₂ of three selected neonicotinoid insecticides : Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin*. **Romina Žabar, Tilen Komel, Jure Fabjan, Mojca Bavcon Kralj, Polonca Trebše**. 2012, *CHEMOSPHERE*, Vol. 89, pp. 293-301.
165. *Formation of Nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Containing Nitrogen Atoms*. **Gary K.-C. Low, Stephen R. McEvoy, and Ralph W. Matthews**. 1991, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25, pp. 460-467.
166. *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review*. **Ioannis K Konstantinou, Triantafyllos A Albanis**. 2004, *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. Volume 49, Issue 1, Pages 1-14.

167. *Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation.* **Pan Li, Yuan Song, Shuai Wang, Zheng Tao, Shuili Yu, Yanan Liu.** 2015, *Ultrasonics Sonochemistry*, pp. Volume 22, Pages 132-138.
168. *Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation.* **Tianzhong Tong, Jinlong Zhang, Baozhu Tian, Feng Chen, Dannong He.** 2008, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 155, pp. 572-579.
169. *Mechanochemical synthesis of Ag/TiO₂ for photocatalytic methylorange degradation and hydrogen production.* **R. Saravanan, Devaraj Manoj, Jiaqian Qin, Mu. Naushad, F. Gracia, Adam F. Leef, Mohammad Mansoob Khan, M.A. Gracia-Pinilla.** 2018, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 120, pp. 339-347.
170. *Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments.* **Rajeev Jain, Megha Mathur, Shalini Sikarwar, Alok Mittal.** 2007, *Journal of Environmental Management*, Vol. Volume 85, Issue 4, pp. 956-964.
171. *Rapid detection of mercury (II) ions and water content by a new rhodamine B-based fluorescent chemosensor.* **Jiwen Hu, Xili Yu, Xin Zhang, Changcheng Jing, Tingting Liu, Xiaochun Hu, Senlin Lu, Kajsa Uvdal, Hong-Wen Gao, Zhangjun Hu.** 2020, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. Volume 241, p. 118657.
172. *A new fluorescent probe of rhodamine B derivative for the detection of copper ion.* **Ling Mei, Yu Xiang, Na Li, Aijun Tong.** 2007, *Talanta*, Vol. Volume 72, Issue 5, pp. 1717-1722.
173. *Photodegradation of Rhodamine B catalyzed by TiO₂ thin films.* **Ying Ma, Jian-nian Yao.** 1998, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, Vol. 116, pp. 167-170.
174. *Photodegradation of rhodamine B under visible light by bimetal codoped.* **Zhuyi Wang, Cheng Chen, Fengqing Wu*, Bo Zou, Meng Zhao, Jinxing Wang, Caihui Feng.** 2009, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 164, pp. 615-620.
175. *Coal tar pitch as natural carbon quantum dots decorated on TiO₂ for.* **Jingjie Zhang, Quanrun Liu*, He He, Feng Shi, Guangxu Huang, Baolin Xing, Jianbo Jia,.** 2019, *Carbon*.
176. *Amorphous TiO₂ doped with carbon for visible light photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol.* **Penghui Shaoa, Jiayu Tiana,*, Zhiwei Zhaob, Wenxin Shia, Shanshan Gaoa, Fuyi Cuia,**.** 2015, *Applied Surface Science*, pp. 35-43.
177. *Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye by cotton textile coated with SiO₂-TiO₂ and SiO₂-TiO₂-HY composites.* **Salmon Landi Jr., Joaquim Carneiro, Stanislav Ferdov, António M. Fonseca, Isabel C. Neves, Marta Ferreira, Pier Parpot, Olivia S.G.P. Soares, Manuel F.R. Pereira.** 2017, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 346, pp. 60-69.

178. *Detection of intermediates in the TiO₂-assisted photodegradation of Rhodamine B under visible light irradiation.* **LI Jing-yi¹, MA Wan-hong, LEI Peng-xiang, ZHAO Jin-cai.** 2007, Journal of Environmental Sciences, Vol. 19, pp. 892-896.

179. *Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres.* **Patrick Wilhelm, Dietmar Stephan.** 2007, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 185, pp. 19-25.

180. *Preparation of polypyrrole/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance.* **Fei Gao, Xianhui Hou, Aolan Wang, Guangwen Chu, We iWu, Jianfeng Chen, Haiku iZou.** 2016, Particuology, Vol. 26, pp. 73-78.

181. *Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using ZnO–SnO₂ electrospun ceramic nanofibers.* **Petronela Pascariu, Anton Airinei, Niculae Olaru, Liliana Olaru, Valentin Nica.** 2016, Ceramics International, Vol. 42, pp. 6775-6781.

CHAPITRE 4 :

**Production
photocatalytique
d'hydrogène**

L'étude de la production photocatalytique d'hydrogène, par les matériaux TiO₂ dopés, a été effectuée sous irradiations lumineuses visible artificielle. Le méthanol a été utilisé comme agent sacrificiel (capteur de trou) afin de suivre l'évolution de la production d'hydrogène. Cette évolution a tout d'abord été étudiée, pour les matériaux TiO₂ dopés sous pression atmosphérique, en fonction de la température de synthèse, du métal dopant et de la concentration utilisée lors du dopage.

Les matériaux présentant les meilleurs résultats ont ensuite été sélectionnés afin de mettre en évidence les conditions de dopage, particulièrement la pression d'insertion du métal dopant en solution, sur la production photocatalytique d'hydrogène. Les matériaux T50.Zn, T50.Mg et T90.Zn ont ainsi été dopés sous pression dynamique au moyen d'un dispositif expérimental spécifiquement mis en place pour cette étude. Enfin, afin d'étudier les spécificités de la pression, des tests de dopage sous pressions statiques ont été effectués au CEA (Laboratoire Léon Brillouin). Malheureusement, seulement deux matériaux (T90.Zn et T90.Al) ont pu être dopés sous pression statique car le dispositif utilisé (au CEA) a été ensuite démantelé et le matériel a été utilisé sur d'autres installations expérimentales.

IV.1 Dopage métallique sous pression des photocatalyseurs TiO₂

VI.1.1 Dopage sous pression dynamique

Dans le cas présent, le matériau TiO₂ dopé est obtenu lors d'un traitement post-synthétique au moyen d'une injection sous pression dynamique. Un schéma représentatif du dispositif spécialement développé pour cette étude est représenté Figure 60. Ce dispositif permet, par l'intermédiaire d'une pompe ISCO modèle 260 D, l'injection sous pression (jusqu'à 200 bar) et à débit constant d'une solution de nitrate métallique **(1)** dans un matériau TiO₂ en solution placé sous agitation (400 tr/min) dans un réacteur équipé d'un seau téflon **(2)** et thermostaté à 20°C. La solution injectée est préparée de manière similaire à celle utilisée lors du dopage sous pression atmosphérique (cf. paragraphe II.1.2) et après injection de cette dernière **(3)**, le mélange est récupéré et le pH de la solution obtenue est augmenté, jusqu'à la disparition du précipité formé lors de l'injection. Le mélange est alors traité comme dans le cadre du dopage sous pression atmosphérique c'est-à-dire agitation, filtration, rinçage et séchage avant l'étape de dé-métallisation (cf. paragraphe II.1.2).

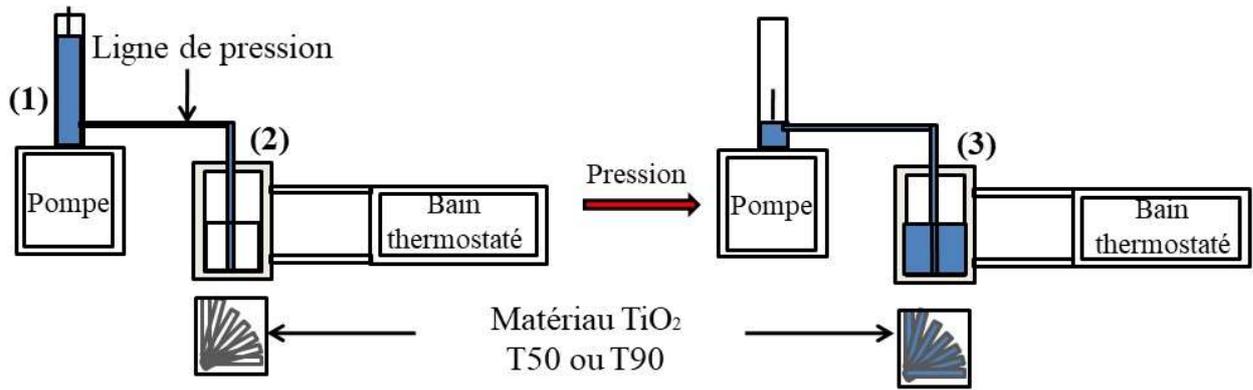


Figure 60 : Schéma du dispositif sous pression dynamique. (1)-Solution de nitrate métallique ; (2)-matériau TiO_2 à pression atmosphérique dans un réacteur sous agitation et (3)-insertion de la solution de métallique dans le matériau TiO_2 sous 100 ou 200 Bar

VI.1.2 Dopage sous pression statique

Dans le cas du dopage sous pression statique, contrairement au dopage sous pression atmosphérique et sous pression dynamique, la solution de nitrate métallique n'est pas injectée dans une solution de TiO_2 mais injectée (à température ambiante) dans la structure du matériau à l'état solide. La solution de TiO_2 synthétisée et habituellement utilisée est donc préalablement filtrée et séchée à l'étuve à 50°C pendant 24 h afin de récupérer des cristaux de TiO_2 sec. Un schéma représentatif du dispositif utilisé, développé au sein du groupe lors d'une précédente étude [182], est représenté Figure 61. En termes de procédure, illustrée Figure 61, la solution de nitrate métallique (préparée de manière similaire à celle utilisée lors du dopage sous pression atmosphérique) est injectée, par l'intermédiaire d'un compresseur (1), sous une pression de 6000 bar dans la structure du matériau à l'état solide placé dans une cellule haute pression (2). La pression est alors maintenue pendant une heure afin d'obtenir une imprégnation complète du matériau (3). Après 1h d'imprégnation, le système est dépressurisé à pression atmosphérique et le matériau TiO_2 dopé est récupéré, rincé à l'eau distillée et filtré sous vide plusieurs fois afin d'éliminer tout résidu de nitrate puis séché dans une étuve à 50°C pendant 2 h.

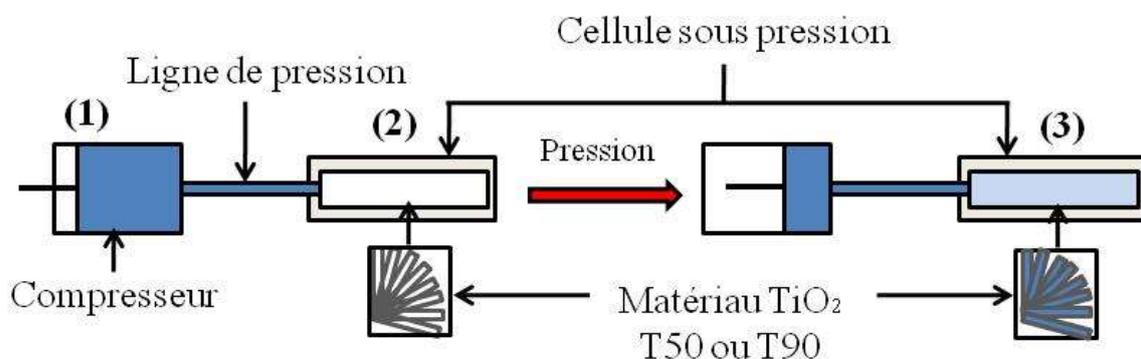


Figure 61 : Schéma du dispositif sous pression statique. (1)-Solution de nitrate métallique ; (2)-matériau TiO_2 à pression atmosphérique et (3)-insertion mécanique de la solution de nitrate métallique dans le matériau TiO_2 sous 6000 Bar

IV.2 Caractérisations des photocatalyseurs TiO₂ dopés sous pressions

IV.2.1 Diffraction des rayons X et Analyse thermogravimétrique :

Influence de la pression de dopage sur la structure des matériaux

Afin d'étudier l'influence de l'augmentation de la pression de dopage sur la structure cristalline des matériaux, des analyses de diffraction des rayons X ainsi que des analyses thermogravimétriques (vitesse de chauffe 5 K.min⁻¹ sous azote) ont été faites sur les matériaux T90.Zn dopés sous pressions atmosphérique (T90.Zn P atmosphérique) et statique sous 6000 bar (T90.Zn P statique). Les Figures 62 et 63 illustrent respectivement les diffractogrammes des matériaux et les analyses thermogravimétriques.

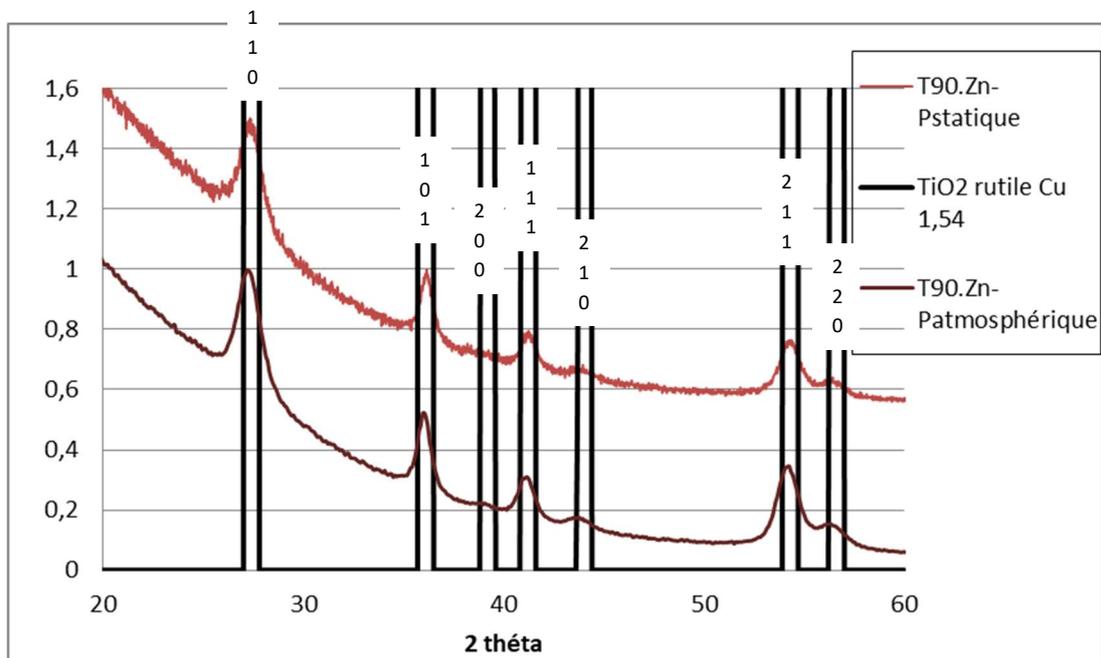


Figure 62 : Diffractogramme des rayons X des composés TiO₂, T90, dopé au zinc sous pression statique et sous pression atmosphérique

Les spectres de diffractions du composé T90.Zn P statique sont caractéristiques d'une structure du TiO₂ de type rutile, similaire au composé T90.Zn P atmosphérique. Ce résultat met en avant la non-influence de la pression de dopage sur la structure du TiO₂ qui est alors totalement dépendante de la méthode de synthèse. L'influence de la pression lors du procédé de synthèse du TiO₂ sur la structure cristalline TiO₂ a été étudiée par Lu et al. Ils montrent que l'augmentation de la pression de synthèse permet d'obtenir la monophase anatase à des températures plus faibles que lorsque la synthèse est réalisée à pression atmosphérique [183].

Dans le cadre de l'analyse thermogravimétrique, les variations de masse des matériaux mettent en évidence les quatre gammes de température détaillées précédemment dans le chapitre 2, à savoir la perte des molécules d'eau physisorbées à la surface, la perte des molécules d'eau localisées à l'intérieur de la structure du matériau ainsi que le dégagement d'éléments azotés et la condensation des groupements hydroxydes sous forme d'eau. La partie encadrée, Figure 63, représente la zone de température où l'on observe la majeure partie de la perte massique du Pluronic, à savoir entre 15 et 20% de la perte massique totale des matériaux T90.Zn synthétisé.

