HAL
archives-ouvertes.fr

Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse

Sarah Bouhadoun

▶ **To cite this version:**

Sarah Bouhadoun. Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2015. Français. <NNT : 2015SACLS003>. <tel-01275433>

HAL Id: tel-01275433

https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01275433

Submitted on 17 Feb 2016

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

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

NNT : 2015SACLS003

THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY,
préparée à "Université Paris-Sud"

ÉCOLE DOCTORALE N° (571)
2MIB : Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Spécialité de doctorat (Chimie)

Par

Mme Sarah Bouhadoun

(Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse)

Thèse présentée et soutenue à « Amphi Claude Bloch », le « 01/10/2015 » :

Composition du Jury :

Mme, Remita Hynd	DR CNRS, Université Paris Saclay	Président
Mme, Cassaignon Sophie	MC, Université Paris VI	Rapporteur
M, Keller Nicolas	CR CNRS, Université de Strasbourg	Rapporteur
Mme, Begin-colin Sylvie	Professeur, Université de Strasbourg	Examinateur
Mme, Herlin Nathalie	Chercheur, CEA Saclay	Directeur de thèse
Mme, Guillard Chantal	DR CNRS, Ircelyon	Co-directeur de thèse
M, Maurel Vincent	Chercheur, CEA Grenoble	Invité
M, Colbeau Justin Christophe	Professeur, Université Paris Saclay	Invité

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé en grande partie au Laboratoire Edifices Nanométriques (LEDNA) au CEA de Saclay, dont je remercie Cécile Reynaud pour son accueil et pour son aide pour mon badge d'entrée. Les tests de photocatalyse ont été réalisés à l'institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON).

Je remercie Dr. Sophie Cassaignon et Dr. Nicolas Keller pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi que le Dr. Hynd Remita et le Dr. Sylvie Begin-Colin d'avoir accepté d'être membres du jury. Un grand merci également aux Dr. Vincent Maurel et Dr. Christophe Colbeau-Justin pour leur présence en tant qu'invités.

Je remercie très sincèrement mes deux directrices de thèse Nathalie Herlin-Boime et Chantal Guillard, ces deux femmes m'ont soutenue tout au long de ces trois années de thèse. Leur bonne humeur et leur optimisme m'ont toujours encouragée à aller plus loin que ça soit avant ou pendant la rédaction. Je les remercie d'avoir répondu à toutes mes questions scientifiques et autres. Nathalie, encore merci pour ton encouragement pour les présentations orales et les voyages malgré ma peur de l'avion, je me souviendrai toujours de mon premier poster à Prague ou de ma première présentation orale, tu as toujours été là pour Moi. Chantal, encore un merci car sans toi la photocatalyse n'aurait eu aucun charme…

Je remercie chaleureusement Vincent Maurel expert de la RPE qui m'a accueillie dans son laboratoire au CEA de Grenoble où il m'a fait découvrir son univers avec la bonne humeur, la gentillesse et sans lequel mes radicaux n'auraient pas vu le jour. Sans oublier, Christophe Colbeau-Justin qui a contribué à ce travail de recherche avec son expertise sur la TRMC. Je vous remercie pour toutes les expériences réalisées, les explications et lumière que vous m'avez apportée. Un grand merci au Dr. Johan Bouclé sans lequel mon First Paper ne serait pas publié, merci de nous avoir confirmé le transfert de charges dans les brefs délais…

Je fais un tour à l'Ircelyon, premières expériences de vie à Lyon. Je remercie tout d'abord Fréderic Dappoze pour son aide sur le montage des manips et sur les principes de tous les appareils d'analyse du lab. Bien évidemment, je n'oublierai jamais les bons moments passés avec mes deux chères copines Chloé et ma Roumy (Candy crush, chansons algériennes et libanaises, blagues de Gad el Maleh et encore, je les remercie d'avoir été là et de continuer à être là pour moi à n'importe quel moment.

