UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

NANOPARTICULES D'OXYDE DE TITANE@CARBONE OBTENUES PAR ENCAPSULATION POLYMÉRIQUE

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAITRISE EN CHIMIE

PAR
MITRA VASEINASRABADI

JUILLET 2015

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je tiens à remercier mon directeur de recherche Jérôme Claverie qui m'a permis d'approfondir ma connaissance de la chimie et m'a mené jusqu'à la fin de mes études malgré toutes les complications de ma vie personnelle.

Je tiens aussi à remercier tous les collaborateurs de ce travail. Merci à Paramita Das qui travaillait avant moi sur ce projet, pour son aide et sa confiance durant ce projet. Je remercie Hayet Cherfouth pour la transmission de son savoir en électrochimie et son aide avec mes expériences. Je voudrais aussi remercier le Prof. Benoit Marsan et Prof. Daniel Bélanger pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires d'électrochimie et m'avoir laissé accéder aux équipements des laboratoires.

Je voudrais remercier aussi Sonia Lachance et Lysiane Gervais qui m'ont aidé beaucoup à surmonter les difficultés administratives pendant mes études.

Finalement, je veux dire merci à mon mari qui est toujours là pour moi et n'a jamais cessé de croire en moi. Je veux remercier ma famille qui m'a toujours encouragé à apprendre. Pendant ces années où nous vivons aux deux bouts du monde, j'ai toujours ressenti leur soutien et leur présence à coté de moi.

Si j'ai oublié des personnes, je suis sûr qu'elles sauront me le pardonner.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES ---------- v
LISTE DES TABLEAUX ---------- x
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES ---------- xi
RÉSUMÉ ---------- xii
CHAPITRE I
INTRODUCTION GÉNÉRALE ---------- 1
1.1 Motivation ---------- 1
1.2 Objectifs généraux ---------- 3
1.2.1 Objectifs spécifiques ---------- 3
RÉFÉRENCES ---------- 4
CHAPITRE II
REVUE DE LA LITTÉRATURE ---------- 5
2.1 Quelques éléments préliminaires sur le dioxyde de titane ---------- 5
2.1.1 Les semi-conducteurs et la photocatalyse ----------
2.1.2 De la création de la paire électron-trou à la réaction photocatalytique ---------- 8
2.2 Le dioxyde de titane, TiO_2 ---------- 12
2.2.1 Les allotropes du dioxyde de titane ---------- 12
2.2.2 Les applications du dioxyde de titane ---------- 13
2.2.3 Modification de dioxyde de titane ---------- 17
2.3. Synthèse de nanocomposites TiO_2/graphite ---------- 25
2.3.1 Méthodes à partir de nanofeuillets de graphites préfabriqués ---------- 26
2.3.2 Synthèse hydrothermale ---------- 27
2.4 Aspects généraux sur la formation de nanoparticles cœur-écorces ---------- 29
2.4.1 Aspects généraux de la polymérisation en émulsion ---------- 30
2.4.2 Polymérisation en miniémulsion et son utilisation pour l'encapsulation ---------- 31
2.4.3 La technique d'encapsulation par polymérisation RAFT ---------- 35
RÉFÉRENCES ---------- 36
CHAPITRE III
TiO_2@C core-shell nanoparticles formed by polymeric nano-encapsulation ---------- 47

ABSTRACT ---- 48
INTRODUCTION ---- 48
Materials and method ---- 51
Materials ---- 51
Preparation of the TiO_2@C nanoparticles and électrodes ---- 51
Characterizations ---- 53
Electrochemical characterization ---- 54
Potentiostatic measurements ---- 55
Results ---- 56
Preparation of TiO_2@PAN nanoparticles ---- 56
Preparation and characterization of TiO_2 @C nanoparticles ---- 58
Photocatalytic activity of the TiO2@C nanoparticles ---- 63
Discussion ---- 65
Conflict of interest statement ---- 67
Acknowledgments ---- 67
Supplementary material ---- 67
References ---- 67
CHAPITRE IV
CONCLUSION & PERSPECTIVE ---- 71
Annexe
SUPPLEMENTARY MATERIAL ---- 73
BIBLIOGRAPHIE ---- 98

LISTE DES FIGURES

Figure Page

2.1. Promotion d'un électron de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB) sous l'effet d'un photon, adapté de la référence [11]. 6

2.2. Niveaux d'énergie dans un semiconducteur intrinsèque, n et p d'après la référence [14].7

2.3. semi-conducteur: (1) transport des électrons à la surface, (2) transport des trous à la surface, (3) recombinaison des surfaces, (4) recombinaison massique d'après le [14].... 9

2.4. Représentation schématique d'une cellule photo électrochimique d'après la référence [17]. 11

2.5. Niveaux d'énergie impliqués dans le photoclivage catalytique de l'eau par le TiO_2 d'après la référence [17]. 11

2.6. Structures cristallines du rutile (1), de la Brookite (2) et de l'anatase d'après la référence [34]. 13

2.7. Diagramme mécanistique sur la photodégradation,CB : bande de conduction, VB : bande de valence ,d'après la référence [58]. 17

2.8. Illustration du procédé d'inactivation d'une bactérie en présence d'une suspension aqueuse de TiO_2, d'après le référence[60]. 17

2.9. Principales méthodes de modification du TiO_2 d'après [63]. 18

2.10. Structure de l'anatase dopé, les sphères noires représentent le titane, les grises l'oxygène et les blanches sont les atomes de dopage [68]. 19

2.11. Schéma des niveaux énergétiques du TiO_2 dopé par des ions métalliques (a) TiO_2, (b) Fe/TiO_2, (c) Cu/TiO_2 ,(d) Zr/TiO_2 ,(e) Ce/TiO_2 ,(f) V/TiO_2 ,(g) W/TiO_2 [71]. 20

2.12. (a) Mécanisme de sensibilisation du TiO_2 par un pigment sous la lumière visible ($\lambda >$ 420 nm). 1 : excitation de sensibilisateur, 2 : éjection de lélectron du sensibilisateur excité à la CB du TiO_2, 3 : recombinaison, 4 : transfert de l'électron vers l'accepteur, 5 : régénération du sensibilisateur par le donneur d'électrons d'après la référence [76]. 22

2.13. Band-gap en fonction de la taille de particules du TiO_2, les points correspondants aux résultats expérimentaux, tandis que les lignes correspondants à la courbe calculée en

utilisant l'équation prédite par Brus, en utilisant différentes masses réduites pour les excitons, d'après la référence [77]. 23

2.14. Différents formats de graphite, d'après la référence [83]..... 24
2.15. Nanocomposite TiO_2/graphite qui agit comme un photocatalyseur, d'après la référence [84]..... 25

2.16. Dégradation photo catalytique du bleu de méthylène en présence d'UVs, d'après la référence [83]..... 25

2.17. Étapes pour la synthèse de nanocomposites graphène / TiO_2 à partir de graphite et de TiF_4, d'après [98] 27

2.18. méthode (a) de mélange à l'état fondu (b) de mélange direct, d'après [108]..... 29

2.19. Encapsulation de nanoparticules (NPs) par un procédé de polymérisation en miniémulsion. Gauche : système biphasique constitué d'eau et tensioactif d'une part et de monomère hydrophobe et de nanoparticules dispersées. Centre : homogénéisation (sonication) pour former la miniémulsion. Droite. Formation du nanocomposite lors de la polymérisation du monomère dans chaque gouttelette,d'après [121] 32

2.20. Morphologies des nanocomposites obtenus par polymérisation en émulsion, d'après [133]..... 33

2.21. Mécanisme de la polymérisation RAFT d'après [136] 35

2.22 Procédé d'encapsulation d'une nanoparticule inorganique NP à partir du procédé de polymérisation RAFT, d'après la référence [141]. 36

3.1 Process for the formation of TiO_2@C nanoparticles. The first step is the dispersion of agglomerated TiO_2 nanoparticles in water with a small amount of PABA dispersant. Electrostatic interaction occurs between positively charged TiO_2 surface and negatively charged PABA. The second step is an emulsion polymerization process resulting in the formation of a layer of polyacrylonitrile. The third or fourth steps are respectively carbonization and graphitization steps, whereby PAN is converted in graphite. 50

2.3 TEM pictures of TiO_2@PAN nanoparticles (A–C) and TiO_2@C nanoparticles (D–F). Anatase: (A,D), P25: (B,E), rutile (C,F). The corresponding sample composition (A1, P1 or R1) is indicated in Table Table11 and the carbon layer thickness in Table 3.2. In (D,E), several TiO_2@C nanoparticles are superimposed (as shown by darker contrast). 58

3.3 TiO_2@C (TiO_2 = anatase) nanoparticles prepared by a conventional hydrothermal synthesis, following the procedure of (Olurode et al., 2012). The arrows outline carbon particles. 60

3.4 (A) FTIR of anatase nanoparticles A1, before encapsulation, after polymer encapsulation and after carbonization at 775°C. (B) X-ray diffraction of TiO_2@C (sample A2) after carbonization at three different temperatures. The peaks marked with a star correspond to rutile crystallites..... 61

3.5 Raman spectrum of sample A2 (TiO_2@C), demonstrating the drop of D band vs. the G band as the graphitization temperature is increased. 62

3.6 Imaginary vs. real impedance (Nyquist graph) for anatase and TiO_2@C (sample A1 graphitized at 650°C). UV (Xe lamp) illumination of nominal intensity 80 mW/cm^2, measured intensity at surface: 3 mW/cm^2..... 64

S1 Absorption spectra of the TiO_2 samples (graphitized at 650 °C) 74

S2 Tauc plot of the TiO_2@C samples graphitized at 650 °C. The absorption value was corrected to account for the sample turbidity which was measured at 800 nm (at 800 nm, the measured absorption is due to elastic scattering and not to photon absorption). The values of the band gap are read at the intercept between the tangent line (thin line) and the x axis. 75

S3 Anatase nanoparticles before encapsulation..... 76

S4 Rutile snanoparticles before encapsulation 77

S5 P25 nanoparticles before encapsulation 78

S6 TEM of sample R1 – TiO_2@PAN and EDX analysis of one of the particle..... 79

S7 TEM of sample R1 – TiO_2@C (T = 650 °C , EDX analysis of one of the particle and histogram of the C shell thickness. 80

S8 TEM of sample P1 – TiO_2@PAN and EDX analysis of one of the particle 82

S9 TEM of sample P1 – TiO_2@C (T = 650 °C), EDX analysis of one of the particle) and histogram of the C shell thickness. 83

S10 TEM of sample A1 – TiO_2@PAN..... 85

S11 TEM of sample A1 – TiO_2@C (3 pictures) – Sample pyrrolized at 775 °C and shell thickness histogram..... 86

S12 Sample A1 pyrolyzed at 900 °C (notice the formation of rodlike rutile particles). 88

S13 rutile@C prepared using conventional hydrothermal treatment and shell thickness histogram 89

S14 P25@C prepared using conventional hydrothermal treatment and shell thickness histogram 91

S15 anatase@C prepared using conventional hydrothermal treatment and shell thickness histogram 93

S16 CV of the anatase samples pyrolyzed at 650 °C (0.5 to 1.5 V – scan rate = 100 mV/s, Na_2SO_4/H_2SO_4,Ct:Pt,Ref:Ag/AgCl,pH=2.5, Surface=1 cm^2) 94

S17 Nyquist plot for A2 sample (UV (Xe lamp) illumination 80 mW/cm^2, Intensity at surface 3 mW/cm^2 E=1.5V,Na_2SO_4/H_2SO_4,Ct:Pt,Ref:Ag/AgCl,pH=2.5 Surface=1 cm^2) 95

S18 Potentiostatic measurements (Solar simulator, illumination 80 mW/cm^2, intensity at surface 3.7 mW/cm^2, E=1.5V,Na_2SO_4/H_2SO_4,Ct:Pt,Ref:Ag/AgCl,pH=2.5, surface=1 cm^2) 96

S19 Potentiostatic measurements. The two graphs could not be put on the same scale due to the large current for sample A2 and low current for pure anatase. (UV (Xe lamp), illumination 80 mW/cm^2, intensity at surface 3 mW/cm^2, E=1.5V, Na_2SO_4/H_2SO_4, Ct:Pt, Ref:Ag/AgCl, pH=2.5, surface=1 cm^2) 97

LISTE DES TABLEAUX

Tableau Page
2.1: Propriétés du dioxyde de titane [37] 13

2.2: Production annuelle de TiO_2 dans le monde de 1918-1996 [42]. 14

3.1 Composition of encapsulated TiO_2 nanoparticles. 52

3.2 Degree of graphitization (D/G) obtained from RAMAN spectroscopy, band gap energy measured by Tauc's plot (Tauc et al., 1966), thickness and standard deviation SD of the C shell as measured by TEM microscopy. 59

3.3 Comparison of induced photocurrent under UV and solar illumination (samples pyrolyzed at 650°C). 65

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

A	Ampère
AA	Acide acrylique
Ag	Argent
AN	Acrylonitrile
C	Carbone
°C	Degré Celsius
CdS	Sulfure de Cadmium
CdTe	Tellurure de Cadmium
CH_3Cl	Chlorométhane
CNT	Nanotube de carbone
CV	Voltampérométrie cyclique
CO_2	Dioxyde de carbone
DSSC	Cellule Graetzel
Eg	Énergie de la bande interdite
EIS	Spectroscopie d'impédance
eV	Électron volt
Fe_2O_3	Oxyde de fer (III)
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
g	Gramme
HCl	Acide chlorhydrique
HCN	Cyanure d'hydrogène
ITO	Oxyde d'indium-étain
Na_2SO_4	Sulfate de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
Nb_2O_3	Oxyde de niobium (III)
NP	Nanoparticule
PAA	Polyacide acrylique

PABA	Poly acide acrylique coacrylate de butyle
PAN	Polyacrylonitrile
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
SDS	Laurylsulfate de sodium
SiO_2	Dioxyde de silice
SnO_2	Dioxyde d'étain
$SrTiO_3$	Titanate de strontium
Tg	Température de transition vitreuse
TEM	Microscopie électronique en transmission
TiO_2	Oxyde de titane
UV	Ultraviolet
WO_3	Trioxyde du tungstène
XRD	Diffractomètre à rayons X
ZnO	Oxyde de zinc
ZnS	Sulfure de zinc
ZnSe	Séléniure de zinc
ZrO_2	Dioxyde de zirconium

RÉSUMÉ

Ce mémoire porte sur la synthèse des nanocomposites à base d'oxyde titane et graphene ayant comme application la photocatalyse hétérogène active dans la lumière visible par polymérisation RAFT. La technique d'encapsulation par polymérisation RAFT a permis de synthétiser de façon souple et simple des nanocomposites à base de TiO_2 avec des couches minces de graphène. Lors de la première étape des nanocomposites de TiO_2/PAN ont été synthétisées, les nanoparticules étaient bien dispersées et distribuées par PABA. Lors de la deuxième étape les nanocomposites ont été pyrolysés à différentes températures afin d'obtenir un graphene avec différentes épaisseurs et structures et étudier leurs impacts à la modification et à amélioration l'efficacité du TiO_2 comme photo catalyseur et d'ouvrir son spectre d'utilisation au visible et à l'infrarouge.

La structure des nanocomposites obtenues a été élucidée par diffraction des rayons X, FTIR, UV-VIS et spectroscopie Raman ainsi que la microscopie électronique en transmission (MET). Les résultats préliminaires de l'utilisation des particules de TiO_2@C comme photocatalyseurs pour Le craquage de l'eau ont été présentés. Ils indiquent que la présence de la couche. C'est responsable d'une augmentation significative du courant photoélectrique.

MOTS-CLÉS: Encapsulation, TiO_2, carbone, polymerization RAFT, photocatalyseur, polyacryonitrile.

CHAPITRE I

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 Motivation

Si la révolution industrielle a été pour l'humanité une source de progrès dans des innombrables domaines, elle a aussi mené notre société moderne en face de crises qu'il nous faut résoudre de façon imminente. Parmi celles-ci, celle qui requiert notre attention la plus pressante est la découverte de sources d'énergie renouvelables. De plus, de nombreux produits chimiques organiques dérivés des carburants fossiles ont été relargués dans l'environnement par les usines, les exploitations agricoles, et les particuliers en provoquant parfois des dommages irréversibles. En raison de la pollution des cours d'eau, l'accès à l'eau potable a graduellement diminué. Des millions d'humains n'ont pas accès à l'eau potable, et 88% des 4 milliards cas de diarrhées sont provoqués par la pauvre qualité de l'eau et le manque d'hygiène [1]. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) estime que 94% de ces cas pourraient être évités grâce à des techniques de purification de l'eau [2].

La pollution de l'eau se produit lorsque les masses d'eau (rivières, lacs, nappes phréatiques, etc.) sont contaminées par la décharge directe ou indirecte de déchets industriels, municipaux, miniers ou liés à l'agriculture. Il existe deux sortes de sources de pollution aqueuse : les sources ponctuelles et les non-ponctuelles. D'après l'agence de protection de l'environnement des USA (EPA), une source ponctuelle est n'importe quelle source identifiable de pollution qui relargue directement dans l'environnement, tel un tuyau, une cheminée d'usine, etc. Le second type de source sont les sources non ponctuelles qui sont dues à l'infiltration d'eau issue de zones polluées. L'eau se charge de toute sorte de polluants lors de son parcours, et décharge cette pollution directement dans les cours d'eau [3]. Le

benzène, le chlorobenzène, le tétrachlorure de carbone et le phénol sont des exemples de produits dangereux qu'il faut retirer de l'eau pour la rendre potable.
Des traitements de coagulation, de floculation, de filtration sur membrane et de chloration sont très souvent utilisés afin de purifier l'eau. La chloration, une des méthodes les plus populaires historiquement, perd graduellement en popularité en raison d'études récentes qui relient les sous-produits issus de la chloration à certaines maladies, dont les cancers du foie et du rein [4]. Une autre méthode de purification est basée sur la séparation des polluants de l'eau et leur accumulation dans une autre phase, appelée boue, qui doit alors être séparée et traitée dans une étape ultérieure.

On considère actuellement deux approches générales pour résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus, à savoir le développement de nouvelles méthodes de purification de l'eau et l'élimination des principales sources de pollution (produits dérivés du pétrole et du gaz naturel) et leur remplacement par des produits plus écologiques. Parmi ceux-ci, les procédés d'oxydation avancés (POA) [5] sont de nouvelles techniques qui permettent la dégradation de polluants principalement organiques, jusqu'au dioxyde de carbone. Parmi ces derniers, les procédés photocatalytiques qui sont basés sur l'utilisation de particules de dioxyde de titane font l'objet de nombreuses recherches. La paire électron-trou photo-générée dans le TiO_2 sous illumination UV démarre une chaine de réactions d'oxydations du produit organique (et de réductions concurrentes), menant éventuellement à la dégradation avancée des produits organiques toxiques.

Un autre aspect de cette recherche, qui est néanmoins lié au premier, consiste en la génération de l'hydrogène comme carburant de substitution aux carburants fossiles. L'hydrogène pourrait a priori être produit à partir de sources d'énergie renouvelables, et cela d'une façon respectueuse pour l'environnement. De nombreuses stratégies physiques, chimiques et électrochimiques ont été avancées afin de produire de l'hydrogène en bon rendement, et parmi celles-ci, l'utilisation de matériaux photocatalytiques semble la plus prometteuse [6]. Parmi les matériaux photocatalytiques, les nanoparticules jouent un rôle important en raison de leur surface spécifique importante. De plus, elles offrent dans certains cas la possibilité de modifier les niveaux énergétiques de conduction et de valence en fonction de leur taille.

En dépit de nombreux avantages, l'utilisation de nanoparticules photocatalytiques à l'échelle industrielle semble peu probable dans le futur rapproché, et cela en raison de limitations inhérentes. Dans le cas du TiO_2, son band-gap est assez grand, et donc le TiO_2 absorbe principalement le rayonnement UV. Comme ce rayonnement ne constitue que 5% des radiations du soleil, l'utilisation de lampes 'UV' pour activer le procédé de photocatalyse semble inévitable. Donc une des premières étapes est de diminuer le band gap du dioxyde de titane, et de l'ajuster au spectre visible. Un autre problème est le fort taux de recombinaison des paires électron-trou photogénérées. Aussi, une grande partie des photons absorbés par le TiO_2 est gaspillée puisque la séparation des porteurs de charge est inefficase. D'autres difficultés doivent être mentionnées, comme l'aggrégation des nanoparticules qui réduisent la surface spécifique utilisable ou la séparation des particules de la suspension une fois l'expérience de photocatalyse terminée.

1.2 Objectifs généraux

Le principal objectif de ce projet de recherche est de préparer des nanoparticules de TiO_2 encapsulées dans du carbone, en utilisation un procédé de polymérisation en émulsion de type RAFT suivi par un traitement thermique.

1.2.1 Objectifs spécifiques

I. Dispersion de nanoparticules de TiO_2 dans l'eau par un oligomère acrylique préparé par polymérisation RAFT.

II. Encapsulation des nanoparticules disperses de TiO_2 par du polyacrylonitrile en utilisant un procédé de polymérisation RAFT.

III. Sélection d'un traitement thermique optimal afin de transformer le polyacrylonitrile en carbone.

IV. Caractérisation des nanoparticules obtenues après traitement thermique.

V. Évaluation des propriétés électrochimiques de ces nanoparticules.

RÉFÉRENCES

(1) World Health Organization. "Water, Sanitation and Hygiene Links to Health, Facts and Figures–updated November 2004." Geneva: WHO (2004).

(2) KELLE, HENRIETTA I., FIDELIS C. IBEKWE, and JOY OBIELUMANI. "A Study of the Provision of Potable Water to Five Selected Towns in Awgu Local Government Area (LGA) of Enugu State." Journal of Resourcefulness and Distinction 1.1 (2012).

(3) Loague, Keith, and Dennis L. Corwin. "Point and nonpoint source pollution." Encyclopedia of hydrological sciences (2005).

(4) ATSDR (2011) - Public Health Statement: Bromoform & Dibromochloromethane. (n.d.). ATSDR Home.

(5) Parsons, Simon. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA publishing, 2004.

(6) Ni, Meng, et al. "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO2 for hydrogen production." Renewable and Sustainable Energy Reviews 11.3 (2007): 401-425.

CHAPITRE II

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Cette revue de la littérature comprend deux sections distinctes, une première porte sur le dioxyde de titane et ses propriétés en tant que photocatalyseur et la seconde sur la technique de polymérisation RAFT, et son utilisation pour l'encapsulation.

2.1 Quelques éléments préliminaires sur le dioxyde de titane

Les propriétés photocatalytiques du TiO_2 sont connues depuis une soixantaine d'années. Elles ont été en premier observées au travers des phénomènes de pelliculage. Autrefois, les peintures blanches qui contenaient le TiO_2 comme pigment avaient tendance à former une pellicule blanche crayeuse lorsqu'elles étaient exposées au soleil. Ce phénomène est dû à la décomposition du film de peinture organique photocatalysée par le TiO_2. En 1972, Fujishima et Honda ont mis en évidence pour la première fois le clivage photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO_2 [1]. Il s'agit du premier exemple de photocatalyseur hétérogène décrit dans la littérature. Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été effectués afin d'éclaircir le mécanisme d'action de ce photocatalyseur, d'améliorer ses performances et de développer des applications [2-4], soit dans le domaine de la production d'hydrogène [5-7] ou dans le domaine de la dépollution [8-10].

2.1.1 Les semi-conducteurs et la photocatalyse

Tous les photocatalyseurs sont des semi-conducteurs. Ils possèdent un bande de valence (VB) qui est remplie par les électrons et une bande de conduction (CB) qui ne contient pas d'électrons. La différence entre le niveau d'énergie le plus haut de la VB et le plus bas de la CB s'appelle l'énergie de bande interdite, ou plus habituellement band-gap (Eg) [12]. Un

photon incident ayant une énergie supérieure ou égale à Eg peut être absorbé par le semi-conducteur, avec pour conséquence la promotion d'un électron de la VB dans la CB, et la formation d'une lacune électronique dans la VB appelée trou. On parle donc de la formation d'une paire électron-trou (Figure 2.1).

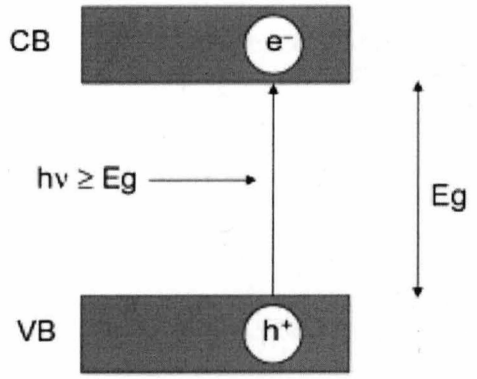


Figure 2.1. Promotion d'un électron de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB) sous l'effet d'un photon, adapté de la référence [11].

La description précédente s'applique pour un semi-conducteur intrinsèque, c'est-à-dire qui à basse température contient le même nombre de trous que d'électrons. À plus haute température, une petite proportion d'électrons peut être thermiquement excitée de la VB vers la CB, proportion qui peut être simplement calculée à partir de la distribution de Maxwell Boltzmann. Le niveau d'énergie moyen entre la VB et la CB, appelé niveau de Fermi, se situe à mi-chemin entre les deux bandes. [14] Le niveau de Fermi, E_f, correspond donc au niveau d'énergie pour lequel la probabilité d'occupation par un électron vaut 0.5. Il s'agit d'une grandeur calculée et non pas d'une grandeur physique. Dans un semiconducteur intrinsèque simple,

$$E_f = (E_v + E_c)/2 \qquad \text{(eq.2.1)}$$

Dans certains cas, on peut se retrouver avec un excès de trous (respectivement d'électrons) dans la bande de valence (respectivement de conduction), on parle alors d'un semiconducteur

de type p (respectivement n). Dans un semiconducteur de type p (respectivement n), le niveau de Fermi se trouve proche de la bande de valence (respectivement de conduction), comme indiqué dans la Figure 2.2 [12,13]. Lorsque des dopants sont introduits délibérément pour générer un excès de trous ou d'électrons, on parle de semi-conducteur extrinsèque. Mais dans certains cas, aucun dopant n'est nécessaire, et on parle de semiconducteur intrinsèque de type n ou p. Dans un semiconducteur intrinsèque, le comportement électrique ne dépend que de sa structure (e.g. des défauts cristallins) et température. En augmentant la température, l'éventualité de transfert d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction est favorisée. Un semi-conducteur intrinsèque a une concentration égale d'électrons (n) et de trous (p) car les électrons de la bande de conduction sont générés en laissant un trou dans la bande de valence. Le TiO_2 pur (massique) est considéré comme un semiconducteur intrinsèque de type n en raison de la présence de quelques défauts structuraux (défaut d'atomes d'oxygène). Par conséquent, ce sont les électrons qui sont des porteurs de charge majoritaires. Néanmoins, ces défauts sont en petit nombre, et à toute fin utile, en photocatalyse, le TiO_2 est considéré comme un simple **semiconducteur intrinsèque simple** car l'excès d'électron est très faible en comparaison au nombre de paires électron-trous photogénérées. Enfin, notons que lorsque TiO_2 est sous forme nanoparticulaire, il peut être sous forme d'un semi-conducteur de type p [14].

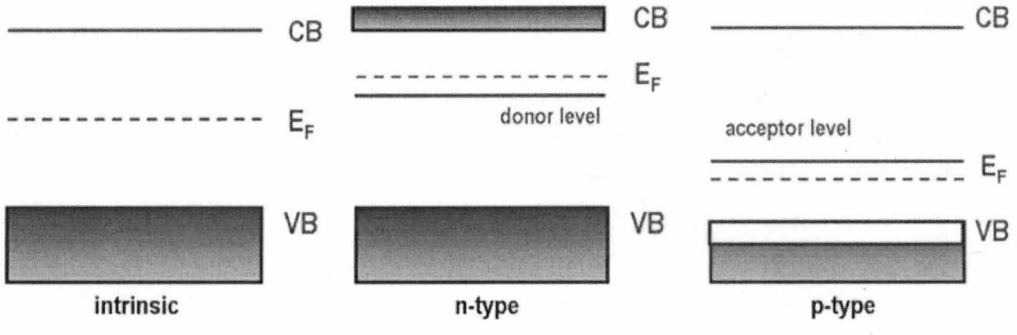


Figure 2.2. Niveaux d'énergie dans un semiconducteur intrinsèque, n et p d'après la référence [14].

Le band gap du dioxyde de titane dépend de sa structure cristalline, mais dans le cas de l'anatase, il est de l'ordre de 3.2 eV. Seule la lumière de basse longueur d'onde (< 380nm) a

une énergie suffisamment grande pour activer la réaction de photocatalyse. Cette gamme de longueur d'onde ne correspond qu'à 5% du spectre de l'énergie solaire [8-10], et il est donc hautement intéressant de développer des photocatalyseurs de band gap plus faibles. Depuis la découverte de l'effet photocatalytique du TiO_2 par Fujishima et Honda [1], de nombreux autres semiconducteurs avec des band-gaps différents ont été rapportés dans la littérature, tels que CdS, ZnS, CdTe, ZnSe, SnO_2, WO_3, SiO_2, ZrO_2, ZnO, $Nb2O_3$, Fe_2O_3 et $SrTiO_3$ [16-18,27].

2.1.2 De la création de la paire électron-trou à la réaction photocatalytique

Une fois la paire électron trou formée, de nombreux autres phénomènes doivent se produire. Comme la réaction photocatalytique se produit à la surface du TiO_2, l'électron et le trou doivent migrer jusqu'au lieu de la réaction, lieu qui est différent pour la réaction d'oxydation et la réaction de réduction [15,26]. Il faut donc que le trou et l'électron se séparent afin qu'ils soient utilisables. La séparation des porteurs de charge est un évènement intrinsèquement difficile puisque elle va à l'encontre de l'attraction électrostatique (Figure 2.3). Par contre, dans le TiO_2, la recombinaison des charges est un évènement fréquent, et par conséquent, une proportion importante des paires électrons-trous est perdue par recombinaison. Les charges séparées peuvent migrer dans le cristal de semi-conducteur. Cette migration peut s'écrire sous la forme d'une succession de structures de résonance (mésomérie), ce qui implique qu'elle n'est pas directionnelle mais aléatoire, et à tout moment la recombinaison peut se reproduire si l'électron et le trou se retrouvent localisés sur le même atome (il s'agit bien sur d'une description simpliste puisqu'un électron et un trou n'ont pas vraiment de localisation). Par contre, il est possible qu'un (ou les deux) porteur de charge tombe dans une structure plus stable, dans lequel il se trouve piégé. Par exemple, un électron peut migrer du TiO_2 à du graphite, dont le niveau de conduction est plus bas puisqu'il s'agit d'un conducteur. La séparation devient alors irréversible. Par conséquent, la formation d'hétérostructures (par exemple TiO_2 graphite) favorise la séparation électron trou et donc diminue la recombinaison.

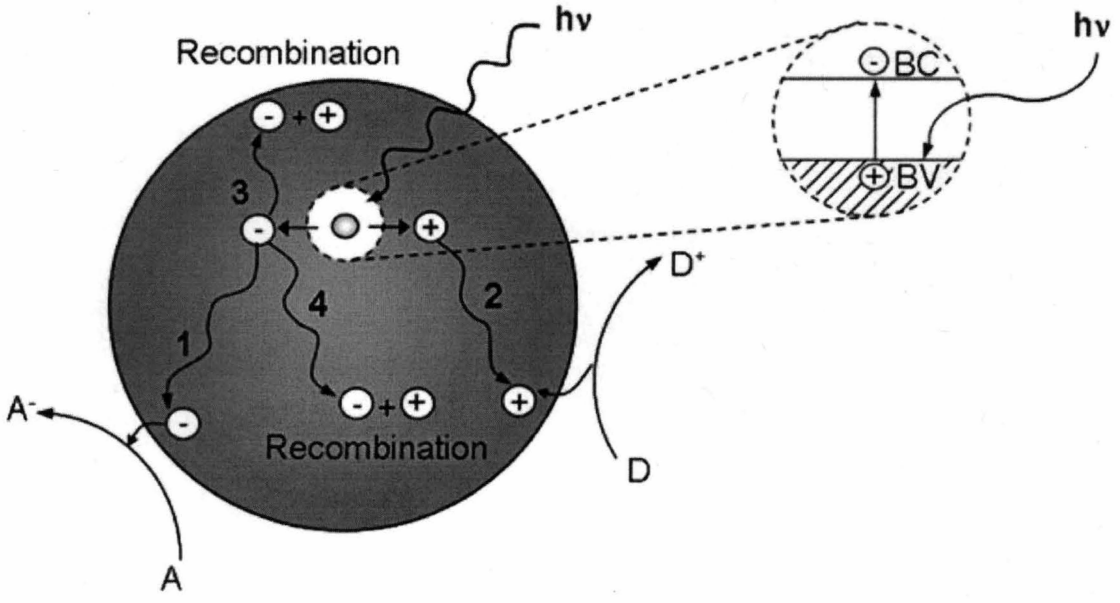


Figure 2.3. semi-conducteur: (1) transport des électrons à la surface, (2) transport des trous à la surface, (3) recombinaison des surfaces, (4) recombinaison massique d'après le [14].