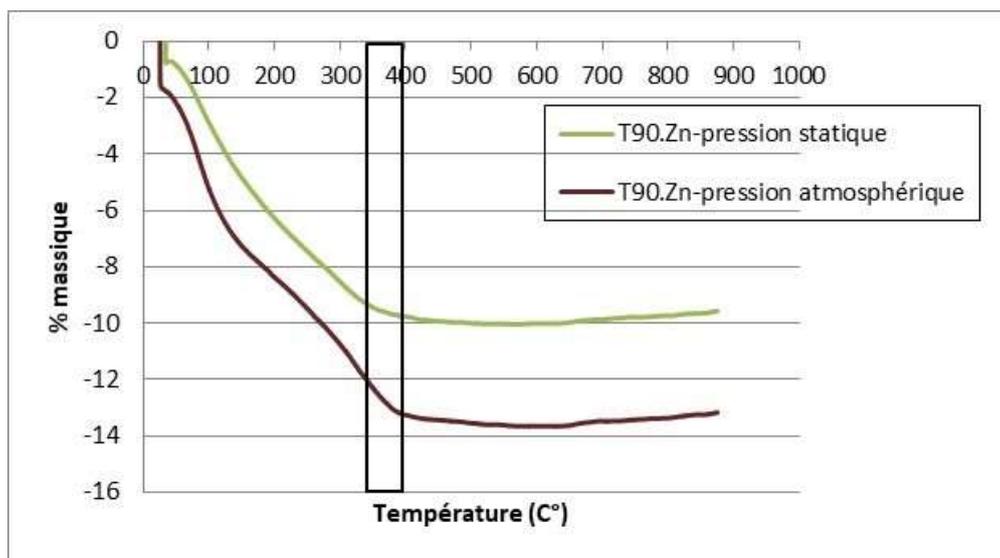


Figure 63 : Analyse thermogravimétrique des composés TiO_2 synthétisé à 90°C , sous pression atmosphérique et sous pression statique de 6000 Bar

Il a été précédemment observé dans le chapitre 2, l'absence de corrélation entre la perte massique et la température de synthèse du TiO_2 en comparant les matériaux T50.Zn et T90.Zn. A l'inverse, la décomposition thermique des matériaux T90.Zn pression atmosphérique et T90.Zn-pression statique met en évidence l'influence du dopage sous pression sur la perte massique des matériaux. En effet, le matériau T90.Zn-pression statique présente une pente plus faible dans la gamme de température 200-400°C (surtout dans la zone de décomposition du pluronic) correspondant à la perte de molécules d'eau à l'intérieur de la structure du matériau ainsi qu'au dégagement d'éléments azotés.

Cette pente plus faible se traduit par la présence d'éléments azotés en plus faible quantité dans le matériau dopé sous pression statique par rapport à celui dopé sous pression atmosphérique.

IV.2.2 Microscopie électronique à transmission

Les matériaux TiO_2 dopés sous pression statique et dynamique avec les métaux zinc, magnésium et aluminium ont été observés par Microscopie Électronique à Transmission (MET) et les images sont présentées Figures 64, 65 et 66. Les études microscopiques faites sur les matériaux à pression atmosphérique montraient une morphologie générale des matériaux sous la forme de bâtonnets cristallins avec un arrangement en forme de fleur et de fagot dépendant du protocole de synthèse choisi.

Dans le cas des matériaux dopés sous pression dynamique nous observons aussi, pour une même pression de dopage de 100 bar, un empilement de bâtonnets avec un arrangement en forme de fleur ou de fagot. Ces bâtonnets présentent une épaisseur d'environ 4 nm et 50 nm de longueur pour le matériau T50.Zn tandis que pour le matériau T90.Zn nous observons plutôt une largeur de 6 nm pour 70 nm de longueur. Pour une pression de dopage différente, à savoir 100 et 200 bar, nous observons pour les matériaux T50.Mg, une augmentation de la largeur des bâtonnets. Cette largeur est de 2nm pour une pression de dopage de 100 bar et de 5 nm pour une pression de dopage de 200 bar.

Lors du dopage sous pression atmosphérique, la température de synthèse favorise un arrangement sous forme de fleur ou de fagot tandis que pour un dopage sous pression dynamique, quelle que soit la température de synthèse nous observons les deux arrangements avec des bâtonnets plus long et plus large pour la synthèse à 90°C (T90). La pression de dopage utilisée semble quant à elle influencer la largeur des bâtonnets.

Dans le cas des matériaux dopés sous pression statique, nous observons aussi pour une même température de synthèse, en comparant le dopage sous pression atmosphérique et sous pression statique (6000 bars) des bâtonnets plus larges avec une largeur mesurée de 7 nm. Cette observation est en adéquation avec les caractéristiques du dopage sous pression dynamique à 100 et 200 bar. Pour une même concentration en métal dopant nous observons sous pression atmosphérique, qu'il semblerait que de l'aluminium soit séparé du matériau TiO_2 tandis que sous pression statique l'image plus nette et sans particules autour des bâtonnets.

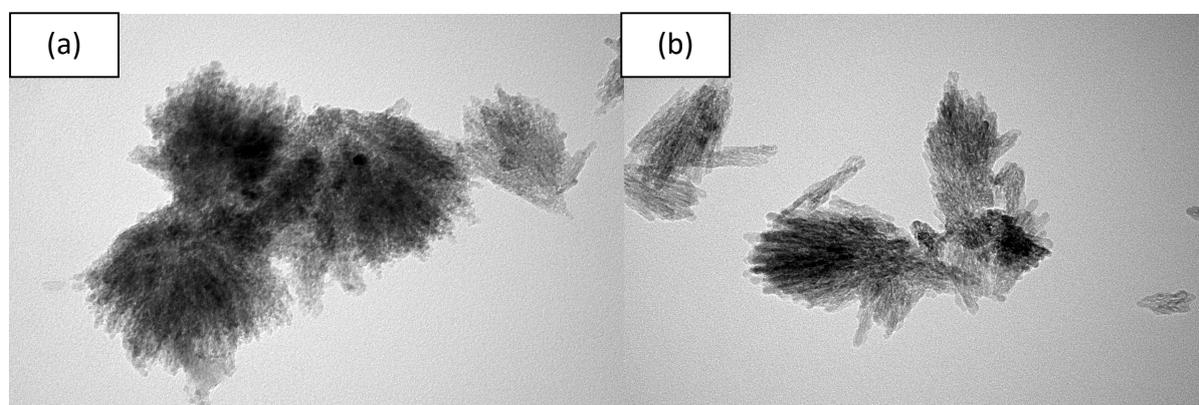


Figure 64 : Image MET des matériaux TiO_2 dopés au zinc sous pression dynamique (100 bars), (a)-synthétisé à 50°C (T50.Zn) et (b)- synthétisé à 90°C (T90.Zn)

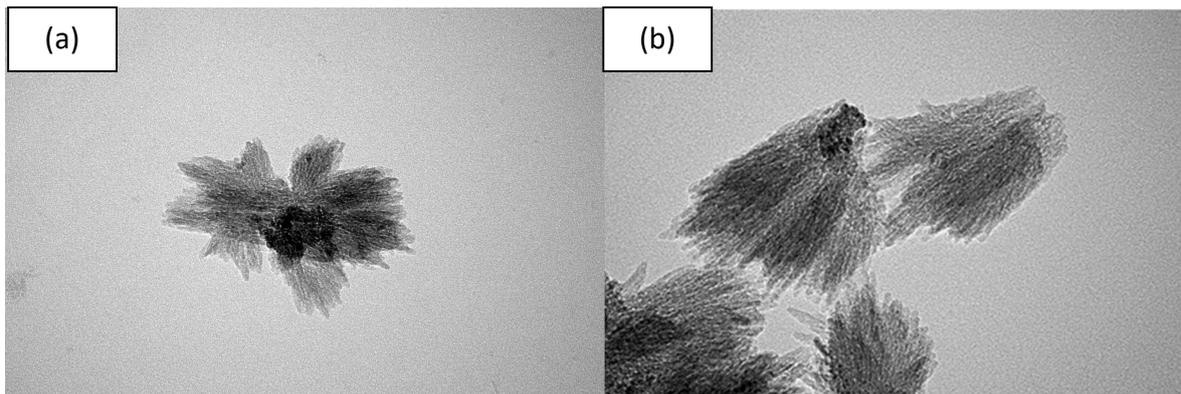


Figure 65 : Image MET des matériaux TiO₂ (T50) dopés au magnésium sous pression dynamique (a)- 100 Bar et (b)- 200 Bar

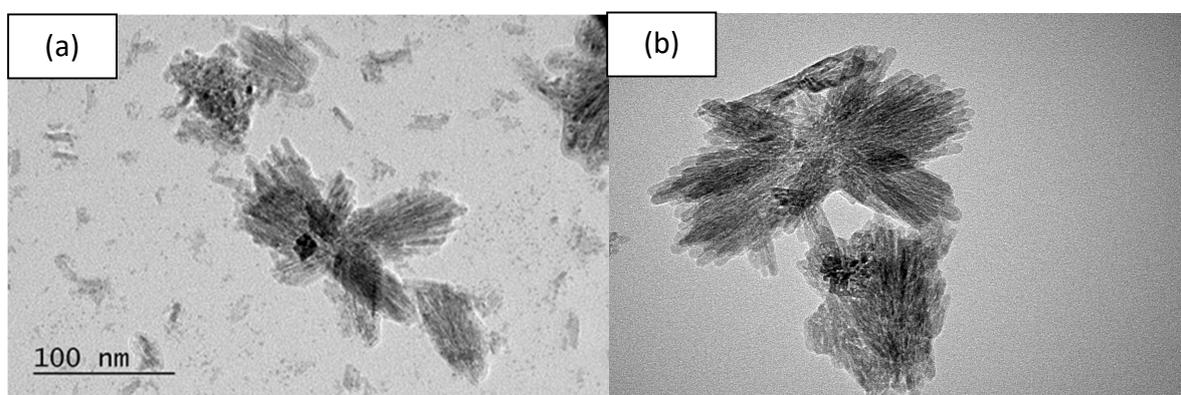


Figure 66 : Image MET des matériaux TiO₂ dopés à l'aluminium (a)-sous pression atmosphérique et (b)-sous pression statique 6000 Bar

IV.2.3 Porosimétrie et surface spécifique

Afin de mettre en évidence l'influence de la pression de dopage sur la porosité, les surfaces spécifiques BET des matériaux T90.Zn dopés sous pression atmosphérique, dynamique (100 bar) et statique (6000 Bar) ont été mesurées. En se basant sur les précédents résultats concernant l'activation, une température d'activation de 80°C a été choisie (cf paragraphe II.3.5.1). Les surfaces spécifiques obtenues sont listées dans le Tableau 15. D'après les résultats obtenus, il apparaît que le dopage sous pression entraîne une diminution de la surface spécifique. La diminution de la surface spécifique, par rapport au dopage sous pression atmosphérique, est de l'ordre de 30 % que ce soit pour un dopage dynamique à 100 bar ou un dopage statique à 6000 bar avec des valeurs de surface spécifique respectives de 73 et 74 m².g⁻¹.

Tableau 15 : Comparaison des surfaces spécifiques BET des matériaux T90.Zn sous différentes pressions de dopage

Métal dopant TiO ₂	Pression de dopage	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
T90.Zn	P atmosphérique	106
T90.Zn	P dynamique (100 bar)	73
T90.Zn	P statique (6000 bar)	74

IV.2.4 Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)

Afin de quantifier la quantité de métal dopant introduit dans les différents matériaux dopés sous pression, des mesures ICP ont été effectuées et les résultats obtenus sont présentés et comparés à ceux obtenus par dopage sous pression atmosphérique dans le Tableau 16. Ces données traduisent ainsi l'influence de la pression sur la quantité de métal dopant présent dans les matériaux TiO₂.

Tableau 16 : Bilan des concentrations en métal dopant pour les matériaux dopés sous différentes pressions

Matériau	Pression de dopage	Quantité de métal dopant (ppm)
T90.Zn	Atmosphérique	21,6
	Dynamique (100 bar)	8,6
	Statique (6000 bar)	2,1
T50.Zn	Atmosphérique	41,4
	Dynamique (100 bar)	2
T50.Mg	Atmosphérique	78,3
	Dynamique (100 bar)	29
	Dynamique (200 bar)	25
T90.Al	Atmosphérique	211,3
	Statique (6000 bar)	2,9

Il apparait alors pour le matériau T90.Zn un maximum de métal dopant de 21,5 ppm obtenu lors du dopage sous pression atmosphérique. Lorsque l'on compare ces résultats avec ceux mettant en relation la pression de dopage et la surface spécifique des matériaux, nous constatons que le matériau T90.Zn dopé sous pression atmosphérique possède la plus grande surface spécifique, 106 m².g⁻¹ et la plus grande quantité de métal introduit, 21,5 ppm. Il convient alors de se rappeler que selon nos images par microscopie électronique à transmission, nos matériaux sont sous formes de bâtonnets et la porosité "mesurée" n'est pas représentatif de la présence de pores dans la structure mais fait référence à une porosité interstitielle. La position du métal dopant pour T90.Zn-P atmosphérique se situerait alors autour de la structure fagot augmentant ainsi sa surface spécifique. En ce qui concerne le matériau T90.Zn dopé sous pression dynamique (100 bar) et sous pression statique (6000 bar), les surfaces spécifiques mesurées sont similaires (cf tableau 14) et la quantité de métal dopant (2.1 ppm) est quatre fois plus faible dans le cadre du dopage sous pression statique.

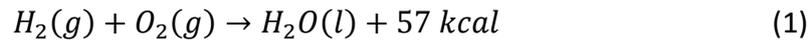
Similairement aux matériaux T90.Zn, l'application d'une pression de dopage dynamique de 100 bar sur les matériaux T50.Zn entraîne une diminution de la quantité de métal dopant avec un rapport important de 20.

Dans le cas des matériaux T50.Mg l'application d'une pression de dopage dynamique de 100 et de 200 bar ne semble pas influencer sur la quantité de métal introduit avec une moyenne de 27 ppm de métal introduit. Enfin, un dopage sous pression statique de 6000 bar des matériaux T90.Al entraîne une diminution très importante de la quantité de métal introduit par rapport au dopage sous pression atmosphérique. Le rapport de dopage est de l'ordre de 100 avec 211 ppm de métal introduit pour un dopage sous pression atmosphérique comparé à 2,9 ppm pour un dopage sous pression statique. Le même phénomène est observé dans le cadre d'un dopage sous pression statique de 6000 bar du matériau T90.Zn avec un rapport de 10 entre les quantités de métal introduits à pression atmosphérique et sous pression.

Finalement, d'une façon globale, l'application d'une pression de dopage entraîne une diminution de la quantité de métal introduite et le mode ainsi de la pression de dopage semblent également avoir une influence sur les quantités de métal introduites.

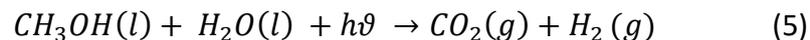
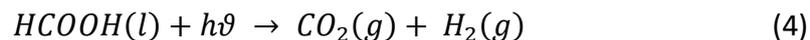
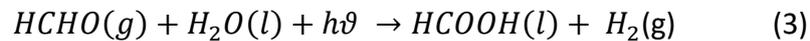
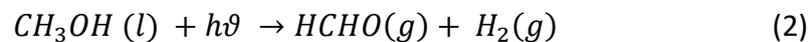
IV.3 Production d'hydrogène par photocatalyse

La production d'hydrogène par photocatalyse et par photodissociation de l'eau rencontre certaines limitations, spécifique au procédé photocatalytique telles que la recombinaison rapide des porteurs de charges photo-générés et la réaction inverse, thermodynamiquement favorable :



Afin de palier à ces limitations, l'ajout d'agents sacrificiels est une des solutions utilisées permettant alors de bloquer ou limiter l'une des deux demi-réactions. Dans notre cas il s'agirait de favoriser la production d'hydrogène. Le choix d'agents sacrificiel réducteurs, qui sont des donneurs d'électrons va alors permettre à travers les trous photo-générés, d'oxyder de manière irréversible l'agent réducteur, limitant ainsi, la formation d'O₂ ainsi que la réaction inverse et favorisant par conséquent la production d'H₂.

Les alcools ainsi que les acides organiques sont des composés très utilisés comme sources "sacrificielles" pour la production photocatalytique de l'hydrogène. Parmi eux, on trouve le méthanol qui contribue par le biais du processus de photo-reformage à la formation de CO₂ et de H₂ [183].



IV.3.1 Dispositif expérimentale utilisé pour les tests de production d'hydrogène

Les expériences de production photocatalytique d'hydrogène ont été réalisées, à l'Institut de Chimie Physique d'Orsay, dans des réacteurs en quartz sous atmosphère d'azote (N_2). Un schéma du dispositif utilisé est représenté Figure 67.

En termes de protocole expérimental, 20 mg de photocatalyseur ont été dispersés dans 20 ml de solution aqueuse de méthanol à 25% en volume sous agitation magnétique. Avant l'irradiation, le mélange réactionnel a été dégazé sous N_2 pendant 15 min. Les échantillons ont été irradiés par une lampe Xénon Oriol de 300 W avec un filtre infrarouge sous circulation d'eau pendant 4 heures. Les différents photocatalyseurs testés sont répertoriés dans le Tableau 17.

La production d'hydrogène photocatalytique a été mesurée par prélèvement de 0,2 mL toutes les heures et analyse de la composition en phase gazeuse du réacteur. L'analyse du gaz prélevé a été effectuée par chromatographie gazeuse à l'aide d'un micro-GC Fusion type Inficon.