Je reviens vers les gens du labo LEDNA, l'équipe pyrolyse dans laquelle j'ai passé trois inoubliables années. Je remercie tous mes collègues thésards et stagiaires ; les anciens Alex pour m'avoir initié à la pyrolyse et la photocatalyse, Briac pour les longues discussions de l'après-midi sur divers sujets et variés, toujours avec sa bonne humeur, tu nous a laissé un grand vide dans le bureau à ton départ, pour m'avoir également formé sur les appareils d'analyse, sans oublier Harold et Jin les futurs révolutionnaires de la cellule solaire ou pas. Un super énorme merci à Lili tout d'abord pour son travail psychologique, elle a su me redonner le sourire et éviter une déprime ;) grâce à son pouvoir magique, je la remercie pour toutes les analyses BET et pour les images MEB et surtout pour sa patience quand elle recherchait les NPs de Bismuth… Je n'oublie pas Axelle qui a su être ma thérapeute :p, Yan, Olivier, Dom, Virginie, Lexus Youri particulièrement pour m'avoir sauvé du Met en cours de rédaction, et Francisco pour sa superbe huile d'olive de Grenade et sa fameuse Tortilla… Merci à tous pour ces bons moments…

Mes remerciements vont également aux nouveaux qui partagent le bureau depuis une année, Paul Polo de Singapour avec qui j'ai pris des leçons d'anglais en direct, et ma Sam Sam toujours de bonne humeur, de tout sourire, prête à m'aider et à me donner des synonymes ☺ je n'oublie pas Lithium t'inquiète.. Enfin, je remercie mon compagnon de thèse avec qui j'ai partagé ces trois années du début jusqu'à la dernière minute de soutenance Mr Sourice jUlien, Roi et maître de Office et Origin, plus fort que lui ça n'existe pas ! Celui qui m'a aussi stressé matin et soir dans le car avec son nombre de pages, les recettes et les adresses de resto☺

Je n'oublie pas les gens de NT team et l'équipe capteur sans lesquels notre couloir serait rempli d'une froideur.

Mes derniers remerciements vont aux personnes sans lesquelles je n'aurai pas pu dépasser les obstacles de la vie : à ma famille en particulier mes parents Rachid et Nacira qui m'ont toujours soutenu malgré la distance et qui m'ont toujours encouragée à aller décrocher ce Doctorat, ma petite sœur Amel future pharmacienne et mon petit frère Amine qui a obtenu son bac, sans oublier ma chère amie Sabrina. Je vous adore et merci d'avoir été là pour moi. Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur celui qui m'a supporté pendant toute cette thèse, celui qui m'a encouragé à aller de l'avant, celui qui m'a écouté quand j'en avais besoin..Yanis, ton amour, ton affection, ton amitié et ton soutien INCOMMENSURABLE, te souviens-tu de ce mot ? Toutes ces qualités m'ont permis de surmonter cette épreuve…En amour ou dans la vie professionnelle, rien ne pourra nous arrêter…

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS 3

TABLE DES MATIÈRES 7

TABLE DES ACRONYMES 11

INTRODUCTION GENERALE 13

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 17

I.1 Principales caractéristiques du dioxyde de titane 18

I.1.1 Histoire et développement du TiO_2 18

I.1.2 Propriétés structurales 19

I.1.3 Propriétés électroniques et optiques 21

I.1.4 Applications 22

I.2 Les méthodes de synthèse 25

I.2.1 Voie mécanique 26

I.2.2 Synthèses en phase liquide 26

I.2.3 Synthèses en phase gaz 29

I.2.2.4 La pyrolyse laser 31

I.3 Le dopage du dioxyde de titane 32

I.3.1 Le dopage cationique 33

I.3.2 Le dopage anionique 34

I.3.3 Dépôt de métaux nobles 36

I.4 La photocatalyse hétérogène 39

I.4.1 Définition et historique 39

I.4.2 Principe 40

I.4.3 Paramètres influençant les conditions expérimentales 42

I.4.4 Les photocatalyseurs 45

I.4.5 Les acides carboxyliques : adsorption et dégradation photocatalytique 57

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE 63

II.1 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de titane 64

II.1.1 Le laser et le cheminement optique 67

II.1.2 L'enceinte de réaction 67

II.1.3 Le pyrosol 68

II.1.4 Les précurseurs et les gaz réactifs 69

II.1.5 Préparation des mélanges pour la synthèse des nanoparticules 72

II.1.6 Le collecteur de poudres 73

II.2 Paramètres importants 74

II.3 Caractérisations physico-chimiques des poudres 76

II.3.1 Analyses chimiques 77

II.3.2 Mesure de la surface spécifique 77

II.3.3 Microscopie électronique en transmission 78

II.3.4 Microscopie électronique à balayage 79

II.3.5 Diffraction des rayons X 80

II.3.6 Spectrométrie photoélectronique des rayons X 82
II.3.7 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse 83
II.3.8 Autres techniques 85