Les phénomènes rédox de surface dépendent du milieu environnant dans lequel le TiO_2 se trouve. Dans l'eau (qui correspond au milieu que nous avons étudié dans ce travail), et en absence d'autre espèce oxydable ou réductible, l'eau va être oxydée par le trou, dénoté h_{vb}^+ et l'eau va aussi être réduite par l'électron dénoté e_{cb}^-. Le TiO_2 offre la possibilité d'oxyder l'eau jusqu'à l'oxygène. Il s'agit donc d'une oxydation à 4 électrons (4 trous sont nécessaires pour faire l'oxydation). Un mécanisme très simplifié est le suivant, qui fait intervenir des espèces adsorbées.

$$h_{vb}^+ + H_2O \rightarrow OH_{ads}^{\bullet} + H^+ \qquad \text{(eq.2.1)}$$

$$h_{vb}^+ + OH_{ads}^{\bullet} \rightarrow O_{ads}^{\bullet\bullet} + H^+ \qquad \text{(eq.2.2)}$$

$$2\ O_{ads}^{\bullet\bullet} \rightarrow O_2 \qquad \text{(eq.2.3)}$$

De nombreux autres semiconducteurs ne permettent qu'une oxydation à 2 électrons, et donc produisent par exemple du peroxyde d'hydrogène. Le TiO_2 est donc un catalyseur d'oxydation efficace. Si un polluant organique est absorbé à sa surface, alors ce polluant se

fera oxyder de multiples fois. De manière optimale, on souhaiterait que la dépollution se fasse jusqu'au niveau du CO_2, mais souvent celle-ci s'arrête à un produit moins oxydé, tel que l'acide oxalique. Si le TiO_2 est un bon catalyseur d'oxydation, c'est un piètre catalyseur de réduction, et en général, il n'est pas possible de réduire l'eau jusqu'à l'hydrogène (réduction à 2 électrons) avec le TiO_2.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (2.4)$$

Pour cela, il est nécessaire de transférer les électrons vers un catalyseur de réduction, tel le platine. La réduction nécessite des protons, et par conséquent, elle se produit plus facilement en milieu acide. Si aucun catalyseur de réduction n'est présent, alors la réduction de l'eau ne se produira pas. D'autres réactions peuvent être observées. Par exemple, en présence d'O_2, le TiO_2 peut catalyser la réduction de l'O_2 [16].

Le schéma global de la scission photocatalytique de l'eau est donc le suivant [15] :

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h_{vb}^+ \qquad (2.5)$$

$$2H_2O + 4\, h_{vb}^+ \rightarrow O_2 + 4H^+ \qquad (2.6)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (2.7)$$

Et la réaction globale est:

$$2H_2O + 4h\nu \rightarrow O_2 + 2H_2 \qquad (2.8)$$

Pour pouvoir réaliser la réaction de photoclivage de l'eau, il faut donc une cellule contenant une électrode de travail à base de TiO_2, une contre électrode de Pt et une électrode de référence (figure 2.4) .Pour que la production d'H_2 et d'O_2 soit efficace, le potentiel d'oxydation de l'eau, $E_{O2/H2O}$, doit être moins positif que le niveau de VB, tandis que le potentiel de réduction de l'eau, $E_{H2/H2O}$, doit être moins négatif que le niveau de CB [18]. Un schéma explicatif des positions des niveaux d'énergie est donné dans la figure 2.5.

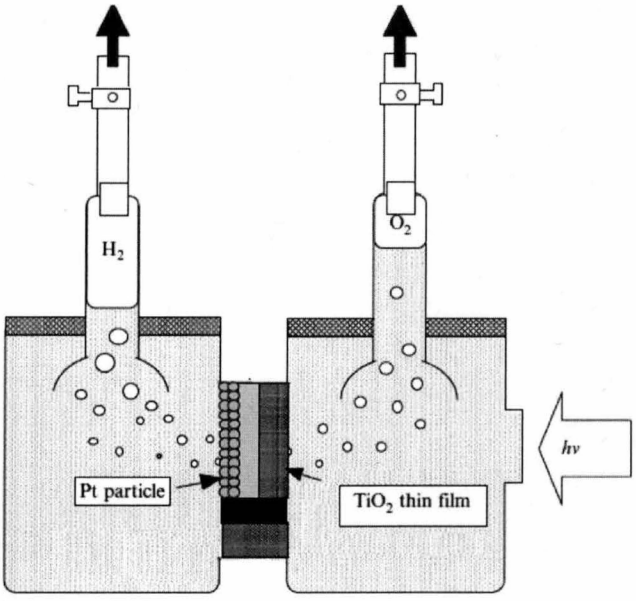


Figure 2.4. Représentation schématique d'une cellule photo électrochimique d'après la référence [17].

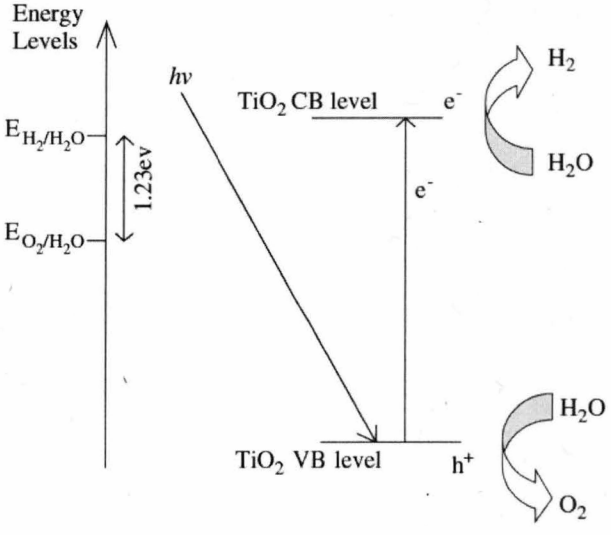


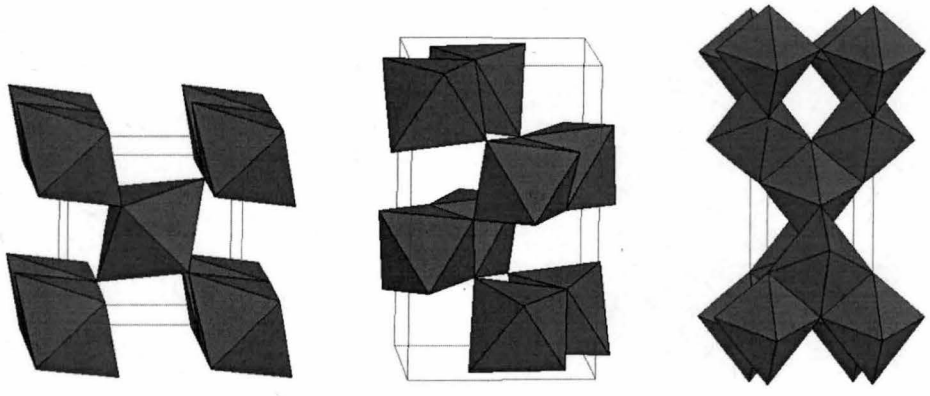
Figure 2.5. Niveaux d'énergie impliqués dans le photoclivage catalytique de l'eau par le TiO_2 d'après la référence [17].

2.2 Le dioxyde de titane, TiO_2

2.2.1 Les allotropes du dioxyde de titane

Le TiO_2 est généralement considéré comme un excellent photocatalyseur[21] en raison de son excellente photostabilité, sa capacité à décomposer des polluants organiques, son absence de toxicité, sa stabilité physique, son bas cout, son utilisation possible à température ambiante, et sa capacité à être réutilisé[19-21]. Trois principales formes allomorphiques existent, deux tétragonales appelées rutile et anatase, et une forme rhombique appelée Brookite. Les structures cristallines de l'anatase, Brookite et rutile sont données dans la Figure 2.6.
La Brookite est très difficile à préparer en laboratoire, alors que le rutile et l'anatase sont facilement accessibles suivant différentes méthodes [22-25,35] telles que l'oxydation directe du titane métal [26], sonochimie et méthode assistée par microonde [27], synthèse hydrothermique qui [28], synthèse solvothermique [29] et synthèse par méthode sol-gel [38-40].

Pour la vaste majorité des études de photocatalyse, l'anatase et le rutile ont été utilisés [24]. L'anatase est un meilleur photocatalyseur que le rutile, probablement parce que le niveau de sa bande de conduction est plus élevé de 0.2 eV [30], et donc la force motrice pour l'oxydation de l'eau est plus grande.



(1) (2) (3)

Figure 2.6. Structures cristallines du rutile (1), de la Brookite (2) et de l'anatase d'après la référence [34].

L'anatase se forme en attachant les sommets des blocs de TiO_2 dans la structure octaédrique tandis que rutile est connecté par les arêtes des blocs octaédriques de TiO_2 [31]. La structure de la Brookite est un mélange de deux formes de connections [31]. A température élevée, l'anatase et la Brookite se transforment en rutile [30] qui lui est stable à toute température. La stabilité des allotropes dépend aussi des tailles des particules constitutives. L'anatase devient très stable lorsque la taille des particules est inférieure à 50 nm, et sa transformation en rutile demande des températures de plus de 600 °C [32]. En 1998 Zhang a montré que l'anatase est la plus stable lorsque la taille des particules est plus petite que 11 nm, la Brookite pour des tailles comprises entre 11 et 35 nm, et le rutile pour des tailles supérieures à 35 nm [33]. Les propriétés du dioxyde de titane sont résumées dans le tableau 2.1.
Degussa-P25, c'est un mélange industriel largement utilisé dans l'industrie des semiconducteurs. Il contient de 75% d'allotrope Rutile et 25% d'Anatase.

Tableau 2.1: Propriétés du dioxyde de titane [37]

Paramètre	Rutile	Anatase	Brookite
Densité (g/ml)	4.13	3.79	3.99
Indice de réfraction	2.605-2.903	2.561-2.488	2.583-2.7
Energie de la bande gap (eV)	3.0	3.2	3.14

2.2.2 Les applications du dioxyde de titane

Le titane est le 9^{ième} élément le plus abondant sur terre, et 96% se trouve sous forme d'oxyde [41]. Il s'agit d'un des principaux produits inorganiques de synthèse au monde. Le tableau 2.2 montre l'augmentation de la production de 1918 à 1996. De nos jours, la production de

TiO_2 dépasse 4.4 millions de tonnes. Le TiO_2 a d'abord été utilisé comme pigment blanc dans les années 1900s [36]. Il est maintenant utilisé dans de nombreux secteurs, comme les peintures, les plastiques, les papiers et les produits cosmétiques. La consommation de TiO_2 a aussi augmenté pour des applications niches comme pour la photocatalyse, comme support de catalyseur, comme capteur et comme dispositif électronique ou électrochromique.

Tableau 2.2: Production annuelle de TiO_2 dans le monde de 1918-1996 [42].

Année	***Production de TiO2 Tonnes par an***
1918	4000
1925	10,000
1939	100,000
1965	1,400,000
1970	2,000,000

2.2.2.1 Pigment blanc

L'introduction du TiO_2 comme pigment blanc date d'il y a plus d'un siècle [43,44]. En raison de son haut indice de réfraction, et de son pouvoir réfléchissant dans l'infrarouge et dans le visible, le TiO_2 est l'un des pigments les plus utilisés dans les revêtements architecturaux. Il est aussi utilisé dans les peintures automobiles, et les revêtements de bois en raison de la résistance à la corrosion qu'il apporte [45]. TiO_2 a une haute constante diélectrique, et donc c'est un candidat intéressant pour des applications en film mince comme des miroirs métalliques, des revêtements anti-réfléchissants et des miroirs diélectriques pour lasers [46]. Le TiO_2 est aussi très largement utilisé dans l'industrie cosmétique comme protection UV dans les écrans solaires [47]. Finalement, il est aussi utilisé dans l'industrie papetière pour augmenter le brillant du papier, et comme pigment pour encre blanche.

2.2.2.2 Capteur en phase gazeuse

La possibilité pour le TiO_2 de changer de conductivité électrique en réponse à l'adsorption de certaines molécules gazeuses a été exploitée dans la fabrication de capteur de gaz. Cette propriété est commune à de nombreux autres oxydes semiconducteurs, tels le ZnO et le SnO_2.

Le gaz le plus souvent détecté est l'oxygène. Ainsi, ces capteurs sont utilisés dans les automobiles afin de maintenir le taux de combustion constant et de réduire la production de certaines molécules polluantes [48]. Kirner et al [49] ont démontré que la température était un paramètre qui influençait fortement le fonctionnement du capteur. A haute température, le capteur fonctionne dans un régime de détection des défauts (lacunes) enchâssés dans le cristal de TiO_2. Ce type de capteur peut détecter l'oxygène sur une vaste gamme de pression, et sa performance peut être améliorée en dopant le cristal. A basse température, le capteur doit être utilisé conjointement avec une électrode en Pt. Dans ce cas, une détection électrochimique de l'oxygène est effectuée [49].

2.2.2.3 Dépollution photocatalitique

Quelques années après l'expérience de Fujishima et Honda [1], il a été réalisé que TiO_2 pouvait aussi servir à oxyder (et réduire) des polluants, principalement organiques [50]. De très nombreux composés peuvent ainsi être dégradés, comme des alcanes, halogénures organiques, alcools, acides carboxyliques, aromatiques, etc. [52-57]. Le mécanisme de dégradation est parallèle à celui présenté pour le photoclivage catalytique de l'eau [51].

Le trou (h^+) va oxyder le composé soit directement, soit par l'intervention du radical $OH^{\cdot}$ qui est créé lors de l'oxydation de l'eau.

Les réactions d'oxydations et réductions sont présentées ci-dessous :

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \qquad (2.9)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow \bullet O_2^- \qquad (2.10)$$

Réaction d'oxydation :

$$h^+ + \text{Organic} \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (2.11)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow HO^{\cdot} + H^+ \qquad (2.12)$$

Réaction de réduction :

$$HO\cdot + Organic \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (2.13)$$

Un des premiers travaux de dépollution photocatalytique, effectué par Pruden et Ollis [57], a démontré que le trichloroéthylène est transformé en HCl et CO_2, mais à condition que de l'oxygène moléculaire soit disponible dans le milieu.

$$CHCl_3 + H_2O + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 3HCl \qquad (2.14)$$

Ryu et Choi [52] ont examiné la dégradation photocatalytique de 19 composés organiques, et ont observé que la cinétique de dégradation dépend fortement du substrat, et cela d'une manière très complexe. Ainsi, la dégradation d'un composé dépend non seulement des propriétés massiques du TiO_2 (cristallinité, taille des particules, nature des défauts) mais aussi des propriétés surfaciques (surface spécifique, tension de surface des différentes facettes exposées, charges de surface) puisque le polluant doit préférablement s'adsorber s'il réagit directement avec un trou. Un schéma de principe sur la dépollution photocatalytique est présenté en Figure 2.7.

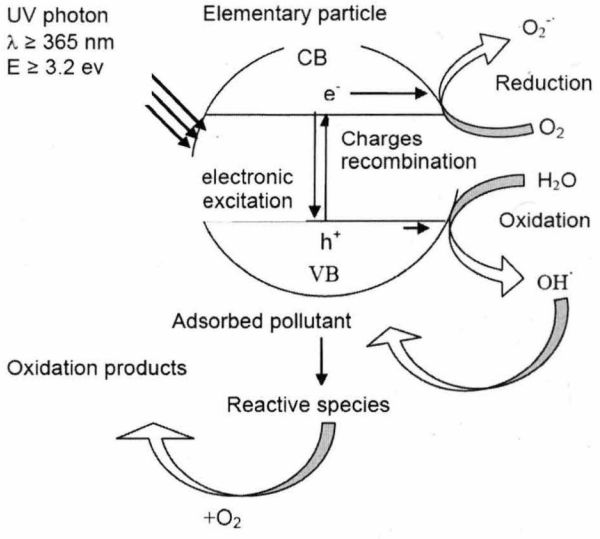


Figure 2.7. Diagramme mécanistique sur la photodégradation,CB : bande de conduction, VB : bande de valence ,d'après la référence [58].

Le principe de la dépollution photocatalytique a été appliqué à des organismes entiers tels que des cellules cancéreuses, des virus, des algues, des bactéries etc. [59] Ces propriétés sont mises à contribution dans la mise au point de revêtements auto-nettoyants, qui permettent par exemple d'empêcher la formation de biofilms. Un schématique d'inactivation d'une bactérie a été présenté ci-dessous.

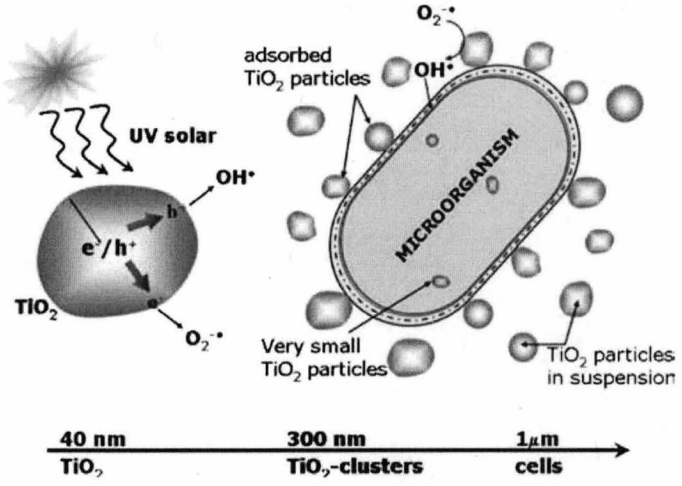


Figure 2.8. Illustration du procédé d'inactivation d'une bactérie en présence d'une suspension aqueuse de TiO_2, d'après le référence[60].

2.2.3 Modification de dioxyde de titane

Les principales limitations du TiO_2 comme photocatalyseur sont son grand band-gap qui ne lui permettent d'être utilisés qu'avec des illuminations UV onéreuses, et le très haut taux de recombinaison des porteurs de charge. Des modifications parfois assez simples de la surface du TiO_2 peuvent modifier grandement la cinétique de photocatalyse [13,18, 61, 62], avec pour but d'améliorer l'efficacité du catalyseur et d'ouvrir son spectre d'utilisation au visible et à l'infrarouge. La Figure 2.9 illustre les principales modifications qui peuvent être apportées.

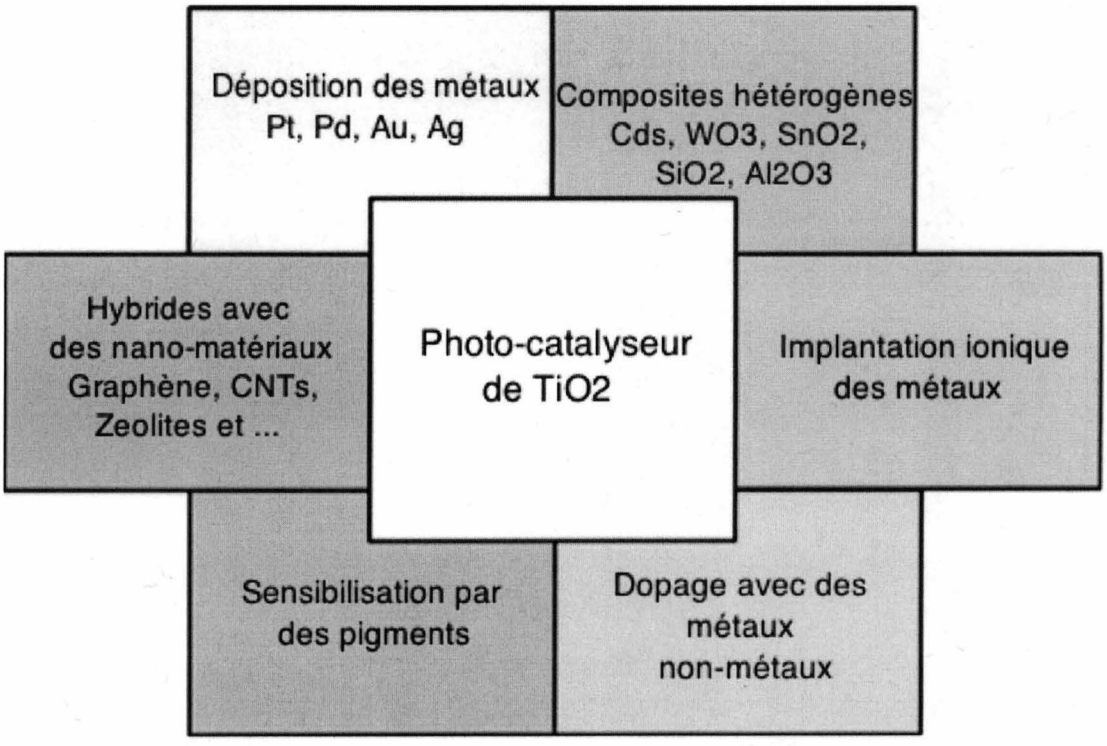


Figure 2.9. Principales méthodes de modification du TiO_2 d'après [63].

2.2.3.1 Dopage

Une des premières approches explorées pour accroitre le spectre d'utilisation du TiO_2 à la lumière visible consiste à doper le TiO_2 avec des métaux et des non métaux [18, 20,63] (figure 2.10). Le principe de cette méthode est d'introduire des atomes d'un autre élément dans la structure du TiO_2 et ainsi d'altérer ses niveaux énergétiques. Plusieurs méthodes ont été rapportées pour préparer des TiO_2 dopés; celles les plus utilisées sont : sol-gel [64], plasma [65], la pulvérisation assisté par canon à ion [66] et le dépôt chimique en phase vapeur [67].

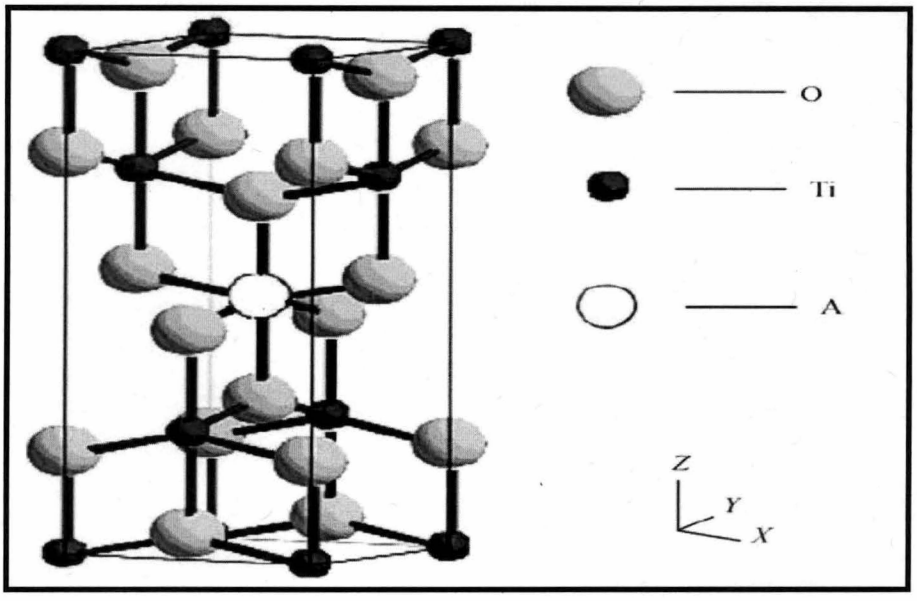


Figure 2.10. Structure de l'anatase dopé, les sphères noires représentent le titane, les grises l'oxygène et les blanches sont les atomes de dopage [68].

I. Dopage avec des métaux

Le dopage avec des métaux nobles et avec d'autres métaux est une méthode prouvée pour accroître le spectre d'utilisation du TiO_2 [64, 69, 70]. Les ions métalliques incorporés dans la maille du TiO_2 créent de nouveaux niveaux énergétiques d'impureté qui peuvent servir de centres de piégeage de la paire électrons-trous (figure 2.11).

Quand le niveau d'énergie de l'ion metallique est inférieur à la limite inférieure de la CB, il peut piéger l'électron excité. Et quand le niveau d'énergie est suppérieur à la limite supérieure de la VB, les électrons dans l'orbitale (d) vont occuper les trous photogénèses (phénomène de recombinaison indirecte).

Sachant que seuls les électrons et trous piégés qui ont été transferés à la surface peuvent contribuer à la photocatalyse, les dopants doivent être implantés près de la surface du TiO_2. Il existe aussi une concentration optimale de dopant métallique pour le TiO_2, qui est toujours entre .5-1.0%. Si on dépasse cette valeur, l'activité photocatalique diminue en raison de l'augmentation du taux de recombinaison [71, 72].

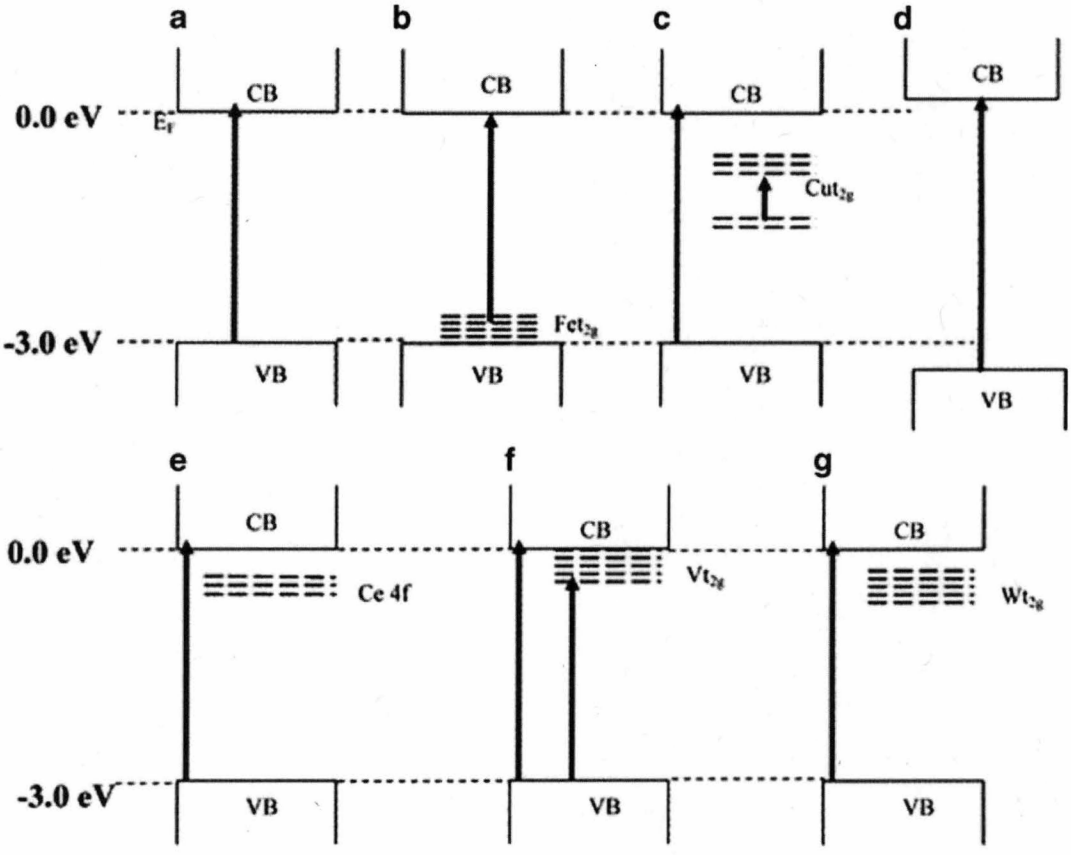


Figure 2.11. Schéma des niveaux énergétiques du TiO_2 dopé par des ions métalliques (a) TiO_2, (b) Fe/TiO_2, (c) Cu/TiO_2 ,(d) Zr/TiO_2 ,(e) Ce/TiO_2 ,(f) V/TiO_2 ,(g) W/TiO_2 [71].

II. Dopage avec des non-métaux

Pour la première fois, Asahi et al (2001) ont rapporté une méthode efficace pour le dopage du TiO_2 par l'azote, afin d'étendre son spectre d'activation dans le domaine du visible. Trois mécanismes ont été proposés pour expliquer l'activation du TiO_2 par dopage avec des non-métaux [73] :

(1) Rétrécissement de la bande interdite : Asahi et al ont réalisé que l'orbitale 2p de l'azote peut s'hybrider avec l'orbitale 2p de l'oxygène de TiO_2. Par conséquent le band-gap de N-TiO_2 est plus étroit et l'absorbtion de la lumière visible sera possible.

(2) Niveau d'énergie d'impureté: Irie et al. ont attribué l'activité du TiO_2 dopé dans la région visible à la formation de niveaux d'énergies d'impureté au dessus de bande de valence par les atomes d'azote qui remplacent les atomes d'oxygène.

2.2.3.2 Sensibilisation par des pigments

Les cellules solaires sensibilisées par des pigments (DSSCs), aussi appelées cellules Graetzel, du nom de leur inventeur, ont attiré l'attention en raison de leur performance et de leur bas cout. La sensibilisation par les pigments se base sur la propriété qu'ont certains pigments dans leur état excité d'injecter un électron dans la CB du TiO_2, et ainsi de démarrer la réaction photocatalytique (Figure 2.12) [74]. Cette propriété peut être aussi utilisée pour la production d'hydrogène dans les piles à combustible, et pour la production d'électricité photovoltaïque [18,75]. Le bleu de Méthylène , thionine et Azure- A,B et C sont parmi les pigments les plus utilisés pour la sensibilisation du TiO_2 [69].

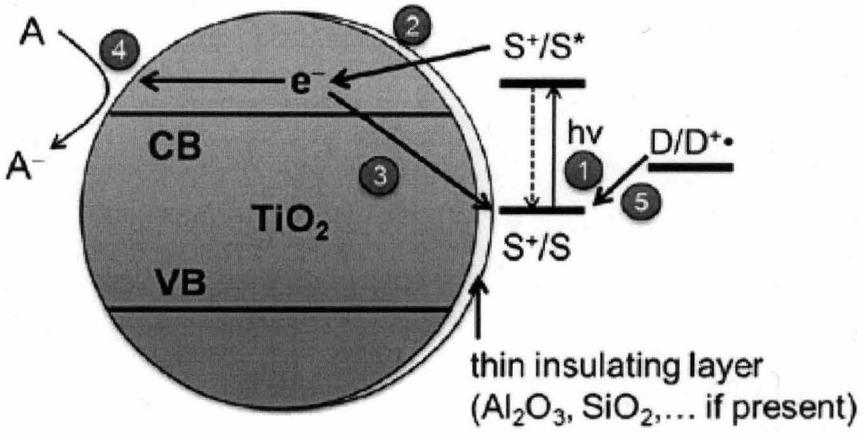


Figure 2.12. (a) Mécanisme de sensibilisation du TiO_2 par un pigment sous la lumière visible (λ > 420 nm). 1 : excitation de sensibilisateur, 2 : éjection de lélectron du sensibilisateur excité à la CB du TiO_2, 3 : recombinaison, 4 : transfert de l'électron vers l'accepteur, 5 : régénération du sensibilisateur par le donneur d'électrons d'après la référence [76].

2.2.3.3 Réduction de la taille des particules

En 2006, Lin *et al* [77] a démontré qu'il existe une corrélation entre la taille des particules de TiO_2 et son band gap. Le band gap de l'anatase diminue de 3.239 à 3.173 eV lorsque la taille de la particule diminue de 29 à 17 nm, mais ensuite celui-ci augmente à nouveau jusqu'à 3.289 eV lorsque la taille de la particule est réduite en deçà de 17 nm. Les raisons précises pour la variation du band gap avec la taille sont peu claires, mais il semblerait que l'augmentation observée pour des petites tailles soit due à la présence importante de défauts de surfaces ou ponctuels avec la diminution de la taille (Figure 2.13).

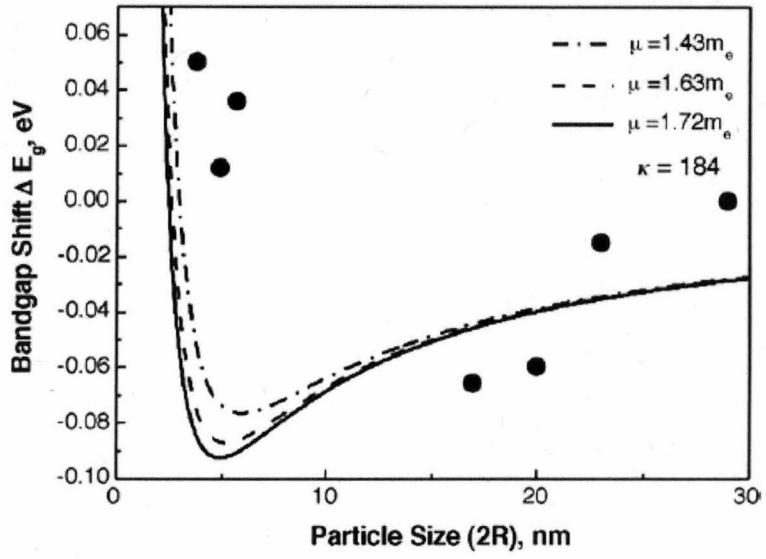


Figure 2.13. Band-gap en fonction de la taille de particules du TiO_2, les points correspondants aux résultats expérimentaux, tandis que les lignes correspondants à la courbe calculée en utilisant l'équation prédite par Brus, en utilisant différentes masses réduites pour les excitons, d'après la référence [77].

2.2.3.4 Nanocomposite TiO_2/ graphite

Le graphene est constitué d'un feuillet bidimensionnel hexagonal compact d'atomes de carbone sp^2 dont l'empilement constitue le graphite (figure 2.14). Deux types de liaisons chimiques sont présents dans un feuillet de graphene, les liaisons covalentes de type sigma entre les électrons sp^2 et les liaisons de type π entre les électrons de l'orbitale p [78]. Le graphene possède plusieurs propriétés intéressantes comme une bonne mobilité des électrons, une grande surface spécifique (2630 $m^2 g^{-1}$), une grande transparence et une structure flexible [79-83].

L'utilisation de nanocomposites de graphite/TiO_2 fait partie des méthodes les plus récentes pour améliorer l'efficacité des réactions photo catalytiques [84-86].