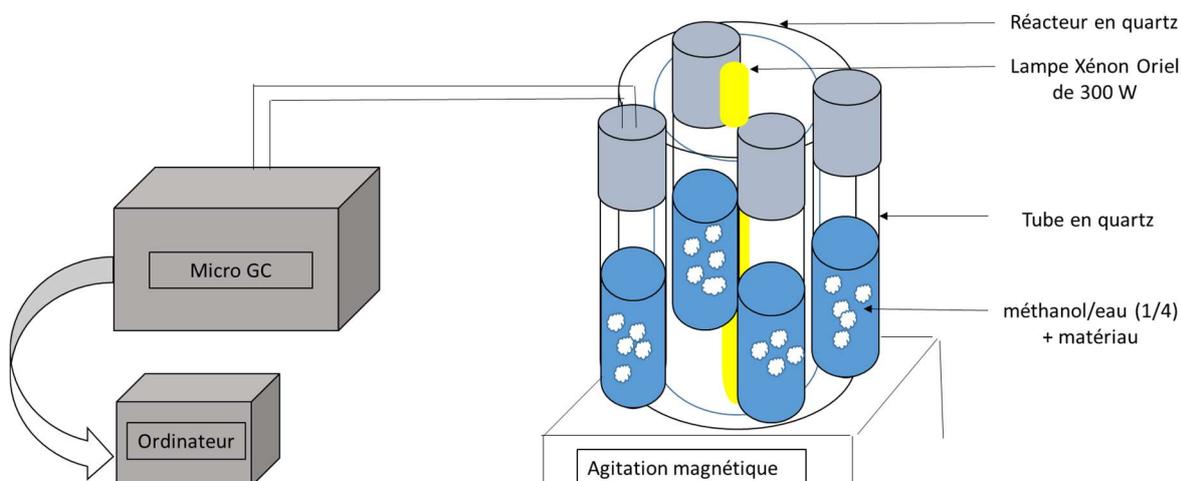


Figure 67 : Schéma du dispositif de production d'hydrogène photo-catalytique

Tableau 17 : Récapitulatif des synthèses réalisées et étudiées pour les tests de production d'hydrogène.

Température de synthèse du TiO ₂ (°C)	Métal dopant	Concentration du métal dopant (avec C ₀ = 5.10 ⁻² mol.L ⁻¹)	Type de dopage	Pression de dopage
90	Zn	C ₀	Dynamique	Atmosphérique
		C ₀	Dynamique	100 bar
		C ₀	Dynamique	200 bar
		C ₀	Statique	6000 bar
	Mg	C ₀	Dynamique	Atmosphérique
	Al	C ₀	Dynamique	Atmosphérique
C ₀		Statique	6000 bar	
50	Zn	C ₀	Dynamique	Atmosphérique
		C ₀ /10	Dynamique	Atmosphérique
		C ₀ /100	Dynamique	Atmosphérique
		C ₀ /100	Dynamique	100 bar
	Mg	C ₀	Dynamique	Atmosphérique
		C ₀ /10	Dynamique	Atmosphérique
		C ₀ /100	Dynamique	Atmosphérique
		C ₀	Dynamique	100 bar
		C ₀	Dynamique	200 bar
	Al	C ₀	Dynamique	Atmosphérique
		C ₀ /10	Dynamique	Atmosphérique
		C ₀ /100	Dynamique	Atmosphérique

La littérature montre que les meilleurs résultats de production d'hydrogène sont obtenus pour une concentration de dopant compris entre 1 et 5 % massique avec une augmentation significative lorsque plusieurs dopants sont utilisés [184] [65] [129]. Dans notre étude nous n'utiliserons qu'un métal dopant à la fois mais nous pourrons comparer l'influence de la variation de sa concentration et de la pression de dopage choisie sur la production d'hydrogène.

IV.3.2 Production d'hydrogène par photocatalyse avec les matériaux TiO₂ dopés sous pression atmosphérique

La production photocatalytique d'hydrogène des matériaux dopés sous pression atmosphérique, a été mesurée sous irradiation solaire simulée en utilisant du méthanol comme source sacrificielle. Les Figures 68 à 71 illustrent la dépendance de la production d'hydrogène en fonction de plusieurs paramètres : la température de synthèse du TiO₂, le métal dopant choisi et la concentration de celui-ci dans la solution de dopage.

La Figure 68 représente les courbes de production d'hydrogène des échantillons TiO₂ dopés au zinc sous pression atmosphérique : T90.Zn, T50.Zn, T50.Zn(C/10), T50.Zn(C/100). Le matériau T50.Zn(C/100) présente les meilleurs résultats de génération d'hydrogène, avec 140 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ généré après 4 heures d'illumination. L'influence de la concentration en métal dopant est particulièrement mise en avant par ce matériau. Pour une même température de synthèse du TiO₂, soit T.50 et un temps d'illumination identique, l'augmentation en concentration de la solution en métal dopant entraîne une diminution de la production d'hydrogène. Nous passons de 10 à 25 puis 140 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ en divisant la concentration de la solution de dopage par 10 et 100. Tandis que pour une même concentration en solution de métal dopant, la différence de température de synthèse du TiO₂ T50 et T90, ne semble pas influencer sur la production d'hydrogène en fonction du temps d'illumination, avec un taux autour de 25 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ d'hydrogène après 4 heures d'illumination pour les deux matériaux.

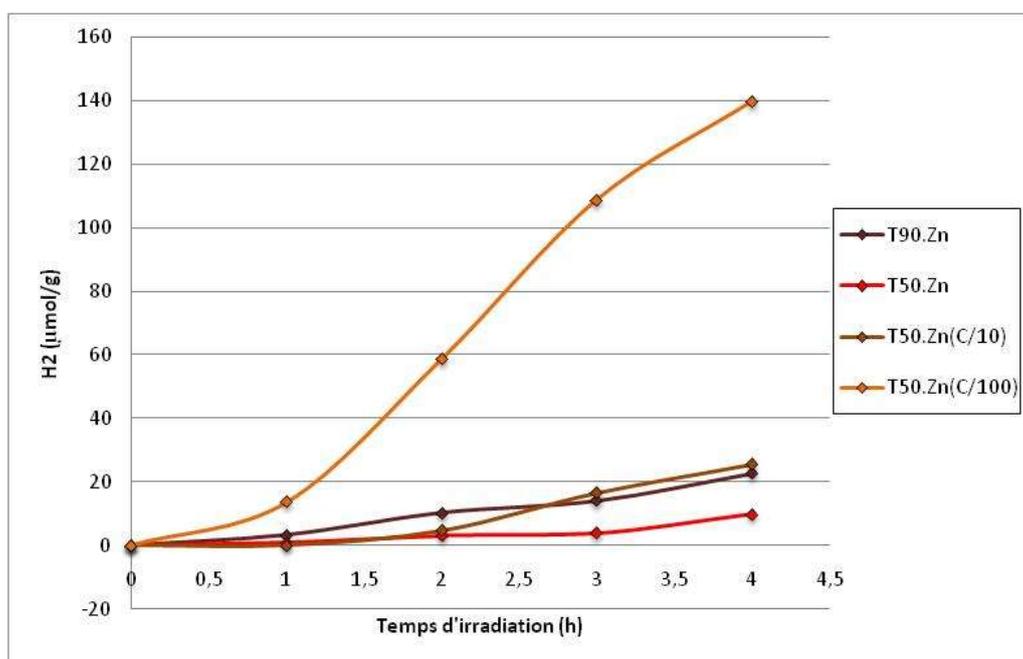


Figure 68 : Production d'hydrogène des matériaux TiO₂ dopé au zinc sous pression atmosphérique

Les Figures 69 et 70 illustrent une comparaison de l'activité photocatalytique en production d'hydrogène des échantillons TiO_2 dopés respectivement au magnésium et à l'aluminium, sous pression atmosphérique. L'influence de la température de synthèse sur la génération de l'hydrogène est également mise en évidence pour ces métaux dopants. Contrairement à ce qui a été observé pour les matériaux dopé au zinc, pour une même température de synthèse du TiO_2 , soit T.50 et un temps d'illumination identique, l'augmentation en concentration de la solution de métal dopant entraîne une augmentation de la production d'hydrogène pour les matériaux dopés au magnésium (cf Figure 69). Nous notons alors une quantité d'hydrogène de l'ordre de $274 \mu\text{mol.g}^{-1}$ générée après 4 heures d'illuminations pour le matériau T50.Mg. Dans le cas d'une même concentration en métal dopant, la différence de température de synthèse du TiO_2 , T50 et T90, semble fortement influencer sur la production d'hydrogène en fonction du temps d'illumination. Le matériau T90.Mg présente un taux de production d'hydrogène égal à $39 \mu\text{mol.g}^{-1}$ après 4 heures d'illumination. Ce taux est le plus bas obtenu pour un dopage du TiO_2 avec du magnésium quel que soit la concentration choisie pour les matériaux T50.Mg.

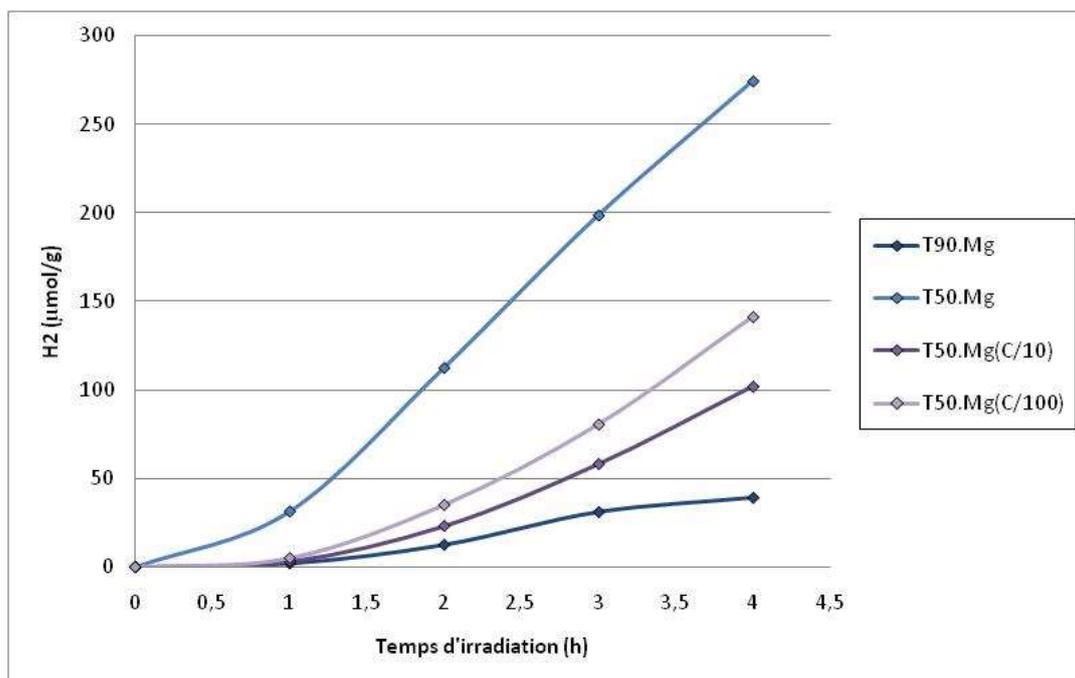


Figure 69 : Production d'hydrogène des matériaux TiO_2 dopé au magnésium sous pression atmosphérique

En ce qui concerne les matériaux dopés à l'aluminium sous pression atmosphérique (Figure 70) les paramètres tels que la température de synthèse du TiO_2 , T50 et T90, ou la concentration en solution de métal dopant ne semblent pas influencer sur la quantité d'hydrogène produit ces matériaux. Les résultats obtenus après plusieurs expériences n'ont montré aucune production appréciable d'hydrogène.

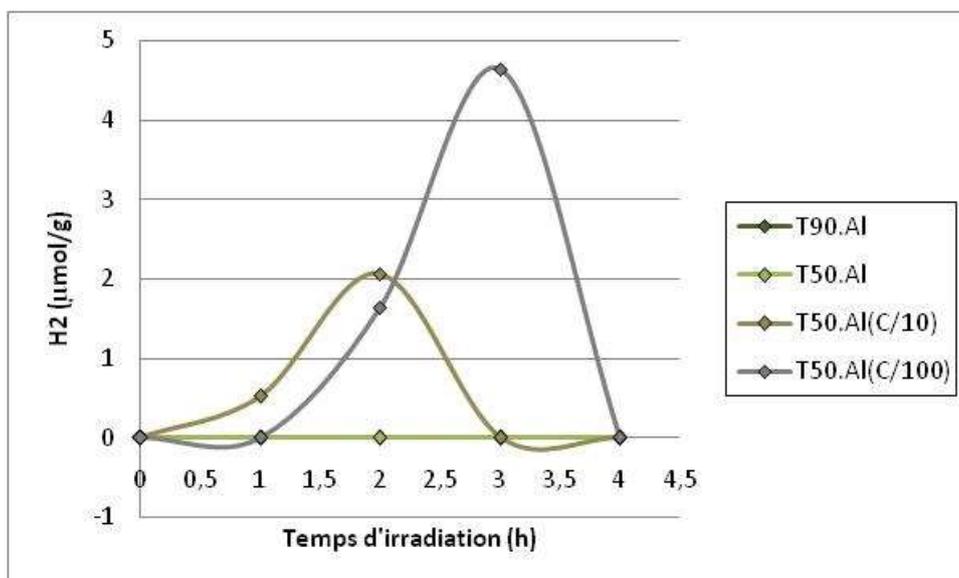


Figure 70 : Production d'hydrogène des matériaux TiO₂ dopé à l'aluminium sous pression atmosphérique

Les résultats concernant tous les matériaux TiO₂ synthétisés sous pression atmosphériques en fonction de la température de synthèse du TiO₂ et de la concentration en métal dopant choisi, sont représentés figure 71. Nous observons ainsi une meilleure production photocatalytique d'hydrogène pour le matériau T50.Mg. Les matériaux présentent une surface spécifique plus faible que pour leurs homologues T90 (cf Chapitre 2). Il convient aussi d'observer que les matériaux présentant une plus grande efficacité de dégradation photocatalytique des colorants testés dans le chapitre précédent, ne sont pas forcément ceux qui nous permettent de générer une plus grande quantité d'hydrogène. En effet, les précédents résultats montraient une meilleure dégradation du colorant méthylorange avec les matériaux T50.Zn(C/10), T50.Al(C/10) et T50.Mg(C) et une meilleure dégradation de la rhodamine B avec le matériau T50.Mg(C/100).

Finalement, il apparaît alors que le choix de la température de synthèse du TiO₂, du métal dopant et de sa concentration sont des facteurs déterminant pour la production photocatalytique de l'hydrogène. Ces différences de comportement en fonction de la température de synthèse du TiO₂, du choix du métal dopant et/ ou de la concentration en métal dopant nous montrent alors que dans le cas d'un dopage sous pression atmosphérique, c'est le TiO₂ synthétisé à 50°C et dopé avec une concentration en nitrate de magnésium de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ qui le plus adapté à la production d'hydrogène.

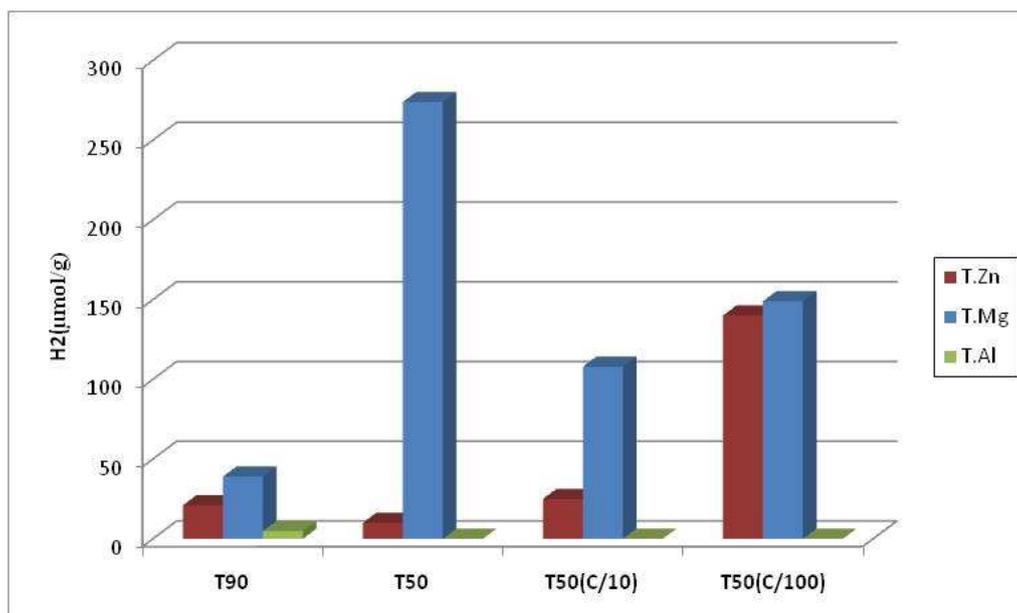


Figure 71: Production d'hydrogène des matériaux TiO_2 dopé sous pression atmosphérique

IV.3.3 Production photocatalytique d'hydrogène par les matériaux TiO_2 dopés sous pression

Dans le cadre des matériaux dopés au zinc, la méthode de synthèse permettant d'obtenir le taux le plus élevé d'hydrogène sous pression atmosphérique est la synthèse T50.Zn (C/100). Afin de comparer l'influence de la pression de dopage sur la production d'hydrogène, ce matériau T50.Zn (C/100) a été dopé sous pression atmosphérique (T50.Zn(C/100)-P atmosphérique) et sous pression dynamique à 100 bar (T50.Zn (C/100) - Pdynamique). Les résultats de production d'hydrogène correspondant à ces deux matériaux sont représentés Figure 72. Les courbes traduisent un taux et une vitesse de production d'hydrogène photocatalytique plus élevée pour le matériau T50.Zn (C/100)-P dynamique), dopé sous pression 100 bars. Après 4 heures d'irradiation nous atteignons une quantité de $273 \mu\text{mol.g}^{-1}$ d'hydrogène, une valeur qui tend à s'accroître de manière importante compte tenu de l'allure de la courbe. Tandis que pour le matériau T50.Zn(C/100)-Patm, après 4 heures d'irradiations, la quantité d'hydrogène produit est de $140 \mu\text{mol.g}^{-1}$, une valeur qui semble converger vers la valeur maximale de production pour ce matériau.