II.4 Tests photocatalytiques 88
II.4.1 Protocole des tests photocatalytiques 88
II.4.2 Les polluants modèles 93
II.4.3 Appareils d'analyse 95

II.5 Conclusion du chapitre 97

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DE NANOPARTICULES À BASE DE TiO_2 ..... **99**

III. 1 Nanoparticules de TiO_2 modifiées à l'or 100
III.1.1 Synthèse 100
III.1.2 Caractérisations physico-chimiques 102
III.1.2.1 Caractérisation morphologique 102
III.1.2.2 Caractérisation structurale 107
III.1.2.3 Analyses XPS 110
III.1.2.4 Propriétés optiques 111

III.2 Nanoparticules de TiO_2 dopées à l'azote et modifiées avec l'or 113
III.2.1 Synthèse 113
III.2.2 Caractérisations physico-chimiques 114
III.2.2.1 Caractérisation morphologique 114
III.2.2.2 Caractérisation structurale 117
III.2.2.3 Analyses XPS 119
III.2.2.4 Propriétés optiques 123

III.3 Conclusion du chapitre 124

CHAPITRE 4 : EVALUATION DE L'ACTIVITÉ PHOTO CATALYTIQUE **125**

Partie A : Dégradation photocatalytique de l'acide formique 125

Partie B : Dégradation photocatalytique des acides carboxyliques (C2-C4) et de l'acide benzoïque 125

Partie A : Dégradation photocatalytique de l'acide formique 126

IV.1 Etude du TiO_2 PL et comparaison avec le TiO_2 P25 126
IV.1.1 Etude de l'adsorption de l'acide formique 126
IV.1.2 Effet de la concentration de l'acide formique sur la vitesse de dégradation 128
IV.1.3 Effet de l'irradiance sur la vitesse de dégradation 129
IV.1.4 Comparaison de l'activité photocatalytique 132

IV.2 Etude de l'activité photocatalytique des poudres de TiO_2 modifiées sous irradiation UV 133
IV.2.1 Effet de la quantité d'or 133
IV.2.2 Effet du dopage à l'azote 139

IV.3 Etude de l'activité photocatalytique des poudres de TiO_2 modifiées sous irradiation Visible 141

Partie B : Dégradation photocatalytique des acides carboxyliques (C2-C4) et de l'acide benzoïque 143

IV.1 Dégradation photocatalytique de l'acide acétique (CH_3COOH) 146
IV.1.1 Irradiation UV 147
IV.1.2 Irradiation visible 151
IV.2 Dégradation photocatalytique de l'acide propionique (CH_3CH_2COOH) 152
IV.2.1 Irradiation UV 153
IV.2.2 Irradiation Visible 156
IV.3 Dégradation photocatalytique de l'acide iso-butyrique ($(CH3)_2$-CH-COOH) 157
IV.3.1 Irradiation UV 157
IV.4 Dégradation photocatalytique de l'acide benzoïque (C_6H_5COOH) 159
IV.4.1 Irradiation UV 159
IV.5 Conclusion du chapitre 163
CONCLUSION GÉNÉRALE 165
ANNEXES 171
Annexe I : Etude préliminaire sur la synthèse de NPs de Bi_2O_3 et Bi_2O_3-TiO_2 et propriétés photocatalytiques 172
Annexe II : Etude RPE sur les poudres sans polluant 184
Annexe III : Propriétés de surface des photocatalyseurs 186
Annexe IV : Publication 187
LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX 195
BIBLIOGRAPHIE 200

TABLE DES ACRONYMES

BC : Bande de Conduction

BET (théorie de): Brunauer, Emmett et Teller

BV : Bande de Valence

CVD : Chemical Vapor Deposition

DRX : Diffraction des Rayons X

EDX : Energy-Dispersive X-ray - Spectrométrie à dispersion d'énergie

HPLC : Chromatographie Liquide à Haute Performance

ICP-AES: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique en Transmission

NPs : Nanoparticules

PL : Photoluminescence

PVD : Physical Vapor Deposition

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

TRMC : Time Resolved Microwave Conductivity

TTIP : Tétraisopropoxyde de Titane

UV: Ultra-Violet

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy- Spectroscopie de photoélectrons