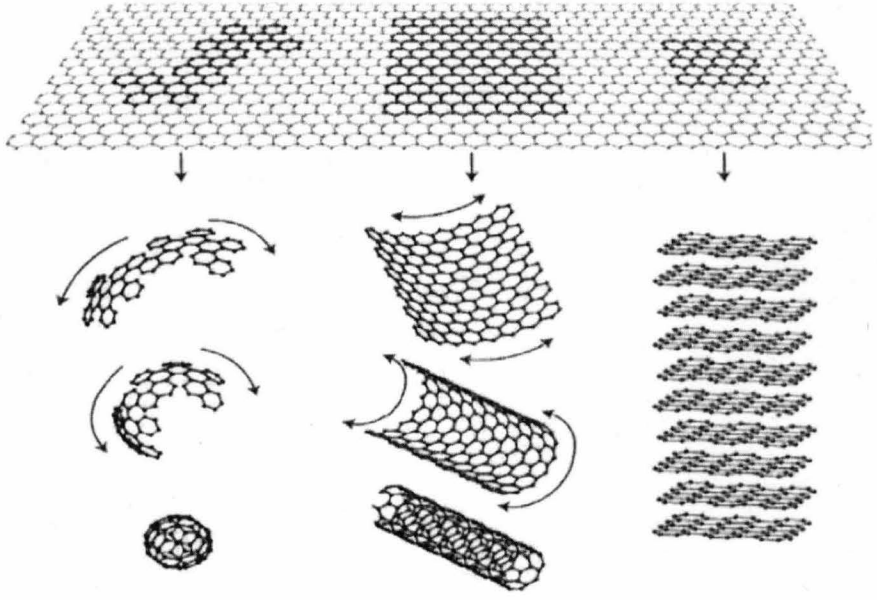


Figure 2.14. Différents formats de graphite, d'après la référence [83].

L'utilisation du graphite ou de graphène dans la formation de nanocomposites présente plusieurs avantages. Lorsque TiO_2 est enrobé par du graphite, la transformation allomorphique de l'anatase en rutile est plus difficile, et donc le composite peut être manipulé à haute température [87]. D'autre part, , l'électron une fois piégé dans les couches de graphène qui sont à un niveau plus bas que la CB du TiO_2[88], ne peut revenir sur le TiO_2, et peut diffuser librement. Ainsi le taux de recombinaison électron/trou est diminué, et l'efficacité du photocatalyseur est améliorée (figure 2.15).

Le graphite ayant une surface hydrophobe peut également fournir une grande surface d'adsorption pour les matières organiques telles que le phénol et bleu de méthylène, ce qui est aussi favorable pour la dégradation photocatalytique (figure 2.16) [83,89].

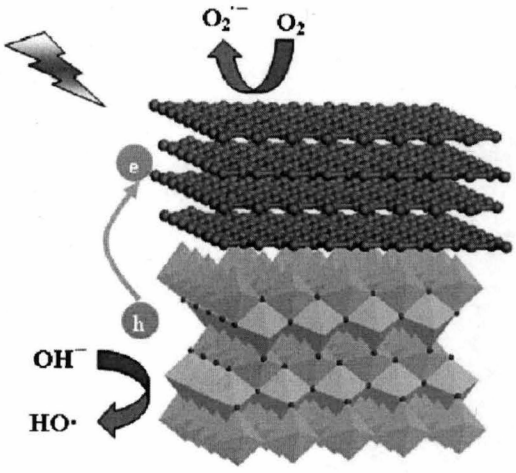


Figure 2.15. Nanocomposite TiO_2/graphite qui agit comme un photocatalyseur, d'après la référence [84].

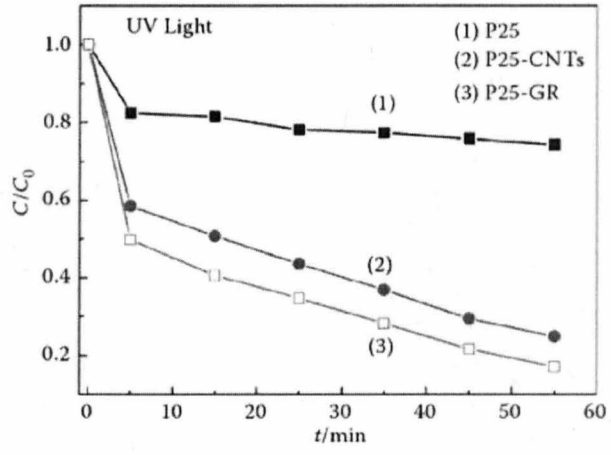


Figure 2.16. Dégradation photo catalytique du bleu de méthylène en présence d'UVs, d'après la référence [83].

2.3. Synthèse de nanocomposites TiO_2/graphite

Deux principales méthodes existent pour préparer des nanocomposites TiO_2 / graphène: 1- les synthèses effectuées à partir de nanofeuillets de graphites préfabriqués [91,92] 2- les synthèses dites hydrothermales à partir d'une source de carbone, le plus souvent

polymérique, en mélange avec du TiO_2, et traitée thermiquement afin d'obtenir du TiO_2 encapsulé dans une couche graphitique [84,85].

2.3.1 Méthodes à partir de nanofeuillets de graphites préfabriqués

L'étude de l'activité photocatalytique de composite graphène /TiO_2 a été décrite en premier par Kamat et al [90] et ensuite Zhang et al [91]. Une augmentation importante de l'activité photocatalytique du TiO_2 a été observée lors du dépôt simple de nanoparticules de TiO_2 sur des nanofeuillets d'oxyde de graphène, suivi par un traitement hydrothermal [93]. D'autres méthodes de réduction de l'oxyde de graphène pour produire des nanocomposites TiO_2/C ont été rapportées, telles que la réduction photochimique [94], ou chimique [95] en présence d'hydrazine.

Il est aussi possible de démarrer à partir de précurseur de nanoparticules de TiO_2. De nombreuses méthodes pour fabriquer des nanocomposites TiO_2/graphène ont ainsi été publiées récemment. Notons entre autre les méthodes hydrothermales [95,107], solvothermals [91,96,97], de dépôt en phase liquide (figure 1) [98], et de croissance de nanocristaux de TiO_2 en présence de molécules de tensioactifs anioniques [95].

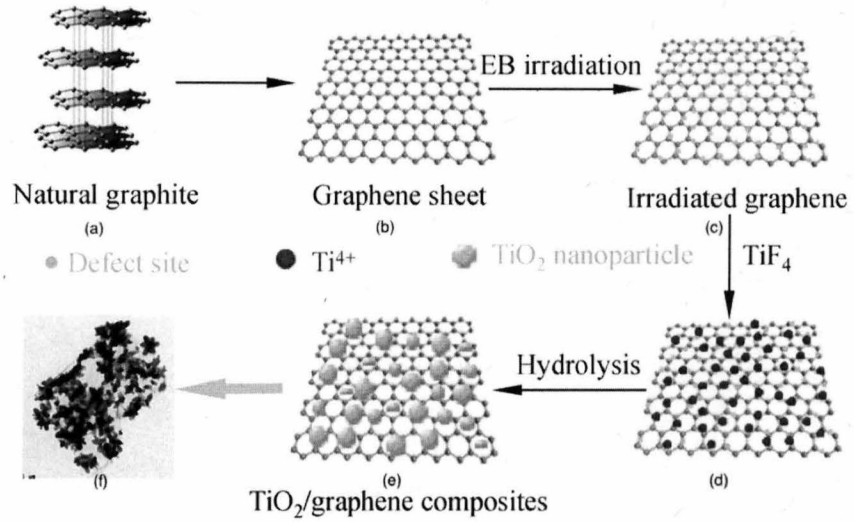


Figure 2.17. Étapes pour la synthèse de nanocomposites graphène / TiO_2 à partir de graphite et de TiF_4, d'après [98]

Le talon d'Achille de ce type de préparation est le faible taux de couverture de la surface des nanoparticules de TiO_2 par le graphite, ce qui réduit l'efficacité des nanocomposites ainsi synthétisés [101]. Récemment ce problème a été adressé par plusieurs groups de recherche et différentes alternatives ont été proposées pour le surmonter. Sang et al [99] ont déposé les nano-feuillets de graphene sur les nano-ceintures de TiO_2. Les nano-feuillets d'oxyde de graphème ont été enveloppés autour des nano-ceintures de TiO_2 par un processus d'agrégation, et puis la couche de RGO a été réduite photochimiquement sous rayonnement UV, en utilisant le TiO_2 comme photo catalyseur. Des nanocomposites ont aussi été préparés à partir de nanotubes de carbone (CNTs) [100] et des points quantiques de carbone [102,103]. Finalement, des nanocomposites hybrides MoS_2, TiO_2 ont aussi été préparés en présence de graphène [104].

2.3.2 Synthèse hydrothermale

Une méthode importante pour la préparation de nanocomposites TiO_2-graphite consiste en l'utilisation de précurseurs de carbone (principalement des polymères) comme matrice du nanocomposite qui sont ensuite convertis en carbone par chauffage. Il existe trois approches principales pour préparer ces nanocomposites TiO_2 - précurseurs [101,105,106], qui sont (a)

le mélange à l'état fondu, dans lequel les particules sont dispersées dans le polymère fondu, (b) le mélange direct dans lequel le polymère (ou la source de carbone, dans un cas non polymérique) est dissout dans un solvant, mélangé aux nanoparticules et le solvant évaporé, (c) la polymérisation *in situ* d'un monomère en présence de nanoparticules. Dans toutes ces méthodes, il est nécessaire d'éviter l'agglomération des nanoparticules et de les disperser uniformément dans la matrice polymérique.

(a) mélange à l'état fondu

Le mélange de nanoparticules dans un polymère fondu en présence d'une force de cisaillement importante a été décrit par plusieurs auteurs [106,108] comme une méthode efficace et simple pour produire des nanocomposites de TiO_2. Le principal inconvénient de cette méthode est l'agglomération des nanoparticules dans la matrice, ce qui à la fois réduit fortement l'activité des nanoparticules et créée des inhomogénéités dans le nanocomposite.

(b) le mélange direct

Le mélange direct est une méthode 'humide' qui est basée sur l'utilisation d'un solvant dans lequel le polymère est dissous et les nanoparticules sont ajoutées. Ensuite, la solution est appliquée sur un substrat et le solvant est évaporé ou retiré. Même si cette méthode donne en général des résultats plus satisfaisants que la méthode du mélange à l'état fondu, les problèmes d'agglomération persistent, et les résidus de solvant peuvent contaminer le composite. En utilisant cette méthode, plusieurs articles ont été publiés sur fabrication des nanocomposites de TiO_2/graphène où le polymère (précurseur de carbone) est le glucose [109,110,112], detroxe [111] et carboxy méthyle cellulose [87].
La Figure 2.18 schématise les deux méthodes décrites ci-dessus

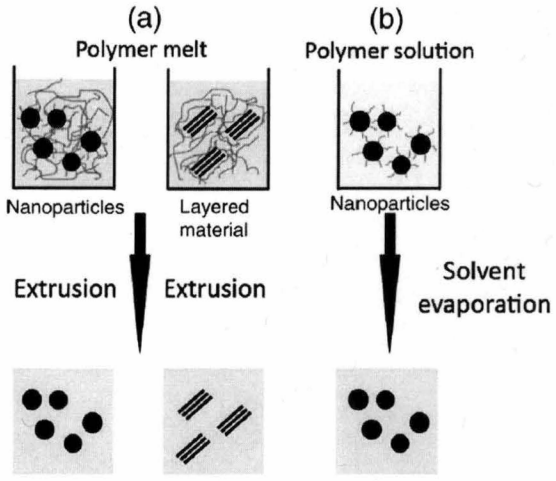


Figure 2.18. méthode (a) de mélange à l'état fondu (b) de mélange direct, d'après [108]

(c) La polymérisation *in situ* d'un monomère en présence de nanoparticules

Les nanocomposites de TiO_2/polymère peuvent aussi être synthétisés par polymerisation *in situ* de monomères en présence de NP de TiO_2. La dispersion de NPs dans la solution de monomère et l'initiation de la polymérisation en masse ne sont pas une méthode intéressante [113 - 115] à cause de l'augmentation rapide de la viscosité au cours de polymérisation qui cause des difficultés au niveau de la dispersion homogène des NPs dans le polymère. De plus, à large échelle, la chaleur générée dans le système par la polymérisation exothermique peut causer la dégradation du polymère.

La polymérisation en émulsion qui se produit en milieu aqueux est un excellent choix pour la fabrication des nanocomposites de TiO_2/ polymère. Cette méthode permet d'éviter les problèmes de transfert thermique et de viscosité élevée. De plus, des paramètres importants comme le taux de polymérisation, degré de polymérisation et la masse molaire sont moins difficile à ajuster [116].

2.4 Aspects généraux sur la formation de nanoparticles cœur-écorces

Il n'existe que peu de méthodes générales pour la formation de nanoparticules cœur-écorce.

En général, les nanoparticules sont modifiées au prix d'une chimie covalente de surface, qui sert de point d'ancrage au polymère. Chaque particule et chaque polymère nécessitent une chimie particulière. Citons par exemple, la modification du graphite et du cobalt à partir de la décomposition de diazoniums [117], l'utilisation d'agents de couplage de type silanols [118] et titanate [119] sur la silice et l'alumine, la formation de monocouches autoassemblées sur l'or [120], etc... Cette stratégie ne peut pas fonctionner sur du TiO_2 anatase, car les liens covalents sont dégradés par réaction photocatalytique.

2.4.1 Aspects généraux de la polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion est l'une des principales techniques utilisées pour la formation de particules de nanoparticules de polymère. Comme dans notre projet nous sommes amenés à utiliser une variante de cette technique, nous allons présenter quelques faits saillants sur cette technique, puis nous présenterons la polymérisation en miniémulsion qui est fort utilisée pour générer des nanoparticules cœur-écorce.

La polymérisation en émulsion est une méthode de polymérisation hétérophasique dans laquelle des monomères peu solubles dans l'eau sont polymérisés en présence d'un tensioactif pour donner des nanoparticules de polymère communément appelées latex. Dans la polymérisation en émulsion inverse, le monomère est peu soluble dans le solvant qui est organique et hydrophobe. Pendant la polymérisation en émulsion, trois phases sont présentes, l'eau, le monomère et le polymère [116]. Une fois la polymérisation amorcée par un amorceur hydrosoluble, la polymérisation se produit d'abord dans des micelles, et ensuite dans les particules de polymère. On distingue trois étapes pour la polymérisation. Dans la première, appelée nucléation, les particules de polymère sont créées. A la fin de cette étape, le nombre de particules est constant, et le monomère est localisé soit dans des gouttelettes, soit dans les particules de polymère. Dans la seconde étape, le monomère consommé dans les gouttelettes est remplacé par du monomère qui provient des gouttelettes. Cette étape se termine lorsque toutes les gouttelettes sont épuisées. Enfin, dans la dernière étape, le monomère localisé dans les particules est consommé [122].

Plusieurs variantes de la polymérisation existent, suivant la taille des gouttelettes de monomère. Pour la polymérisation en (macro)émulsion, miniémulsion et microémulsion, les gouttelettes ont des tailles respectivement comprises entre 10 et 100μm, 50 et 500 nm et enfin inférieures à 50 nm [116-121].

D'un point de vue synthétique, les monomères qui sont totalement insolubles dans l'eau, ou très solubles dans l'eau ne peuvent pas être polymérisés par un procédé de polymérisation en (macro)émulsion. Pour les monomères hydrosolubles, la polymérisation se produit en solution, ou bien un procédé en émulsion inverse est envisageable. Pour les monomères complètement insolubles dans l'eau, la diffusion des gouttelettes jusqu'aux particules de polymère ne peut se produire, ce qui prohibe l'utilisation d'un procédé de polymérisation en (macro)émulsion. Par contre, un procédé en miniémulsion peut être utilisé.

2.4.2 Polymérisation en miniémulsion et son utilisation pour l'encapsulation

Lors d'une polymérisation en miniémulsion, des gouttelettes de monomère de petite taille (50-500 nm) sont générées avant la polymérisation. Chacune de ces gouttelettes sert de nanoréacteur, et se transforme donc en particule de polymère [121] Pour arriver à ce résultat, la miniémulsion initiale doit être préparée en utilisant un mélange de tensioactif (cationique, anionique ou non-ionique) et un costabilisant hydrophobe qui a pour rôle de retarder le mûrissement d'Ostwald [123]. Une étape de mélange mécanique vigoureux, au moyen d'un sonicateur ou d'une autre source de haut cisaillement est nécessaire pour créer la miniémulsion initiale. Puisqu'en polymérisation en miniémulsion, le contenu de chaque gouttelette est converti en polymère, cette technique est idéale pour l'encapsulation de petites particules (initialement dispersées dans les gouttelettes) et donc pour la formation de nanocomposites (figure 2.19). Cette technique est en particulier efficace pour former des composites cœur-écorce dans lesquels le cœur est une nanoparticule inorganique (NP) et l'écorce est le polymère (voir ci-dessous). Il faut noter que l'on ne peut utiliser la polymérisation en émulsion pour réaliser cette nanoencapsulation, et seule la polymérisation en miniémulsion donne des résultats positifs. En effet, lors de la polymérisation en émulsion,

les particules de polymère sont créées hors des gouttelettes, et en fin de polymérisation, le latex ne forme aucun contact avec les nanoparticules inorganiques NPs.

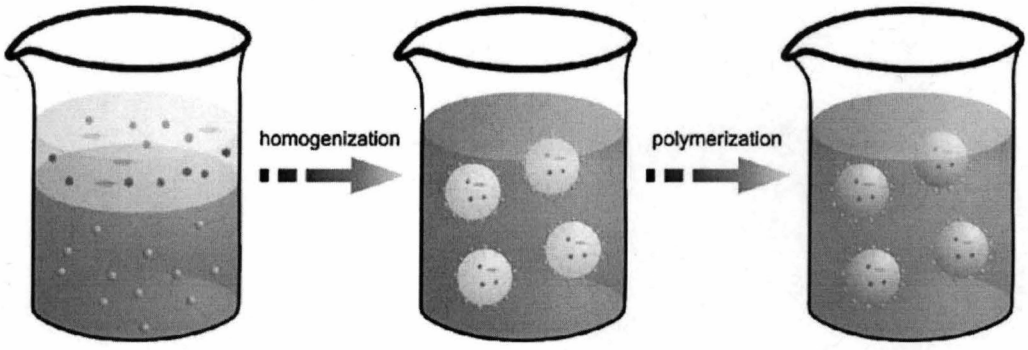


Figure 2.19. Encapsulation de nanoparticules (NPs) par un procédé de polymérisation en miniémulsion. Gauche : système biphasique constitué d'eau et tensioactif d'une part et de monomère hydrophobe et de nanoparticules dispersées. Centre : homogénéisation (sonication) pour former la miniémulsion. Droite. Formation du nanocomposite lors de la polymérisation du monomère dans chaque gouttelette,d'après [121]

Cette technique d'encapsulation a été utilisée de nombreuses fois pour une variété des matériaux qui peuvent être classifié dans trois catégories [144] : (1) encapsulation de composés solubles comme les colorants et des complexes des métaux par exemple platinum(II)acetylacetonate et indium(III)acetylacetonate, (2) encapsulation de solides comme les pigments, le noir de carbone le carbonate de calcium ou la phtalocyanine bleue, [124,125], (3) encapsulation de liquides .

Cette techniques est applicable pour les NPs avec la taille de 10 nm jusqu'à des centaines de nm[126-128]. Une des difficultés réside dans le fait que les NPs sont souvent hydrophiles et donc ne sont pas dispersables dans le monomère hydrophobe. Pour résoudre ce problème, Erdem *et al* [124,129,130] a traité des NPs de TiO_2 avec de l'acide stéarique, rendant ainsi leur surface hydrophobe, ce qui permet de les disperser dans des monomères acryliques et styrèniques, et donc d'encapsuler les NPs par polymérisation en miniémulsion.

La technique de polymérisation en miniémulsion connait des limitations importantes. Tout

d'abord, il est difficile de n'avoir qu'une seule NP à l'intérieur du composite. Dans de nombreux cas, chaque particule composite contient de nombreuses NPs. D'autre part, suivant les tensions interfaciales eau/polymère, eau/NP et polymère/NPs, la morphologie du nanocomposite obtenue va évoluer vers un équilibre thermodynamique (figure 2.20). A la place de la morphologie cœur-écorce désirée, on récupère souvent des particules colloidosomes, partiellement recouvertes, et occluses [131,132].

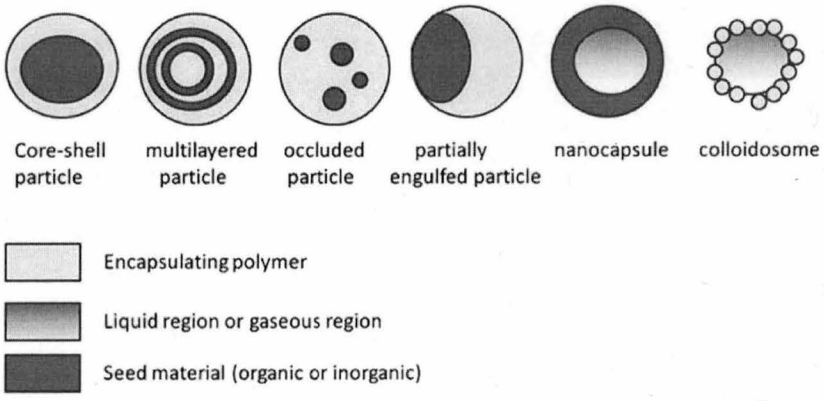


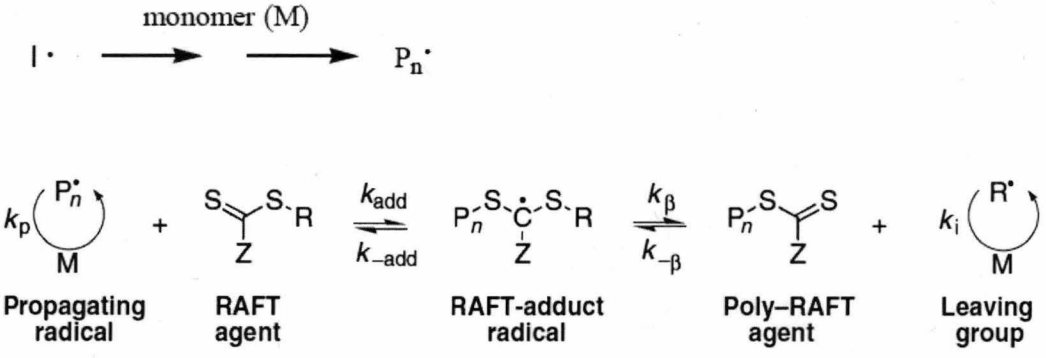
Figure 2.20. Morphologies des nanocomposites obtenus par polymérisation en émulsion, d'après [133]

La polymérisation RAFT (Reversible Addition/Fragmentation Chain Transfer) est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée. En comparaison avec la polymérisation radicalaire conventionnelle, la polymérisation RAFT permet d'obtenir des polymères avec des masses molaires contrôlées, ayant de bas indices de polymolécularité, et susceptibles d'être réamorcées par l'ajout d'un second monomère pour former des copolymères à blocs. D'autre part, comme toute polymérisation radicalaire, la polymérisation RAFT est tolérante des groupements polaires, fonctionne dans des milieux impurs, et enfin peut être effectuée en émulsion, miniémulsion et suspension [134].

La polymérisation RAFT comporte un amorceur de polymérisation radicalaire en faible quantité, le monomère et un agent RAFT (figure 2.21). L'amorceur se décompose (par exemple thermiquement) pour former des radicaux libres qui propagent et forment des chaînes de polymère en croissance (P°_{n}) [135]. L'agent RAFT se comporte comme un agent

de transfert, par conséquent il réagit avec les radicaux P°_{n}. Dans le mécanisme RAFT, un radical intermédiaire $ZC^{\circ}SR(SP_n)$ se forme, qui est stabilisé par le groupement Z et les deux atomes de soufre. Ce radical peut se fragmenter soit pour reformer l'agent RAFT et la chaîne P°_{n}, soit pour former un nouveau radical R°. Cette réaction étant symétrique, elle est équilibrée, et ainsi les chaînes en croissance passent en alternance entre un état vivant (radical libre) et un état dormant (terminé de façon provisoire par l'agent RAFT). Ainsi, toutes les chaînes croissent en même temps, et par conséquent, leur distribution de masse molaire est étroite.

Le choix de l'agent RAFT est défini par les conditions opérationnelles ainsi que par la nature du monomère. Le groupement R est choisi de façon à ce que le radical intermédiaire se scinde rapidement, et libère le radical R•. La scission se produit d'autant plus rapidement que le radical R• est stable. Le groupe Z doit pouvoir stabiliser le radical intermédiaire $ZC^{\circ}SR(SP_n)$, afin que la réaction du radical en croissance avec l'agent RAFT soit rapide. Plus Z stabilise le radical, plus celui-ci est stable, plus la réaction de transfert est réversible, plus l'échange entre l'état dormant et vivant est rapide, et plus la polymérisation est contrôlée. Par contre, lorsque le radical intermédiaire est trop stable, la polymérisation devient excessivement lente car la chaîne en croissance passe la plupart de son temps de vie sous la forme du radical intermédiaire qui ne peut insérer de monomère.



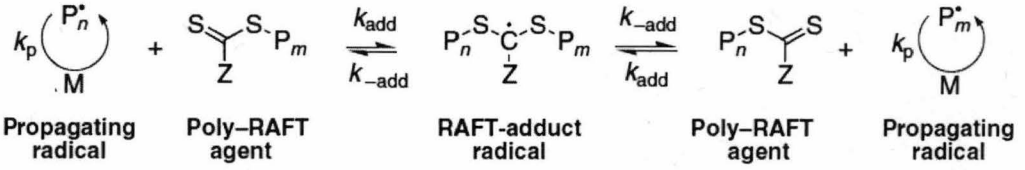


Figure 2.21. Mécanisme de la polymérisation RAFT d'après [136]

A la fin de la polymérisation, la majorité des chaînes de polymère sont terminées par l'agent RAFT, que l'on dénomme donc macro agent RAFT, ou poly-agent RAFT car il est maintenant lié à une chaîne de polymère. L'ajout d'un second monomère mène alors à la formation d'un copolymère à blocs.

2.4.3 La technique d'encapsulation par polymérisation RAFT

Cette technique a été mise au point en 2007-2008, indépendamment par le groupe de Claverie et de Hawkett à l'Université de Sydney en Australie. Les prémices de ces travaux reposent sur la découverte que les oligomères préparés polymérisation RAFT sont d'excellents dispersants [137,138]. Dans le groupe de Claverie, c'est l'acide polyacrylique (PAA) qui a été développé comme dispersant, tandis que dans le groupe de Hawkett, c'est un court oligomère de polyacide acrylique et d'acrylate de butyle, dénommé par la suite PABA [137]. Une fois la NP dispersée dans l'eau, un monomère ainsi qu'une trace d'amorceur radicalaire sont ajoutés afin de déclencher une polymérisation radicalaire en émulsion. Comme le dispersant a été préparé par voie RAFT, un copolymère à blocs est obtenu lors de l'étape de polymérisation en émulsion. Comme le dispersant est adsorbé à la surface, le second bloc se trouve de facto à la surface de la NP. En utilisant une grande quantité de monomère, la NP se trouve englobée dans une couronne de polymère, résultant ainsi en la formation d'une particule cœur-écorce (figure 2.22).

Cette technique a été utilisée dans un certain nombre de cas. Hawkett, par exemple, l'a utilisée pour encapsuler des particules de pigment qui interviennent dans la fabrication de peintures aqueuses [124,139,140]. Claverie a démontré que l'on pouvait utiliser un nombre d'oxydes métalliques de cette façon, et en particulier l'anatase et le rutile [141]. Plus

récemment, le groupe de Claverie a démontré que l'on pouvait utiliser cette technique pour l'encapsulation de points quantiques PbS [142] et CdS [143], mais dans la plupart des cas, des particules contentant plusieurs points quantiques étaient obtenues. Cet échec relatif de la technique d'encapsulation a été attribué à la très petite taille des points quantiques. En effet, en général, une NP se fait recouvrir par plusieurs dispersants, mais eu égard à la petite taille des points quantiques, un dispersant peut 'ponter' plusieurs points quantiques à la fois, ce qui mène à la formation de nanoparticules hybrides contenant plusieurs points quantiques.

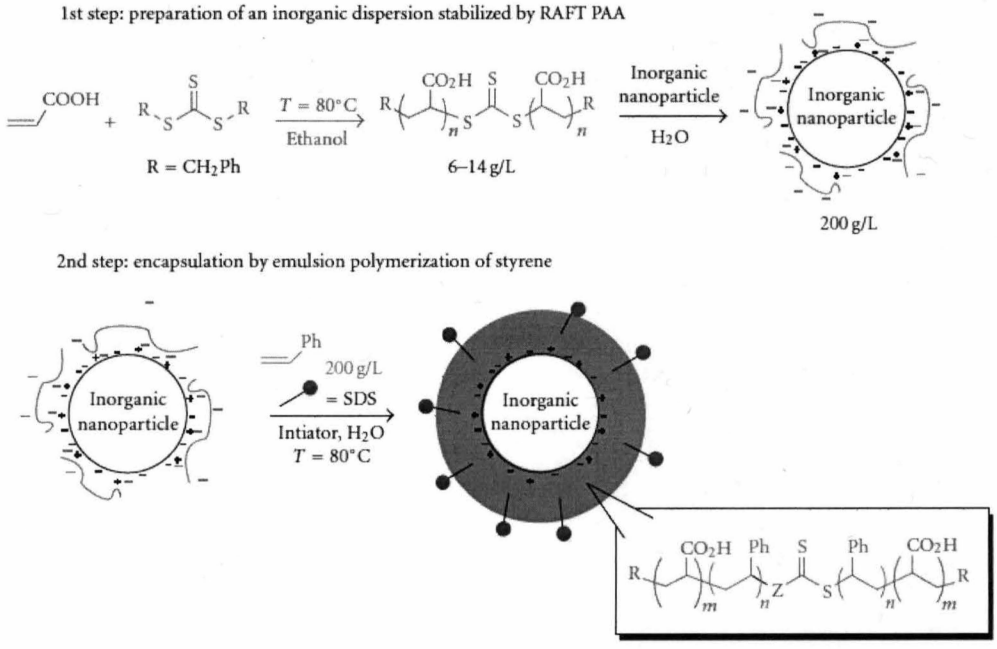


Figure 2.22 Procédé d'encapsulation d'une nanoparticule inorganique NP à partir du procédé de polymérisation RAFT, d'après la référence [141].

RÉFÉRENCES

(1) Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature, 238(5358), 37-38
(2) Morooka, S., Kobata, A., Umeda, T., & Kusakabe, K. (1989). Average Size and Rutile Content of TiO2 Particles Produced by Oxidation of TiCl4 without Additives in Aerosol Reactors. JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, 22(1), 94-96
(3) Photocatalysis-Fundamentals and Applications; Serpone, N., Pelizzetti, E., Eds.; Wiley: New York, 1989; Chapter 7. Van Damme, H.Supports in Photocatalysis.
(4) Buehler, N., Meier, K., & Reber, J. F. (1984). Photochemical hydrogen production with cadmium sulfide suspensions. The Journal of Physical Chemistry, 88(15), 3261-3268
(5) Halmann, M., & Grätzel, M. (1983). Energy resources through photochemistry and catalysis. Academic Press, New York, 507.
(6) Kalyanasundaram, K., Grätzel, M., & Pelizzetti, E. (1986). Interfacial electron transfer in colloidal metal and semiconductor dispersions and photodecomposition of water. Coordination Chemistry Reviews, 69(0), 57-125
(7) Parmon, V. N.; Zamareav, K. I. In Serpone, N., & Pelizzetti, E. (Eds.). (1989). Photocatalysis: fundamentals and applications (p. 113).New York, 1989; p 565
(8) Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. Chemical reviews, 95(3), 735-758.
(9) Tan, Y. N., Wong, C. L., & Mohamed, A. R. (2011). An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped-TiO2 in the Degradation of Organic Pollutants. ISRN Materials Science.
(10) Wu, T., Liu, G., Zhao, J., Hidaka, H., & Serpone, N. (1998). Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO2 dispersions. The Journal of Physical Chemistry B, 102(30), 5845-5851.
(11) Principles and Applications of Photochemistry, Brian Wardle, November 2009, Wiley
(12) Bisquert, J., Zaban, A., & Salvador, P. (2002). Analysis of the mechanisms of electron recombination in nanoporous TiO2 dye-sensitized solar cells. Nonequilibrium steady-state statistics and interfacial electron transfer via surface states. The Journal of Physical Chemistry B, 106(34), 8774-8782.
(13) Jakob, M., Levanon, H., & Kamat, P. V. (2003). Charge distribution between UV-irradiated TiO2 and gold nanoparticles: determination of shift in the Fermi level. Nano Letters, 3(3), 353-358.
(14) Garg, H. P. (2000). Solar energy: fundamentals and applications. Tata McGraw-Hill Education.
(15) Kaan, C. C., Aziz, A. A., Ibrahim, S., Matheswaran, M., & Saravanan, P. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment–A Review.
(16) Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2 based photocatalysts: A review. Journal of Hazardous Materials, 170(2), 520-529.
(17) Kitano, M., Takeuchi, M., Matsuoka, M., Ueshima, M., & Anpo, M. (2010). Photocatalytic Hydrogen Production from Water on Visible Light-Responsive TiO2

Thin Films Under Solar Light Irradiation. In Environmentally Benign Photocatalysts (pp. 545-560). Springer New York.