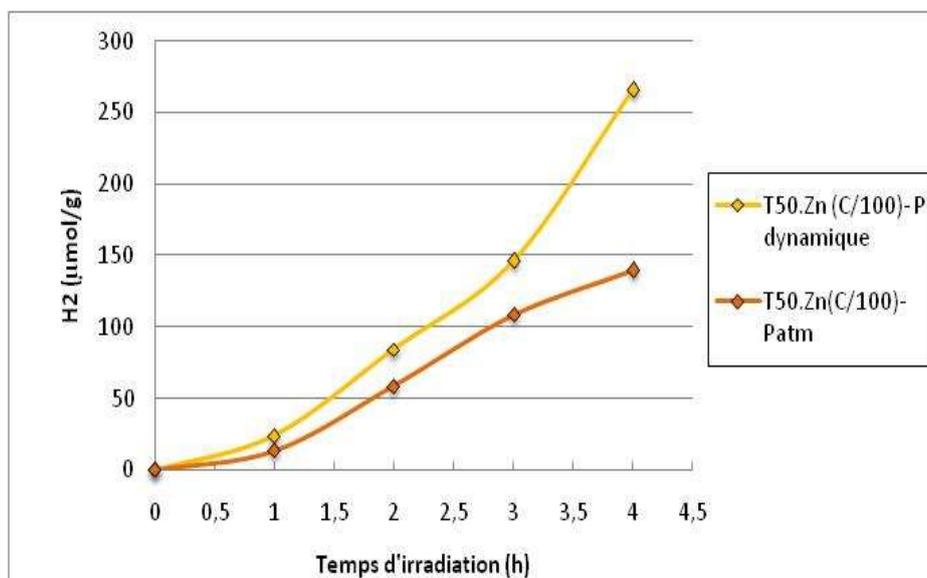


Figure 72 : Comparaison de la production d'hydrogène des matériaux T50.Zn(C/100) dopé sous 100 Bar en pression dynamique et à pression atmosphérique

A travers ces résultats nous mettons en évidence l'effet du dopage sous pression dynamique sur la production d'hydrogène, avec une production plus élevée à concentration égale de solution de dopage pour le zinc.

En ce qui concerne le dopage au magnésium, nous nous sommes intéressés à la synthèse T50.Mg ayant donné les meilleurs résultats, tous matériaux confondus, pour la production d'hydrogène sous pression atmosphérique. La Figure 73 caractérise ainsi l'évolution de la production d'hydrogène pour les matériaux T50.Mg à pression atmosphérique et à pression dynamique à 100 bar. Un test de dopage sous pression dynamique à 200 bar a aussi été effectué afin de mettre en évidence des effets de pression.

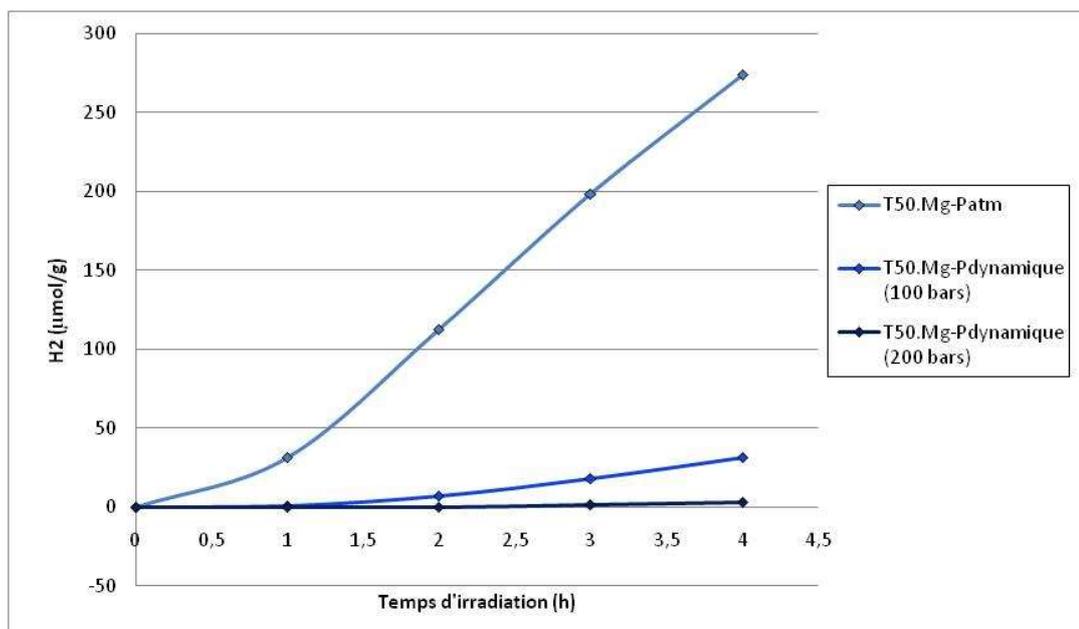


Figure 73 : Comparaison de la production d'hydrogène des matériaux T50.Mg dopé sous pression atmosphérique, sous pression dynamique à 100 bars et 200bars

Le dopage sous pression dynamique à 100 et 200 bar montre une production d'hydrogène plus faible après 4 heures d'irradiation lumineuse que pour le matériau dopé sous pression atmosphérique. En effet, les résultats obtenus pour le dopage sous pression dynamiques sont de l'ordre de 30 et 10 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ d'hydrogène produit pour les matériaux dopés au magnésium à 100 et 200 bar respectivement. L'augmentation de la pression de dopage ne semble pas être un paramètre permettant d'améliorer la production photocatalytique d'hydrogène dans le cadre du dopage au magnésium.

Afin d'étudier l'influence du dopage sous pression statique, la méthode de synthèse du TiO_2 choisie fut la synthèse à 90°C (T90) avec une concentration maximale $C = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le zinc et l'aluminium. L'utilisation de catalyseurs avec une surface spécifique élevée montrant une meilleure activité pour la production d'hydrogène à partir de méthanol. De plus, comme expliqué précédemment dans l'introduction de ce chapitre, seuls ces deux matériaux (T90.Zn et T90 Al) ont pu être dopés sous pression statique. L'évolution de la production d'hydrogène pour ces matériaux dopés sous pression statique à 6000 bar et atmosphérique est présentée et comparée Figures 74 et 75. La Figure 76 illustre la comparaison de la production d'hydrogène des deux matériaux dopés sous pression statique à 6000 bar.

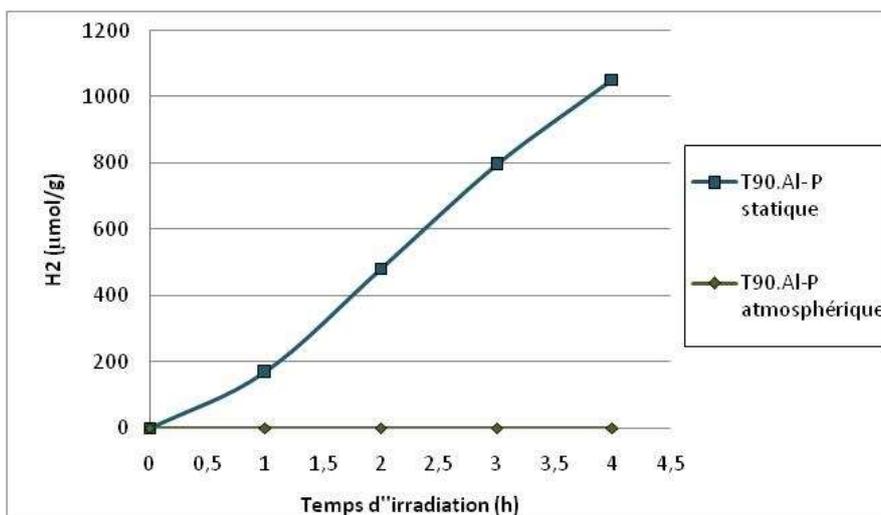


Figure 74 : Comparaison de la production d'hydrogène des matériaux T90.Al(C) dopé sous 6000 bars en pression statique et à pression atmosphérique

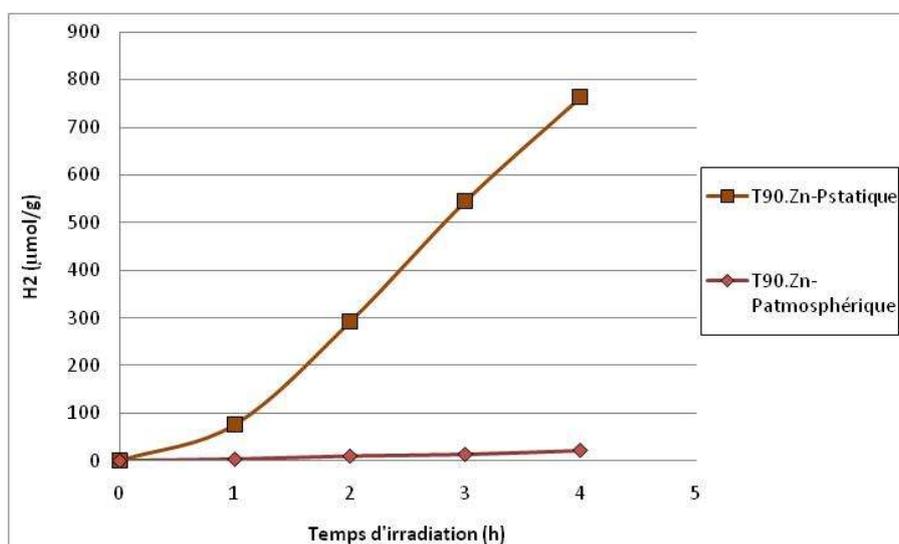


Figure 75 : Comparaison de la production d'hydrogène des matériaux T90.Zn(C) dopé sous 6000 bars en pression statique et à pression atmosphérique

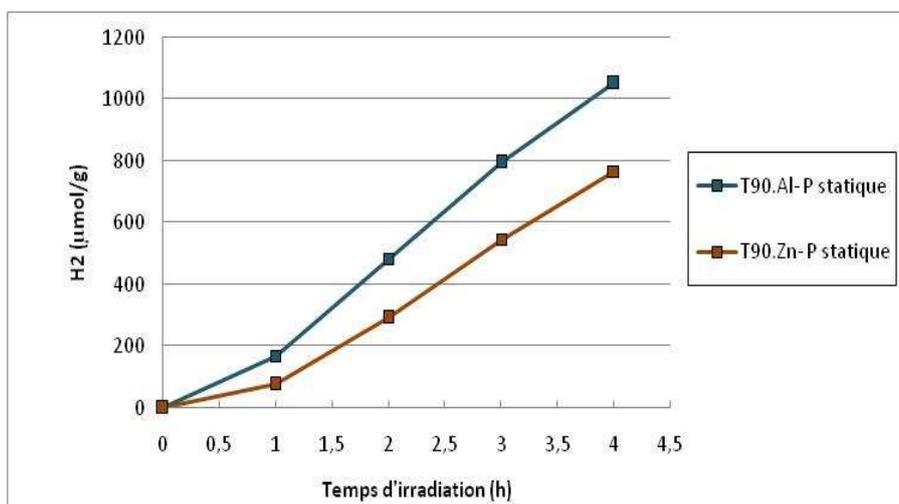


Figure 76 : Production d'hydrogène des matériaux T90.Zn et T90.Al dopés sous pression statique (6000 bars).

Le dopage sous pression statique montre ainsi une production d'hydrogène plus forte après 4 heures d'irradiation pour les matériaux dopés au zinc et à l'aluminium, par rapport au dopage sous pression atmosphérique et sous pression dynamique. Après 4 heures d'irradiation le taux d'hydrogène produit pour le matériau T90.Zn à pression atmosphérique est de $25 \mu\text{mol.g}^{-1}$ tandis que le matériau T90.Zn dopé sous pression statique permet d'obtenir près de $800 \mu\text{mol.g}^{-1}$ d'hydrogène photocatalytique.

Le dopage à l'aluminium des matériaux sous pression atmosphérique ne permettait pas de produire de l'hydrogène photocatalytique alors que sous pression statique, avec une concentration de dopage maximal nous obtenons, après 4 heures d'irradiation, un taux de production de $1050 \mu\text{mol.g}^{-1}$ d'hydrogène.

La Figure 77 dresse un bilan de la production d'hydrogène des matériaux dopés sous pression. Les résultats obtenus après 4 heures d'irradiation sont aussi listés dans le Tableau 18 et comparés aux données de la littérature (obtenues après 4 heures d'irradiation). La principale conclusion qu'il ressort de ce tableau est que la production photocatalytique d'hydrogène des matériaux synthétisés (à basse température) et dopés (au moyen de métaux non nobles) dans le cadre de ce travail est comparable à celle obtenue avec certains matériaux (notamment TiO_2) dopés avec des métaux nobles comme l'or.

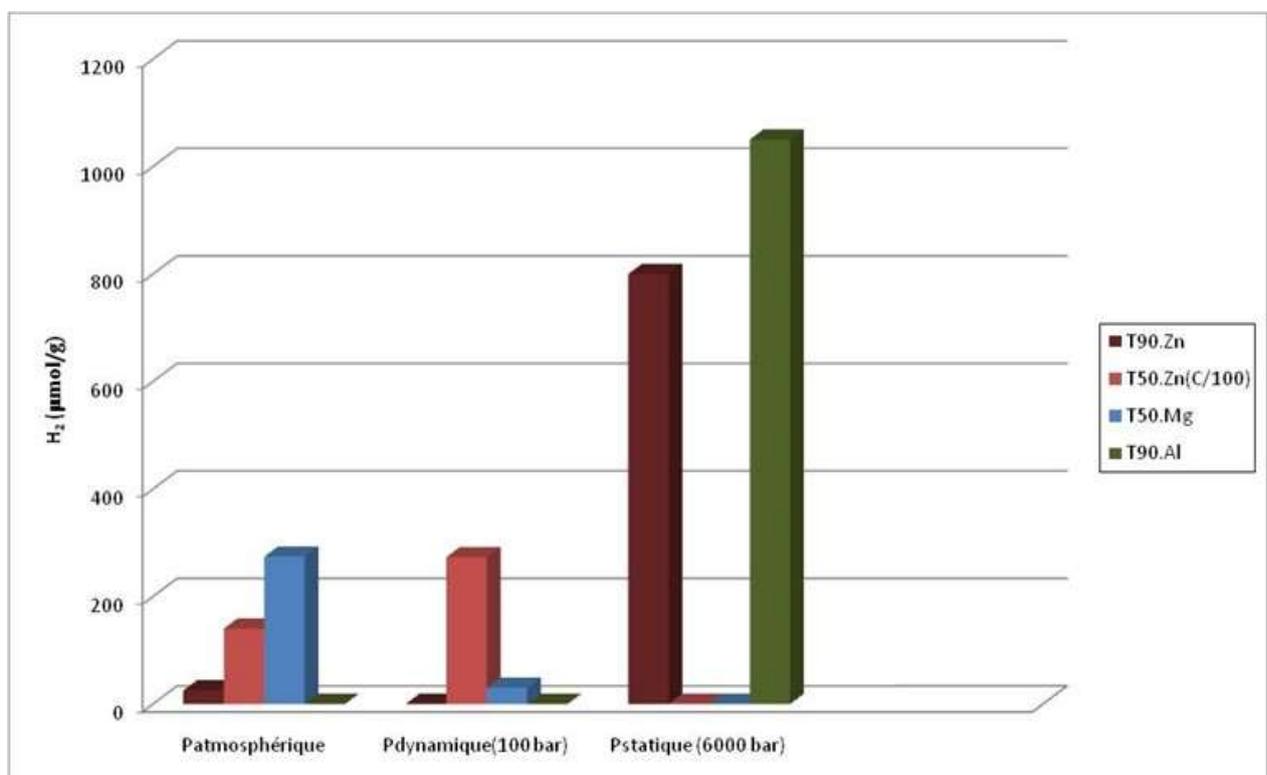


Figure 77 : Production d'hydrogène des matériaux TiO_2 dopé sous pression atmosphérique, dynamique (100 bars) et statique (6000 bars, avec une concentration de dopage $\text{Co} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, après 4 heures d'irradiation.