(18) Meng, N. I., Leung, M., Sumathy, K., & Leung, D. Y. C. (2004). Water electrolysis-a bridge between renewable resources and hydrogen. In Proceedings of the International Hydrogen Energy Forum (Volume 1).

(19) Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in solid state chemistry, 32(1), 33-177.

(20) Wold, A. (1993). Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO2). Chemistry of Materials, 5(3), 280-283.

(21) Mills, A., Elliott, N., Parkin, I.P., ONeill, S.A., Clark, R.J. 2002. Novel TiO2 CVD films for semiconductor photocatalysis

(22) Chen, X. (2009). Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications. Chinese Journal of Catalysis, 30(8), 839-851.

(23) Yu, J. C., Yu, J., Ho, W., & Zhang, L. (2001). Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO2 particles via ultrasonic irradiation. Chemical communications (Cambridge, England), (19), 1942-1943.

(24) Childs, L. P., & Ollis, D. F. (1980). Is photocatalysis catalytic? Journal of Catalysis, 66(2), 383-390

(25) Sonawane, R. S., Hegde, S. G., & Dongare, M. K. (2003). Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol–gel dip coating. Materials chemistry and physics, 77(3), 744-750.

(26) Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. Chemical reviews, 107(7), 2891-2959.

(27) Komarneni, S., Rajha, R. K., & Katsuki, H. (1999). Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide. Materials chemistry and physics, 61(1), 50-54.

(28) Yin, H., Wada, Y., Kitamura, T., Kambe, S., Murasawa, S., Mori, H., ... & Yanagida, S. (2001). Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO2 using amorphous phase TiO2. Journal of Materials Chemistry, 11(6), 1694-1703.

(29) Wahi, R. K., Liu, Y., Falkner, J. C., & Colvin, V. L. (2006). Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO2 nanocrystals with ultrahigh surface area. Journal of colloid and interface science, 302(2), 530-536.

(30) Park, H., Park, Y., Kim, W., & Choi, W. (2013). Surface modification of TiO2 photocatalyst for environmental applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 15, 1-20.

(31) Maruska, H. P., & Ghosh, A. K. (1978). Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes. Solar Energy, 20(6), 443-458.

(32) Inagaki, M., Hirose, Y., Matsunaga, T., Tsumura, T., & Toyoda, M. (2003). Carbon coating of anatase-type TiO2 through their precipitation in PVA aqueous solution. Carbon, 41(13), 2619-2624.

(33) Zhang, Z., Wang, C. C., Zakaria, R., & Ying, J. Y. (1998). Role of particle size in nanocrystalline TiO2-based photocatalysts. The Journal of Physical Chemistry B, 102(52), 10871-10878.

(34) http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/TiO2.html

(35) Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. Chemical reviews, 107(7), 2891-2959.

(36) Feng, L(2006). A thesis presented to the University of Waterloo for a Master of Applied Science in Chemical Engineering, Ontario, Canada.

(37) Romero, Alex Manuel Jimenez.(2013) Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse. Diss. Université Paris Sud-Paris XI.

(38) Antonelli, D. M., & Ying, J. Y. (1995). Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO2 by a modified sol–gel method. Angewandte Chemie International Edition in English, 34(18), 2014-2017

(39) Golobostanfard, M. R., & Abdizadeh, H. (2012). Effect of mixed solvent on structural, morphological, and optoelectrical properties of spin-coated TiO2 thin films. Ceramics International, 38(7), 5843-5851.

(40) Lei, Y., Zhang, L. D., & Fan, J. C. (2001). Fabrication, characterization and Raman study of TiO2 nanowire arrays prepared by anodic oxidative hydrolysis of TiCl3, Chemical physics letters, 338(4), 231-236.

(41) Grant, S., Freer, A. A., Winfield, J. M., Gray, C., Overton, T. L., & Lennon, D. (2004). An undergraduate teaching exercise that explores contemporary issues in the manufacture of titanium dioxide on the industrial scale. Green Chemistry, 6(1), 25-32.

(42) The Titanium Dioxide Project, Project Improve, Faculty of Science & the Environment, University of Hull, 1998

(43) Macwan, D. P., Dave, P. N., & Chaturvedi, S. (2011). A review on nano-TiO2 sol–gel type syntheses and its applications. Journal of Materials Science, 46(11), 3669-3686.

(44) Diebold, U. (2003). Structure and properties of TiO2 surfaces: a brief review. Applied physics A, 76(5), 681-687.

(45) Golder, Billy, and Cristal Global. "Consideratios for the Environmental Impact of Paints containing TiO2."

(46) Selhofer, H., & Müller, R. (1999). Comparison of pure and mixed coating materials for AR coatings for use by reactive evaporation on glass and plastic lenses. Thin Solid Films, 351(1), 180-183.

(47) Grobe, Antje, Ortwin Renn, and Alexander Jaeger. (2008) "Risk Governance of Nanotechnology Applications in Food and Cosmetics." International Risk Governance Council, 30-35.

(48) Xu, Y., Zheng, W., & Liu, W. (1999). Enhanced photocatalytic activity of supported TiO< sub> 2</sub>: dispersing effect of SiO2. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 122(1), 57-60.

(49) Kirner, U., Schierbaum, K. D., Göpel, W., Leibold, B., Nicoloso, N., Weppner, W., Chu, W. F. (1990). Low and high temperature TiO2 oxygen sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 1(1–6), 103-107.

(50) Mukherjee, D. (2011). Development of a novel TiO2-polymeric film photocatalyst for water purification both under UV and solar Illuminations (Doctoral dissertation, The University of Western Ontario).

(51) Thiruvenkatachari, R., Vigneswaran, S., & Moon, I. S. (2008). A review on UV/TiO2 photocatalytic oxidation process (Journal Review). Korean Journal of Chemical Engineering, 25(1), 64-72.

(52) Ryu, J., & Choi, W. (2007). Substrate-specific photocatalytic activities of TiO2 and multiactivity test for water treatment application. Environmental science & technology, 42(1), 294-300.

(53) Ollis, D. F., & Al-Ekabi, H. (1993). Photocatalytic purification and treatment of water and air: proceedings of the 1st International Conference on TiO2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8-13 November, 1992: Elsevier

(54) Blake, D. M. (1994). Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air (Vol. 1617). National Renewable Energy Laboratory.

(55) Mills, A., Davies, R. H., & Worsley, D. (1993). Water purification by semiconductor photocatalysis. Chem. Soc. Rev., 22(6), 417-425.

(56) Bahnemann, D., Cunningham, J., Fox, M. A., Pelizzetti, E., & Seruone, N. (1994). In Aquatic and Surface Photochemistrv, Helz. GR, kepp, RG, Brosby, DG, Eds. pp 261-316.

(57) Fox, M. A., (1990) Photoinduced Electron Transfer. Photochemistry and Photobiology 52, (3), 617-627.

(58) Laoufi, N. A., Tassalit, D., & Bentahar, F. (2008). The degradation of phenol in water solution by TiO2 photocatalysis in a helical reactor. Global NEST Journal, 10(3), 404-418.

(59) Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical reviews, 95(1), 69-96.

(60) Blanco-Galvez, J., Fernández-Ibáñez, P., & Malato-Rodríguez, S. (2007). Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. Journal of solar energy engineering, 129(1), 4-15.

(61) Tseng, I., Chang, W. C., & Wu, J. (2002). Photoreduction of CO< sub> 2</sub> using sol–gel derived titania and titania-supported copper catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 37(1), 37-48.

(62) Tseng, I., Wu, J., & Chou, H. Y. (2004). Effects of sol–gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO< sub> 2</sub> in CO< sub> 2</sub> photoreduction. Journal of Catalysis, 221(2), 432-440.

(63) Park, H., Park, Y., Kim, W., & Choi, W. (2013). Surface modification of TiO< sub> 2</sub> photocatalyst for environmental applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 15, 1-20.

(64) Zaleska, A. (2008). Doped-TiO2: a review. Recent Patents on Engineering, 2(3), 157-164.

(65) Takeuchi, K., Nakamura, I., Matsumoto, O., Sugihara, S., Ando, M., & Ihara, T. (2000). Preparation of Visible-Light-Responsive Titanium Oxide Photocatalysts by Plasma Treatment. Chemistry letters, (12), 1354-1355.

(66) Diwald, O., Thompson, T. L., Goralski, E. G., Walck, S. D., & Yates, J. T. (2004). The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO2 rutile single crystals. The Journal of Physical Chemistry B, 108(1), 52-57.

(67) Cao, Y., Yang, W., Zhang, W., Liu, G., & Yue, P. (2004). Improved photocatalytic activity of Sn4+ doped TiO2 nanoparticulate films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. New J. Chem., 28(2), 218-222.

(68) Hou, X., Huang, M., Wu, X., & Liu, A. (2009). First-principles calculations on implanted TiO2 by 3d transition metal ions. Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy, 52(6), 838-842.

(69) Ni, M., Leung, M. K., Leung, D. Y., & Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO2 for hydrogen production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11(3), 401-425.
(70) Burda, C., Lou, Y., Chen, X., Samia, A. C., Stout, J., & Gole, J. L. (2003). Enhanced nitrogen doping in TiO2 nanoparticles. Nano letters, 3(8), 1049-1051.
(71) Zhou, J., & Zhao, X. S. (2010). Visible-Light-Responsive Titanium Dioxide Photocatalysts. In Environmentally Benign Photocatalysts (pp. 235-251). Springer New York.
(72) Choi, W., Termin, A., & Hoffmann, M. R. (1994). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO2: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, *98*(51), 13669-13679.
(73) Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O., & Sugihara, S. (2003). Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Applied Catalysis B: Environmental*, *42*(4), 403-409.
(74) Wang, J., & Lin, Z. (2009). Dye-sensitized TiO2 nanotube solar cells with markedly enhanced performance via rational surface engineering. *Chemistry of Materials*, *22*(2), 579-584.
(75) Yum, J. H., Walter, P., Huber, S., Rentsch, D., Geiger, T., Nüesch, F., ... & Nazeeruddin, M. K. (2007). Efficient far red sensitization of nanocrystalline TiO2 films by an unsymmetrical squaraine dye. *Journal of the American Chemical Society*, *129*(34), 10320-10321.
(76) Park, H., Park, Y., Kim, W., & Choi, W. (2013). Surface modification of TiO< sub> 2</sub> photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *15*, 1-20.
(77) Lin, H., Huang, C. P., Li, W., Ni, C., Shah, S. I., & Tseng, Y. H. (2006). Size dependency of nanocrystalline TiO< sub> 2</sub> on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, *68*(1), 1-11.

(78) Zhang, X., & Cui, X. (2012). Graphene/Semiconductor Nanocomposites: Preparation and Application for Photocatalytic Hydrogen Evolution.
(79) Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, *306*(5696), 666-669.
(80) Štengl, V., Popelková, D., & Vláčil, P. (2011). TiO2–Graphene Nanocomposite as High Performace Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*,*115*(51), 25209-25218.
(81) Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., ... & Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, *146*(9), 351-355.
(82) Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., & Ruoff, R. S. (2008). Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, *8*(10), 3498-3502.
(83) Choi, W., & Lee, J. W. (Eds.). (2011). *Graphene: synthesis and applications*. CRC Press.
(84) Zhang, L. W., Fu, H. B., & Zhu, Y. F. (2008). Efficient TiO2 Photocatalysts from Surface Hybridization of TiO2 Particles with Graphite-like Carbon. *Advanced Functional Materials*, *18*(15), 2180-2189.

(85) Shanmugam, S., Gabashvili, A., Jacob, D. S., Yu, J. C., & Gedanken, A. (2006). Synthesis and characterization of TiO2@ C core-shell composite nanoparticles and evaluation of their photocatalytic activities. *Chemistry of materials*, *18*(9), 2275-2282.

(86) Li, X., Chen, W., Bian, C., He, J., Xu, N., & Xue, G. (2003). Surface modification of TiO< sub> 2</sub> nanoparticles by polyaniline. *Applied Surface Science,217*(1), 16-22.

(87) Inagaki, M., Kojin, F., Tryba, B., & Toyoda, M. (2005). Carbon-coated anatase: the role of the carbon layer for photocatalytic performance. *Carbon*, *43*(8), 1652-1659.

(88) Ma, W., Yang, C., Gong, X., Lee, K., & Heeger, A. J. (2005). Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Advanced Functional Materials*, *15*(10), 1617-1622.

(89) Toyoda, M., Nanbu, Y., Kito, T., Hiranob, M., & Inagaki, M. (2003). Preparation and performance of anatase-loaded porous carbons for water purification.*Desalination*, *159*(3), 273-282.

(90) Williams, G., Seger, B., & Kamat, P. V. (2008). TiO2-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS nano*, *2*(7), 1487-1491.

(91) Zhang, H., Lv, X., Li, Y., Wang, Y., & Li, J. (2009). P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS nano*, *4*(1), 380-386.

(92) Zhang, H., Xu, P., Du, G., Chen, Z., Oh, K., Pan, D., & Jiao, Z. (2011). A facile one-step synthesis of TiO2/graphene composites for photodegradation of methyl orange. *Nano Research*, *4*(3), 274-283.

(93) Zhou, Q., Zhong, Y. H., Chen, X., Huang, X. J., & Wu, Y. C. (2014). Mesoporous anatase TiO< sub> 2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites: A simple template-free synthesis and their high photocatalytic performance. *Materials Research Bulletin*, *51*, 244-250.

(94) Mohamed, R. M. (2012). UV-assisted photocatalytic synthesis of TiO2-reduced graphene oxide with enhanced photocatalytic activity in decomposition of sarin in gas phase. *Desalination and Water Treatment*, *50*(1-3), 147-156.

(95) Fan, W., Lai, Q., Zhang, Q., & Wang, Y. (2011). Nanocomposites of TiO2 and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(21), 10694-10701.

(96) Dong, P., Wang, Y., Guo, L., Liu, B., Xin, S., Zhang, J., ... & Yin, S. (2012). A facile one-step solvothermal synthesis of graphene/rod-shaped TiO 2 nanocomposite and its improved photocatalytic activity. *Nanoscale*, *4*(15), 4641-4649.

(97) Zhou, K., Zhu, Y., Yang, X., Jiang, X., & Li, C. (2011). Preparation of graphene–TiO 2 composites with enhanced photocatalytic activity. *New Journal of Chemistry*, *35*(2), 353-359.

(98) Tan, L. L., Ong, W. J., Chai, S. P., & Mohamed, A. R. (2013). Reduced graphene oxide-TiO2 nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide. *Nanoscale research letters*,*8*(1), 1-9.

(99) Sang, Y., Zhao, Z., Tian, J., Hao, P., Jiang, H., Liu, H., & Claverie, J. P. (2014). Enhanced Photocatalytic Property of Reduced Graphene Oxide/TiO2 Nanobelt Surface Heterostructures Constructed by an In Situ Photochemical Reduction Method. *Small*.

(100) Woan, K., Pyrgiotakis, G., & Sigmund, W. (2009). Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO2 Composites. *Advanced Materials*, *21*(21), 2233-2239.

(101) Mukhopadhyay, P., & Gupta, R. K. (Eds.). (2012). *Graphite, graphene, and their polymer nanocomposites*. CRC Press.

(102) Mirtchev, P., Henderson, E. J., Soheilnia, N., Yip, C. M., & Ozin, G. A. (2011). Solution phase synthesis of carbon quantum dots as sensitizers for nanocrystalline TiO2 solar cells. *J. Mater. Chem.*, *22*(4), 1265-1269.

(103) Li, H., Kang, Z., Liu, Y., & Lee, S. T. (2012). Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, *22*(46), 24230-24253.

(104) Xiang, Q., Yu, J., & Jaroniec, M. (2012). Synergetic effect of MoS2 and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H2 production activity of TiO2 nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(15), 6575-6578.

(105) Hanemann, T., & Szabó, D. V. (2010). Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. *Materials*, *3*(6), 3468-3517.

(106) Matras-Postolek, K., & Bogdal, D. (2010). Polymer nanocomposites for electro-optics: Perspectives on processing technologies, material characterization, and future application. In *Polymer Characterization* (pp. 221-282). Springer Berlin Heidelberg.

(107) Xiang, Q., Yu, J., & Jaroniec, M. (2012). Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, *41*(2), 782-796.

(108) Li, S., Lin, M. M., Toprak, M. S., Kim, D. K., & Muhammed, M. (2010). Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications. *Nano reviews*, *1*.

(109) Zhang, D., Yang, X., Zhu, J., Zhang, Y., Zhang, P., & Li, G. (2011). Graphite-like carbon deposited anatase TiO2 single crystals as efficient visible-light photocatalysts. *Journal of sol-gel science and technology*, *58*(3), 594-601.

(110) Lu, X., Yu, M., Wang, G., Zhai, T., Xie, S., Ling, Y., ... & Li, Y. (2013). H-TiO2@ MnO2//H-TiO2@ C Core–Shell Nanowires for High Performance and Flexible Asymmetric Supercapacitors. *Advanced Materials*, *25*(2), 267-272.

(111) Olurode, K., Neelgund, G. M., Oki, A., & Luo, Z. (2012). A facile hydrothermal approach for construction of carbon coating on TiO< sub> 2</sub> nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *89*, 333-336.

(112) Zhang, P., Shao, C., Zhang, Z., Zhang, M., Mu, J., Guo, Z., & Liu, Y. (2011). TiO2@ carbon core/shell nanofibers: Controllable preparation and enhanced visible photocatalytic properties. *Nanoscale*, *3*(7), 2943-2949.

(113) Bon, S. A. F. (2010). *Hybrid latex particles: preparation with (mini) emulsion polymerization* (Vol. 233). A. M. van Herk, & K. Landfester (Eds.). Springer.

(114) Samakande, A., Sanderson, R. D., & Hartmann, P. C. (2008). Encapsulated clay particles in polystyrene by RAFT mediated miniemulsion polymerization.*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *46*(21), 7114-7126.

(115) Zou, H., Wu, S., & Shen, J. (2008). Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications. *Chem. Rev*, *108*(9), 3893-3957.

(116) Bon, S. A. F. (2010). *Hybrid latex particles: preparation with (mini) emulsion polymerization* (Vol. 233). A. M. van Herk, & K. Landfester (Eds.). Springer.

(117) Grass, R. N., Athanassiou, E. K., & Stark, W. J. (2007). Covalently functionalized cobalt nanoparticles as a platform for magnetic separations in organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, *46*(26), 4909-4912.

(118) Bourgeat-Lami, E., Espiard, P., & Guyot, A. (1995). Poly (ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 1. Functionalization and dispersion of silica. *Polymer*, *36*(23), 4385-4389.

(119) de Oliveira, A. M., da Silva, M. L. C. P., Alves, G. M., de Oliveira, P. C., & dos Santos, A. M. (2005). Encapsulation of TiO2 by emulsion polymerization with methyl metacrylate (MMA). *Polymer Bulletin*, *55*(6), 477-484.

(120) Nuss, S., Böttcher, H., Wurm, H., & Hallensleben, M. L. (2001). Gold nanoparticles with covalently attached polymer chains. *Angewandte Chemie International Edition*, *40*(21), 4016-4018.

(121) Weiss, C. K., & Landfester, K. (2010). Miniemulsion polymerization as a means to encapsulate organic and inorganic materials. In *Hybrid Latex Particles* (pp. 185-236). Springer Berlin Heidelberg.

(122) McKetta Jr, J. J. (Ed.). (1993). *Chemical processing handbook*. CRC Press.p 932

(123) Weiss, J., Herrmann, N., & McClements, D. J. (1999). Ostwald ripening of hydrocarbon emulsion droplets in surfactant solutions. *Langmuir*, *15*(20), 6652-6657.

(124) Nguyen, D., Zondanos, H. S., Farrugia, J. M., Serelis, A. K., Such, C. H., & Hawkett, B. S. (2008). Pigment encapsulation by emulsion polymerization using macro-RAFT copolymers. *Langmuir*, *24*(5), 2140-2150.

(125) Tiarks, F., Landfester, K., & Antonietti, M. (2001). Encapsulation of carbon black by miniemulsion polymerization. *Macromolecular chemistry and physics,202*(1), 51-60.

(126) Musyanovych, A., Schmitz-Wienke, J., Mailänder, V., Walther, P., & Landfester, K. (2008). Preparation of biodegradable polymer nanoparticles by miniemulsion technique and their cell interactions. *Macromolecular bioscience*, *8*(2), 127-139.

(127) Holzapfel, V., Lorenz, M., Weiss, C. K., Schrezenmeier, H., Landfester, K., & Mailänder, V. (2006). Synthesis and biomedical applications of functionalized fluorescent and magnetic dual reporter nanoparticles as obtained in the miniemulsion process. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *18*(38), S2581.

(128) Mailänder, V., Lorenz, M. R., Holzapfel, V., Musyanovych, A., Fuchs, K., Wiesneth, M., & Schrezenmeier, H. (2008). Carboxylated superparamagnetic iron oxide particles label cells intracellularly without transfection agents.*Molecular imaging and biology*, *10*(3), 138-146.

(129) Erdem, B., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., & El-Aasser, M. S. (2000). Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. III. Characterization of encapsulation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *38*(24), 4441-4450.

(130) Erdem, B., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., & El-Aasser, M. S. (2000, April). Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 155, No. 1, pp. 181-198). WILEY-VCH Verlag.

(131) E. Bourgeat-Lami. (2004). Organic/inorganic nanocomposite colloids. In Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology,H. S. Nalwa, Ed., vol. 8, (pp. 305–332). American Scientific,Stevenson Ranch, Calif, USA.

(132) E. Bourgeat-Lami. (2007) .Hybrid organic/inorganic particles. In HybridMaterials, Synthesis, Characterization and Applications,G. Kickelbick, Ed., (pp. 87–148). Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

(133) Van Herk, A. M. (2010). Historical overview of (mini) emulsion polymerizations and preparation of hybrid latex particles. In *Hybrid Latex Particles* (pp. 1-18). Springer Berlin Heidelberg.

(134) Mayadunne, R. T., Rizzardo, E., Chiefari, J., Chong, Y. K., Moad, G., & Thang, S. H. (1999). Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents. *Macromolecules*, *32*(21), 6977-6980.

(135) Barner-Kowollik, C. (Ed.). (2008). *Handbook of RAFT polymerization*. John Wiley & Sons.

(136) Moad, G., Rizzardo, E., & Thang, S. H. (2008). Radical addition–fragmentation chemistry in polymer synthesis. *Polymer*, *49*(5), 1079-1131.

(137) Gaillard, N., Guyot, A., & Claverie, J. (2003). Block copolymers of acrylic acid and butyl acrylate prepared by reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization: synthesis, characterization, and use in emulsion polymerization.*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *41*(5), 684-698.

(138) Cabane, E., Zhang, M., & Claverie, J. (2005). Preparation of transparent antifouling coatings by nanoencapsulation of an antifouling agent in a transparent matrix. *Polymer Preprints*, *46*(2), 1284.

(139) Pham, B. T., Nguyen, D., Ferguson, C. J., Hawkett, B. S., Serelis, A. K., & Such, C. H. (2003). Miniemulsion polymerization stabilized by amphipathic macro RAFT agents. Macromolecules, 36(24), 8907-8909.

(140) Ganeva, D. E., Sprong, E., de Bruyn, H., Warr, G. G., Such, C. H., & Hawkett, B. S. (2007). Particle formation in ab initio RAFT mediated emulsion polymerization systems. Macromolecules, 40(17), 6181-6189.

(141) Daigle, J. C., & Claverie, J. P. (2008). A simple method for forming hybrid core-shell nanoparticles suspended in water. Journal of Nanomaterials, 2008.

(142) Das, P., & Claverie, J. P. (2012). Synthesis of single-core and multiple-core core-shell nanoparticles by RAFT emulsion polymerization: Lead sulfide-copolymer nanocomposites. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 50(14), 2802-2808.

(143) Das, P., Zhong, W., & Claverie, J. P. (2011). Copolymer nanosphere encapsulated CdS quantum dots prepared by RAFT copolymerization: synthesis, characterization and mechanism of formation. Colloid and Polymer Science, 289(14), 1519-1533.

(144) Landfester, K., & Weiss, C. K. (2010). Encapsulation by miniemulsion polymerization. In Modern Techniques for Nano-and Microreactors/-reactions (pp. 1-49). Springer Berlin Heidelberg.

CHAPITRE III

ARTICLE SCIENTIFIQUE

TiO_2@C core-shell nanoparticles formed by polymeric nano-encapsulation

Mitra Vasei, Paramita Das, Hayet Cherfouth, Benoît Marsan, and Jerome P. Claverie

Quebec Center for Functional Materials, UQAM, Departement of Chemistry, Succ. Centre Ville CP8888, Montreal H3C3P8, Qc, Canada

10.3389/fchem.2014.00047

Published online Jul 11, 2014

ABSTRACT

TiO_2 semiconducting nanoparticles are known to be photocatalysts of moderate activity due to their high band-gap and high rate of electron-hole recombination. The formation of a shell of carbon around the core of TiO_2, i.e., the formation of TiO_2@C nanoparticles, is believed to partly alleviate these problems. It is usually achieved by a hydrothermal treatment in a presence of a sugar derivative. We present here a novel method for the formation of highly uniform C shell around TiO_2 nanoparticles. For this purpose, TiO_2 nanoparticles were dispersed in water using an oligomeric dispersant prepared by Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT) polymerization. Then the nanoparticles were engaged into an emulsion polymerization of acrylonitrile, resulting in the formation of a shell of polyacrylonitrile (PAN) around each TiO2 nanoparticles. Upon pyrolysis, the PAN was transformed into carbon, resulting in the formation of TiO_2@C nanoparticles. The structure of the resulting particles was elucidated by X-Ray diffraction, FTIR, UV-VIS and Raman spectroscopy as well as TEM microscopy. Preliminary results about the use of the TiO_2@C particles as photocatalysts for the splitting of water are presented. They indicate that the presence of the C shell is responsible for a significant enhancement of the photocurrent.

INTRODUCTION

Since the landmark report on the photoelectrochemical splitting of water by TiO_2 (Fujishima and Honda, 1972) TiO_2 nanoparticles have attracted much attention,(Linsebigler et al., 1995) and found applications in dye-sensitized photovoltaic devices (O'Regan and Grätzel, 1991; Grätzel, 2009) for the photodegradation of organic pollutants (Wold, 1993; Hoffmann et al., 1995) and for the production of hydrogen (Ni et al., 2007). TiO_2 is a choice material for these usages because of its high stability, low cost and low toxicity. However, due to its high band gap energy (3.2 eV), TiO_2 (anatase) is only activated by UV-light, which merely constitutes 5% of solar spectrum. The extension of the TiO_2 active window to the visible portion of sunlight spectrum is the object of considerable scrutiny. For example, TiO_2 can be doped with nitrogen (Burda et al., 2003), carbon (Park et al., 2006), boron (Chen et al., 2006), or sulfur

(Tang and Li, 2008) in order to achieve this goal. However, the dopant tends to distort the TiO2 lattice, resulting in an increase in the rate of electron/hole recombination. As an alternative, TiO_2- C composites have been investigated (Inagaki et al., 2005; Shanmugam et al., 2006; Zhang et al., 2010; Zhao et al., 2010; Jang et al., 2012; Olurode et al., 2012; Zheng et al., 2013), because the presence of carbon is beneficial to transport the charges. In these materials, it is believed that electron hole pairs are photogenerated in the TiO_2, but rapidly recombine due to the presence of defects in the crystalline structure. With its zero-band gap, the carbon layer acts as a sink for the electrons. Thus electron-hole recombination is attenuated due to a better charge separation, and the electrons are channeled from the semi-conductor to the device electrodes, thus permitting the flow of the electrical current. Furthermore, due to the coupling of π states of the graphitic material with the conduction band of TiO_2, the activity window is extended to the visible spectrum.

The deposition of a carbon layer on TiO_2 nanoparticles is usually achieved via a hydrothermal process, whereby the particles are coated with an organic precursor which is then thermally decomposed to yield a carbon layer. For example, glucose (Zhang et al., 2011; Zheng et al., 2013), dextrose (Olurode et al., 2012), carboxy methyl cellulose (Inagaki et al., 2005) and polyvinyl alcohol (Tsumura et al., 2002) have been used in the past as precursors to coat TiO_2 nanoparticles. However, this process does not usually allow control over the carbon layer thickness and uniformity, resulting in products which are opaque to light. Thus, the advantages bestowed by the presence of a carbon layer (larger surface area, easier charge transport, reduced recombination rate) can be offset by the reduction of UV intensity actually reaching the TiO_2 surface.

In this work, we propose a novel templating process to prepare TiO_2@C nanoparticles, that is to say core-shell particles where the core is TiO_2 and the shell graphitic carbon. For this purpose, we have exploited the ability of polyacrylonitrile, PAN, to convert cleanly into graphite when heated under controlled atmospheric conditions. Thus, highly uniform TiO_2@PAN nanoparticles were prepared, using an in-situ nanoencapsulation method that we recently devised (Das et al., 2011; Das and Claverie, 2012; Zhong et al., 2012) to encapsulate quantum dots and carbon nanotubes (Figure 3.1). This method is based on the use of a so-

called controlled polymerization technique, Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT) polymerization. After carbonization, the TiO_2@C nanoparticles were obtained with a highly uniform shell of carbon. Advantageously, the thickness of the shell could be tailored by simply changing the amount of PAN. To our knowledge, the use of RAFT polymerization technique for the encapsulation is the only method which allows forming 1 to 1 core shell nanoparticles, whereby each TiO_2 nanoparticle is surrounded by a continuous and size-tunable shell of PAN, and no free PAN or TiO_2 nanoparticles are observed. This paper concentrates on the fabrication and characterization of these novel hybrid nanoparticles, and their conversion into TiO_2@C, upon pyrolysis. Preliminary results on the photocatalytic activity of TiO_2@C particles for the water splitting reaction are also presented.

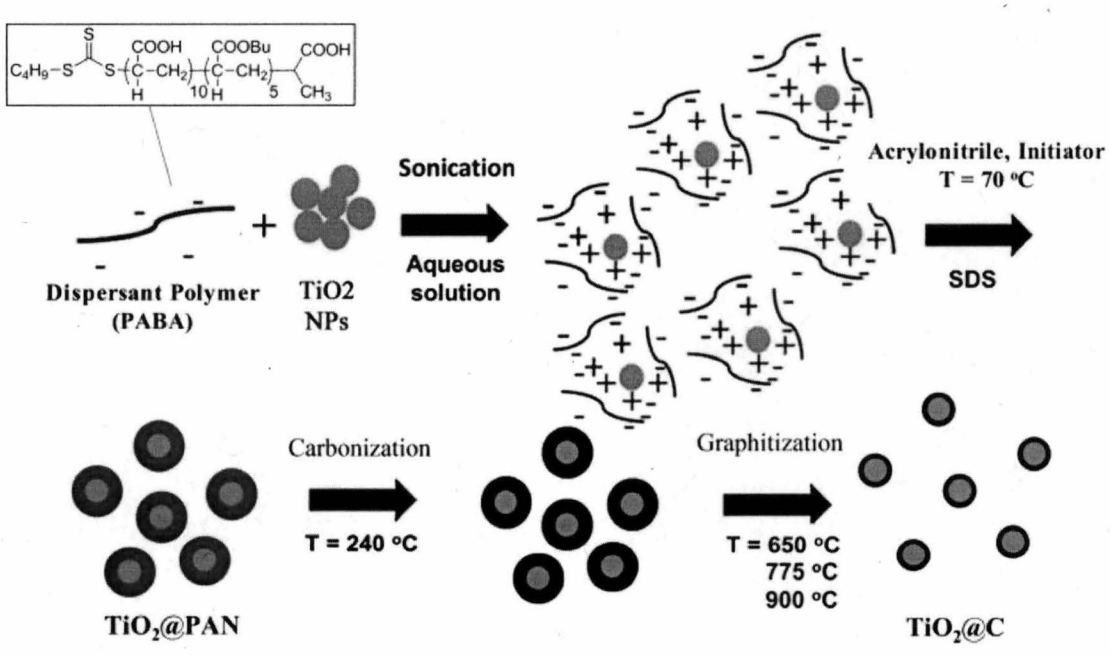


Figure 3.1 Process for the formation of TiO_2@C nanoparticles. The first step is the dispersion of agglomerated TiO_2 nanoparticles in water with a small amount of PABA dispersant. Electrostatic interaction occurs between positively charged TiO_2 surface and negatively charged PABA. The second step is an emulsion polymerization process resulting in the formation of a layer of polyacrylonitrile. The third or fourth steps are respectively carbonization and graphitization steps, whereby PAN is converted in graphite.

Materials and method

Materials

All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification unless specifically mentioned. Indium tin oxide (ITO) glass was graciously offered by the Pilkington company. Just prior use, acrylonitrile (AN) was passed over a column of basic alumina in order to remove the polymerization inhibitor. The random copolymer PABA, containing an average of five butyl acrylate and 10 acrylic acid units was prepared according to literature (Nguyen et al., 2008; Ali et al., 2009). Outmost care should be used to manipulate acrylonitrile which is highly toxic. For this work, three different kinds of TiO_2 were used. Rutile nanoparticles of average diameter 20 nm (specific surface 30 m2/g), anatase nanoparticles of average diameter 20 nm (specific surface 200–220 m2/g) and P25 nanoparticles from Evonik of average size 25 nm (80:20 mixture of anatase and rutile, specific surface 30–65 m2/g).

Preparation of the TiO_2@C nanoparticles and électrodes

Preparation of TiO_2@PAN

Concentrated NaOH (19.4 mol/L) was added dropwise to a suspension of PABA (12.5 g/L) in water until pH increased to 6, point at which the PABA was fully dissolved (slight heating was necessary). Dry TiO_2 nanoparticles (2g) were added to 20 mL of PABA solution and stirred for half an hour. Then, the suspension was sonicated with a Fisher scientific sonic dismembrator model 500 for 15 min at 30% amplitude (400 W). During the sonication, the suspension was maintained at room temperature using a cooling bath and was also magnetically stirred, and care was taken in order the magnetic stir bar not to touch the sonicating probe. A colloidaly stable dispersion of TiO_2 in water was thus obtained. To this

dispersion, 50 mg of sodium dodecyl sulfate (SDS) and AN (amount as listed in Table 3.1) were added, and was degased by bubbling nitrogen for 20 min. The emulsion was then stirred and heated at 70°C under a continuous blanket of nitrogen, and 20 mL of a degassed solution of 4,4 azobis (4 cyanovaleric acid), ABVA, (c = 8.9 mmol/L) was added over 4 h (5 ml/h rate) under nitrogen atmosphere. Then, the reaction was stirred for an additional 2 h at 70°C in order to complete the polymerization, yielding a white colloidaly stable dispersion of TiO_2@PAN nanoparticles.

Table 3.1 Composition of encapsulated TiO_2 nanoparticles.

Sample	**TiO2**	**TiO2 (g)**	**PABA (g)**	**AN (g)**	**ABVA (g)**	**SDS (g)**
R1	Rutile	2.0	0.25	2.0	0.05	0.05
P1	P25	2.0	0.25	2.0	0.05	0.05
A1	Anatase	2.0	0.25	2.0	0.05	0.05
A2	Anatase	2.0	0.25	4.0	0.05	0.05
A3	Anatase	2.0	0.25	1.0	0.05	0.05

Preparation of TiO2@C

In a Petri dish, 1 mL of the TiO_2@PAN dispersion was dried in air, to yield a white powder which was transferred to a ceramic crucible. In an oven, the powder was heated under air to 240°C at a rate of 11°C/min. This carbonization step promotes the intramolecular cyclization of PAN, to yield a conjugated ladder structure which acts as a precursor for graphite-like materials. During this carbonization step, release of hydrocyanic (HCN) acid and organic nitriles occurs (Usami et al., 1990), and suitable measures were taken to trap them and ensure safety of the experimentator. Once the temperature of 240°C reached, the oven was switched to nitrogen, and heated at a rate of 5°C/min. Three final temperatures were tested: 650, 775, and 900°C (Figure 3.1).

Preparation of TiO_2@*C electrode*

To analyze the electrochemical behavior of the TiO_2@C nanoparticles, the powder samples were applied on ITO coated glass plates. However, it was soon discovered that due to high surface tension of ITO, the TiO_2@C powder did not adhere to the ITO surface when immersed in water. Thus, in order to render ITO surface more hydrophobic and to obtain a uniform and continuous coating of TiO_2@C, the ITO surface was first treated with n-octyltrichlorosilane in a n-heptane: tetrachloromethane (7:3 v:v) solution. The detailed procedure for this silanization treatment can be found in (Choi et al., 2001). In 150 μL of N-methyl-pyrrolidone (NMP), polyvinylidene difluoride (PVDF, 0.3% (w/v) in NMP) and TiO_2@C powder (4.85 mg) were added. The resulting suspension was sonicated for 5 min, using the same conditions as described in Preparation of TiO_2@PAN. The resulting dispersion was then dripped on silanized ITO and spread to form a uniform film, and the resulting film was placed in a vacuum-oven at 40°C for 48 h.

Characterizations

Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy

Dry samples were analyzed on a Nicolet 6700 Spectrometer equipped with Smart ATR accessory (ThermoSci).

RAMAN spectroscopy

In order to assess the nature of the carbon layer, TiO_2@C nanoparticles were characterized by Raman spectroscopy, using a Renishaw RM3000 RAMN microscope equipped with 514.5 nm excitation laser and a CCD detector. The RAMAN signals were acquired in a backscattering geometry with a 50× magnification.

Transmission electron microscopy (TEM)

TEM analysis was performed on carbon coated copper grids (mesh 200) using a JEOL JEM-2100F microscope operating at 200 kV acceleration voltage. Samples were diluted with nanopure water in order to reach an approximate concentration of 0.05 wt% in water. For TiO_2@C nanoparticles, the dispersion was sonicated after dilution in order to prevent the formation of aggregates (this step was not necessary for TiO_2@PAN nanoparticles as they were stabilized by surfactant). A 10 µL drop was deposited on each grid, and left to dry in air for 12 h. A large number of TEM pictures are presented as supplementary material.

X-ray diffraction (XRD)

All samples were analyzed by XRD in order to assess possible structural changes to TiO_2 crystalline structure, using a Panalytical X'Pert diffractometer with Cu Kα source at 1.5405 Å, operating with a maximum voltage of 50 kV and current of 40 mA, and by varying 2θ between 20 and 80°.

Electrochemical characterization

Cyclic voltammetry (CV)

CV experiments were performed at room temperature in a one-compartment 125 mL glass cell using a three-electrode configuration, a TiO_2@C electrode of surface 0.25 cm2 as working electrode, a counter electrode of platinum and a reference electrode of calomel. The electrolyte was an aqueous solution of Na_2SO_4 (0.5 mol/L) acidified with sulfuric acid to pH = 2.5. Voltage was swept from 0.5 to 1.4 V at scan rate varied between 25 and 200 mV/s. Several CVs can be found in supplementary material section.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

EIS experiments were performed at room temperature in a custom-made one compartment 125 mL glass cell fitted with a large opening on its top in order light not to be blocked. A three electrode configuration was used, using, a TiO_2@C electrode of surface 1 cm2 as work electrode, a counter electrode of platinum and a reference electrode of Ag/AgCl (0.242 V vs. ENH). The electrolyte was an aqueous solution of Na_2SO_4 (0.5 mol/L) acidified with sulfuric acid to pH = 2.5. The electrolyte was purged with argon before the experiment. The signals were generated with a Solartron 2255B with an AC perturbation signal of 10 mV, and frequencies varied between 100 mHz and 1 MHz. The data points were recorded and analyzed with the help of the Zplot/ZView software. The EIS experiments were performed in darkness, under solar illumination provided by a solar simulator SS500W from Sciencetech or under UV illumination provided by a 500 W high-pressure Xenon lamp. The distance from the mirror to the electrode was 20 cm. The nominal light intensity was 80 mW/cm2, and the recorded intensity at the electrode surface was 3 mW/cm2 for the UV lamp and 3.7 mW/cm2 for the solar simulator.

Potentiostatic measurements

Photocurrents were measured in experiments were performed at room temperature in a custom-made one compartment 125 mL glass cell fitted with a large opening on its top in order light not to be blocked. A three electrode configuration was used, using, a TiO_2@C electrode of surface 1 cm2 as work electrode, a counter electrode of platinum and a reference electrode of Ag/AgCl. The electrolyte was an aqueous solution of Na_2SO_4 (0.5 mol/L) acidified with sulfuric acid to pH = 2.5. The electrolyte was purged with argon before the experiment. The voltage was maintained at 1.5 V, and the current was recorded while alternating 1 min cycles of light and darkness. Two different light sources were used: solar illumination provided by a solar simulator SS500W from Sciencetech or UV illumination provided by a 500 W high-pressure Xenon lamp. The distance from the conducting mirror to

the electrode was 20 cm. The nominal light intensity in both cases was 80 mW/cm2, and the recorded intensity at the electrode surface was 3 mW/cm2 for the UV lamp and 3.7 mW/cm2 for the solar simulator. Several potentiostatic curves can be found in Supplementary Material section.

Results

Preparation of TiO_2@PAN nanoparticles

The first step for the preparation of the core-shell nanoparticles consists in the preparation of a colloidaly stable dispersion of TiO_2 nanoparticles in water, using a polymeric dispersant prepared by RAFT polymerization. In this work we used the RAFT dispersant PABA which is a random copolymer of acrylic acids (10 units) and butyl acrylate (5 units), which was first reported by Ferguson et al. (2005) and used at several occasions either by the Hawkett group (Nguyen et al., 2008, 2013; Ali et al., 2009) or by our group (Das et al., 2011; Das and Claverie, 2012; Zhong et al., 2012). Other polymeric dispersants were also assessed, such as random copolymers of styrene and acrylic acid (Zhong et al., 2012) or homopolymers of acrylic acid (Daigle and Claverie, 2008), but they were found to be less efficient during the subsequent encapsulation, and they were not further investigated. Dispersions prepared with 2.0 g of TiO_2 (rutile, anatase or P25) and 0.25 g of PABA in 20 mL of water were found to be colloidaly stable over several days, as shown by the absence of visual aggregates. In past studies (Daigle and Claverie, 2008; Zhong et al., 2012), we have shown that PABA is adsorbed at the surface of the nanoparticle owing to a combination of hydrophobic interactions between the butyl acrylate and the surface and electrostatic interactions between negatively charged acrylic acids and positively charged surface patches.

The TiO_2 dispersion in water was then engaged in an emulsion polymerization of AN. If the TiO_2 nanoparticles were stabilized by a conventional surfactant, the emulsion polymerization process would lead to the formation of a PAN latex, that is to say separated PAN nanoparticles and TiO_2 nanoparticles. However, in our case the dispersant has been prepared by RAFT polymerization which is a controlled radical polymerization process. Therefore,

when AN is consumed, a block copolymer is formed whereby the first block is PABA and the second is a growing chain of PAN. Thus, PAN is covalently anchored to the PABA dispersant with itself is located at the TiO_2 surface. As a large excess of AN is used compared to PABA (Table 3.1), the TiO_2 is effectively engulfed within PAN and core-shell TiO_2@PAN nanoparticles are thus formed. In Figure Figure 3.2, the nanoparticles are characterized by TEM, demonstrating that neither free TiO_2 particles nor free PAN particles are present in the sample. The flaky aspect of the polymer is due to the high glass transition temperature, Tg, of PAN (95°C) as well as its native crystallinity (Hobson and Windle, 1993) which prevents the polymer chains from adopting a spherical shape. Interestingly, the sample is colloidaly stable after the emulsion polymerization process, and it is devoid of aggregates. Thus, the use of the RAFT polymerization process is an efficient and simple method to form TiO_2@PAN nanoparticles. It should be mentioned that no attempt was made to check whether the polymerization of AN was actually well-controlled (for example by isolating the polymer and by checking its polydispersity), as the subsequent step consists in its pyrolysis.

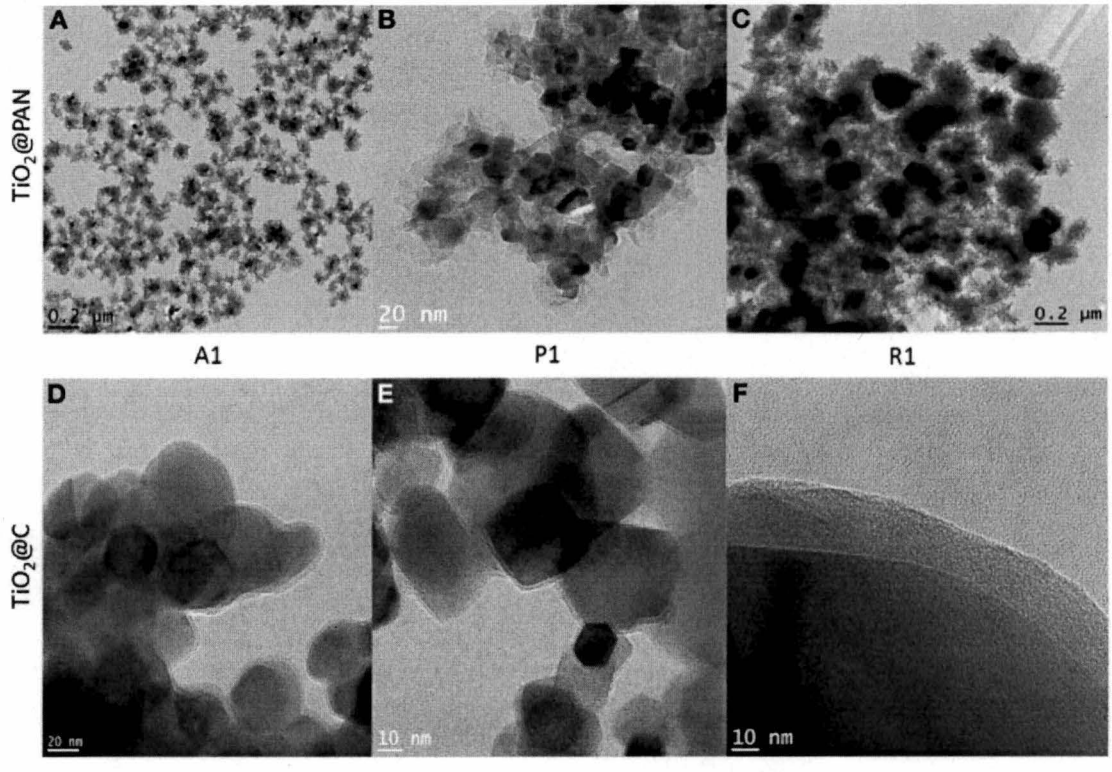


Figure 2.3 TEM pictures of TiO_2@PAN nanoparticles (A–C) and TiO_2@C nanoparticles (D–F). Anatase: (A,D), P25: (B,E), rutile (C,F). The corresponding sample composition (A1, P1 or R1) is indicated in Table Table11 and the carbon layer thickness in Table 3.2. In (D,E), several TiO_2@C nanoparticles are superimposed (as shown by darker contrast).

Preparation and characterization of TiO_2 @C nanoparticles

The formation of graphitic carbon upon pyrolysis of organic molecules, and most notably PAN, is by now a well-established technique (Zussman et al., 2005; Ismail and Li, 2008; Kong et al., 2010; Thomassin et al., 2010). The layer of carbon is obtained by a two-step process (Figure 3.1). First a carbonization or stabilization process, performed in air by heating the TiO_2@PAN nanoparticles up to 240°C, leads to the formation of conjugated ladder-like structures. Then, this carbonaceous material is heated under nitrogen to three different temperatures 650, 775, and 900°C, in order to investigate the effect of the final graphitization temperature on the structure of the hybrid nanoparticle.

The formation of a carbon shell was evident in TEM pictures (Figures 3.2D–F), where TiO_2 and C were identified by electron diffraction (the carbon layer did not diffract) and by energy dispersive X-ray (EDX) analysis (Supplementary material). The carbon shell is also remarkably uniform and continuous: no large carbon aggregates or carbon nanoparticles could be observed by TEM. The thickness of the carbon shell was measured on TEM pictures at more than 50 different locations in order to obtain a statistical sampling (Table 3.2). For the sake of comparison, TiO_2@C nanoparticles were prepared using the conventional hydrothermal process, whereby the TiO_2 nanoparticles are first impregnated with dextrose, and the sugar is then decomposed under heat and pressure (Figure3.3).

Table 3.2 Degree of graphitization (D/G) obtained from RAMAN spectroscopy, band gap energy measured by Tauc's plot (Tauc et al., 1966), thickness and standard deviation SD of the C shell as measured by TEM microscopy.

	Degree of graphitization			**Band gap (eV)**	**C Thickness (nm)**	
	650°C	**775°C**	**900°C**		**Average (nm)**	***SD* (%)**
R1	1.21	nd	nd	2.9	15.8	31
rutile@C	nd	nd	nd	nd	3.2	83
P1	1.28	nd	nd	2.7	1.4	24
P25@C	nd	nd	nd	nd	3.1	79
A1	1.31	0.96	0.93	2.6	8.9	26
A2	1.33	1.09	0.83	2.2	12.4	31
A3	1.30	0.85	0.86	2.5	5.1	21
anatase@C	nd	nd	nd	nd	2.2	146

Bandgap and C thickness were determined for samples graphitized at 650 °C. The samples rutile@C, P25@C and anatase@C are control experiments performed via hydrothermal treatment of dextrose (Olurode et al., 2012).

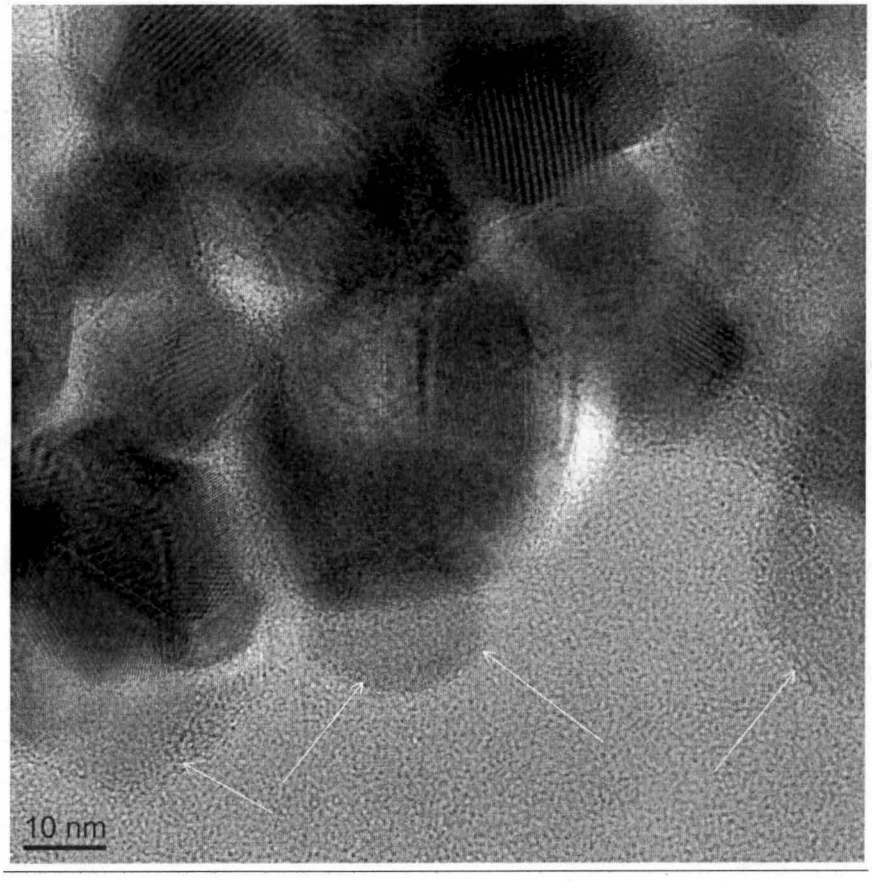


Figure 3.3 TiO_2@C (TiO_2 = anatase) nanoparticles prepared by a conventional hydrothermal synthesis, following the procedure of (Olurode et al., 2012). The arrows outline carbon particles.

Evidence for the clean conversion of PAN into carbon is brought by FTIR spectroscopy. The band near 700 cm−1 corresponds to the Ti-O stretching vibration, and is present in TiO_2, TiO_2@PAN and TiO_2@C samples (Figure 3.4A). However, the band at 2243 cm−1, characteristic of CN stretching, is only present in TiO_2@PAN and not in TiO_2 and TiO_2@C, indicating that the nitrile functionality completely disappears during the pyrolysis process.

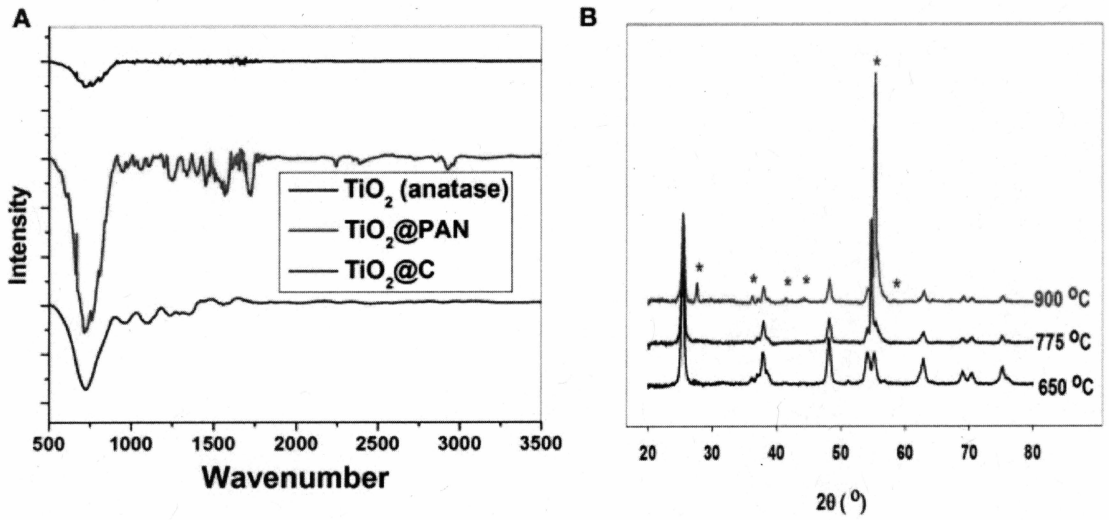


Figure 3.4 (A) FTIR of anatase nanoparticles A1, before encapsulation, after polymer encapsulation and after carbonization at 775°C. (B) X-ray diffraction of TiO_2@C (sample A2) after carbonization at three different temperatures. The peaks marked with a star correspond to rutile crystallites.

Importantly, the pyrolysis process did not affect the structure of TiO_2 provided the temperature was kept below 775°C. It is well known that at higher temperatures, anatase is converted in rutile, and indeed, the sample which was pyrolyzed up to 900°C contained a significant amount of rutile, as shown by XRD analysis (Figure 3.4B). By TEM, spherical anatase particles are observed for samples pyrolyzed at 650 and 775°C, but samples pyrolyzed at 900°C exhibit a rod-like structure characteristic of rutile (see supplementary material). The anatase to rutile transition is known to occur at around 600°C for pure TiO_2, but for carbon covered TiO_2 nanoparticles this temperature is shifted to higher temperatures due to the shielding effect of the graphite coating (Inagaki et al., 2005). Excepted for the transition to rutile at 900°C, the shape and size of the TiO_2@C nanoparticles is conserved during the graphitization process. Thus, for sample A2, the particle size as measured by TEM is respectively 17, 19, and 25 nm for the sample graphitized at 650, 775, and 900°C. The nanoparticle size is also in good agreement with the crystallite size measured by XRD using the Debye-Scherrer equation, which was respectively 14.7, 16.0, and 17.0 nm for the sample graphitized at 650, 775, and 900°C.

Raman spectroscopy was used to investigate the type of carbon allotropes formed through

thermal treatment (Figure 3.5). The peaks D and G at around 1346 and 1590 cm−1, respectively correspond to sp2 carbon atoms in a disordered environment and to carbons in extended p conjugated graphite-like arrangements (Ferrari and Robertson, 2000; Ferrari, 2007) The ratio of the intensity of D to G peaks, called graphitization degree, is an indication of the amount of graphite carbon formed at the surface of the nanoparticle (lower values indicate greater amounts). The degree of graphitization (Table3.2) decreases with graphitization temperature. As the temperature is raised, the thermal energy of the system becomes sufficient to convert structural defects into graphitic carbons. Interestingly, the graphitization degree obtained through our PAN thermal decomposition process at 775°C (0.85–0.96) is slightly lower than the one obtained via conventional hydrothermal treatment process at 800°C (1.00–1.18) (Zhang et al., 2008), an effect that we attribute to the preorganization of the extended carbon structure in the ladder -like carbonized PAN. The use of a PAN as template for the formation of the carbon layer is also advantageous as it allows tailoring the thickness of the carbon shell (Table3.2).

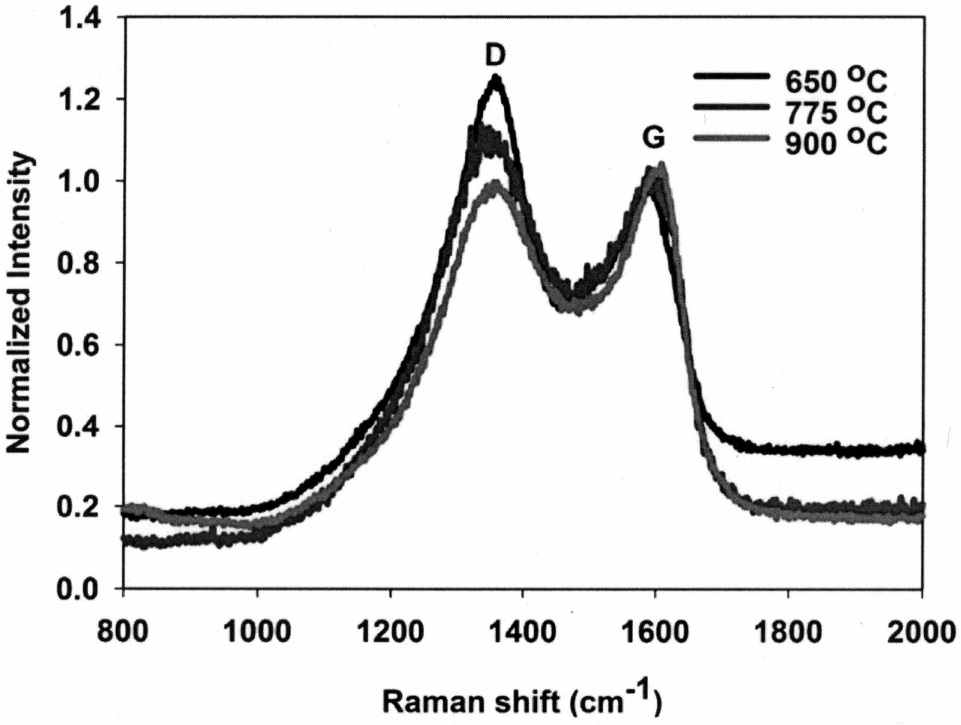


Figure 3.5 Raman spectrum of sample A2 (TiO_2@C), demonstrating the drop of D band vs. the G band as the graphitization temperature is increased.

Photocatalytic activity of the TiO2@C nanoparticles

In the previous section, we have demonstrated that the encapsulation process is applicable for rutile, anatase and P25 (a composite of anatase and rutile). However, despite its greater band gap energy (3.2 vs. 3.0 eV) anatase is a better photocatalyst than rutile (Luttrell et al., 2014), and therefore we concentrated on anatase samples for the rest of this work. All further experiments were performed with samples graphitized at 650°C. The band gap energy of each sample, Eg, was determined using Tauc's equation (Tauc et al., 1966; Zhang et al., 2011):

$$(\alpha h\nu)0.5=K(h\nu-Eg) \qquad (3.1)$$

where α is the absorption coefficient, K is a frequency independent constant, h is Planck's constant and ν is the frequency. The data were presented under the form of Tauc's plot (supplementary information), whereby (αhν) 0.5 was plotted vs. hν, and the band gap energy was found at the intersect between the steep part of the curve and the x axis. The band gap energy of the TiO_2@C samples (2.6–2.7 eV) is lower than the one of pure anatase (Table 3.2), indicating that the ability to absorb visible light is enhanced, and therefore TiO_2@C are promising photocatalysts.

Electrochemical characterization was performed by preparing films of the TiO_2@C nanoparticles deposited on transparent ITO glass. The preparation of the film was found to be of the crucial to insure reproducibility and stability of the electrical signals. The TiO_2@C nanoparticles were dispersed in NMP containing a small amount of PVDF as binder. The sample was then spin-coated on ITO and dried. When immersed in water, the film was found to turn hazy and to blister, with a gradual loss of adhesion. Thus, ITO was first silanized prior spin-coating in order to ensure long term adhesion of the TiO_2@C film. After silanization, no blistering and no hazing occurred, and the electrochemical measurements became reproducible.

Nyquist plots (Figure 3.6) clearly demonstrate the role played by the carbon layer. For TiO_2, the impedance is large and it is not significantly affected by the presence of UV light. In stark contrast, the impedance of the TiO_2@C sample is much lower, indicating that the conducting carbon layer facilitates the transport of the charge carriers through the system. Furthermore, in the presence of UV light, the impedance is further decreased, indicating that the carbon layer is also facilitating the separation of photogenerated carriers.

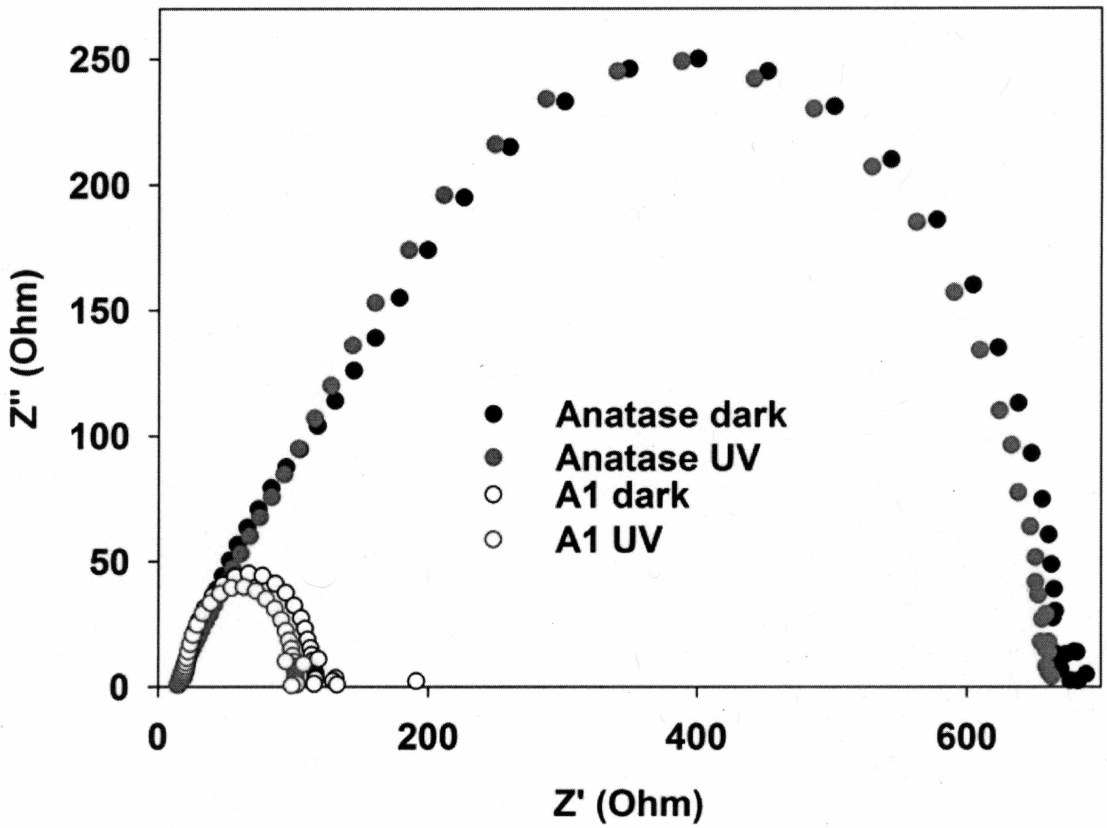


Figure 3.6 Imaginary vs. real impedance (Nyquist graph) for anatase and TiO_2@C (sample A1 graphitized at 650°C). UV (Xe lamp) illumination of nominal intensity 80 mW/cm^2, measured intensity at surface: 3 mW/cm^2.

Cyclic voltammetry was used to assess the nature of the electrochemical events taking place in this system (several CV are shown in supplementary material section). The zero current potential, Voc, was found to be equal to 0.27 V. At higher imposed potentials, positive currents corresponding to oxidation of water are observed, and at an imposed potential 1.5 V,

the oxidation becomes dominant. Thus, potentiostatic experiments were performed at an imposed potential of 1.5 V with alternated periods of darkness and light, in order assess the enhancement generated by the photocatalyzed generation of electron-holes pairs. Light was either produced by a UV source or by a solar simulator. In all cases, the presence of a carbon layer resulted in an enhancement of the photocurrent, enhancement which could be as high as 6 times greater. The response to UV is considerably greater than the response to solar illumination, as the band gap of anatase (3.2 eV) is more closely matched with the UV spectrum (Table3.3).

Table 3.3 Comparison of induced photocurrent under UV and solar illumination (samples pyrolyzed at 650°C).

Sample	**UV induced current (mA)**	**Solar light induced current (μA)**
Anatase	0.039	2.0
A1	0.130	1.4
A2	0.244	5.8

Discussion

Several salient features of the encapsulation method presented here are worthy of being emphasized. First, the method is versatile, as it works equally well on anatase, rutile and P25 nanoparticles. Our method does only rely on a physical adsorption mechanism of a hydrophobic oligomer (PABA) in water, and it does not require covalent bonding between TiO_2 surface sites and the polymer. As a result, this method is efficient irrespective of the nature of the TiO_2 facet which is exposed at the surface. Furthermore, the absence of covalent bonding is noteworthy, as covalent bonds may significantly alter the electronic and optical properties of the TiO_2, for example via the formation of a heterostructure. Importantly, the encapsulation method is not only applicable to TiO_2 particles, but also to a variety of other inorganic species, as we (Das et al., 2011; Das and Claverie, 2012; Zhong et al., 2012) and others (Nguyen et al., 2008, 2013; Ali et al., 2009) have demonstrated in the past. Although we and others have worked so far in water, it should also be mentioned that we recently

adapted this encapsulation technique for the encapsulation of nanotubes in organic solvents (Nguendia et al., 2014). Thus, this versatile nanoencapsulation method could be used to generate carbon shells on a great number of particles, and could become an interesting alternative to the hydrothermal treatment.