Tableau 18 : Tableau comparatif de la production d'hydrogène, obtenue après 4 heures d'irradiation, entre les matériaux TiO₂ synthétisés et dopés dans le cadre de ce travail et les résultats de la littérature

Échantillons TiO₂ dopé	Solution	Hydrogène Produit (μmol.h⁻¹.g⁻¹)Lumière Visible	Référence
T50.Mg-Patm	Méthanol/eau (1/4)	250	Ce travail
T90.Al-Pstatique	Méthanol/eau (1/4)	1050	Ce travail
T90.Zn-Pstatique	Méthanol/eau (1/4)	800	Ce travail
Ag-TiO ₂ -Graphene	Méthanol/eau (1/4)	129,5	[185]
Pt-(PPy-TiO ₂)	Méthanol/eau (1/4)	3200 (5 h)	[186]
0,5 wt%Au-TiO ₂	Méthanol/eau (1/4)	1050	[68]
0.5 mol%-Cu/TiO ₂ -650 NFs	Ethanol/eau (1/1)	0	[187]
Nitrogen-TiO ₂	Méthanol/ eau (1/4)	185	[188]
TiO ₂ - Pt _{0,5} -Au _{0,5}	Ethanol	1780	[189]
0.5Fe/TiO ₂ -500	Méthanol/eau (1/2)	182	[190]
S-TiO ₂	Méthanol/eau (1/4)	163,9	[191]
Rh/Nb-TiO ₂	Méthanol/eau (1/10)	7850	[192]
c-COF (3wt%Pt)	TEA(1/9)	1800	[193]
P25-0.5%GR-0,5wt%Pt	Méthanol/eau (1/3)	3000	[194]
0,1mol%Fe-TiO ₂ 0,5wt%Pt	Méthanol/eau (1/10)	2423	[195]

Conclusion du chapitre 4

La production d'hydrogène photocatalytique par rapport à la méthode de dopage du TiO₂ synthétisé a été au centre de ce chapitre. La mise en place de différents procédés de dopage sous pression ont permis de modifier les propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés. Les caractérisations des matériaux dopés avec les différentes pressions de dopage choisies (pression atmosphérique, pression dynamique à 100 et 200 Bar, pression statique à 6000 bar) nous ont alors permis d'obtenir des informations sur les paramètres influençant les capacités photocatalytiques des matériaux.

L'emploi de ces différentes méthodes de dopage sous pression n'a en rien modifié la structure cristalline ou la morphologique des matériaux synthétisés. Le dopage sous pression entraîne cependant une diminution de la surface spécifique mesurée et de la concentration de métal introduit. Nous pouvons ainsi dire que ce dopage peut être caractérisé de "doux" et a permis de conserver les caractéristiques intrinsèques à notre synthèse du TiO₂.

En termes de production photocatalytique d'hydrogène, les dopages sous pression dynamique et statique ont permis d'augmenter les performances des matériaux synthétisés selon le métal dopant choisi. C'est le cas du zinc et de l'aluminium (les deux matériaux testés sous pressions statiques) pour lesquels des taux de génération de H₂ est de 1000 μmol. g⁻¹.h⁻¹ ont été atteints et sont comparables aux performances de certains matériaux de la littérature (notamment TiO₂) dopés avec des métaux nobles comme l'or. Ces résultats sont très encourageants par rapport au caractère non noble des métaux dopants et aux conditions douces de synthèse développées dans le cadre de ce travail.

Bibliographie Chapitre 4

182. *Method to create a hydrophilic environment within hydrophobic nanostructures.* **Nancy Brodie-Linder, Johnny Deschamps , Fabrice Audonnet , Christiane Alba-Simionesco.** 2013, Microporous and Mesoporous Materials , Vol. 179, pp. 17-21.
183. *Synthesis of photocatalytic TiO₂ thin films via the high-pressure crystallization process at low temperatures.* **Chung-Hsin Lu, Wei-Hong Wu, R.B.Kale.** 17 August 2007, Journal of Hazardous Materials, Vol. Volume 147, Issues1-2, pp. 213-218.
184. *Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt.* **J.F.Guayaquil-Sosa, BenitoSerrano-Rosales, P.J.Valadés-Pelayo, H.de Lasa.** 2017, Applied Catalysis B : Environmental, Vol. 211, pp. 337-348.
185. *Investigation of the appropriate content of graphene in Agsingle bond TiO₂-graphene ternary nanocomposites applied as photocatalysts.* **Fu-Jye Sheu, Chun-Pei Cho.** 2017, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42,27, pp. 17020-17029.
186. **Yuan, Xiaojiao.** *Nanostructures Based on Conjugated Polymer Polypyrrole for Application in Photocatalysis.* 2020.
187. *Photocatalytic performance of Cu-doped TiO₂ nanofibers treated by the hydrothermal synthesis and air-thermal treatment.* **Ming-Chung Wu, Po-Yeh Wu, Ting-Han Lin, Tz-FengLin.** 2018, Applied Surface Science, Vol. 430, pp. 390-398.
188. *Efficient One-Pot Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Nitrogen-Doped TiO₂ for Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting.* **Hsin-yu Lin, Cheng-yao Shih.** 2012, Catalysis Surveys from Asia, Vol. 16, pp. 231-239.
189. *H₂ production by photocatalytic reforming of oxygenated compounds using TiO₂-based materials.* **Tiziano Montini, Matteo Monai Alessandro, Beltram Ismael Romero-Ocaña, Paolo Fornasiero.** 2016, Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 42, pp. 122-130.
190. *Photocatalytic properties of TiO₂ and Fe-doped TiO₂ prepared by metal organic framework-mediated synthesis.* **M.J.Valero-Romero, J.G.Santaclara, L.Oar-Arteta, L.van Koppen, D.Y.Osadchii, J.Gascon, F.Kapteijn.** 2019, Chemical Engineering Journal, Vol. 360, pp. 75-88.
191. *In-situ S-doped porous anatase TiO₂ nanopillars for high-efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution.* **Zipeng Xing, Zhenzi Li, Xiaoyan Wu, Guofeng Wang, Wei Zhou.** 2016, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. Volume 41, Issue 3,, pp. 1535-1541.

192. *Efficient photocatalytic hydrogen production over Rh and Nb codoped TiO₂ nanorods.* **Jiquan Huang, Guojing Li, Zhangfeng Zhou, Yabin Jiang, Qianqian Hu, Chuibing Xue, Wang Guo.** 2018, Chemical Engineering Journal, Vol. Volume 337, pp. 282-289.
193. *2D sp₂ Carbon-Conjugated Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Hydrogen Production from Water.* **Enquan Jin, Zhian Lan, Qihong Jiang, Keyu Geng, Guosheng Li, Xinchun Wang, Donglin Jiang.** 2019, Chem, Vol. Volume 5, pp. 1632-1647.
194. *TiO₂-graphene nanocomposites for photocatalytic hydrogen production from splitting water.* **Ping Cheng, Zhi Yang, Hong Wang, Wei Cheng, Mingxia Chen, Wenfeng Shangguan, Guifu Ding.** 2012, International Journal of hydrogen energy, Vol. Volume 37, pp. 2224-2230.
195. *Enhanced photocatalytic hydrogen production and degradation of organic pollutants from Fe (III) doped TiO₂ nanoparticles.* **Ismael, Mohammed.** 2020, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. Volume 8, Issue 2, p. 103676.

Conclusion Générale et perspectives

La production d'hydrogène vert est actuellement au cœur des préoccupations énergétiques nationales et internationales et représente un enjeu primordial pour la transition énergétique. En effet, la filière hydrogène ne pourra commencer à se développer massivement à grande échelle que lorsque l'hydrogène vert pourra être produit et surtout distribué à un prix concurrentiel aux énergies fossiles. Pour cela, il est important de trouver une alternative à l'électrolyse de l'eau, technique actuellement en tête de gondole, qui est extrêmement efficace en termes de production mais totalement inadaptée en termes de CAPEX et d'OPEX. Face à cela, la production d'hydrogène par photocatalyse de l'eau est très prometteuse dans la mesure où elle nécessite que de la lumière pour fonctionner. Cependant, avant de pouvoir l'envisager comme une solution intéressante il est nécessaire de produire des photo-catalyseurs "verts" et performants. Ces deux challenges ont ainsi fait l'objet de ce travail de doctorat et pour cela l'accent fut mis sur la synthèse de photo catalyseurs en conditions douces, leur dopage au moyen de métaux non-nobles et abondants et leur performance en termes de production d'hydrogène.

Ainsi, le dioxyde de titane (TiO_2) qui est le photocatalyseur le plus communément utilisé par rapport à ses performances photocatalytiques et sa stabilité a été obtenu par une synthèse au moyen d'une méthode hydrothermale à basse température. La méthode de synthèse utilisée fut basée sur un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique dans lequel un surfactant, le Pluronic 123, a été dissout afin de servir de "moule" au précurseur de titane, le tétraisopropoxide ajouté a posteriori. Cette méthode a permis d'obtenir deux types de matériaux qui se différencient par leur temps et leur température de synthèse. Nous avons ainsi synthétisé les matériaux T50 pour un temps de synthèse de 24h et une température de 50°C et T90 pour un temps de synthèse de 48h et une température de 90°C. Le dioxyde de titane étant le plus efficace en UV (environ 4% du spectre solaire) et son activité photocatalytique étant par conséquent limitée, les deux types de matériaux obtenus ont alors été dopés, à pression atmosphérique et sous pression, au moyen de solution de nitrates métalliques de zinc, de magnésium et d'aluminium.

Les différents résultats de caractérisations ont mis en évidence des matériaux de structure cristalline rutile sous forme de bâtonnets avec un arrangement dépendant de la température de synthèse (fleurs et fagots). Les matériaux ont une porosité interstitielle avec des surfaces spécifiques comprises entre 38 et 108 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. De plus, une variation de la quantité de métal introduit est observée en fonction de la température de synthèse, par exemple 211,3 ppm pour le matériau T90.Al comparés à 151,5 ppm pour le matériau T50.Al. Ces concentrations en métaux sont alors inversement proportionnelles à la variation de surface spécifique.

Afin de mettre en évidence la réactivité photocatalytique des matériaux dopés, la dégradation de colorants tel que le méthylorange (MO) et la rhodamine B (RhB) a été étudiée sous lumière UV, visible et dans l'obscurité. L'étude de la dégradation dans l'obscurité a permis de mettre en évidence le phénomène d'adsorption à la surface du matériau. Cette adsorption est omniprésente pour les matériaux T90 et T50 dopés à l'aluminium, tandis qu'elle est modérée pour les matériaux T90 et T50 dopés au zinc et au magnésium.

L'influence de la concentration de la solution de dopage utilisée sur la dégradation des colorants a aussi été étudiée. Un gradient de concentration de 3.10^{-3} , 3.10^{-4} et 3.10^{-5} mol.L⁻¹ a alors été mis en place et la quantité de métal dopant introduit a été mesurée par ICP. Il en ressort que les matériaux TiO₂ dopés obtenus possèdent une activité photocatalytique significative pour la dégradation des deux colorants testés et que celle-ci est dépendante de : la température de synthèse de nos matériaux, le métal dopant utilisé et la concentration en métal introduit lors du dopage. Enfin, tous métaux dopants confondus et sur tout le gradient de concentration, la photo-dégradation des colorants a permis de mettre en évidence que le matériau (T50) possède une meilleure photo-activité catalytique que le matériau T90.

La production d'hydrogène photocatalytique a été mesurée à partir d'un mélange méthanol/eau (1/4) sous irradiation lumineuse visible artificielle. Les tests photocatalytiques de production d'hydrogène ont été réalisés sur tous les matériaux dopés à pression atmosphérique en fonction de la concentration en dopant métallique. Les matériaux présentant les meilleurs résultats de production d'hydrogène après 4 heures d'illuminations sont le T50.Mg(C) avec $274 \mu\text{mol.g}^{-1}$ et T50.Zn(C/100) avec $140 \mu\text{mol.g}^{-1}$.

Les matériaux dopés sous pression atmosphérique ayant obtenu les taux de production d'hydrogène photo-catalytiques les plus élevés (T50 Zn, T50 Mg et T90 Zn et T90.Al) ont été dopés sous pression dynamique à 100 bar et/ou sous une pression statique à 6000 bar. Ces matériaux dopés sous pressions possèdent alors les mêmes caractéristiques structurales et morphologiques que ceux dopés sous pression atmosphérique. Les différences observées entre les matériaux dopés sous pression atmosphérique, dynamique et statique se situent aux niveaux de leurs surfaces spécifiques et de la quantité de métal dopant introduite à concentration égale de solution de dopage. Par rapport au dopage sous pression atmosphérique, la quantité de métal introduit est divisée par trois par dopage sous pression dynamique et divisée par 10 par dopage sous pression statique. En ce qui concerne les surfaces spécifiques, des valeurs autour de $73 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ont été mesurées pour le matériau T90.Zn dopé sous pression dynamique et statique, comparées à une valeur de $106 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ mesurée pour le même matériau dopé sous pression atmosphérique. Enfin, en termes de production d'hydrogène photocatalytique, les meilleures performances ont été mesurées avec les matériaux T90.Zn et T90.Al, dopés sous pression statique, qui produisent respectivement $800 \mu\text{mol.g}^{-1}$ et $1050 \mu\text{mol.g}^{-1}$, après quatre heures d'illumination.

Ces résultats sont comparables aux performances de certains matériaux de la littérature (notamment TiO_2) dopés avec des métaux nobles comme l'or ou l'argent. Ces résultats sont très encourageants par rapport au caractère non noble des métaux dopants utilisés.

Finalement, ce travail de doctorat a permis de mettre en évidence, par rapport aux connaissances actuelles, qu'il est possible de synthétiser le dioxyde de titane TiO_2 en conditions douces à savoir une température de 50°C et aucun post traitement par calcination. Cela représente donc un gain énergétique (donc économique) considérable comparé aux méthodes actuelles qui requièrent une étape de calcination de l'ordre de plusieurs centaines de degrés Celsius. D'une façon similaire, il a été montré que ces matériaux peuvent être dopés sous pression avec des matériaux non nobles de types zinc, magnésium, aluminium et ces derniers possèdent des propriétés photocatalytiques de production d'hydrogène "vert" comparables aux performances de certains matériaux TiO_2 de la littérature, dopés avec des métaux nobles comme l'or ou l'argent. Ce qui représente un intérêt économique intéressant. Bien évidemment, ce travail peut encore être optimisé et bien sûr amélioré. Dans cette optique, les perspectives suivantes pourraient être envisagées :

- Etude caractéristique de la synthèse hydrothermale

Le suivi de la surface spécifique au cours de la synthèse montre une coalescence et une évolution des bâtonnets vers des structures plus grandes (étendues). Cette évolution structurale a été observée par une expérience SAXS/WAXS, effectuée au SYNCHROTRON SOLEIL de Paris Saclay. La poursuite de cette étude serait un point intéressant à étudier afin de comprendre le processus d'obtention des bâtonnets au cours de la synthèse. Cette étude pourrait être alors corrélée avec les résultats de surface spécifique obtenus pour les matériaux synthétisés.

- Etude de la réactivité photocatalytique des matériaux et de leurs affinités avec différents polluants en fonction du métal dopant utilisé.

Il serait intéressant de tester d'autres colorants stables sous lumière visible, afin de pouvoir affiner les résultats au vu du caractère non dispersible de nos matériaux en milieux aqueux. L'utilisation d'autre source (ou capteurs de trous) comme l'éthanol ou divers polluants pourraient aussi être utilisés pour la production d'hydrogène.

- Etude et optimisation du procédé de dopage sous pression statique et dynamique

Le dopage sous pression influence de manière significative la quantité de métal introduit dans la matrice du TiO_2 et les résultats obtenus en termes de production d'hydrogène par rapport à une synthèse post-dopage hydrothermale classique à pression atmosphérique. L'étude des différentes pressions dopages est un des points importants à optimiser qui pourrait permettre de réduire les coûts énergétiques pour la synthèse des catalyseurs et permettre également des dopages bimétalliques à des pressions différentes. Dans le même état d'esprit, des tests de production d'hydrogène en cyclage seront effectués afin de mesurer plus en détails les performances des photocatalyseurs par rapport à leur application.

Bibliographie générale

1. *La filière hydrogène : Principaux Verrous et intérêt du Power to Gas*. **DESCHAMPS, Johnny**. 2019, Techniques de l'Ingénieurs. Réf : TRP1108 v1.
2. **Millet, Pierre**. Fun - MOOC : Paris Saclay MOMENTOM. *Technologies de production d'hydrogène : Notions de base en Electrochimie*. 2020.
3. **Reich, Jean-Paul**. Fun - MOOC : Paris Saclay MOMENTOM. *Stockage de l'hydrogène pour les applications énergétiques*. 2020.
4. économie gouv. *économie gouv*. [En ligne] <https://www.economie.gouv.fr/presentation-strategie-nationale-developpement-hydrogene-decarbhone-france>.
5. **Remita, Hynd**. Fun - MOOC : Paris Saclay MOMENTOM. *Technologies de production d'hydrogène : Production d'hydrogène par photocatalyse et photoélectrocatalyse*. 2020.
6. *Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges*. . **Domen, Kazuhiko Maeda and Kazunari**. 2010, J. Phys. Chem. Lett., 1 (18), pp. 2655-2661.
7. *New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light*, . **Domen, Kazuhiko Maeda and Kazunari**. 2007, J. Phys. Chem. C, pp. 111,7851-7861.
8. *Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting*. **Kudo, A. Miseki, Y.** 2009, Chem. Soc. Rev. , pp. 253-278.
9. *Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of the art*. **S.B. Wang, H.M. Ang, M.O. Tade**. 2007, Environment International , Vol. 33, pp. 694-705.
10. *Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification*. **Didier Robert, Sixto Malato**. 2002, Science of The Total Environment, pp. Volume 291, Issues 1–3, Pages 85-97.
11. *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*. **Sixto Malato, Julián Blanco, Alfonso Vidal, Christoph Richter**. 2002, Applied Catalysis B: Environmental, pp. Volume 37, Issue 1, Pages 1-15.
12. *Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach*. **Danilo Spasiano, Raffaele Marotta, Sixto Malato, Pilar Fernandez-Ibañez, Ilaria Di Somma**. 2015, Applied Catalysis B: Environmental, pp. Volumes 170–171, Pages 90-123.
13. **V. Prashanth, Pyla Jayasree, Parth Rajput, Neelancherry Remya**,. 4 - *Solar photocatalysis and its application for emerging contaminant removal from wastewater*. s.l. : Editor(s): Maulin P. Shah,, 2021.
14. *Photochemical Processes for Water Treatment*. **O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun**. 1994, Water Research, pp. 887-893.

15. *Bifunctional Fabric with Photothermal Effect and Photocatalysis for Highly Efficient Clean Water Generation.* **Dandan Hao, Yudi Yang, Bi Xu and Zaisheng Cai.** 2018, ACS Sustainable Chem. Eng. , pp. 10789-10797.
16. *Photocatalytic properties of graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) for sustainable green hydrogen production: Recent advancement.* **Al-Ahmed, Amir.** 2022, Fuel, Vol. 316, p. 123381.
17. *Self-cleaning glass prepared from a commercial TiO₂ nano-dispersion and its photocatalytic performance under common anthropogenic and atmospheric factors.* **Erika Iveth Cedillo-Gonzalez, Raffaele Ricco, Monia Montorsi, Mauro Montorsi, Paolo Falcaro, Cristina Siligardi.** 2014, Building and Environment, Vol. 71, pp. 7-14.
18. *Zinc Oxide Nanostructure-Modified Textile and Its Application to Biosensing, Photocatalysis, and as Antibacterial Material .* **Amir Hatamie, Azam Khan, Mohsen Golabi, Anthony P. F. Turner, Valerio Beni, Wing Cheung Mak, Azar Sadollahkhani, Hatim Alnoor, Behrooz Zargar, Sumaira Bano, Omer Nur and Magnus Willander.** 2015, Langmuir, Vol. 31, 39, pp. 10913-10921.
19. *Environmental green chemistry as defined by photocatalysis .* **J.M.Herrmann, C.Duchamp, M.Karkmaz, Bui Thu Hoai, H.Lachheb, E.Puzenat, C.Guillard.** 2007, Journal of Hazardous Materials, Vol. Volume 146, Issue 3, pp. 624-629.
20. *Photocatalysis applied to organic synthesis – A green chemistry approach.* **Clément Michelin, Norbert Hoffmann.** 2018, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, Vol. 10, pp. 40-45.
21. *Research progress of photocatalytic sterilization over semiconductors.* **Mingfu Gong, Shilin Xiao, Xian Yu, Chencheng Dong, Jiahui Ji, Dong Zhang and Mingyang Xing.** 2019, Royal society of chemistry Adv., Vol. 9, pp. 19278-19284.
22. *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications.* **Herrmann, J.-M.** May 2005, Topics in Catalysis, pp. Vol. 34, 1-4.
23. *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.* **Herrmann., Jean-Marie.** 1999, Catalysis Today , pp. 53,115-129.
24. *H₂ production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO₂ catalyst.* **Guopeng Wu, Tao Chen, Weiguang Su, Guohua Zhou, XuZong, Zhibin Lei, Can Li.** 2008, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY , pp. 33, 1243-1251.
25. *Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films. .* **Nikoleta Strataki, Vlasoula Bekiari, Dimitrisl. Kondarides, Panagiotis Lianos.** Applied Catalysis B: Environmental, pp. Volume 77, Issues 1–2, 3.

26. *Simultaneous Production of CH₄ and H₂ from Photocatalytic Reforming of Glucose Aqueous Solution on Sulfated Pd-TiO₂ Catalysts.* **V. Vaiano, G. Iervolino, G. Sarno, D. Sannino, L. Rizzo, J.J.M. Mesa, M.C. Hidalgo and J.A. Navío.** 2015, Oil Gas Sci. Technol.
27. *Kinetic study of the effects of pH on the photocatalytic hydrogen production from alcohols.* **M.R.Karimi Estahbanati, Nader Mahinpey, Mehrzad Feilizadeh, Farid Attar, Maria C.Iliuta.** 2019, International Journal of Hydrogen Energy , Vol. Volume 44, Issue 60, pp. 32030-32041.
28. *Hydrogen Production from Methanol/Water Photocatalytic Decomposition Using Pt/TiO₂-xNx Catalyst.* **Wen-Churng Lin, Wen-Duo Yang, I-Lun Huang, Tser-Son Wu, and Zen-Ja Chung.** 2009, Energy Fuels, Vol. 23,4, pp. 2192-2196.
29. *Photocatalytic hydrogen production.* **V. Preethin, S.Kanmani.** 2013, Materials Science in Semiconductor Processing , pp. 16 , 561–575.
30. *Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting.* **Miseki, Akihiko Kudo and Yugo.** 2009, The Royal Society of Chemistry , Vol. 38, pp. 253–278.
31. *Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets.* **Qin Li, Beidou Guo, Jianguo Yu, Jingrun Ran, Baohong Zhang, Huijuan Yan, and Jian Ru Gong..., 2011.,** 2011, J. Am. Chem. Soc, Vol. 133 (28), p. 1087.
32. *Enhanced Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Oxygenates Through Nanostructured Fe₂O₃ Polymorphs.* **Carraro G., Maaccato C., Gasparotto A., Montini T., Turner S., Leebedeo O.I., Gombac V., Adami G., Van Tendoloo G.,Barreca D., Fornasiero P.** 2014, Advancement Functional Materials , Vol. 24,3, pp. 372-378.
33. **A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi.** *Photosensitized electrolytic oxidation on semiconducting n-type TiO₂ electrode.* 1969. pp. 108-113. Vol. 72.
34. *Recent progress in characterization of the core–shell structure of black titania.* **Mengkun Tian, Chenze Liu, Jingxuan Ge, David Geohegan, Gerd Duscher, Gyula Eres.** 2019, Journal of Materials Research, Vol. 34, pp. 1-16.
35. *Review of the anatase to rutile phase transformation.* **Dorian A. H. Hanaor, Charles C. Sorre.** 2011, J Mater Sci , Vol. 46, pp. 855-874.
36. *Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile.* **D Reyes-Coronado, G Rodriguez-Gattorno, M E Espinosa-Pesqueira, C Cab, R de Cossand G Oskam, « ».** 2008, IOP PUBLISHING Nanotechnology , Vol. 19.
37. *Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen.* **Gian Luca Chiarello, Agatino Di Paola, Leonardo Palmisano and Elena Selli*.** 2011, Photochemical & Photobiological Sciences.

38. *Nanocrystalline brookite-type titanium(IV) oxide photocatalysts prepared by a solvothermal method: correlation between their physical properties and photocatalytic activities.* **Hiroshi Kominamia, Yoshinori Ishiia, Masaaki Kohnoa, Shunsuke Konishia, Yos.** 2003, *Catalysis Letters*.
39. *Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films.* **Tim Luttrell, Sandamali Halpegamage, Junguang Tao*, Alan Kramer, Eli Sutter & Matthias Batzill,** 2014, *Scientific reports*.
40. **Pasternak, N., Brodie-Linder, N.,.** *Method for the Production of New Nanomaterials.* WO2016FR53641 20161222 2015.
41. *Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films.* **Tim Luttrell1, Sandamali Halpegamage, Junguang Tao, Alan Kramer, Eli Sutter & Matthias Batzill.** 2014, *Scientific Reports*, p. 8.
42. teteamodeler.ouest-france.fr/sante/soleil/vichy/soleil2.htm. [En ligne]
43. [decouvrir-les-infrarouges-lointain. irl-france.fr](http://decouvrir-les-infrarouges-lointain.irl-france.fr). [En ligne]
44. *TiO₂ photocatalysis: Design and applications.* **Kazuya Nakataa, Akira Fujishima,** 2012, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 13, pp. 169-189.
45. *Nanoparticles: Scaffolds and Building Blocks.* **Rotello, Roy Shenhar and vincent M.** 2003, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 36, 7, pp. 549-561.
46. *Single-step rapid aerosol synthesis of N-doped TiO₂ for enhanced visible light photocatalytic activity.* **Panagiotis G. Smirniotis, ThirupathiBoningari, DevaiahDamma, Siva Nagi ReddyInturi ,.** 2018, *Catalysis Communications*, Vol. 113, pp. 1-5.
47. *Synthesis and characterization of Eu³⁺ doped TiO₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique for photocatalytic application.* **AL-Shomar, S M.** 2021, *Materials Research Express*, Vol. 8.
48. *Solid-Phase Photocatalysts: Physical Vapor Deposition of Au Nanoislands on Porous TiO₂ Films for Millimolar H₂O₂ Production within a Few Minutes.* **Kihyeun Kim, Jiyeon Park, Hyeonhun Kim, Gun Young Jung, and Min-Gon Kim.** Septembre 2019, *ACS Catalysis*, Vol. 9, pp. 9206-9211.
49. *Microstructural and Optical Characterization of TiO₂ Doped with Ytterbium Synthesized by Sol-Gel and Solar Physical Vapor Deposition Process.* **Fidelus, Janusz D., et al.** May 2012, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 12, pp. 3760-3765.

50. *Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition.* **Zhe Ding, Xijun Hu, Po L Yue, Gao Q Lu, Paul F Greenfield.** Juillet 2001, Catalysis Today, Vol. Volume 68, Issues 1-3, pp. 173-182.
51. *Controlled synthesis of TiO₂ mesoporous microspheres via chemical vapor deposition.* **Junwei Hou, Xiuchun Yang, Xiaoyi Lv, Min Huang, Qingyao Wang, Jun Wang.** Janvier 2012, Journal of Alloys and Compounds, Vol. Volume 511, Issue 1, pp. 202-208.
52. *Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of Ag/TiO₂ nanocomposite photocatalysts for simultaneous H₂ production and CO₂ reduction.* **Cunyu Zhao, Andy Krall, Huilei Zhao, Qianyi Zhang, Ying Li.** Juillet 2012, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. Volume 37, Issue 13, pp. 9967-9976.
53. *Novel one-step synthesis of sulfur doped-TiO₂ by flame spray pyrolysis for visible light photocatalytic degradation of acetaldehyde.* **Thirupathi Boningari, Siva Nagi Reddy Inturi, Makram Suidan, Panagiotis G.Smirniotis.** 2018, Chemical Engineering Journal, Vol. Volume 339, pp. 249-258.
54. *Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol–Gel Method.* **David M. Antonelli, Prof. Jackie Y. Ying.** Octobre 1995, Angewandte Chemie , Vol. Volume 34, Issue 18, pp. 2014-2017.
55. *The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor.* **Yongfa Zhu, Li Zhang, Chong Gao & Lili Cao.** August 2000, Journal of Materials Science, Vol. 35, pp. 4049-4054.
56. *Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method.* **Raad S. Sabry, Yousif K. Al-Haidarie & Muhsin A. Kudhier.** 2016, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. Volume 78, pp. 299-306.
57. *Synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ by microwave hydrothermal method.* **A. Vadivel Murugan, Violet Samuel, V.Ravi.** February 2006, Materials Letters, Vol. Volume 60, Issue 4, pp. 479-480.
58. *La³⁺ and Zr⁴⁺ co-doped anatase nano TiO₂ by sol-microwave method.* **Abdollah Fallah Shojaie, Mohammad Hassan Loghmani.** Février 2010, Chemical Engineering Journal, Vol. Volume 157, Issue1, pp. 263-269.
59. *Synthesis of nanosized TiO₂ particles in reverse micelle systems and their photocatalytic activity for degradation of toluene in gas phase.* **Ryoji Inaba, Takayuki Fukahori, Masato Hamamoto, Teruhisa Ohno.** Décembre 2006, Journal of Molecular Catalysis A : Chemical, Vol. Volume 260, Issue 1-2, pp. 247-254.

60. *Sol-Gel Synthesis of TiO₂ Nanocrystalline Particles with Enhanced Surface Area through the Reverse Micelle Approach*. **Ceccato, Mohammad Hossein Nateq and Riccardo**. 2019, *Advances in Materials Science and Engineering*.
61. *Synthesis and Thermal Analyses of TiO₂-Derived Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Method*. **Yoshikawa, Yoshikazu Suzuki & Susumu**. Avril 2004, *Journal of Material Research*, Vol. 19, pp. 982-985.
62. *Synthesis of layered nanostructured TiO₂ by hydrothermal method*. **Zhenquan Tan, Kazuyoshi Sato, Satoshi Ohara**. Janvier 2015, *Advanced Powder Technology*, Vol. Volume 26, Issue 1, pp. 296-302.
63. *Synthesis and characterization of TiO₂ nanorods by hydrothermal method with different pH conditions and their photocatalytic activity*. **K.Santhi, M.Navaneethan, S.Harish, S.Ponnusamy, C.Muthamizhchelvan**. 15 Janvier 2020, *Applied Surface Science*, Vol. Volume 500, p. 144058.
64. *Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts*. **Dennis Y. C. Leung, Xianliang Fu, Cuifang Wang, Meng Ni, Michael K. H. Leung, Xuxu Wang, and Xianzhi Fu**. . 2010, *Chem Sus Chem* , Vol. 3, pp. 681-694.
65. *Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances*. **Vignesh Kumaravel, Snehamol Mathew, John Bartlett, Suresh C. Pillai**. 2019, *Applied Catalysis B: Environmental* , Vol. 244, pp. 1021–1064.
66. *Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration*. **Vaidyanathan Subramanian, Eduardo E. Wolf, and Prashant V. Kamat**. 2004, *JACS*.
67. *Semiconductor-Metal Nanocomposites. Photoinduced Fusion and Photocatalysis of Gold-Capped TiO₂ (TiO₂/Gold) Nanoparticles*. **Kamat, Amy Dawson and Prashant V**. 2001, *J. Phys. Chem. B* , Vol. 105, pp. 960-966.
68. *Surface Modification of TiO₂ with Au Nanoclusters for Efficient Water Treatment and Hydrogen Generation under Visible Light*. **M. G. Méndez-Medrano, E. Kowalska, A. Lehoux, A. Herissan, B. Ohtani, S. Rau, C. Colbeau-Justin, J. L. Rodríguez-López, and H. Remita**. 2016, *J. Phys. Chem. C* , Vol. 120,43, pp. 25010–25022.
69. *Efficient hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Pt-doped TiO₂ hollow spheres under visible light*. **Zhen Zhu, Cheng-Tse Kao, Bing-Hong Tang, Wei-Chen Chang, Ren-Jang Wu** -. 2016, *Ceramics International* , Vol. 42, pp. 6749–6754.

70. *Photocatalytic H₂O₂ Production from Ethanol/O₂ System Using TiO₂ Loaded with Au–Ag Bimetallic Alloy Nanoparticles.* **Daijiro Tsukamoto, Akimitsu Shiro, Yasuhiro Shiraishi, Yoshitsune Sugano, Satoshi Chikawa, Shunsuke Tanaka, and Takayuki Hirai.** . American. 8 March 2012, ACS Catal, Vol. 2,4, pp. 599–603.
71. *Surface Modification of TiO₂ with Ag Nanoparticles and CuO Nanoclusters for Application in Photocatalysis.* **M. G. Méndez-Medrano, E. Kowalska, A. Lehoux, A. Herissan, B. Ohtani, D. Bahena, V. Briois, C. Colbeau-Justin, J. L. Rodríguez-López, and H. Remita.** 2016, J. Phys. Chem. C, Vol. 120, 9, pp. 5143–5154.
72. *Polypyrrole nanostructures modified with mono- and bimetallic nanoparticles for photocatalytic H₂ generation.* **Xiaojiao Yuan, Diana Dragoe, Patricia Beaunier, Daniel Bahena Uribe, Laurence Ramos, Maria Guadalupe Méndez-Medrano and Hynd Remita.** 2020, J. Phys. Chem. A, Vol. 8, pp. 268-277.
73. *Kinetics of Hydrogen Production upon Reduction of Aqueous TiO₂ Nanoparticles Catalyzed by Pd₀, Pt₀, or Au₀ Coatings and an Unusual Hydrogen Abstraction; Steady State and Pulse Radiolysis Study.* **Rabani, David Behar and Joseph.** 2006, J. Phys. Chem. B, Vol. 110, 17, pp. 8750-8755.
74. - *Photocatalytic hydrogen production by ternary heterojunction composites of silver nanoparticles doped FCNT-TiO₂.* **N. Ramesh Reddy, U. Bharagav, M. V. Shankar, P. Mohan Reddy, Kakarla Raghav Reddy, Nagaraj P. Shetti, Fernando Alonso-Marroquin, M. Mamatha Kumari, Tejraj M Aminabhavi, Sang Woo Joo.** 2021, Journal of Environmental Management, Vol. 286, p. 112130.
75. *Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?* **Alain Roucoux, Jürgen Schulz, and Henri Patin.** 2002, Chem. Rev., Vol. 102, pp. 3757-3778.
76. *Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method.* **Ki Chang Song, Sung Min Lee, Tae Sun Park, and Bum Suk Lee.** 2009, Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 26, pp. 153-155.
77. *One-step one-phase synthesis of monodisperse noble-metallic nanoparticles and their colloidal crystals.* **Zeng, N., Fan, J.,** 2006, Journal of the American Chemical Society, Vol. 128 (20), pp. 6550-6551.
78. *Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering.* **Tang, Y. and Ouyang, M.** 2007, Nature Materials, Vol. 6 (10), pp. 754-759.
79. *Sonochemical Preparation of bimetallic nanoparticles of Gold/Palladium in aqueous solution.* **Yoshiteru Mizukoshi, Kenji Okitsu, Yasuaki Maeda, Takao A. Yamamoto, Ryuichiro Oshima, and Yoshio Nagata.** 1997, The Journal of Physical Chemistry B, 101 (36), 7033-, Vol. 101, 36,, pp. 7033–7037.