Another important feature of this nanoencapsulation technique is that due to the preorganization of the polymer around the polymer prior carbonization, the resulting carbon shell is highly uniform. The C shell thickness was measured on over 50 different locations in TEM pictures and was found to be relatively constant (the relative standard deviation is less than 35%, (Table 3.2). In stark contrast, the usual hydrothermal synthesis leads to significantly more disperse shells, with standard deviations of 146% (resp 83, 79%) in the case of anatase (resp rutile, P25) nanoparticles (see supplementary information for relevant TEM pictures). Furthermore, conventional hydrothermal synthesis leads to shells which are often very thin. Although the average shell thickness is around 2–3 nm, most of the coating is in fact around 1 nm thick, but a few spots are much thicker (carbon deposits), resulting in an average thickness which is greater than 1 nm. Our nanoencapsulation method ensures that carbon is uniformly distributed, and therefore carbon deposits are absent. As a result, the thickness of the carbon layer can be very simply adjusted by solely adjusting the amount of AN vs. TiO_2 in the emulsion polymerization recipe, as demonstrated for samples A1, A2, and A3. Preliminary results on the photocatalytic activity presented here indicate that carbon layer thickness indeed influences the amount of photocurrent (Table3.3), and therefore the catalytic activity of the TiO_2 particles. The results presented here establish a proof-of-concept that polymeric nanoencapsulation is a viable method to consistently construct uniform carbon layers with tunable thickness, and we intend to apply this method in the future to derive structure-activity relationships, relationships which are crucially lacking currently in literature, as, to our knowledge, no other method allows to efficiently control the thickness of the carbon layer.

Conflict of interest statement

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Acknowledgments

We thank A. Al-Shbool for the preparation of TiO_2@C by hydrothermal treatment, and Mr. J. P. Masse of the CM2 facility (Ecole Polytechnique) for TEM pictures. The authors thank National Science and Engineering Research Council of Canada as well as Fonds de la Recherche du Québec Nature et Technologies (FRQNT) for financial support as well as NanoQuébec for infrastructure support. Mitra Vasei is grateful for a tuition exemption scholarship from UQAM and Paramita Das for a FRQNT scholarship.

Supplementary material

The Supplementary Material for this article can be found online at: http://www.frontiersin.org/journal/10.3389/fchem.2014.00047/abstract

References

(1) Ali S. I., Heuts J. P. A., Hawkett B. S., van Herk A. M. (2009). Polymer encapsulated gibbsite nanoparticles: efficient preparation of anisotropic composite latex particles by RAFT-based starved feed emulsion polymerization. Langmuir 25, 10523–10533 10.1021/la9012697

(2) Burda C., Lou Y., Chen X., Samia A. C. S., Stout J., Gole J. L. (2003). Enhanced nitrogen doping in TiO2 nanoparticles. Nano Lett. 3, 1049–1051 10.1021/nl034332o

(3) Chen D., Yang D., Wang Q., Jiang Z. (2006). Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles. Ind. Eng. Chem. Res. 45, 4110–4116 10.1021/ie0600902

(4) Choi B., Rhee J., Lee H. H. (2001). Tailoring of self-assembled monolayer for polymer light-emitting diodes. Appl. Phys. Lett. 79, 2109 10.1063/1.1398327

(5) Daigle J.-C., Claverie J. P. (2008). A simple method for forming hybrid core-shell nanoparticles suspended in water. J. Nanomater. 2008, 1–9 10.1155/2008/609184

(6) Das P., Claverie J. P. (2012). Synthesis of single-core and multiple-core core-shell nanoparticles by RAFT emulsion polymerization: lead sulfide-copolymer nanocomposites. J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 50, 2802–2808 10.1002/pola.26070

(7) Das P., Zhong W., Claverie J. P. (2011). Copolymer nanosphere encapsulated CdS quantum dots prepared by RAFT copolymerization: synthesis, characterization and mechanism of formation. Colloid Polym. Sci. 289, 1519–1533 10.1007/s00396-011-2466-0

(8) Ferguson C. J., Hughes R. J., Nguyen D., Pham B. T. T., Gilbert R. G., Serelis A. K., et al. (2005). Ab Initio emulsion polymerization by RAFT-controlled self-sssembly. Macromolecules 38, 2191–2204 10.1021/ma048787r

(9) Ferrari A., Robertson J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Phys. Rev. B 61, 14095–14107 10.1103/PhysRevB.61.14095

(10) Ferrari A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. Solid State Commun. 143, 47–57 10.1016/j.ssc.2007.03.052

(11) Fujishima A., Honda K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature 238, 37–38 10.1038/238037a0

(12) Grätzel M. (2009). Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. Acc. Chem. Res. 42, 1788–1798 10.1021/ar900141y

(13) Hobson R. J., Windle A. H. (1993). Crystalline structure of atactic polyacrylonitrile. Macromolecules 26, 6903–6907 10.1021/ma00077a030

(14) Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chem. Rev. 95, 69–96 10.1021/cr00033a004

(15) Inagaki M., Kojin F., Tryba B., Toyoda M. (2005). Carbon-coated anatase: the role of the carbon layer for photocatalytic performance. Carbon 43, 1652–1659 10.1016/j.carbon.2005.01.043

(16) Ismail A. F., Li K. (2008). Inorganic membranes: synthesis, characterization and applications, in Membrane Science and Technology, Vol. 13, eds Mallada R., Menéndez M., editors. (Amsterdam: Elsevier;), 81–119

(17) Jang Y. H., Xin X., Byun M., Jang Y. J., Lin Z., Kim D. H. (2012). An unconventional route to high-efficiency dye-sensitized solar cells via embedding graphitic thin films into TiO2 nanoparticle photoanode. Nano Lett. 12, 479–485 10.1021/nl203901m

(18) Kong J., Tan H. R., Tan S. Y., Li F., Wong S. Y., Li X., et al. (2010). A generic approach for preparing core-shell carbon-metal oxide nanofibers: morphological evolution and its mechanism. Chem. Commun. (Camb.) 46, 8773–8775 10.1039/c0cc03006f

(19) Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. (1995). Photocatalysis on TiO2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. Chem. Rev. 95, 735–758 10.1021/cr00035a013

(20) Luttrell T., Halpegamage S., Tao J., Kramer A., Sutter E., Batzill M. (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile?–Model studies on epitaxial TiO2 films. Sci. Rep. 4, 4043 10.1038/srep04043

(21) Nguendia J. Z., Zhong W., Fleury A., De Grandpré G., Soldera A., Sabat R. G., et al. (2014). Supramolecular complexes of multivalent cholesterol-containing polymers to

solubilize carbon nanotubes in apolar organic solvents. Chem. Asian J. 9, 1356–1364 10.1002/asia.201301687

(22) Nguyen D., Such C. H., Hawkett B. S. (2013). Polymer coating of carboxylic acid functionalized multiwalled carbon nanotubes via reversible addition-fragmentation chain transfer mediated emulsion polymerization. J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 51, 250–257 10.1002/pola.26389

(23) Nguyen D., Zondanos H. S., Farrugia J. M., Serelis A. K., Such C. H., Hawkett B. S. (2008). Pigment encapsulation by emulsion polymerization using macro-RAFT copolymers. Langmuir 24, 2140–2150 10.1021/la7027466

(24) Ni M., Leung M. K. H., Leung D. Y. C., Sumathy K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO2 for hydrogen production. Renew. Sustain. Energy Rev. 11, 401–425 10.1016/j.rser.2005.01.009

(25) O'Regan B., Grätzel M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films. Nature 353, 737–740

(26) Olurode K., Neelgund G. M., Oki A., Luo Z. (2012). A facile hydrothermal approach for construction of carbon coating on TiO2 nanoparticles. Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 89, 333–336 10.1016/j.saa.2011.12.025

(27) Park J. H., Kim S., Bard A. J. (2006). Novel carbon-doped TiO2 nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting. Nano Lett. 6, 24–28 10.1021/nl051807y

(28) hanmugam S., Gabashvili A., Jacob D. S., Yu J. C., Gedanken A. (2006). Synthesis and characterization of TiO2@C core-shell composite nanoparticles and evaluation of their photocatalytic activities. Chem. Mater. 18, 2275–2282 10.1021/cm052790n

(29) Tang X., Li D. (2008). Sulfur-doped highly ordered TiO2 nanotubular arrays with visible light response. J. Phys. Chem. C 112, 5405–5409 10.1021/jp710468a

(30) Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. Phys. Status Solidi 15, 627–637 10.1002/pssb.19660150224

(31) homassin J.-M., Debuigne A., Jérôme C., Detrembleur C. (2010). Design of mesoporous carbon fibers from a poly(acrylonitrile) based block copolymer by a simple templating compression moulding process. Polymer (Guildf). 51, 2965–2971 10.1016/j.polymer.2010.05.010

(32) Tsumura T., Kojitani N., Izumi I., Iwashita N., Toyoda M., Inagaki M. (2002). Carbon coating of anatase-type TiO2 and photoactivity. J. Mater. Chem. 12, 1391–1396 10.1039/b201942f

(33) Usami T., Itoh T., Ohtani H., Tsuge S. (1990). Structural study of polyacrylonitrile fibers during oxidative thermal degradation by pyrolysis-gas chromatography, solid-state carbon-13 NMR, and fourier-transform infrared spectroscopy. Macromolecules 23, 2460–2465 10.1021/ma00211a009

(34) Wold A. (1993). Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO2). Chem. Mater. 5, 280–283 10.1021/cm00027a008

(35) Zhang D., Yang X., Zhu J., Zhang Y., Zhang P., Li G. (2011). Graphite-like carbon deposited anatase TiO2 single crystals as efficient visible-light photocatalysts. J. Sol-Gel Sci. Technol. 58, 594–601 10.1007/s10971-011-2433-8

(36) Zhang H., Lv X., Li Y., Wang Y., Li J. (2010). P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. ACS Nano 4, 380–386 10.1021/nn901221k

(37) hang L.-W., Fu H.-B., Zhu Y.-F. (2008). Efficient TiO2 photocatalysts from Ssurface

hybridization of TiO2 particles with graphite-like carbon. Adv. Funct. Mater. 18, 2180–2189 10.1002/adfm.200701478

(38) Zhao L., Chen X., Wang X., Zhang Y., Wei W., Sun Y., et al. (2010). One-step solvothermal synthesis of a carbon@TiO2 dyade structure effectively promoting visible-light photocatalysis. Adv. Mater. 22, 3317–3321 10.1002/adma.201000660

(39) heng H., Zhai T., Yu M., Xie S., Liang C., Zhao W., et al. (2013). TiO2@C core–shell nanowires for high-performance and flexible solid-state supercapacitors. J. Mater. Chem. C 1, 225 10.1039/C2TC00047D

(40) Zhong W., Zeuna J. N., Claverie J. P. (2012). A versatile encapsulation method of noncovalently modified carbon nanotubes by RAFT polymerization. J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 50, 4403–4407 10.1002/pola.26252

(41) Zussman E., Chen X., Ding W., Calabri L., Dikin D. A., Quintana J. P., et al. (2005). Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers. Carbon 43, 2175–2185 10.1016/j.carbon.2005.03.031

CHAPITRE IV

CONCLUSION & PERSPECTIVE

Dans la méthode d'encapsulation présentée dans ce travail, il y a plusieurs aspects significatifs qui valent d'être soulignés. Tout d'abord, la méthode est polyvalente, car il fonctionne aussi bien sur anatase, rutile et P25 nanoparticules. Notre procédé ne repose que sur un mécanisme d'adsorption physique d'un oligomère hydrophobe (PABA) dans de l'eau, et elle ne nécessite pas une liaison covalente entre la surface de TiO_2 et le polymère. Par conséquent, cette méthode est efficace indépendamment de la nature de la surface de TiO_2. En plus, l'absence de liaison covalente est une propriété remarquable puisque des liaisons covalentes peuvent modifier considérablement les propriétés électroniques et optiques du TiO_2.

Une autre caractéristique importante de cette technique de nanoencapsulation est l'uniformité de la couche de carbone autours des nanoparticules de TiO_2. On peut attribuer cette caractéristique à la préorganisation du polymère avant la carbonisation. L'épaisseur de la couche de graphite est mesurée sur plus de 50 différents emplacements dans les images TEM et s'est révélé être relativement constante. Bien que l'épaisseur moyenne de la coquille est d'environ 2-3 nm, la majeure partie du revêtement est en fait d'environ 1 nm d'épaisseur, mais quelques points sont beaucoup plus épaisses (dépôts de carbone), résultant en une épaisseur moyenne qui est supérieure à 1 nm. Notre méthode de nanoencapsulation assure que le carbone est uniformément disposé, et par conséquent l'épaisseur de la couche de carbone peut être très simplement ajustée en ajustant uniquement la quantité de TiO_2 par rapport au polymère dans la recette de l'émulsion, comme déjà montré dans les différents échantillons présentés dans l'article scientifique.

Les résultats préliminaires sur l'activité photocatalytique synthétisé dans notre projet indiquent que l'épaisseur de la couche de carbone a une influence sur la quantité de courant photoélectrique et donc l'activité catalytique des particules de TiO_2. Les résultats présentés dans cette étude démontre et confirme la viabilité de cette méthode de nanoencapsulation polymère pour construire systématiquement des couches de carbone uniformes d'une épaisseur réglable.

Dans l'avenir nous avons l'intention d'approfondir notre connaissance sur la relation entre la structure de la couche de carbone et l'activité de nanocomposite obtenu, connaissance qui définitivement manque dans la littérature, comme, à notre connaissance, aucune autre méthode permet de contrôler efficacement l'épaisseur de la couche de carbone.

ANNEXE

SUPPLEMENTARY MATERIAL

TiO_2@C Core-Shell Nanoparticles Formed by Polymeric Nano-Encapsulation

Mitra Vasei, Paramita Das, Hayet Cherfouth, Benoit Marsan, Jerome P. Claverie*

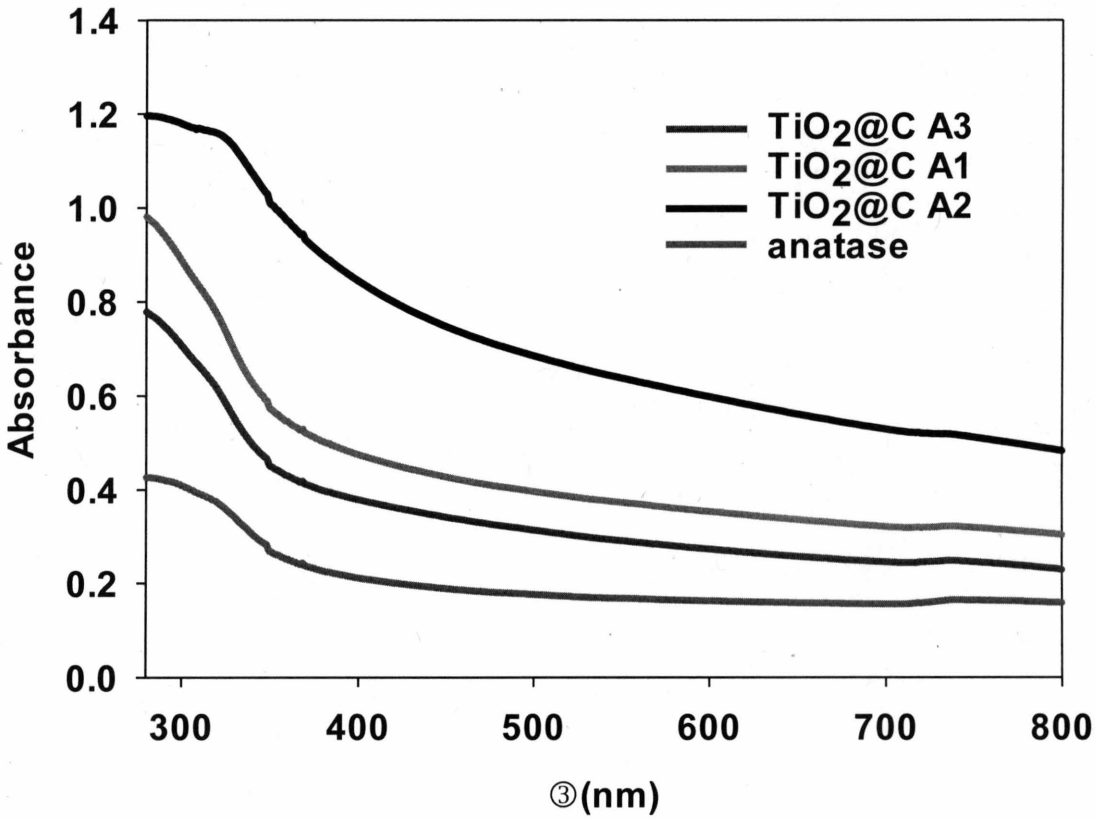


Figure S1 Absorption spectra of the TiO_2 samples (graphitized at 650 °C)

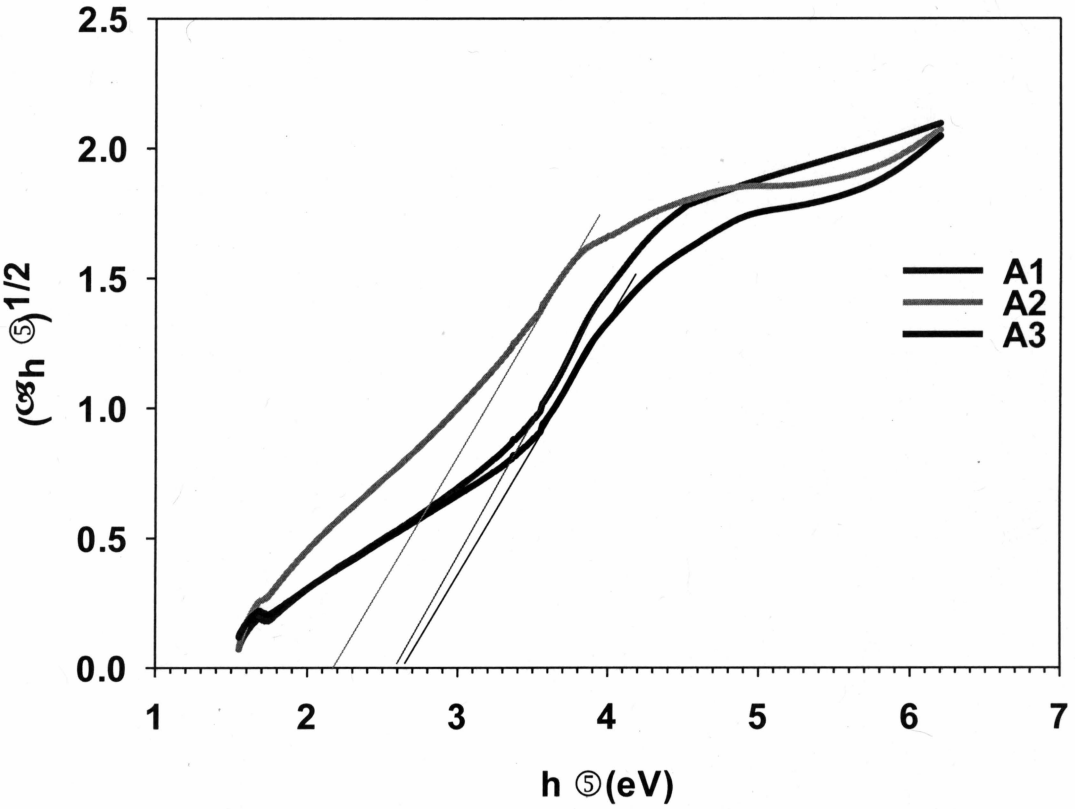


Figure S2 Tauc plot of the TiO_2@C samples graphitized at 650 °C. The absorption value was corrected to account for the sample turbidity which was measured at 800 nm (at 800 nm, the measured absorption is due to elastic scattering and not to photon absorption). The values of the band gap are read at the intercept between the tangent line (thin line) and the x axis.

Figure S3 Anatase nanoparticles before encapsulation

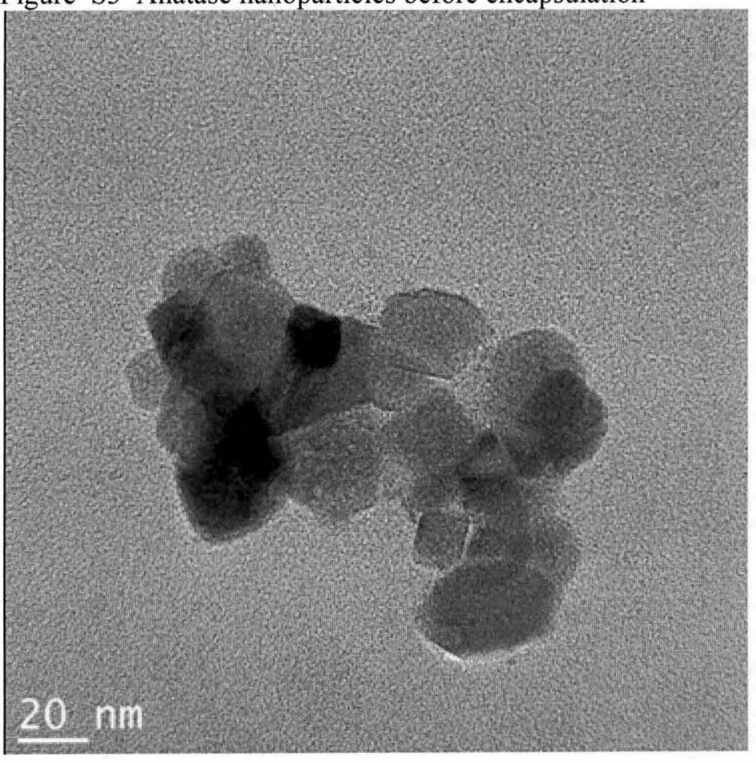


Figure S4 Rutile snanoparticles before encapsulation

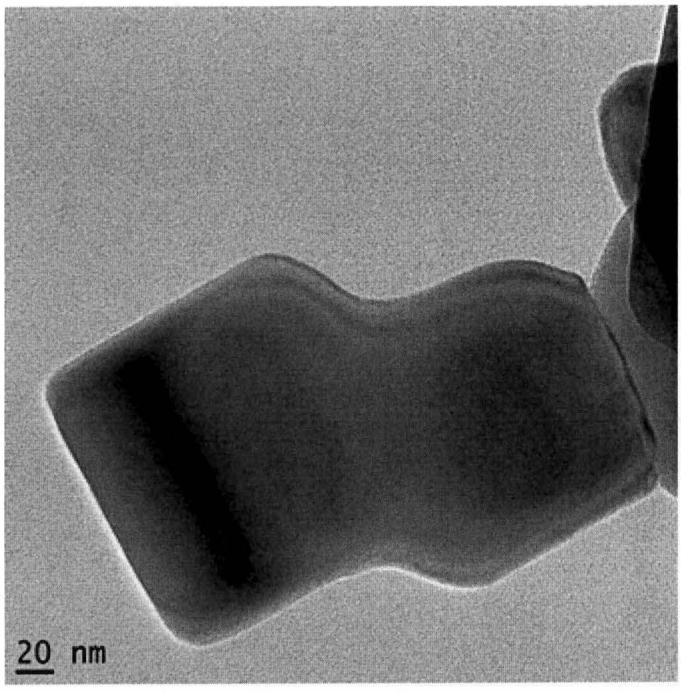


Figure S5 P25 nanoparticles before encapsulation

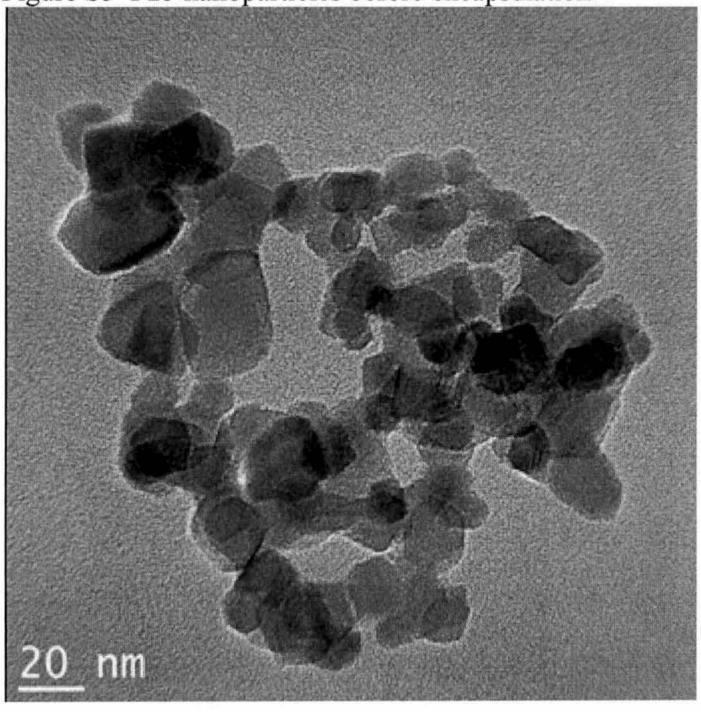
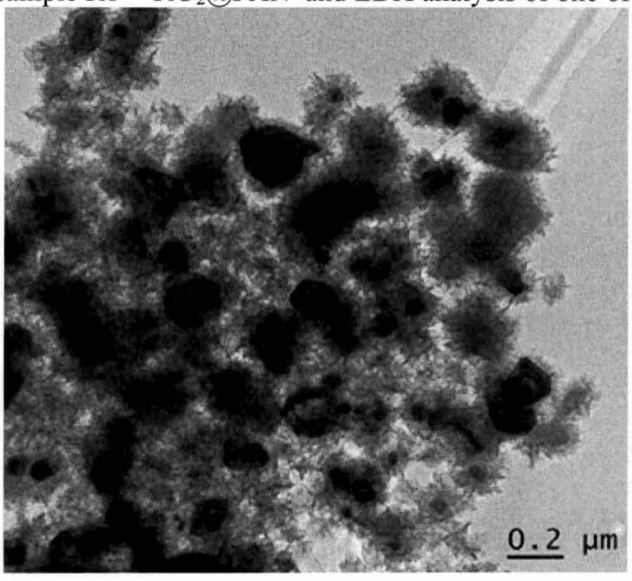


Figure S6 TEM of sample R1 – TiO_2@PAN and EDX analysis of one of the particle



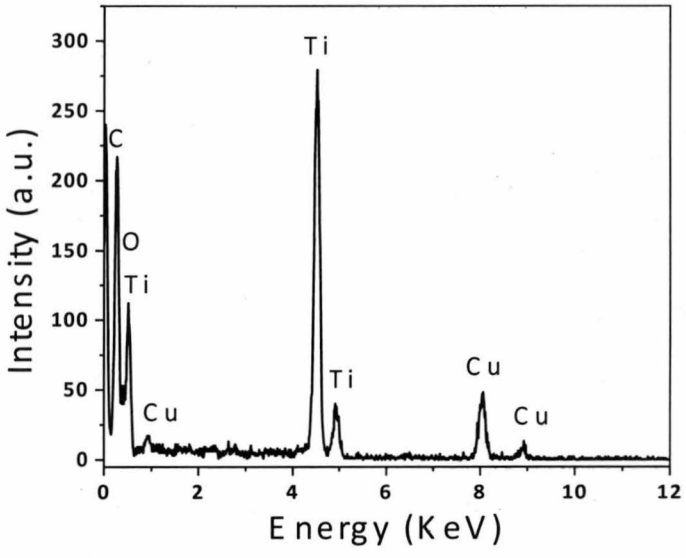
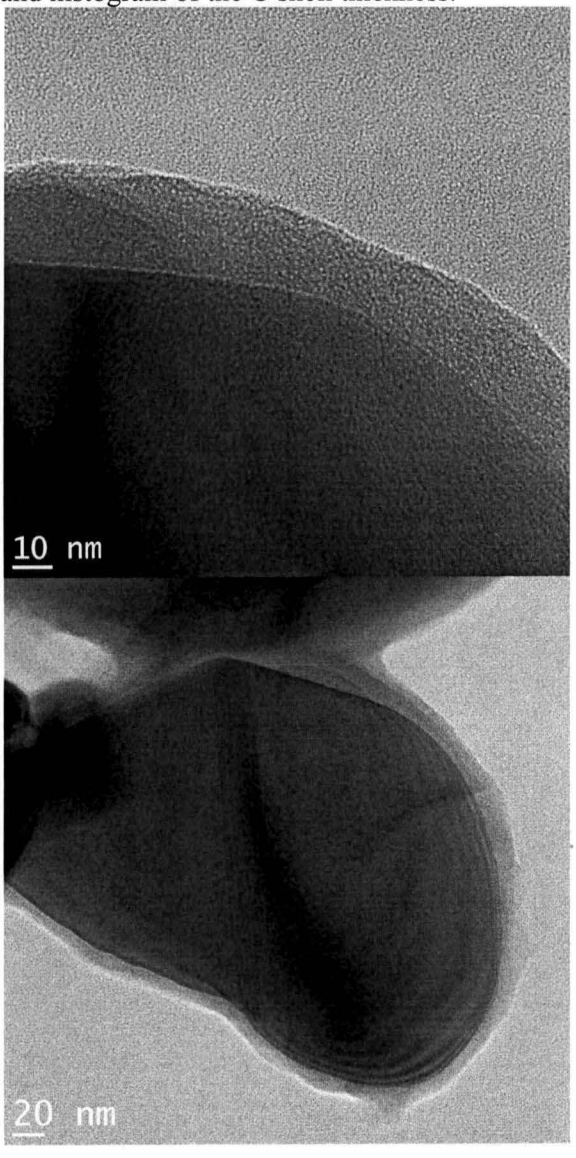
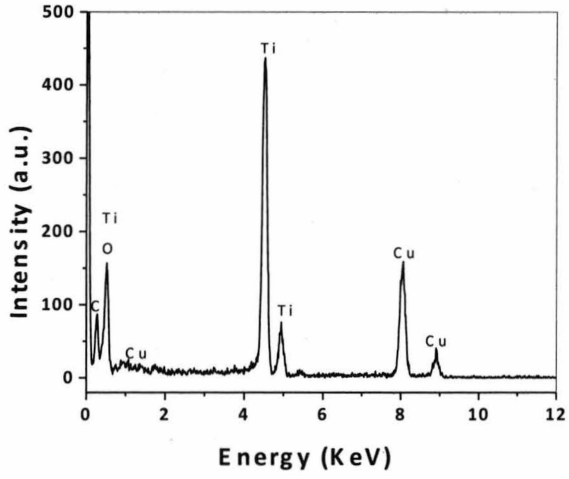


Figure S7 TEM of sample R1 – TiO_2@C (T = 650 °C , EDX analysis of one of the particle and histogram of the C shell thickness.