80. *Thermal Decomposition kinetics FePO₄·3H₂O precursor to synthesize spherical nanoparticles.* **Danvirutai., Banjong Boonchom and Chanaiporn.** 2007, *Ind. Eng. Chem. Res.* , Vol. 46, pp. 9071-9076.
81. *Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles.* **Kamat, P. V (2002).** 2002, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106 (32), pp. 7729-7744.
82. *Photochemical synthesis of gold nanorods.* **Kim, F., Song, J. H. & Yang, P.** 2002, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 124 (48), pp. 14316-14317.
83. *Chemical and catalytic activity of copper nanoparticles prepared via metal vapor synthesis.* **Aldo A.Ponce, Kenneth J. Klabunde.** 2005, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, Vol. 225 (1), pp. 1-6.
84. **P., Oro, L. A., Raithby, P. R.,.** *Metal Clusters in Chemistry.* s.l. : Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
85. *Dose Rate Effects on Radiolytic Synthesis of Gold–Silver Bimetallic Clusters in Solution.* **Treguer, M., et al.** 1998, *J. Phys. Chem. B* 1998,102, 4310, Vol. 102,22, pp. 4310-4321.
86. *Synthesis of silver nanoparticles via electrochemical reduction on compact zeolite film modified electrodes.* **Yahong Zhang, Fei Chen, Jihua Zhuang, Yi Tang, Deju Wang, Angang Dong and Nan Ren.** 2002, *. Chem. Commun.*, pp. 2814-2815.
87. *Nanocoalloys : From Theory to applications of alloy clusters and nanoparticles.* **R. Ferrendo, J jellinek, R. L. Johnston.** 2008, *Chemical Reviews*, Vol. 108, pp. 845-910.
88. *Designer Titania-Supported Au_Pd Nanoparticles for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production.* **Ren Su, Ramchandra Tiruvalam, Andrew J. Logsdail, Qian He, Christopher A. Downing, Mikkel T. Jensen, Nikolaos Dimitratos, Lokesh Kesavan, Peter P. Wells, Ralf Bechstein, Henrik H. Jensen, Stefan Wendt, C. Richard A. Catlow, Christopher J. Kiely and al.** 2014, *ACS. Nano* , Vol. 8,4, pp. 3490-3497.
89. *Synergetic effect of Ni and Au nanoparticles synthesized on titaniaparticles for efficient photocatalytic hydrogen production.* **Ana L. Luna, Ekaterina Novoseltceva, Essyllt Louarn, Patricia Beaunier, Ewa Kowalska, Bunsho Ohtani, Miguel A. Valenzuela, Hynd Remita, Christophe Colbeau-Justin.** 15 August 2016, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 191, pp. 18-28.
90. **M.Médez-Medrano, E. Kowalska, A.Lehoux, A. Herissan, B. Ohtani, S. Rau, C. Colbeau-Justin, J. Rodriguez-Lopez and H. Remita,.** 2016, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, pp. 25010-25022.
91. *Photocatalytic hydrogen Evolution using Ni-Pd/TiO₂ : Correlation of light Adsorption, Charge-Carrier Dynamics and Quantum Efficiency.* **Luna, Ana L., et al.** 2017, *J.Phys. Chem.C*, Vol. 121, pp. 14602-14311.

92. *Modified Polypyrrole Nanostructures with Nanoparticles (Pt, Ni) as Photocatalysts for H₂ Generation.* . **Yuan, X., et al.** 2020, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 8, pp. 268-277.
93. *Dependence of photocatalytic activities upon the structures of Au/Pd bimetallic nanoparticles immobilized on TiO₂ surface.* **Y. Mizukoshi, K. Sato, T. J. Konno, N. Masahashi,** 2010, *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 94, pp. 248-253.
94. *H₂ Production by Renewables Photoreforming on Pt-Au/TiO₂ Catalysts Activated by Reduction.* **A. Gallo, T. Montini, M. Marelli, A. Minguzzi, V. Gombac, R. Psaro, P. Fornasiero, V. Dal Santo,** 2012, *ChemSus Chem*, Vol. 5, pp. 1800–1811.
95. *Bimetallic Au–Pt/TiO₂ photocatalysts active under UV-A and simulated sunlight for H₂ production from ethanol.* **Alessandro Gallo, Marcello Marelli, Rinaldo Psaro, Valentina Gomba, Tiziano Montini, Paolo Fornasiero, Roberta Pievo and Vladimiro Dal Santo.** 2012, *Green Chem*, Vol. 14, pp. 300-303.
96. *Radiolytic synthesis of Au–Cu bimetallic nanoparticles supported on TiO₂: application in photocatalysis.* **Zibin Hai, Nadia EL Kolli, Jiafu Chen and Hynd Remita.** 2014, *New J.Chem.*, Vol. 38, p. 5279.
97. *Titania-Photocatalyzed Transfer Hydrogenation Reactions with Methanol as a Hydrogen Source: Enhanced Catalytic Performance by Pd–Pt Alloy at Ambient Temperature.* . **Yu bao Zhao, Feng Pan, Hui Li, Guo Qin Xu, and Wei Chen.** 2014, *Chem Cat Chem*, Vol. 6, pp. 454-458.
98. *Optimization hydrogen production over visible light driven titania supported bimetallic photocatalyst from water photo splitting in tandem photoelectrochemical cell.* **Robabeh Bashiri, Norani Muti Mohamed, Chong Fai Kait, Suriati Sufian, Saeid Kakooei, Mehboobkhatani, Zahra Gholami.** December 2016, *Renewable Energy*, Vol. 99, pp. 960-970.
99. *Enhancing photoelectron chemical hydrogen production over Cu and Ni doped titania thin film: Effect of calcination duration.* **Robabeh Bashiri, Norani Muti Mohamed, Chong Fai Kait, Suriati Sufian, Mehboobkhatani.** August 2017, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, Issue 4, pp. 3207-3214.
100. **Litter, M.I.** *AppliedCatalysis B : Environmental* . 1999.
101. *Photocatalytic performance of Sn-doped TiO₂ nanostructured thin films for photocatalytic degradation of malachite green dye under UV and VIS-lights.* **F. Sayilkan, M. Asiltürk, P. Tatar, N. Kiraz, S. Sener, E. Arpac, H. Sayilkan.** January 2008, *Materials Research Bulletin*, Vol. Volume 43,, pp. 127-134.

102. *Active facets on titanium (III)- doped TiO₂ : An effective strategy to improve the visible light photocatalytic activity.* **Fan Zuo, Krassimir Bozhilov, Robert J. Dillon, Le Wang, Phillip Smith, Xiang Zhao, Christopher Bardeen, and Pingyun Feng.** Jun 2012 J, *Angew Chem Int Ed Engl*, Vol. 51 (25), pp. 6223-6226.
103. *Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping : Photodeposition versus liquid impregnation methods.* **M.A Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Rad ,.** 2008, *Global NEST Journal*, Vol. 10, pp. 1-7.
104. *Photocatalytic antibacterial performance of TiO₂ and Ag-doped TiO₂ against S. aureus. P. aeruginosa and E. coli.* **Kiran Gupta, R. P. Singh, Ashutosh Pandey and Anjana Pandey.** 2013, *Beilstein J. Nanotechnol.*, Vol. 4, pp. 345-351.
105. *Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light of nanosized Ag doped TiO₂ nanoparticle composite .* **Seonghyuk Ko, Chandra K. Banerjee, Jagannathan Sankar,.** 2011, *Composites: Part B* , Vol. 42, pp. 579-583.
106. *Preparation of Ag-doped TiO₂ nanoparticles by a mini emulsion method and their photoactivity in visible light illuminations.* **Youji Li, Mingyuan Ma, Wei Chen, Leiyong Li, Mengxiong Zen,.** 2011, *Materials Chemistry and Physics* , Vol. 129, pp. 501-505.
107. *Defect-Mediated Formation of Ag Cluster-Doped TiO₂ Nanoparticles for Efficient Photodegradation of Pentachlorophenol.* **Hemin Zhang, Changhao Liang, Jun Liu, Zhenfei Tian, Guozhong Wang, and Weiping Cai,.** 2012, *Langmuir* , Vol. 28, pp. 3938-3944.
108. *Synthesis of nano-sized Al doped TiO₂ powders using thermal plasma.* **Ji Eun Lee, Seung-Min Oh, Dong-Wha Park, J.E. Lee et al.** 2004, *Thin Solid Films* , Vol. 457, pp. 230-234.
109. *Al-Doped TiO₂ Films with Ultralow Leakage Currents for Next Generation DRAM Capacitors.* **Seong Keun Kim, Gyu-Jin Choi, Sang Young Lee, Minha Seo, Sang Woon Lee, Jeong Hwan Han, Hyo-Shin Ahn, Seungwu Han, and Cheol Seong Hwang.** 2008, *Adv. Mater.*, Vol. 20, p. 142.
110. *A Photoelectrochemical Immunosensor Based on Au-Doped TiO₂ Nanotube Arrays for the Detection of α -Synucle .* **Yarui An, Linlin Tang, Xiaoli Jiang, Hua Chen, Meicheng Yang, Litong Jin, Shengping Zhang, Chuangui Wang, and Wen Zhang.** 2010, *Chem. Eur. J.* , Vol. Volume16, Issue48, pp. 14439-14446.
111. *Sol-gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight.* **R.S. Sonawane, M.K. Dongare.** 2006, *Journal of Molecular Catalysis* , Vol. 243, pp. 68-76.
112. *Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO₂ doped with Fe, Pd and Cu.* **J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, E. Tello Rendón, J.A. Herrera Melián,**

G. Colón , J.A. Navio, J. Pérez Peña , 14 June 2004, Journal of Molecular Catalysis A: Chem., Vol. 215, pp. 153-160.

113. *Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity.* **G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navio.** 2006, Applied Catalysis B: Environmental 67, pp. 41-51.

114. *Cu-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light.* **C. Karunakaran, G. Abiramasundari , P. Gomathisankar, G. Manikandan, V. Anandi -.** 2010, Journal of Colloid and Interface Science, pp. 68-74.

115. *A novel preparation of iron-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity.* **Chuan-yi Wang, Detlef W. Bahnemann and Jürgen K. Dohrmann.** 2000, Chem. Commun., pp. 1539-1540.

116. *Characterization of Fe–TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water.* **Jiefang Zhu, Wei Zheng, Bin He, Jinlong Zhang, Masakazu Anpo.** 1 July 2004, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 216, Issue 1,, pp. 35-43.

117. *Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ powders prepared by an ultrasonic method.* **Minghua Zhou, Jianguo Yu, Bei Cheng.** 2006, Journal of Hazardous Materials B, Vol. 137, pp. 1838-1847.

118. *Recyclable UV and visible light photocatalytically active amorphous TiO₂ doped with M (III) ions (M= Cr and Fe).* **Supat Buddee, Sumpun Wongnawa, Uraiwan Sirimahachai, Walailak Puetpaibool.** 2011, Materials Chemistry and Physics , Vol. 126, pp. 167-177.

119. *Synthesis of Mg doped TiO₂ nanocrystals prepared by wet-chemical method: optical and microscopic studies.* **K Kaviyarasu, D. Premanand, J. Kennedy, E. Manikandan -.** 2013, International Journal of Nanoscience , Vol. 12.

120. *Performance enhancement of perovskite solar cells with Mg-doped TiO₂ compact film as the hole-blocking layer.* **Jing Wang, Minchao Qin, Hong Tao, WeijunKe, Zhao Chen, Jiawei Wan, Pingli Qin, LiangbinXiong, Hongwei, Lei, Huaqing Yu, and Guojia Fang.** 2015, Applied Physics Letters, Vol. 106.

121. *Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution.* **Dengwei Jing, Yaojun Zhang, LiejinGuo.** 2005, Chemical Physics Letters , Vol. 415, pp. 74-78.

122. *Sol–gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photo-catalyst.* **Sunil Dutta Sharma, Davinder Singh, K.K. Saini, Chander Kant, Vikash Sharma, S.C. Jain, C.P. Sharma.** 2006, Applied Catalysis A: General , Vol. 314, pp. 40-46.

123. *The effect of phase type on photocatalytic activity in transition metal doped TiO₂ nanoparticles.* **Dong Hyun Kim, Duck-Kyun Choi, Sun-Jae Kim, Kyung Sub Lee.** 2008, Catalysis Communications, Vol. 9, pp. 654-657.
124. *Study on TiO₂-doped ZnO thick film gas sensors enhanced by UV light at room temperature.* **Yanghai Gui, Shumian Li, Jiaqiang Xu, Chao Li.** 2008, Microelectronics Journal , Vol. 39, pp. 1120–1125.
125. *Zn-doped TiO₂ nanoparticles with high photocatalytic activity synthesized by hydrogen–oxygen diffusion flame.* **Yin Zhao, Chunzhong Li, Xiuhong Liu, Feng Gu, H.L. Du, Liyi Shi.** 2008, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 79, pp. 208-215.
126. *Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: preparation, characterization and potential applications,.* **M. Saif, M.S.A. Abdel-Mottaleb,.** 2007, Inorg. Chim. Acta , Vol. 360, pp. 2863–2874.
127. **K. Byrappa, M. Yoshimura.** *Handbook of hydrothermal technology.* USA, New-York : s.n., 2001.
128. *Surfactant effect on phase-controlled synthesis and photocatalyst property of TiO₂ nanoparticles.* **Jirayu Yuenyongsuwan, Nanyanat Nithiyakorn, Peyapa Sabkird, Edgar A.O’Rear, Thirawudh Pongprayoon.** 2018, Materials Chemistry and Physics, Vol. 214, pp. 330-336.
129. *A critical review of metal-doped TiO₂ and its structure–physical properties–photocatalytic activity relationship in hydrogen production.* **Nur Syuhada Ibrahim, Wai Loon Leaw, Daud Mohamad, Siti Hajar Alias, Hadi Nur.** 2020, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 45, pp. 28553-28565.
130. **N.Pasternak.** *Synthèse de matériaux mésoporeux et nanoparticulaires plus écologiques à base de silicium et titane.* 2016. Thèse.
131. *SBA-15 synthesis: Are there lasting effects of temperature change within the first 10 min of TEOS polymerization ?* **Nancy Brodie-Linder, Gilberte Dosseh, Christiane Alba-Simonesco, Fabrice Audonnet, Marianne Impéror-Clerc.** 2008, Materials Chemistry and Physics, Vol. 108, pp. 73–81.
132. **N. Pasternak, N. Brodie-Linder.** *Procédé de préparation de nouveaux nanomatériaux.* FR1563227 déposée le 23/12/2015.
133. **C.Assaker.** *Synthèse et caractérisation de titanates mésoporeux organisés.* . 2014. p. 34/271, Manuscrit de Thèse.
134. *Synthesis of highly stable and crystalline mesoporous anatase by using a simple surfactant sulfuric acid carbonization method.* **R Zhang, B Tu, D Zhao.** 2010, Chemistry–A European Journal, Vol. 16, pp. 9977–9981.

135. *Method of preparing high crystalline nanoporous titanium dioxide at room temperature.* **Hae-Jin Kim, Jou-hahn Lee, Soon-Chang Lee, Hyun-Uk Lee, Won-Ki Hong, Hye-Ran Kim, Jung-Hye Seo.** 2014, United States Patent.
136. *The key to control Cu II loading in silica based mesoporous materials.* **Nancy Brodie-Linder, Regis Besse, Fabrice Audonnet, Sophie LeCaer, Johnny Deschamps, Marianne Impéror-Clerc, Christiane Alba-Simionesco.** August 2010, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 132, pp. 518-525.
137. **F. Rouquerol, J. Rouquerol & K. Sing.** *Adsorption by powders and porous solids.* . s.l. : Elsevier, 2014. pp. 57-104.
138. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.* **Sing, K.S.W.,.** 1985, Pure Appl.Chem. , Vol. 57.
139. **Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S.W. Sing.** *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).* 2015. Vol. 87.
140. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.* **Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.,** 1938, J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 2, 309–319, Vol. 60, 2, pp. 309-319.
141. *Is the BET equation applicable to microporous adsorbents ?* . **Rouquerol, J., Llewellyn, P., Rouquerol, F.** 2007, Stud. Surf. Sci. Catal, pp. 49-56.
142. <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-%C3%A0-la-spectroscopie-uvvisible>. [En ligne]
143. *Synthesis and photocatalytic activity of co-doped mesoporous TiO₂ on Brij98/CTAB composite surfactant template.* **Xiaotong Zhang, Guowei Zhou, Jing Xu, Guangwei Bai, Lei Wang.** 2010, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 183, pp. 1394-1399.
144. *Thermal decomposition kinetics of polypyrrole and its star shaped.* **Metin Ak, Gülbanu Koyundereli Cılgı, Ferah Diba Kuru, Halil Cetisli.** 2013, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 111, pp. 1627-1632.
145. **inrs.** Plastiques, Risque et Analyse Thermique. *POLYMERE_PP.*
146. *Synthesis of compositionally graded nanocast NiO/NiCo₂O₄/Co₃O₄ mesoporous composites with tunable magnetic properties.* **Cabo, M.Pellicer, E.Rossinyol, E. Estrader, M. López-Ortega, A. Nogués, J.Castell,O.Surinach, S.Baró, M.Dolors Baró.** 2010, Journal of Materials Chemistry, Vol. 20, pp. 7021-7028.
147. **(U.S.), Natl. Bur. Stand.** *Standard X-Ray Diffraction powder diffraction* . s.l. : Monogr, 1969.

148. *Microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline rutile.* **Zhiqinv Chen, Wenkui Li, Weijun Zeng, Mingsheng Li, Junhuai Xiang, Zehua Zhou, Junlin Huang.** 2008, *Materials Letters*, Vol. Volume 62, Issue 28, pp. 4343-4344.
149. *Hydrothermale synthesis of rutile-anatase TiO₂ nanobranched arrays for efficient dye-sensitize solar cells.* **Soon JinKwon, Hyo BeenIm, Jung EunNam, Jin KyuKang, Taek Sung Hwang, Kwang BokYi.** 2014, *Applied Surface*, Vol. 320, pp. 487-493.
150. *Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂.* **Hengbo Yin, Yuji Wada , Takayuki Kitamura , Shingo Kambe , Sadao Murasawa , Hirotaro Mori , Takao Sakata and Shozo Yanagida.** 2001, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 11, pp. 1694-1703.
151. *Simultaneous Production of CH₄ and H₂ from Photocatalytic Reforming of Glucose Aqueous Solution on Sulfated Pd-TiO₂ Catalysts.* **V. Vaiano, Giuseppina Iervolino, Giuseppe Sarno, Diana Sannino, Luigi Rizzo, Julie J. Murcia Mesa, Maria C. Hidalgo and Jose A. Navío.** 2015, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, Vol. Vol. 70 , pp. 791-902.
152. *Quantum yield with platinum modified TiO₂ photocatalyst for hydrogen production.* **Salvador Escobedo Salas, Benito Serrano Rosales, Hugo de Lasa.** August–September 2013, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 140-141, pp. 523-536.
153. *Hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of metal-ions doped TiO₂.* **Huajun Feng, Min-Hong Zhang, Liya E.Yu.** 2012, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 413–414, pp. 238-244.
154. *Effect of Fe-doped TiO₂ nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue.* **Zhijie Li, Wenzhong Shen, Wensen He, Xiaotao Zu.** 15 July 2008, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. Volume 155, Issue 3 , pp. Pages 590-594.
155. *Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution.* **Dengwei Jing, Yaojun Zhang, Liejin Guo.** 2005, *Chemical Physics Letters* , Vol. 415, pp. 74-78.
156. *Synthesis of Mg-Doped TiO₂ Nanoparticles under Different Conditions and its Photocatalytic Activity.* **Mohammad A. Behnajady, Bahare Alizade and Nasser Modirshahla.** 2011, *Photochemistry and Photobiology*, Vol. 87, pp. 1308-1314.
157. *Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂.* **S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan.** 2003, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pp. Volume 77, Issue 1, Pages 65-82,.

158. *Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂*. **K Nagaveni, G Sivalingam, M.S Hegde, Giridhar Madras**. 2004, Applied Catalysis B: Environmental, pp. Volume 48, Issue 2, Pages 83-93.
159. *Cotton functionalized with nanostructured TiO₂-Ag-AgBr layer for solar photocatalytic degradation of dyes and toxic organophosphates*,. **S. Boufi, M. Abid, S. Bouattour, A.M. Ferraria, D.S. Conceição, L.F. Vieira Ferreira, G. Corbel, P.M. Neto, P.A. Lopes, M. Rei Vilar, A.M. Botelho do Rego**,. 2019, International Journal of Biological Macromolecules, pp. Volume 128, Pages 902-910.
160. *Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite*. **Zhenshi Sun, Yingxu Chen, Qiang Ke, Ye Yang, Jun Yuan**. 2002, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, Vol. 149, pp. 169-174.
161. *Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen*. **M.Karkmaz, E. Puzenat, C.Guillard, J.M. Herrmann**. 2004, Applied Catalysis B : Environmental, Vol. 51, pp. 183-194.
162. *An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals*. **M.A.Rauf, M.A. Meetani, S.Hisaindee**. 2011, Desalination, Vol. 276, pp. 13-27.
163. *Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis*. **Augustine Chioma Affam, MalayChaudhuri**. 2013, Journal of Environmental Management, Vol. 130, pp. 160-165.
164. *Photocatalytic degradation with immobilised TiO₂ of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin*. **Romina Žabar, Tilen Komel, Jure Fabjan, Mojca Bavcon Kralj, Polonca Trebše**. 2012, CHEMOSPHERE, Vol. 89, pp. 293-301.
165. *Formation of Nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Containing Nitrogen Atoms*. **Gary K.-C. Low, Stephen R. McEvoy, and Ralph W. Matthews**. 1991, Environ. Sci. Technol., Vol. 25, pp. 460-467.
166. *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review*,. **Ioannis K Konstantinou, Triantafyllos A Albanis**. 2004, Applied Catalysis B: Environmental, pp. Volume 49, Issue 1, Pages 1-14.
167. *Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation*. **Pan Li, Yuan Song, Shuai Wang, Zheng Tao, Shuili Yu, Yanan Liu**. 2015, Ultrasonics Sonochemistry, pp. Volume 22, Pages 132-138.
168. *Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation*. **Tianzhong Tong**,

Jinlong Zhang , Baozhu Tian, Feng Chen, Dannong He. 2008, Journal of Hazardous Materials , Vol. 155, pp. 572-579.

169. *Mechanochemical synthesis of Ag/TiO₂ for photocatalytic methylene blue degradation and hydrogen production.* **R. Saravanan, Devaraj Manoj, Jiaqian Qin, Mu. Naushad, F. Gracia, Adam F. Leef, Mohammad Mansoob Khan, M.A. Gracia-Pinilla.** 2018, Process Safety and Environmental Protection, Vol. 120, pp. 339-347.

170. *Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments.* **Rajeev Jain, Megha Mathur, Shalini Sikarwar, Alok Mittal.** 2007, Journal of Environmental Management, Vol. Volume 85, Issue 4, pp. 956-964.

171. *Rapid detection of mercury (II) ions and water content by a new rhodamine B-based fluorescent chemosensor.* **Jiwen Hu, Xili Yu, Xin Zhang, Changcheng Jing, Tingting Liu, Xiaochun Hu, Senlin Lu, Kajsa Uvdal, Hong-Wen Gao, Zhangjun Hu.** 2020, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol. Volume 241, p. 118657.

172. *A new fluorescent probe of rhodamine B derivative for the detection of copper ion.* **Ling Mei, Yu Xiang, Na Li, Aijun Tong.** 2007, Talanta, Vol. Volume 72, Issue 5, pp. 1717-1722.

173. *Photodegradation of Rhodamine B catalyzed by TiO₂ thin films.* **Ying Ma, Jian-nian Yao.** 1998, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, Vol. 116, pp. 167-170.

174. *Photodegradation of rhodamine B under visible light by bimetal codoped.* **Zhuyi Wang, Cheng Chen, Fengqing Wu*, Bo Zou, Meng Zhao, Jinxing Wang, Caihui Feng.** 2009, Journal of Hazardous Materials, Vol. 164, pp. 615-620.

175. *Coal tar pitch as natural carbon quantum dots decorated on TiO₂ for.* **Jingjie Zhang, Quanrun Liu*, He He, Feng Shi, Guangxu Huang, Baolin Xing, Jianbo Jia,.** 2019, Carbon.

176. *Amorphous TiO₂ doped with carbon for visible light photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol.* **Penghui Shaoa, Jiayu Tian*, Zhiwei Zhaob, Wenxin Shia, Shanshan Gaoa, Fuyi Cuia,**.** 2015, Applied Surface Science, pp. 35-43.

177. *Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye by cotton textile coated with SiO₂-TiO₂ and SiO₂-TiO₂-HY composites.* **Salmon Landi Jr., Joaquim Carneiro, Stanislav Ferdov, António M. Fonseca, Isabel C. Neves, Marta Ferreira, Pier Parpot, Olivia S.G.P. Soares, Manuel F.R. Pereira.** 2017, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 346, pp. 60-69.

178. *Detection of intermediates in the TiO₂-assisted photodegradation of Rhodamine B under visible light irradiation.* **LI Jing-yi¹, MA Wan-hong, LEI Peng-xiang, ZHAO Jin-cai.** 2007, Journal of Environmental Sciences, Vol. 19, pp. 892-896.

179. *Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres.* **Patrick Wilhelm, Dietmar Stephan.** 2007, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 185, pp. 19-25.
180. *Preparation of polypyrrole/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance.* **Fei Gao, Xianhui Hou, Aolan Wang, Guangwen Chu, We iWu, Jianfeng Chen, Haiku iZou.** 2016, *Particuology*, Vol. 26, pp. 73-78.
181. *Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using ZnO–SnO₂ electrospun ceramicnanofibers.* **Petronela Pascariu, Anton Airinei, Niculae Olaru, Liliana Olaru, Valentin Nica.** 2016, *Ceramics International*, Vol. 42, pp. 6775-6781.
182. *Method to create a hydrophilic environment within hydrophobic nanostructures.* **Nancy Brodie-Linder, Johnny Deschamps , Fabrice Audonnet , Christiane Alba-Simionesco.** 2013, *Microporous and Mesoporous Materials* , Vol. 179, pp. 17-21.
183. *Synthesis of photocatalytic TiO₂ thin films via the high-pressure crystallization process at low temperatures.* **Chung-Hsin Lu, Wei-Hong Wu, R.B.Kale.** 17 August 2007, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. Volume 147, Issues1-2, pp. 213-218.
184. *Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt.* **J.F.Guayaquil-Sosa, BenitoSerrano-Rosales, P.J.Valadés-Pelayo, H.de Lasa.** 2017, *Applied Catalysis B : Environmental*, Vol. 211, pp. 337-348.
185. *Investigation of the appropriate content of graphene in Agsingle bond TiO₂-graphene ternary nanocomposites applied as photocatalysts.* **Fu-Jye Sheu, Chun-Pei Cho.** 2017, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42,27, pp. 17020-17029.
186. **Yuan, Xiaojiao.** *Nanostructures Based on Conjugated Polymer Polypyrrole for Application in Photocatalysis.* 2020.
187. *Photocatalytic performance of Cu-doped TiO₂ nanofibers treated by the hydrothermal synthesis and air-thermal treatment.* **Ming-Chung Wu, Po-Yeh Wu, Ting-Han Lin, Tz-FengLin.** 2018, *Applied Surface Science*, Vol. 430, pp. 390-398.
188. *Efficient One-Pot Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Nitrogen-Doped TiO₂ for Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting.* **Hsin-yu Lin, Cheng-yao Shih.** 2012, *Catalysis Surveys from Asia*, Vol. 16, pp. 231-239.
189. *H₂ production by photocatalytic reforming of oxygenated compounds using TiO₂-based materials.* **Tiziano Montini, Matteo Monai Alessandro, Beltram Ismael Romero-Ocaña, Paolo Fornasiero.** 2016, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 42, pp. 122-130.
190. *Photocatalytic properties of TiO₂ and Fe-doped TiO₂ prepared by metal organic framework-mediated synthesis.* **M.J.Valero-Romero, J.G.Santaclara, L.Oar-Arteta, L.van**

Koppen, D.Y.Osadchii, J.Gascon, F.Kapteijn. 2019, Chemical Engineering Journal, Vol. 360, pp. 75-88.

191. *In-situ S-doped porous anatase TiO₂ nanopillars for high-efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution.* **Zipeng Xing, Zhenzi Li, Xiaoyan Wu, Guofeng Wang, Wei Zhou.** 2016, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. Volume 41, Issue 3,, pp. 1535-1541.

192. *Efficient photocatalytic hydrogen production over Rh and Nb codoped TiO₂ nanorods.* **Jiquan Huang, Guojing Li, Zhangfeng Zhou, Yabin Jiang, Qianqian Hu, Chuibing Xue, Wang Guo.** 2018, Chemical Engineering Journal, Vol. Volume 337, pp. 282-289.

193. *2D sp₂ Carbon-Conjugated Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Hydrogen Production from Water.* **Enquan Jin, Zhian Lan, Qihong Jiang, Keyu Geng, Guosheng Li, Xinchun Wang, Donglin Jiang.** 2019, Chem, Vol. Volume 5, pp. 1632-1647.

194. *TiO₂-graphene nanocomposites for photocatalytic hydrogen production from splitting water.* **Ping Cheng, Zhi Yang , Hong Wang, Wei Cheng , Mingxia Chen ,Wenfeng Shangguan, Guifu Ding.** 2012, International Journal of hydrogen energy , Vol. Volume 37, pp. 2224-2230.

195. *Enhanced photocatalytic hydrogen production and degradation of organic pollutants from Fe (III) doped TiO₂ nanoparticles.* **Ismael, Mohammed.** 2020, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. Volume 8, Issue 2, p. 103676.

Titre : Production d'Hydrogène par Photocatalyse de TiO_2 dopé

Mots clés : Photo-Catalyse, Dioxyde de Titane, Dopage métallique, Hydrogène vert, carburant solaire

Afin de palier à l'intermittence des énergies renouvelables, l'utilisation d'un vecteur énergétique tel que l'hydrogène semble une solution idéale. Il permet de stocker massivement de l'énergie sur une longue période de temps, convient à une large gamme d'utilisation (mobilité, chaleur, procédés) et son impact carbone est très intéressant selon sa production. Cette source d'énergie apparaît donc comme une bonne alternative aux énergies fossiles dont nous sommes très dépendants. Cependant, 95 % de l'hydrogène est actuellement produit par la technique de vaporeformage du gaz naturel qui conduit à une production importante de dioxyde de carbone (CO_2) ! Il est donc nécessaire de le produire par d'autres techniques et, parmi les différentes technologies disponibles, la production par photocatalyse (procédé utilisant la lumière du soleil et l'eau) semble tout à fait appropriée compte tenu de la possibilité de

coupler cette technique à une source d'énergie renouvelable comme la lumière du soleil. Le photocatalyseur le plus connu et le plus utilisé actuellement est le dioxyde de titane (TiO_2) mais sa synthèse requiert des températures élevées de l'ordre de plusieurs centaines de degrés. De plus, l'activité photocatalytique du TiO_2 est limitée et ce dernier est en général dopé avec des métaux nobles afin d'augmenter son pouvoir photocatalytique. Compte tenu de cette problématique, dans le cadre de ce doctorat, un nouveau procédé de synthèse du TiO_2 en conditions douces à 50°C a été mis en place. Les matériaux obtenus ont alors été dopés au moyen de métaux non nobles de types zinc (Zn), magnésium (Mg), aluminium (Al). Des tests de dopage sous pression ont aussi été effectués et les résultats de production d'hydrogène obtenus en lumière visible sont très prometteurs.

Title : Hydrogen production by photocatalysis of doped TiO_2

Keywords : Photo-catalysis, Titanium dioxide, Metal Doping, Green Hydrogen, Solar fuels

To circumvent the intermittency of the renewable energies, the use of an energy vector like Hydrogen seems to be an ideal solution. It represents a good way to store energy massively over long periods to be later employed in a wide variety of systems such as mobility, heating or industrial processing, with no impact on the carbon footprint. This source of energy then appears then to be a good alternative to fossil fuels on which we are very dependent. However, 95% of hydrogen is currently produced by the technique of steam reforming of natural gas, which leads to a significant production of carbon dioxide (CO_2)! It is therefore necessary to produce it by other techniques and, among the various technologies available, the production by using photocatalysis (a process using only sunlight and water)

seems quite appropriate given the possibility of coupling this technique to a renewable energy source such as sunlight. The best-known and most currently used photocatalyst is titanium dioxide (TiO_2), but its synthesis requires high temperatures on the scale of several hundreds of degrees. Moreover, its photocatalytic activity is limited and it is generally doped with noble metals in order to increase its photocatalytic power. Given this problem, as part of this doctorate, a new process for TiO_2 synthesis under mild conditions at 50°C has been implemented. The materials obtained were then doped with non noble metals such as zinc (Zn), magnesium (Mg), aluminum (Al). Pressure doping tests were also carried out and the hydrogen production results obtained under visible light are very promising.