Intensity (a.u.)
Energy (KeV)
Ti
O
C
Cu
Ti
Ti
Cu
Cu

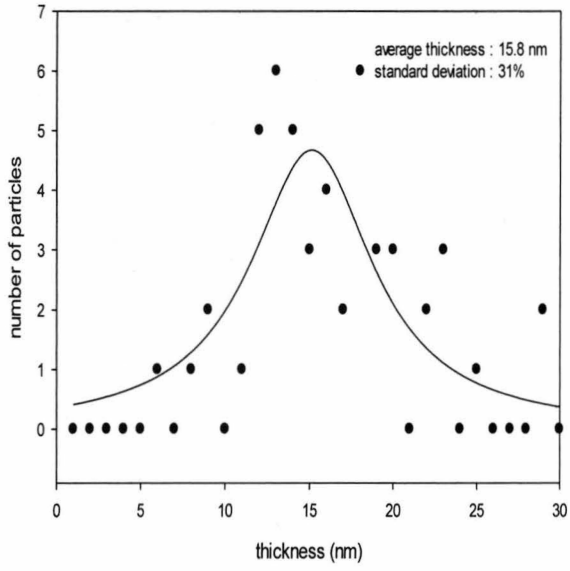
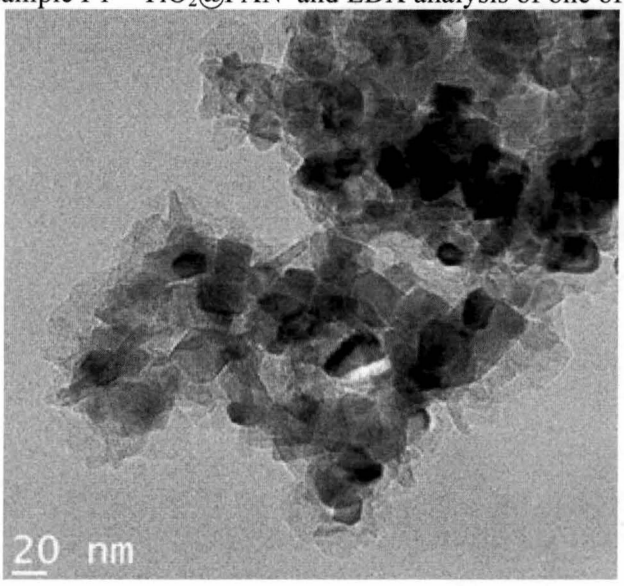

average thickness : 15.8 nm
standard deviation : 31%
number of particles
thickness (nm)

Figure S8 TEM of sample P1 – TiO_2@PAN and EDX analysis of one of the particle



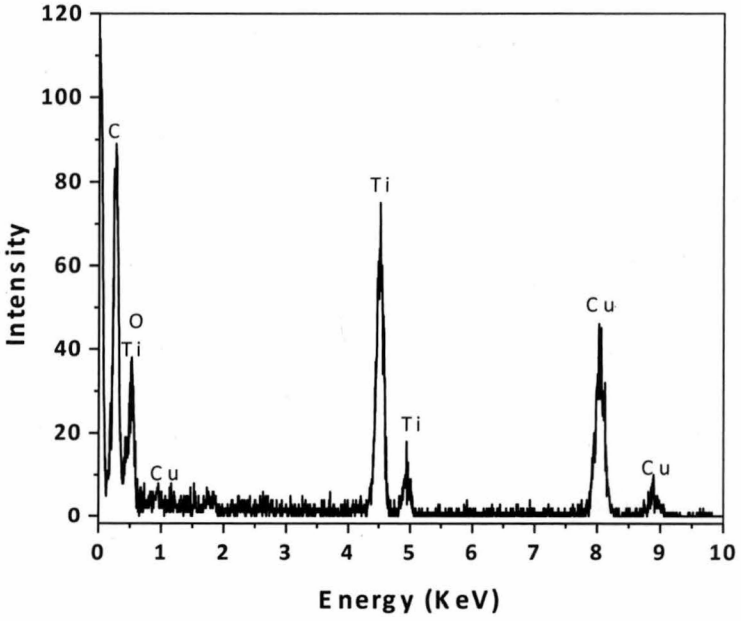
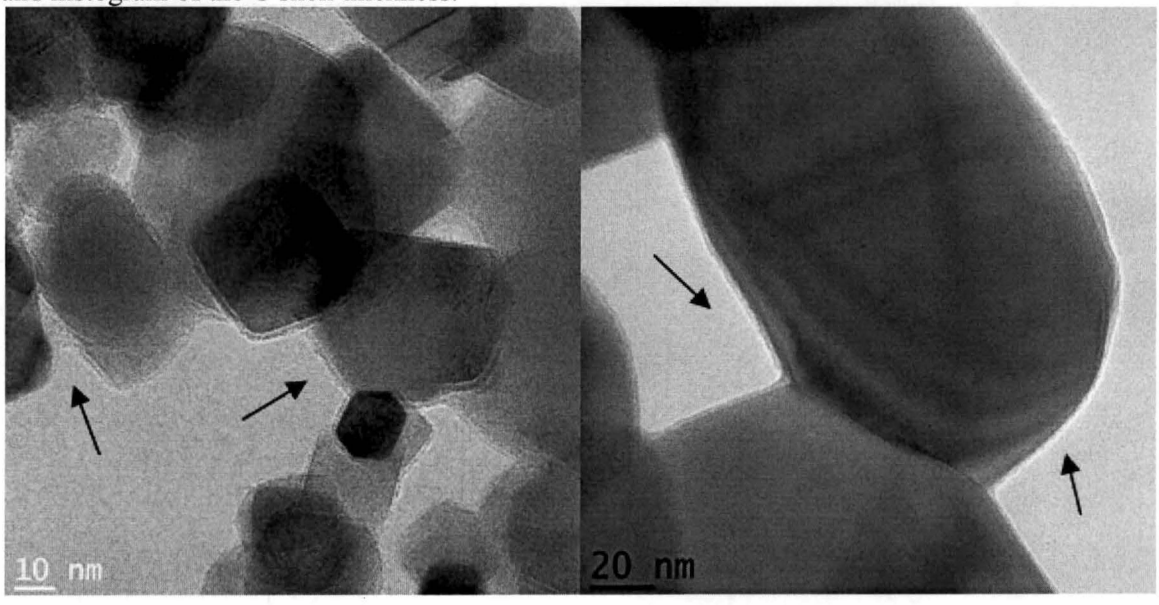
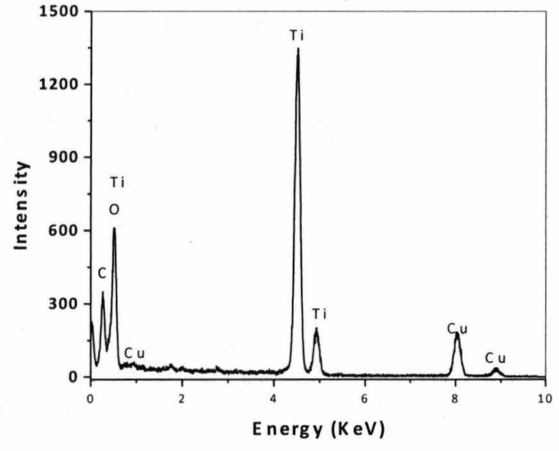


Figure S9 TEM of sample P1 – TiO_2@C (T = 650 °C), EDX analysis of one of the particle) and histogram of the C shell thickness.




1500
1200
900
600
300
0
Intensity
Ti
O
C
Cu
Ti
Ti
Cu
Cu
0
2
4
6
8
10
Energy (KeV)

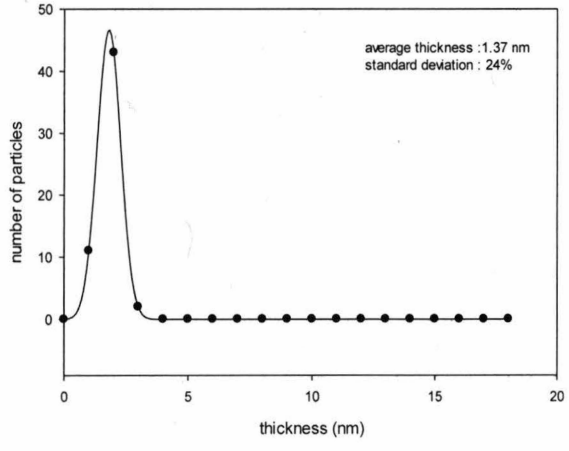

50
40
30
20
10
0
number of particles
average thickness :1.37 nm
standard deviation : 24%
0
5
10
15
20
thickness (nm)

Figure S10 TEM of sample A1 – TiO_2@PAN

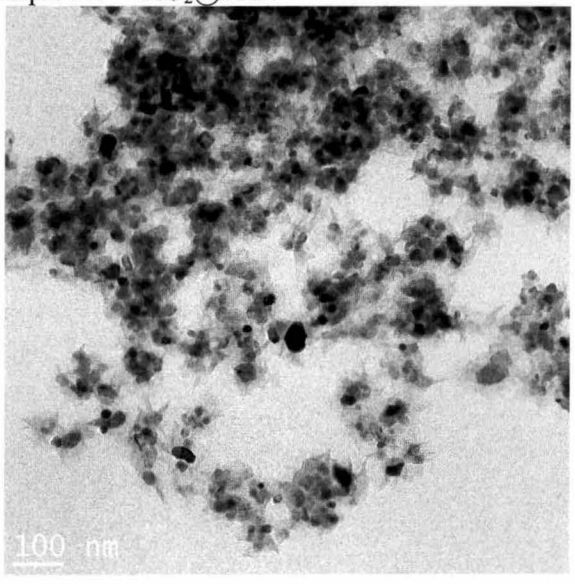
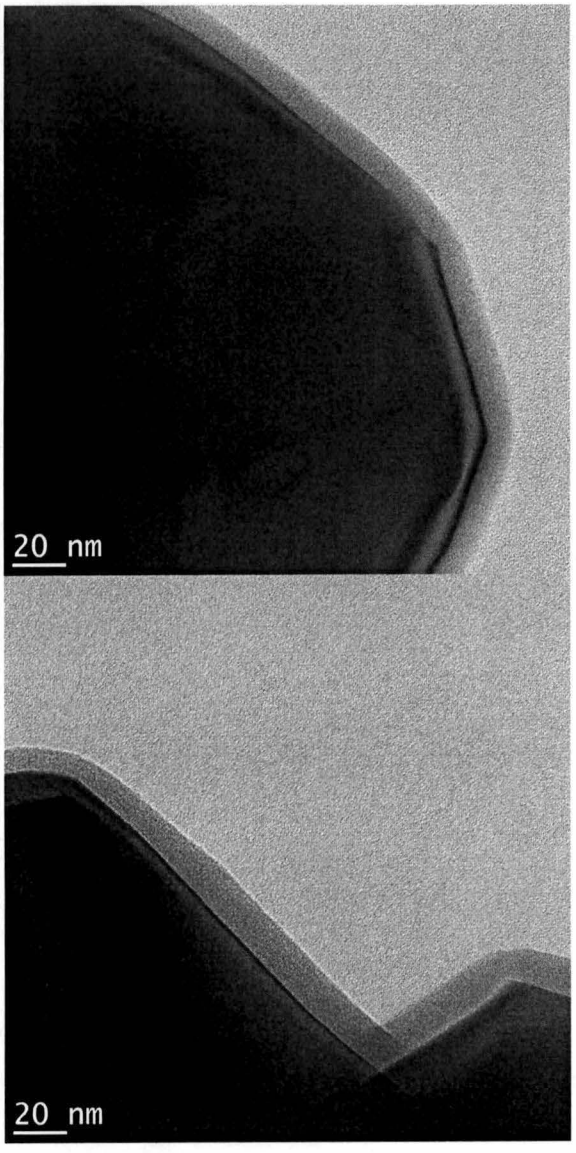


Figure S11 TEM of sample A1 – TiO_2@C (3 pictures) – Sample pyrrolized at 775 °C and shell thickness histogram



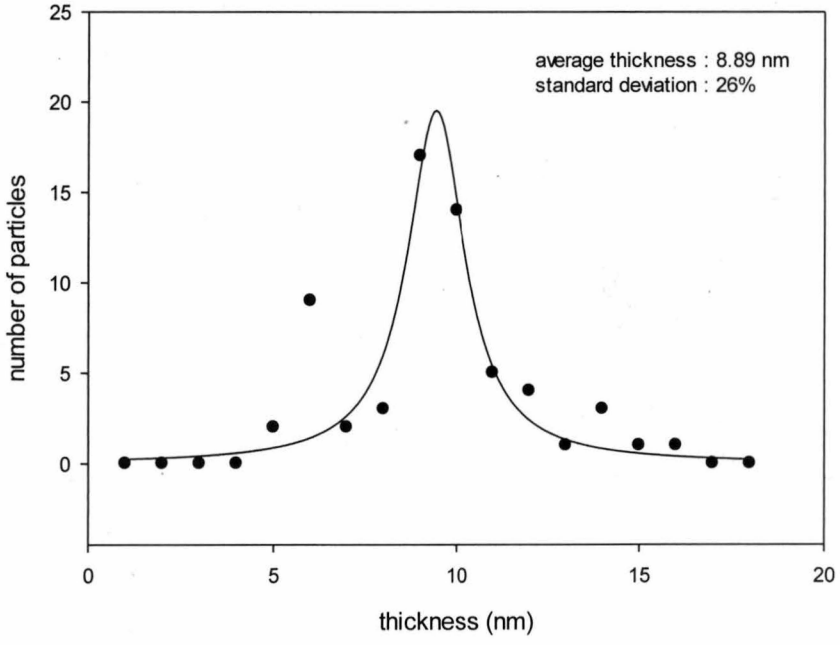

average thickness : 8.89 nm
standard deviation : 26%
number of particles
thickness (nm)
0
5
10
15
20
25

Figure S12 Sample A1 pyrolyzed at 900 °C (notice the formation of rodlike rutile particles).

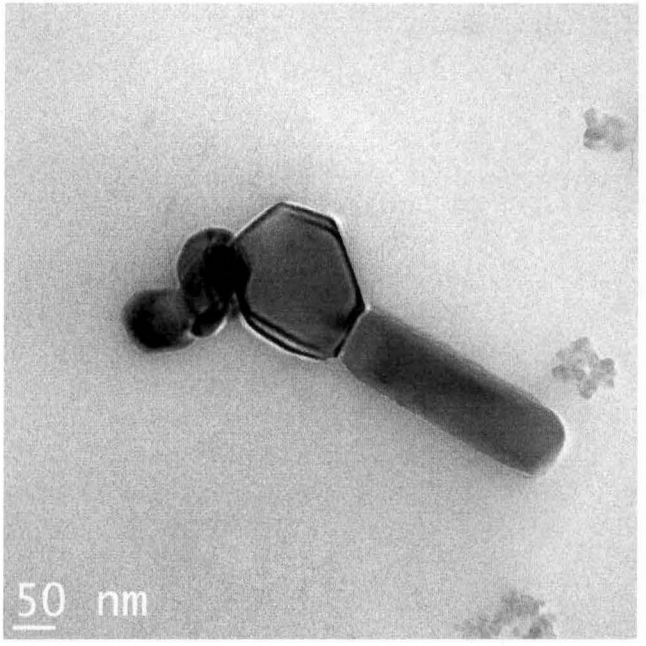
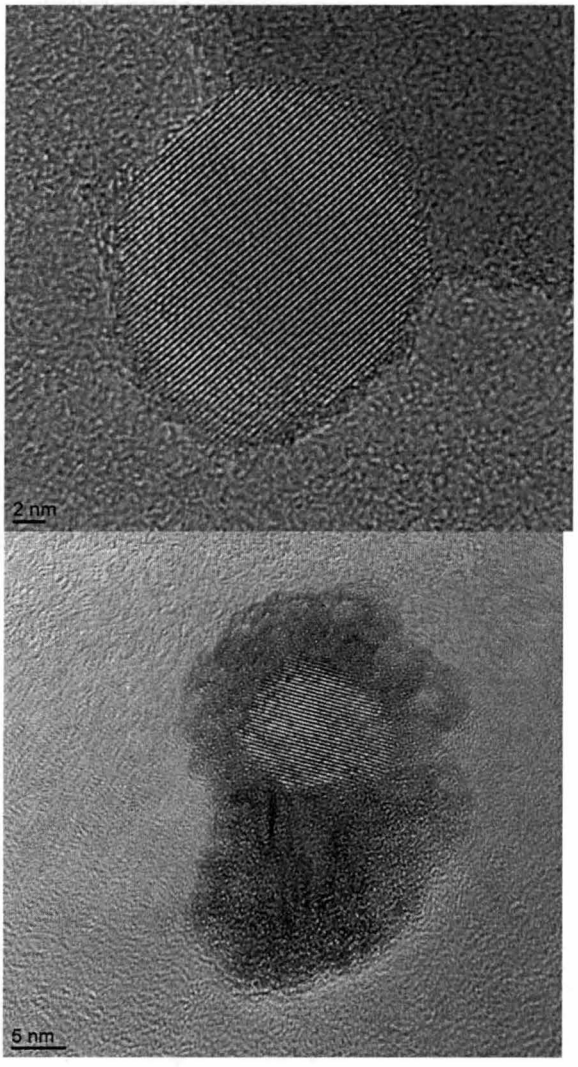


Figure S13 rutile@C prepared using conventional hydrothermal treatment and shell thickness histogram



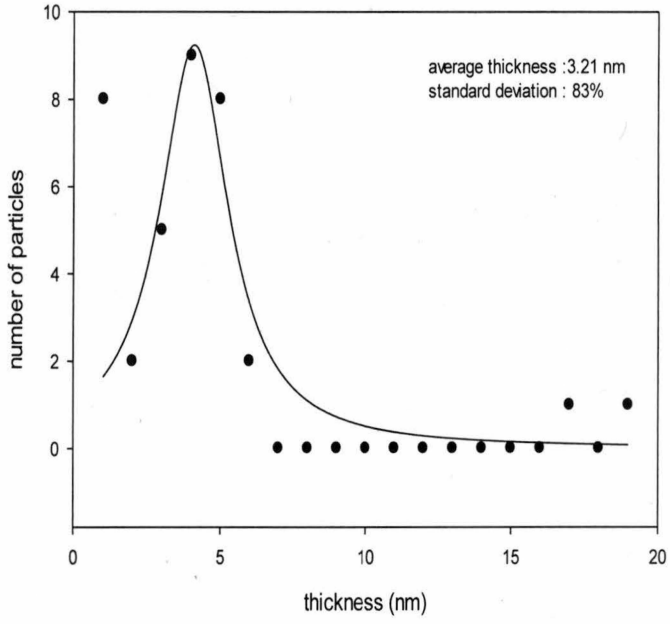
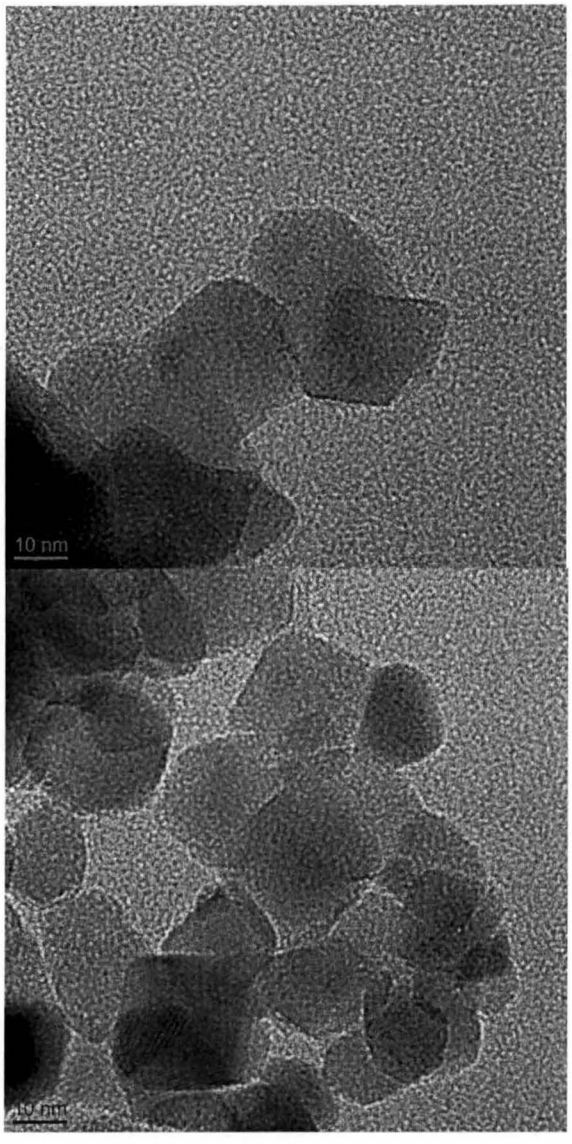

average thickness :3.21 nm
standard deviation : 83%
number of particles
thickness (nm)
0
2
4
6
8
10
0
5
10
15
20

Figure S14 P25@C prepared using conventional hydrothermal treatment and shell thickness histogram



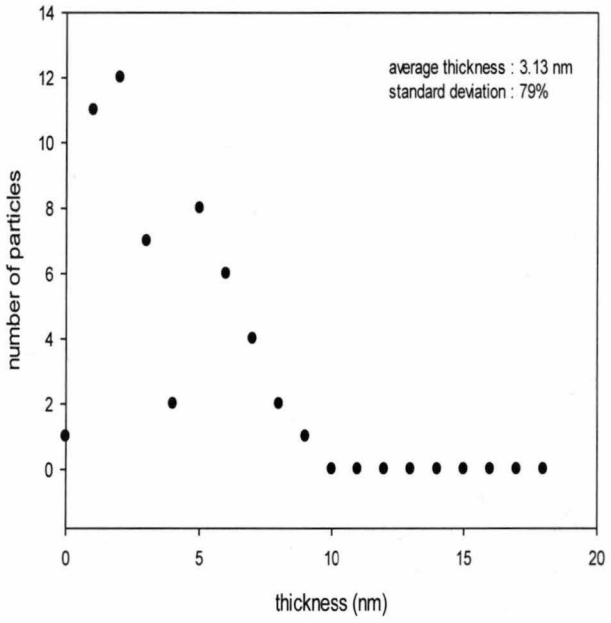
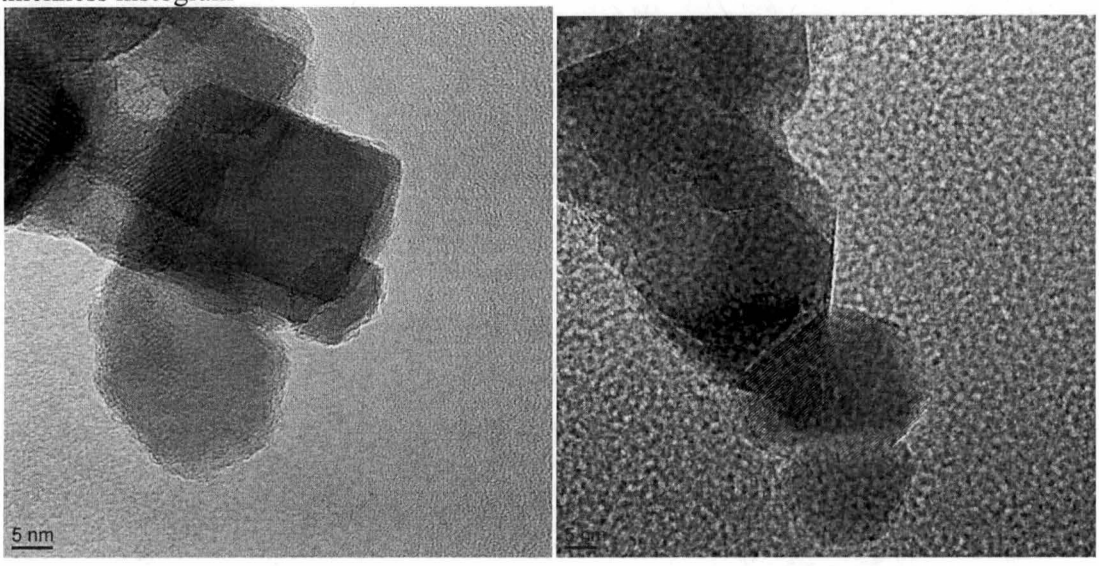

average thickness : 3.13 nm
standard deviation : 79%
number of particles
thickness (nm)
0
2
4
6
8
10
12
14
0
5
10
15
20

Figure S15 anatase@C prepared using conventional hydrothermal treatment and shell thickness histogram



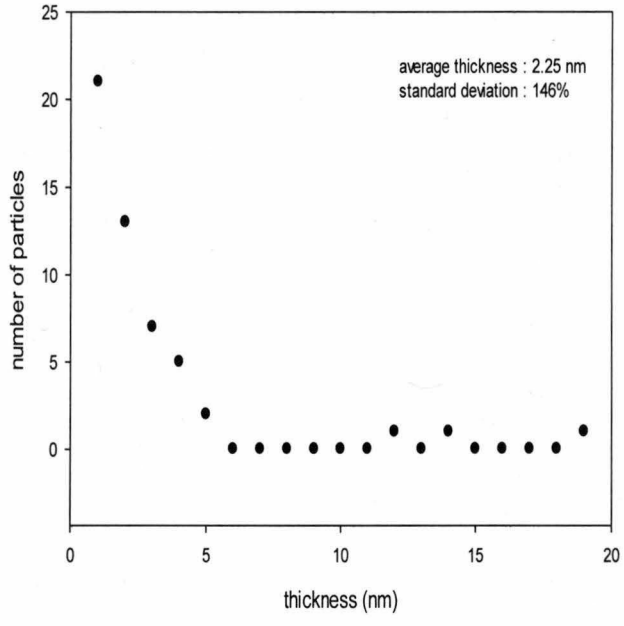


Figure S16 CV of the anatase samples pyrolyzed at 650 °C (0.5 to 1.5 V – scan rate = 100 mV/s, Na_2SO_4/H_2SO_4,Ct:Pt,Ref:Ag/AgCl,pH=2.5, Surface=1 cm^2)

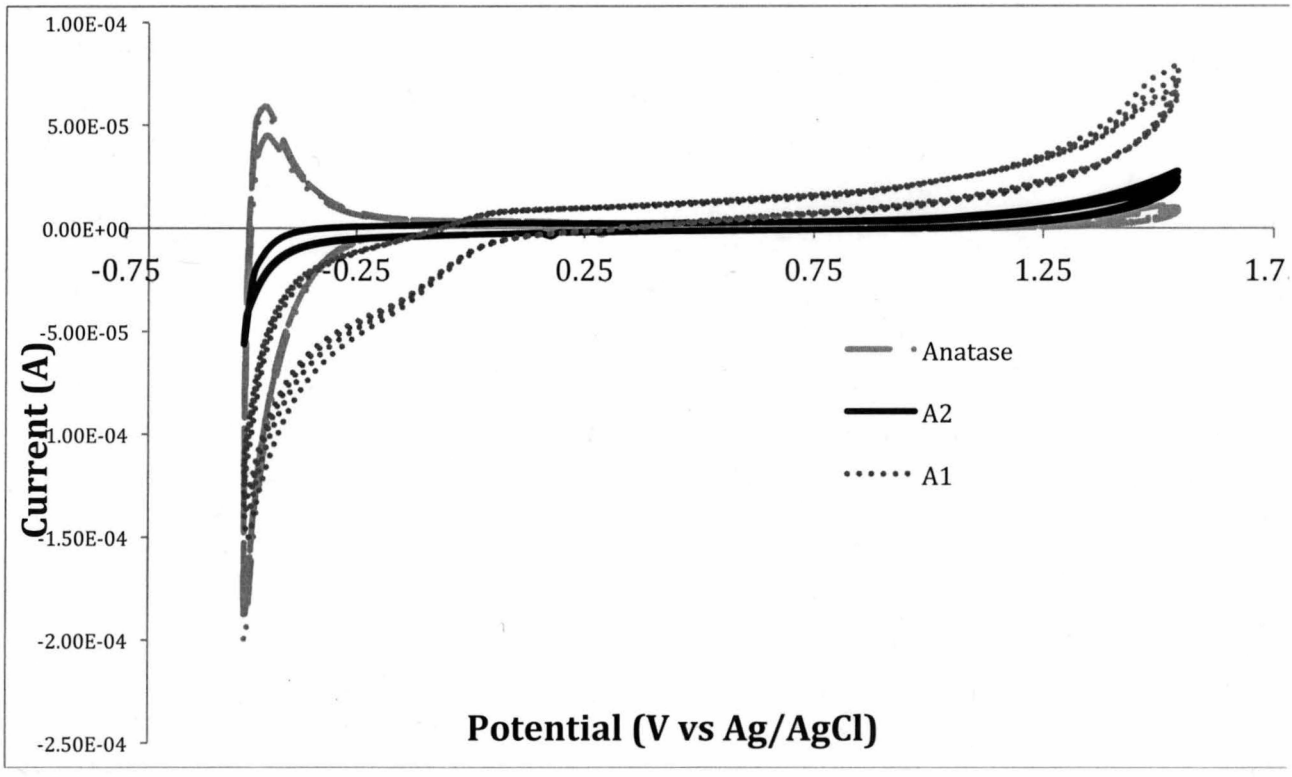


Figure S17 Nyquist plot for A2 sample (UV (Xe lamp) illumination 80 mW/cm^2, Intensity at surface 3 mW/cm^2 E=1.5V,Na_2SO_4/H_2SO_4,Ct:Pt,Ref:Ag/AgCl,pH=2.5 Surface=1 cm^2)

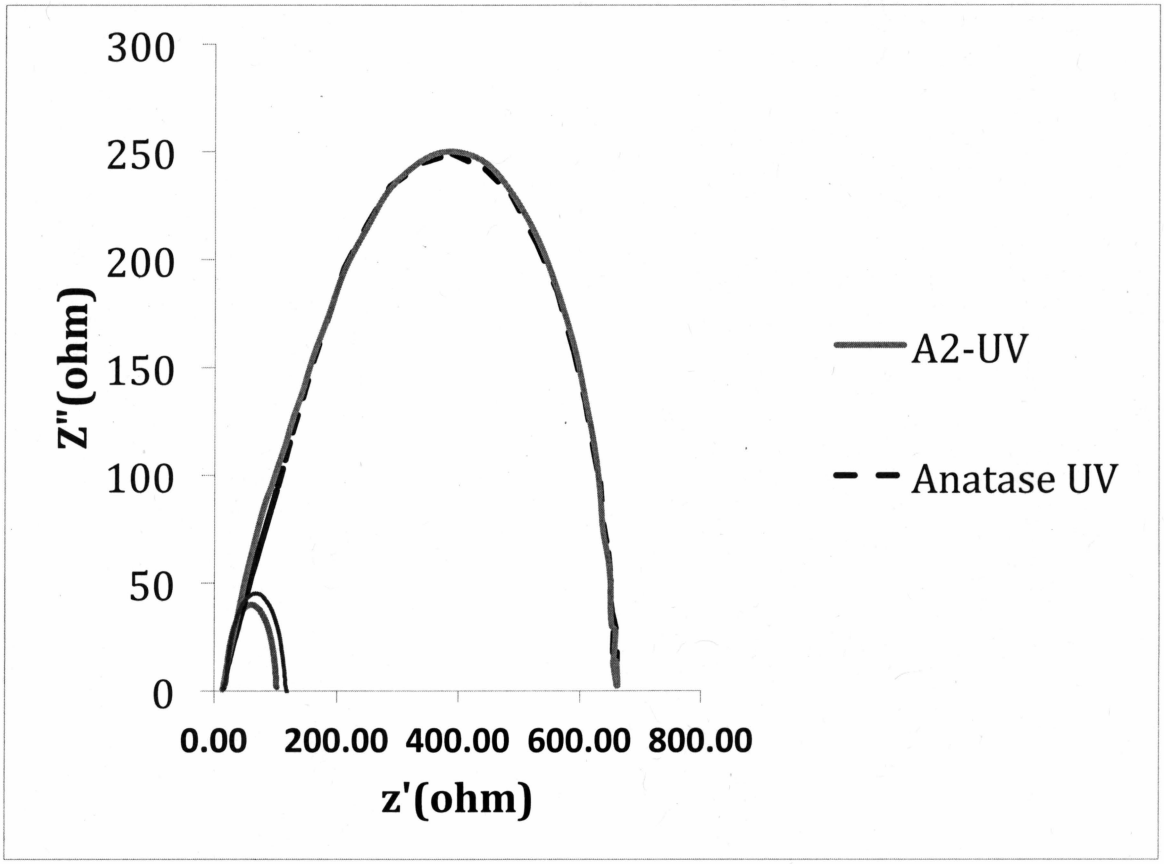


Figure S18 Potentiostatic measurements (Solar simulator, illumination 80 mW/cm^2, intensity at surface 3.7 mW/cm^2, E=1.5V,Na_2SO_4/H_2SO_4,Ct:Pt,Ref:Ag/AgCl,pH=2.5, surface=1 cm^2)

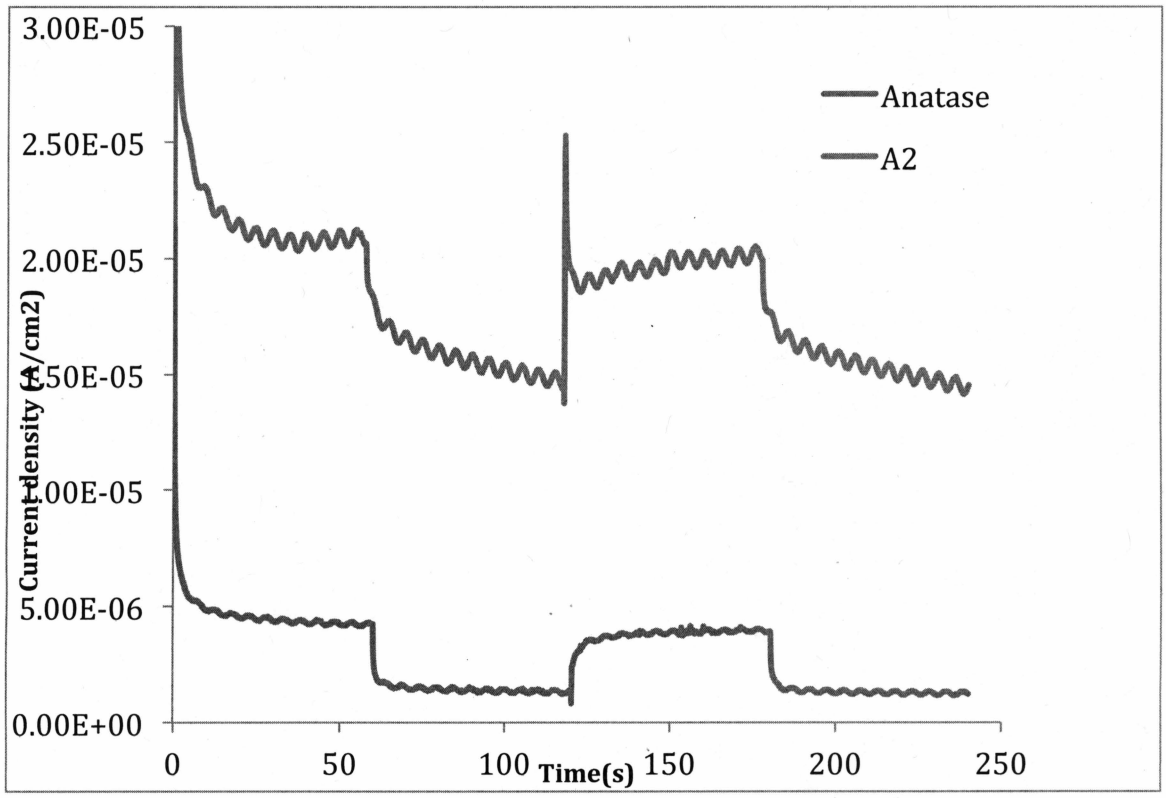
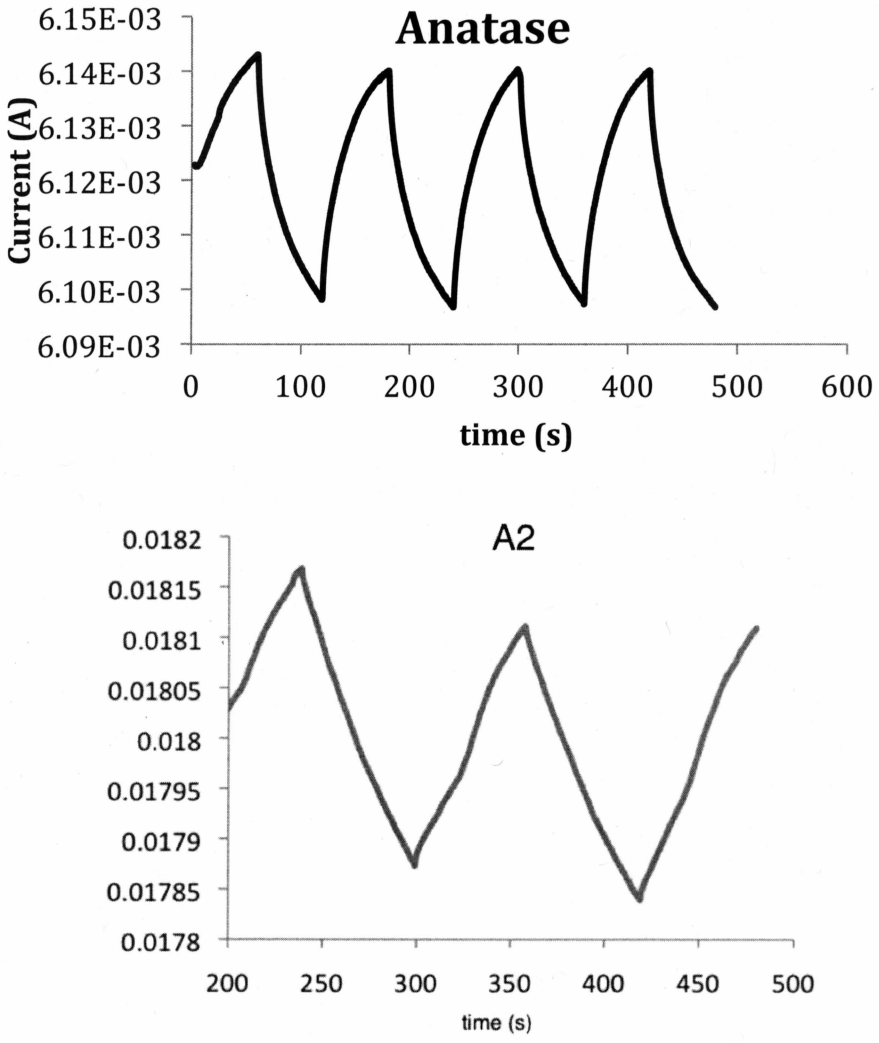


Figure S19 Potentiostatic measurements. The two graphs could not be put on the same scale due to the large current for sample A2 and low current for pure anatase. (UV (Xe lamp), illumination 80 mW/cm^2, intensity at surface 3 mW/cm^2, E=1.5V, Na_2SO_4/H_2SO_4, Ct:Pt, Ref:Ag/AgCl, pH=2.5, surface=1 cm^2)



BIBLIOGRAPHIE

Akpan, UG, and BH Hameed. "Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using Tio 2-Based Photocatalysts: A Review." *Journal of Hazardous Materials* 170.2 (2009): 520-29. Print.

Ali, Syed Imran, et al. "Polymer Encapsulated Gibbsite Nanoparticles: Efficient Preparation of Anisotropic Composite Latex Particles by Raft-Based Starved Feed Emulsion Polymerization." *Langmuir* 25.18 (2009): 10523-33. Print.

Antonelli, David M, and Jackie Y Ying. "Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous Tio2 by a Modified Sol–Gel Method." *Angewandte Chemie International Edition in English* 34.18 (1995): 2014-17. Print.

Barner-Kowollik, Christopher. *Handbook of Raft Polymerization*. John Wiley & Sons, 2008. Print.

Bisquert, Juan, Arie Zaban, and P Salvador. "Analysis of the Mechanisms of Electron Recombination in Nanoporous Tio2 Dye-Sensitized Solar Cells. Nonequilibrium Steady-State Statistics and Interfacial Electron Transfer Via Surface States." *The Journal of Physical Chemistry B* 106.34 (2002): 8774-82. Print.

Blake, Daniel M. *Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*. Vol. 1617: National Renewable Energy Laboratory, 1994. Print.

Bolotin, Kirill I, et al. "Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene." *Solid State Communications* 146.9 (2008): 351-55. Print.

Bon, Stefan AF, Alex M van Herk, and Katharina Landfester. *Hybrid Latex Particles: Preparation with (Mini) Emulsion Polymerization*. Vol. 233: Springer Science & Business Media, 2010. Print.

Bourgeat-Lami, E. "Hybrid Organic/Inorganic Particles, in Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications." Weinheim, Germany, 2007. Print.

Bourgeat-Lami, E, Ph Espiard, and A Guyot. "Poly (Ethyl Acrylate) Latexes Encapsulating Nanoparticles of Silica: 1. Functionalization and Dispersion of Silica." *Polymer* 36.23 (1995): 4385-89. Print.

Bourgeat-Lami, Elodie. "Organic/Inorganic Nanocomposite Colloids." *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 8: American Scientific Publishers, 2004. 305-32. Print.

Buehler, Niklaus, Kurt Meier, and Jean Francois Reber. "Photochemical Hydrogen Production with Cadmium Sulfide Suspensions." *The Journal of Physical Chemistry* 88.15 (1984): 3261-68. Print.

Burda, Clemens, et al. "Enhanced Nitrogen Doping in Tio2 Nanoparticles." *Nano letters* 3.8 (2003): 1049-51. Print.

Cabane, Etienne, Mingxia Zhang, and Jerome Claverie. "Preparation of Transparent Antifouling Coatings by Nanoencapsulation of an Antifouling Agent in a Transparent Matrix." *Polymer Preprints* 46.2 (2005): 1284. Print.

Cao, Yaan, et al. "Improved Photocatalytic Activity of Sn4+ Doped Tio2 Nanoparticulate Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition." *New J. Chem.* 28.2 (2004): 218-22. Print.

Carp, Oana, Carolien L Huisman, and Armin Reller. "Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide." *Progress in solid state chemistry* 32.1 (2004): 33-177. Print.

Chen, Daimei, et al. "Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles." *Industrial & engineering chemistry research* 45.12 (2006): 4110-16. Print.

Chen, Xiaobo, and Samuel S Mao. "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications." *Chemical reviews* 107.7 (2007): 2891-959. Print.

Childs, Lorette Pruden, and David F Ollis. "Is Photocatalysis Catalytic?" *Journal of Catalysis* 66.2 (1980): 383-90. Print.

Choi, Beomrak, Jungsoo Rhee, and Hong H Lee. "Tailoring of Self-Assembled Monolayer for Polymer Light-Emitting Diodes." *Applied Physics Letters* 79.13 (2001): 2109-11. Print.

Choi, Wonbong, and Jo-won Lee. *Graphene: Synthesis and Applications*. CRC Press, 2011. Print.

Choi, Wonyong, Andreas Termin, and Michael R Hoffmann. "The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized Tio2: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics." *The Journal of Physical Chemistry* 98.51 (1994): 13669-79. Print.

Daigle, Jean-Christophe, and Jerome P Claverie. "A Simple Method for Forming Hybrid Core-Shell Nanoparticles Suspended in Water." *Journal of Nanomaterials* 2008 (2008). Print.

Das, Paramita, and Jerome P Claverie. "Synthesis of Single-Core and Multiple-Core Core-Shell Nanoparticles by Raft Emulsion Polymerization: Lead Sulfide-Copolymer Nanocomposites." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 50.14 (2012): 2802-08. Print.

Das, Paramita, Weiheng Zhong, and Jerome P Claverie. "Copolymer Nanosphere Encapsulated Cds Quantum Dots Prepared by Raft Copolymerization: Synthesis, Characterization and Mechanism of Formation." *Colloid and Polymer Science* 289.14 (2011): 1519-33. Print.

de Oliveira, Adriano Marim, et al. "Encapsulation of Tio2 by Emulsion Polymerization with Methyl Metacrylate (Mma)." *Polymer Bulletin* 55.6 (2005): 477-84. Print.

Diebold, Ulrike. "Structure and Properties of Tio2 Surfaces: A Brief Review." *Applied physics A* 76.5 (2003): 681-87. Print.

Diwald, Oliver, et al. "The Effect of Nitrogen Ion Implantation on the Photoactivity of Tio2 Rutile Single Crystals." *The Journal of Physical Chemistry B* 108.1 (2004): 52-57. Print.

Dong, Pengyu, et al. "A Facile One-Step Solvothermal Synthesis of Graphene/Rod-Shaped Tio 2 Nanocomposite and Its Improved Photocatalytic Activity." *Nanoscale* 4.15 (2012): 4641-49. Print.

Erdem, Bedri, et al. "Encapsulation of Inorganic Particles Via Miniemulsion Polymerization. I. Dispersion of Titanium Dioxide Particles in Organic Media Using Oloa 370 as Stabilizer." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 38.24 (2000): 4419-30. Print.

Fan, Wenqing, et al. "Nanocomposites of Tio2 and Reduced Graphene Oxide as Efficient Photocatalysts for Hydrogen Evolution." *The Journal of Physical Chemistry C* 115.21 (2011): 10694-701. Print.

Ferguson, Christopher J, et al. "Ab Initio Emulsion Polymerization by Raft-Controlled Self-Assembly §." *Macromolecules* 38.6 (2005): 2191-204. Print.

Ferrari, AC, and J Robertson. "Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon." *Physical review B* 61.20 (2000): 14095. Print.

Ferrari, Andrea C. "Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron–Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects." *Solid state communications* 143.1 (2007): 47-57. Print.

Fox, Marye Anne. "Photoinduced Electron Transfer." *Photochemistry and Photobiology* 52.3 (1990): 617-27. Print.

Fujishima, Akira, and Kenichi Honda. "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode." *nature*.238 (1972): 37-8. Print.

Gaillard, Nicolas, Alain Guyot, and Jerome Claverie. "Block Copolymers of Acrylic Acid and Butyl Acrylate Prepared by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization: Synthesis, Characterization, and Use in Emulsion Polymerization." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 41.5 (2003): 684-98. Print.

Ganeva, Desislava E, et al. "Particle Formation in Ab Initio Raft Mediated Emulsion Polymerization Systems." *Macromolecules* 40.17 (2007): 6181-89. Print.

Garg, HP. *Solar Energy: Fundamentals and Applications*. Tata McGraw-Hill Education, 2000. Print.

Golder, Billy, and Cristal Global. "Considerations for the Environmental Impact of Paints Containing Tio2." Print.

Golobostanfard, Mohammad Reza, and Hossein Abdizadeh. "Effect of Mixed Solvent on Structural, Morphological, and Optoelectrical Properties of Spin-Coated Tio 2 Thin Films." *Ceramics International* 38.7 (2012): 5843-51. Print.

Grant, Steven, et al. "An Undergraduate Teaching Exercise That Explores Contemporary Issues in the Manufacture of Titanium Dioxide on the Industrial Scale." *Green Chemistry* 6.1 (2004): 25-32. Print.

Grass, Robert N, Evagelos K Athanassiou, and Wendelin J Stark. "Covalently Functionalized Cobalt Nanoparticles as a Platform for Magnetic Separations in Organic Synthesis." *Angewandte Chemie International Edition* 46.26 (2007): 4909-12. Print.

Grätzel, Michael. "Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells." *Accounts of chemical research* 42.11 (2009): 1788-98. Print.

Grobe, Antje, Ortwin Renn, and Alexander Jaeger. "Risk Governance of Nanotechnology Applications in Food and Cosmetics." *International Risk Governance Council, Geneva www. irgc. org/IMG/pdf/IRGC_Report_FINAL_For_Web. pdf* (2008). Print.

Hanemann, Thomas, and Dorothée Vinga Szabó. "Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications." *Materials* 3.6 (2010): 3468-517. Print.

Helz, George R, Richard G Zepp, and Donald G Crosby. "Aquatic and Surface Photochemistry." (1994). Print.

Hobson, Rachel J, and Alan H Windle. "Crystalline Structure of Atactic Polyacrylonitrile." *Macromolecules* 26.25 (1993): 6903-07. Print.

Hoffmann, Michael R, et al. "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis." *Chemical reviews* 95.1 (1995): 69-96. Print.

Holzapfel, Verena, et al. "Synthesis and Biomedical Applications of Functionalized Fluorescent and Magnetic Dual Reporter Nanoparticles as Obtained in the Miniemulsion Process." *Journal of Physics: Condensed Matter* 18.38 (2006): S2581. Print.

Hou, XingGang, et al. "First-Principles Calculations on Implanted Tio2 by 3d Transition Metal Ions." *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy* 52.6 (2009): 838-42. Print.

Ihara, Tatsuhiko, et al. "Visible-Light-Active Titanium Oxide Photocatalyst Realized by an Oxygen-Deficient Structure and by Nitrogen Doping." *Applied Catalysis B: Environmental* 42.4 (2003): 403-09. Print.

Inagaki, Michio, et al. "Carbon Coating of Anatase-Type Tio 2 through Their Precipitation in Pva Aqueous Solution." *Carbon* 41.13 (2003): 2619-24. Print.

Inagaki, Michio, et al. "Carbon-Coated Anatase: The Role of the Carbon Layer for Photocatalytic Performance." *Carbon* 43.8 (2005): 1652-59. Print.

Jakob, Manuela, Haim Levanon, and Prashant V Kamat. "Charge Distribution between Uv-Irradiated Tio2 and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level." *Nano Letters* 3.3 (2003): 353-58. Print.

Jang, Yoon Hee, et al. "An Unconventional Route to High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells Via Embedding Graphitic Thin Films into Tio2 Nanoparticle Photoanode." *Nano letters* 12.1 (2011): 479-85. Print.

Kaan, Cheng Chee, et al. *Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment-a Review*. INTECH Open Access Publisher, 2012. Print.

Kalyanasundaram, Kuppuswamy, Michael Grätzel, and Ezio Pelizzetti. "Interfacial Electron Transfer in Colloidal Metal and Semiconductor Dispersions and Photodecomposition of Water." *Coordination chemistry reviews* 69 (1986): 57-125. Print.

KELLE, HENRIETTA I, FIDELIS C IBEKWE, and JOY OBIELUMANI. "A Study of the Provision of Potable Water to Five Selected Towns in Awgu Local Government Area (Lga) of Enugu State." *Journal of Resourcefulness and Distinction* 1.1 (2012). Print.

Kitano, Masaaki, et al. "Photocatalytic Hydrogen Production from Water on Visible Light-Responsive Tio2 Thin Films under Solar Light Irradiation." *Environmentally Benign Photocatalysts*. Springer, 2010. 545-60. Print.

Komarneni, Sridhar, Rama K Rajha, and Hiroaki Katsuki. "Microwave-Hydrothermal Processing of Titanium Dioxide." *Materials chemistry and physics* 61.1 (1999): 50-54. Print.

Kong, Junhua, et al. "A Generic Approach for Preparing Core–Shell Carbon–Metal Oxide Nanofibers: Morphological Evolution and Its Mechanism." *Chemical Communications* 46.46 (2010): 8773-75. Print.

LAD985169317, CERCLIS NO. "Review of 2011 Groundwater Monitoring Data." (2013). Print.

Landfester, Katharina, and Clemens K Weiss. "Encapsulation by Miniemulsion Polymerization." *Modern Techniques for Nano-and Microreactors/-Reactions*. Springer, 2010. 1-49. Print.

Laoufi, NA, D Tassalit, and F Bentahar. "The Degradation of Phenol in Water Solution by Tio2 Photocatalysis in a Helical Reactor." *Global NEST Journal* 10.3 (2008): 404-18. Print.

Lei, Y, LD Zhang, and JC Fan. "Fabrication, Characterization and Raman Study of Tio 2 Nanowire Arrays Prepared by Anodic Oxidative Hydrolysis of Ticl 3." *Chemical physics letters* 338.4 (2001): 231-36. Print.

Lewin, Menachem. *Handbook of Fiber Chemistry*. Crc Press, 2006. Print.

Li, Haitao, et al. "Carbon Nanodots: Synthesis, Properties and Applications." *Journal of materials chemistry* 22.46 (2012): 24230-53. Print.

Li, Shanghua, et al. "Nanocomposites of Polymer and Inorganic Nanoparticles for Optical and Magnetic Applications." *Nano reviews* 1 (2010). Print.

Li, Xingwei, et al. "Surface Modification of Tio 2 Nanoparticles by Polyaniline." *Applied Surface Science* 217.1 (2003): 16-22. Print.

Lin, Feng. "Preparation and Characterization of Polymer Tio 2 Nanocomposites Via in-Situ Polymerization." (2006). Print.

Lin, H, et al. "Size Dependency of Nanocrystalline Tio 2 on Its Optical Property and Photocatalytic Reactivity Exemplified by 2-Chlorophenol." *Applied Catalysis B: Environmental* 68.1 (2006): 1-11. Print.

Linsebigler, Amy L, Guangquan Lu, and John T Yates Jr. "Photocatalysis on Tio2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results." *Chemical reviews* 95.3 (1995): 735-58. Print.

Lu, Xihong, et al. "H-Tio2@ Mno2//H-Tio2@ C Core–Shell Nanowires for High Performance and Flexible Asymmetric Supercapacitors." *Advanced Materials* 25.2 (2013): 267-72. Print.

Luttrell, Tim, et al. "Why Is Anatase a Better Photocatalyst Than Rutile?-Model Studies on Epitaxial Tio2 Films." *Scientific reports* 4 (2014). Print.

Ma, Wanli, et al. "Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology." *Advanced Functional Materials* 15.10 (2005): 1617-22. Print.

Macwan, DP, Pragnesh N Dave, and Shalini Chaturvedi. "A Review on Nano-Tio2 Sol–Gel Type Syntheses and Its Applications." *Journal of Materials Science* 46.11 (2011): 3669-86. Print.

Mailänder, Volker, et al. "Carboxylated Superparamagnetic Iron Oxide Particles Label Cells Intracellularly without Transfection Agents." *Molecular imaging and biology* 10.3 (2008): 138-46. Print.

Malato-RodrÃguez, Sixto. "Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent Overview." *Journal of solar energy engineering* 129.1 (2007): 4-15. Print.

Mallada, Reyes, and Miguel Menéndez. *Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications: Synthesis, Characterization and Applications*. Vol. 13: Elsevier, 2008. Print.

Maruska, H Paul, and Amal K Ghosh. "Photocatalytic Decomposition of Water at Semiconductor Electrodes." *Solar Energy* 20.6 (1978): 443-58. Print.

Matras-Postolek, Katarzyna, and Dariusz Bogdal. "Polymer Nanocomposites for Electro-Optics: Perspectives on Processing Technologies, Material Characterization, and Future Application." *Polymer Characterization*. Springer, 2010. 221-82. Print.

Mayadunne, Roshan TA, et al. "Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (Raft Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents." *Macromolecules* 32.21 (1999): 6977-80. Print.

Water Electrolysis-a Bridge between Renewable Resources and Hydrogen. Proceedings of the International Hydrogen Energy Forum (Volume 1). 2004. Print.

Mills, Andrew, Richard H Davies, and David Worsley. "Water Purification by Semiconductor Photocatalysis." *Chem. Soc. Rev.* 22.6 (1993): 417-25. Print.

Mills, Andrew, et al. "Novel Tio 2 Cvd Films for Semiconductor Photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151.1 (2002): 171-79. Print.

Mirtchev, Peter, et al. "Solution Phase Synthesis of Carbon Quantum Dots as Sensitizers for Nanocrystalline Tio2 Solar Cells." *J. Mater. Chem.* 22.4 (2011): 1265-69. Print.

Moad, Graeme, Ezio Rizzardo, and San H Thang. "Radical Addition–Fragmentation Chemistry in Polymer Synthesis." *Polymer* 49.5 (2008): 1079-131. Print.

Mohamed, RM. "Uv-Assisted Photocatalytic Synthesis of Tio2-Reduced Graphene Oxide with Enhanced Photocatalytic Activity in Decomposition of Sarin in Gas Phase." *Desalination and Water Treatment* 50.1-3 (2012): 147-56. Print.

Morooka, Shigeharu, et al. "Average Size and Rutile Content of Tio2 Particles Produced by Oxidation of Ticl4 without Additives in Aerosol Reactors." *Journal of chemical engineering of Japan* 22.1 (1989): 94-96. Print.

Mukherjee, D. "Development of a Novel Tio2-Polymeric Film Photocatalyst for Water Purification Both under Uv and Solar Illuminations." Ph. D. Thesis, 2011. Print.

Mukhopadhyay, Prithu, and Rakesh K Gupta. *Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites*. CRC Press, 2012. Print.

Musyanovych, Anna, et al. "Preparation of Biodegradable Polymer Nanoparticles by Miniemulsion Technique and Their Cell Interactions." *Macromolecular bioscience* 8.2 (2008): 127-39. Print.

Nguendia, Jules Zeuna, et al. "Supramolecular Complexes of Multivalent Cholesterol-Containing Polymers to Solubilize Carbon Nanotubes in Apolar Organic Solvents." *Chemistry–An Asian Journal* 9.5 (2014): 1356-64. Print.

Nguyen, Duc, et al. "Pigment Encapsulation by Emulsion Polymerization Using Macro-Raft Copolymers." *Langmuir* 24.5 (2008): 2140-50. Print.

Ni, Meng, et al. "A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using Tio2 for Hydrogen Production." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11.3 (2007): 401-25. Print.

Novoselov, Kostya S, et al. "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films." *science* 306.5696 (2004): 666-69. Print.

Nuss, Stefan, et al. "Gold Nanoparticles with Covalently Attached Polymer Chains." *Angewandte Chemie International Edition* 40.21 (2001): 4016-18. Print.

O'regan, Brian, and Michael Grätzel. "A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal Tio2 Films." (1991). Print.

Ollis, David F, and Hussain Al-Ekabi. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air: Proceedings of the 1st International Conference on Tio2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8-13 November, 1992*. Elsevier Science Ltd, 1993. Print.

Olurode, Kehinde, et al. "A Facile Hydrothermal Approach for Construction of Carbon Coating on Tio 2 Nanoparticles." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 89 (2012): 333-36. Print.

Organization, World Health. "Water, Sanitation and Hygiene Links to Health, Facts and Figures–Updated November 2004." *Geneva: WHO* (2004). Print.

Park, Hyunwoong, et al. "Surface Modification of Tio 2 Photocatalyst for Environmental Applications." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 15 (2013): 1-20. Print.

Park, Jong Hyeok, Sungwook Kim, and Allen J Bard. "Novel Carbon-Doped Tio2 Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting." *Nano letters* 6.1 (2006): 24-28. Print.

Parsons, Simon. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA publishing, 2004. Print.

Pham, Binh TT, et al. "Miniemulsion Polymerization Stabilized by Amphipathic Macro Raft Agents." *Macromolecules* 36.24 (2003): 8907-09. Print.

Romero, Alex Manuel Jimenez. "Nanoparticules À Base D'oxyde De Titane Pour La Photocatalyse." Université Paris Sud-Paris XI, 2013. Print.

Ryu, Jungho, and Wonyong Choi. "Substrate-Specific Photocatalytic Activities of Tio2 and Multiactivity Test for Water Treatment Application." *Environmental science & technology* 42.1 (2007): 294-300. Print.

Samakande, Austin, Ronald D Sanderson, and Patrice C Hartmann. "Encapsulated Clay Particles in Polystyrene by Raft Mediated Miniemulsion Polymerization." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 46.21 (2008): 7114-26. Print.

Sang, Yuanhua, et al. "Enhanced Photocatalytic Property of Reduced Graphene Oxide/Tio2 Nanobelt Surface Heterostructures Constructed by an in Situ Photochemical Reduction Method." *Small* 10.18 (2014): 3775-82. Print.

Selhofer, Hubert, and René Müller. "Comparison of Pure and Mixed Coating Materials for Ar Coatings for Use by Reactive Evaporation on Glass and Plastic Lenses." *Thin Solid Films* 351.1 (1999): 180-83. Print.

Serpone, Nick, and Ezio Pelizzetti. *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Wiley New York, 1989. Print.

Shanmugam, Sangaraju, et al. "Synthesis and Characterization of Tio2@ C Core-Shell Composite Nanoparticles and Evaluation of Their Photocatalytic Activities." *Chemistry of Materials* 18.9 (2006): 2275-82. Print.

Sonawane, RS, SG Hegde, and MK Dongare. "Preparation of Titanium (Iv) Oxide Thin Film Photocatalyst by Sol–Gel Dip Coating." *Materials chemistry and physics* 77.3 (2003): 744-50. Print.

Štengl, Václav, Daniela Popelková, and Petr Vlácil. "Tio2–Graphene Nanocomposite as High Performace Photocatalysts." *The Journal of Physical Chemistry C* 115.51 (2011): 25209-18. Print.

Stoller, Meryl D, et al. "Graphene-Based Ultracapacitors." *Nano letters* 8.10 (2008): 3498-502. Print.

Sunada, Kayano, et al. "Bactericidal and Detoxification Effects of Tio2 Thin Film Photocatalysts." *Environmental Science & Technology* 32.5 (1998): 726-28. Print.

Takeuchi, Koji, et al. "Preparation of Visible-Light-Responsive Titanium Oxide Photocatalysts by Plasma Treatment." *Chemistry letters* 29.12 (2000): 1354-55. Print.

Tan, Lling-Lling, et al. "Reduced Graphene Oxide-Tio2 Nanocomposite as a Promising Visible-Light-Active Photocatalyst for the Conversion of Carbon Dioxide." *Nanoscale research letters* 8.1 (2013): 1-9. Print.

Tan, Yong Nian, Chung Leng Wong, and Abdul Rahman Mohamed. "An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped-T I O ÙüêÙüê in the Degradation of Organic Pollutants." *ISRN Materials Science* 2011 (2011). Print.

Tang, Xinhu, and Dongyang Li. "Sulfur-Doped Highly Ordered Tio2 Nanotubular Arrays with Visible Light Response." *The Journal of Physical Chemistry C* 112.14 (2008): 5405-09. Print.

Tauc, J, R Grigorovici, and A Vancu. "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium." *physica status solidi (b)* 15.2 (1966): 627-37. Print.

Thiruvenkatachari, Ramesh, Saravanamuthu Vigneswaran, and Il Shik Moon. "A Review on Uv/Tio2 Photocatalytic Oxidation Process (Journal Review)." *Korean Journal of Chemical Engineering* 25.1 (2008): 64-72. Print.

Thomassin, Jean-Michel, et al. "Design of Mesoporous Carbon Fibers from a Poly (Acrylonitrile) Based Block Copolymer by a Simple Templating Compression Moulding Process." *Polymer* 51.14 (2010): 2965-71. Print.

Tiarks, Franca, Katharina Landfester, and Markus Antonietti. "Encapsulation of Carbon Black by Miniemulsion Polymerization." *Macromolecular Chemistry and Physics* 202.1 (2001): 51-60. Print.

Toyoda, M, et al. "Preparation and Performance of Anatase-Loaded Porous Carbons for Water Purification." *Desalination* 159.3 (2003): 273-82. Print.

Tseng, I-Hsiang, Wan-Chen Chang, and Jeffrey CS Wu. "Photoreduction of Co 2 Using Sol–Gel Derived Titania and Titania-Supported Copper Catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* 37.1 (2002): 37-48. Print.

Tseng, I-Hsiang, Jeffrey CS Wu, and Hsin-Ying Chou. "Effects of Sol–Gel Procedures on the Photocatalysis of Cu/Tio 2 in Co 2 Photoreduction." *Journal of Catalysis* 221.2 (2004): 432-40. Print.

Tsumura, Tomoki, et al. "Carbon Coating of Anatase-Type Tio 2 and Photoactivity." *Journal of Materials Chemistry* 12.5 (2002): 1391-96. Print.

Usami, T, et al. "Structural Study of Polyacrylonitrile Fibers During Oxidative Thermal Degradation by Pyrolysis-Gas Chromatography, Solid-State Carbon-13 Nmr, and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy." *Macromolecules* 23.9 (1990): 2460-65. Print.

Van Herk, AM. "Historical Overview of (Mini) Emulsion Polymerizations and Preparation of Hybrid Latex Particles." *Hybrid Latex Particles*. Springer, 2010. 1-18. Print.

Wahi, Rajeev K, et al. "Solvothermal Synthesis and Characterization of Anatase Tio 2 Nanocrystals with Ultrahigh Surface Area." *Journal of colloid and interface science* 302.2 (2006): 530-36. Print.

Wang, Jun, and Zhiqun Lin. "Dye-Sensitized Tio2 Nanotube Solar Cells with Markedly Enhanced Performance Via Rational Surface Engineering." *Chemistry of Materials* 22.2 (2009): 579-84. Print.

Wardle, Brian. *Principles and Applications of Photochemistry*. John Wiley & Sons, 2009. Print.

Weiss, Clemens K, and Katharina Landfester. "Miniemulsion Polymerization as a Means to Encapsulate Organic and Inorganic Materials." *Hybrid Latex Particles*. Springer, 2010. 185-236. Print.

Weiss, J, N Herrmann, and DJ McClements. "Ostwald Ripening of Hydrocarbon Emulsion Droplets in Surfactant Solutions." *Langmuir* 15.20 (1999): 6652-57. Print.

Williams, Graeme, Brian Seger, and Prashant V Kamat. "Tio2-Graphene Nanocomposites. Uv-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide." *ACS nano* 2.7 (2008): 1487-91. Print.

Woan, Karran, Georgios Pyrgiotakis, and Wolfgang Sigmund. "Photocatalytic Carbon-Nanotube–Tio2 Composites." *Advanced Materials* 21.21 (2009): 2233-39. Print.

Wold, Aaron. "Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide (Tio2)." *Chemistry of Materials* 5.3 (1993): 280-83. Print.

Wu, Taixing, et al. "Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous Tio2 Dispersions." *The Journal of Physical Chemistry B* 102.30 (1998): 5845-51. Print.

Xiang, Quanjun, Jiaguo Yu, and Mietek Jaroniec. "Synergetic Effect of Mos2 and Graphene as Cocatalysts for Enhanced Photocatalytic H2 Production Activity of Tio2 Nanoparticles." *Journal of the American Chemical Society* 134.15 (2012): 6575-78. Print.

Xiaobo, Chen. "Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications." *Chinese Journal of Catalysis* 30.8 (2009): 839-51. Print.

Xu, Yiming, Wei Zheng, and Weiping Liu. "Enhanced Photocatalytic Activity of Supported Tio 2: Dispersing Effect of Sio 2." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 122.1 (1999): 57-60. Print.

Yin, Hengbo, et al. "Hydrothermal Synthesis of Nanosized Anatase and Rutile Tio2 Using Amorphous Phase Tio2." *Journal of Materials Chemistry* 11.6 (2001): 1694-703. Print.

Yu, Jimmy C, et al. "Preparation of Highly Photocatalytic Active Nano-Sized Tio2 Particles Via Ultrasonic Irradiation." *Chemical communications (Cambridge, England)*.19 (2001): 1942-43. Print.

Yum, Jun-Ho, et al. "Efficient Far Red Sensitization of Nanocrystalline Tio2 Films by an Unsymmetrical Squaraine Dye." *Journal of the American Chemical Society* 129.34 (2007): 10320-21. Print.

Zaleska, Adriana. "Doped-Tio2: A Review." *Recent Patents on Engineering* 2.3 (2008): 157-64. Print.

Zhang, Dieqing, et al. "Graphite-Like Carbon Deposited Anatase Tio2 Single Crystals as Efficient Visible-Light Photocatalysts." *Journal of sol-gel science and technology* 58.3 (2011): 594-601. Print.

Zhang, Haijiao, et al. "A Facile One-Step Synthesis of Tio2/Graphene Composites for Photodegradation of Methyl Orange." *Nano Research* 4.3 (2011): 274-83. Print.

Zhang, Hao, et al. "P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst." *ACS nano* 4.1 (2009): 380-86. Print.

Zhang, Li-Wu, Hong-Bo Fu, and Yong-Fa Zhu. "Efficient Tio2 Photocatalysts from Surface Hybridization of Tio2 Particles with Graphite-Like Carbon." *Advanced Functional Materials* 18.15 (2008): 2180-89. Print.

Zhang, Peng, et al. "Tio2@ Carbon Core/Shell Nanofibers: Controllable Preparation and Enhanced Visible Photocatalytic Properties." *Nanoscale* 3.7 (2011): 2943-49. Print.

Zhang, Xiaoyan, and Xiaoli Cui. "Graphene/Semiconductor Nanocomposites: Preparation and Application for Photocatalytic Hydrogen Evolution." (2012). Print.

Zhang, Zhibo, et al. "Role of Particle Size in Nanocrystalline Tio2-Based Photocatalysts." *The Journal of Physical Chemistry B* 102.52 (1998): 10871-78. Print.

Zhao, Li, et al. "One-Step Solvothermal Synthesis of a Carbon@ Tio2 Dyade Structure Effectively Promoting Visible-Light Photocatalysis." *Advanced Materials* 22.30 (2010): 3317-21. Print.

Zheng, Huimin, et al. "Tio 2@ C Core–Shell Nanowires for High-Performance and Flexible Solid-State Supercapacitors." *Journal of Materials Chemistry C* 1.2 (2013): 225-29. Print.

Zhong, Weiheng, Jules Nguendia Zeuna, and Jerome P Claverie. "A Versatile Encapsulation Method of Noncovalently Modified Carbon Nanotubes by Raft Polymerization." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 50.21 (2012): 4403-07. Print.

Zhou, Jinkai, and XS Zhao. "Visible-Light-Responsive Titanium Dioxide Photocatalysts." *Environmentally Benign Photocatalysts*. Springer, 2010. 235-51. Print.

Zhou, Kangfu, et al. "Preparation of Graphene–Tio 2 Composites with Enhanced Photocatalytic Activity." *New Journal of Chemistry* 35.2 (2011): 353-59. Print.

Zhou, Qi, et al. "Mesoporous Anatase Tio 2/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites: A Simple Template-Free Synthesis and Their High Photocatalytic Performance." *Materials Research Bulletin* 51 (2014): 244-50. Print.

Zou, Hua, Shishan Wu, and Jian Shen. "Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications." *Chem. Rev* 108.9 (2008): 3893-957. Print.

Zussman, E, et al. "Mechanical and Structural Characterization of Electrospun Pan-Derived Carbon Nanofibers." *Carbon* 43.10 (2005): 2175-85. Print.