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

La pénurie en eau potable constitue une des problématiques géopolitiques et environnementales majeures de nos sociétés depuis près d'un siècle. En effet, la démultiplication de la population mondiale qui a caractérisé le XX^{ème} siècle a impliqué une très forte augmentation de la demande en eau, et plus particulièrement en eau potable. Le ratio de la consommation d'eau totale sur le nombre d'humains est effectivement passée de 400 à 1385 m^3 par an entre 1940 et aujourd'hui, ce qui est évidemment compréhensible étant donné que la population de la planète a dépassé le seuil de 7 milliards alors qu'elle n'était que de 2 milliards en 1940. Malheureusement, cette situation pose problème car ces chiffres ne représentent qu'une moyenne mondiale, derrière laquelle se cachent une inégalité flagrante d'une région du monde à une autre : 37 pays sont actuellement en stress hydrique, c'est-à-dire que leur consommation annuelle peine à dépasser les 500 m^3 par an par habitant alors que la consommation nord-américaine, par exemple, s'élève à près de 3000 m^3 par an par habitant. Quoi qu'il en soit ce sont les perspectives des années à venir qui soulèvent le plus d'inquiétude. D'après les chiffres de l'organisation des nations unies (ONU), la croissance démographique ininterrompue risque d'entraîner, d'ici 2025, le stress hydrique touchera près des 2/3 des 8 milliards d'âmes que comptera la planète Terre.

En effet, outre le fait que la surface d'eau potable disponible par habitant baisse de manière alarmante, la pollution et le manque d'assainissement et donc la présence de polluants organiques ou biologiques dans l'eau sont les deux autres facteurs de pénurie, notamment dans les pays en voie de développement. En tant que scientifiques, nous devons tenter d'y remédier et proposer des solutions. Plusieurs traitements sont utilisés pour la dégradation des molécules organiques polluantes : des traitements physiques, comme la décantation, la filtration, ou encore l'adsorption sur du charbon actif ; biologiques, par certaines bactéries ; chimiques, par l'oxydation à l'ozone ou au chlore. Toutefois, ces procédés impliquent une mise en œuvre complexe, un coût élevé, et surtout un certain manque d'efficacité, car elles ne permettent pas l'obtention d'une eau parfaitement potable.

Efficace, économique, et facile à mettre en œuvre, la photocatalyse hétérogène semble donc s'imposer comme la solution optimale. S'appuyant sur l'absorption d'énergie solaire (ressource naturelle accessible pour tous) par un semi-conducteur, elle engendre le transfert

d'un électron de sa bande de valence à sa bande de conduction, ce qui induit des réactions d'oxydo-réduction permettant de dégrader les polluants adsorbés. Etant données ces nombreuses propriétés et applications possibles, le dioxyde de titane est actuellement le photocatalyseur le plus étudié, néanmoins, son activité photocatalytique est limitée par le fait que son activation n'est possible que par les rayonnements ultra-violets, qui représentent seulement 5% de l'énergie émise par le soleil. C'est pourquoi ce travail de recherche propose de synthétiser par pyrolyse laser en une seule étape, des nanoparticules à base de dioxyde de titane modifiées afin de viser une meilleure activité sous UV et/ou une activité sous lumière visible. Ces matériaux sont ensuite testés en photocatalyse.

Ce manuscrit comporte 5 chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique faisant le point sur les principaux axes de recherche à savoir la synthèse, la caractérisation du dioxyde de titane et son utilisation en photocatalyse. Les différentes techniques de synthèse permettant l'obtention de ce matériau, notamment la pyrolyse laser adaptée pour la synthèse de phase contrôlée. Les nombreuses stratégies menées pour pallier les limitations du TiO_2 seront développées. La notion de photocatalyse hétérogène sera également présentée et les mécanismes de dégradation photocatalytique de quelques polluants modèles seront abordés.

Le second chapitre présentera de manière détaillée le montage et le protocole expérimental de la pyrolyse laser. Les techniques de caractérisation physico-chimiques des nanoparticules synthétisées seront également décrites. Les tests photocatalytiques ainsi que les appareils d'analyse permettant l'évaluation de l'activité photocatalytique seront détaillés.

Dans le troisième chapitre, les conditions de synthèse de poudres à base de TiO_2 modifiées avec des nanoparticules d'or et/ou dopées avec de l'azote par la méthode pyrolyse laser seront présentées. La caractérisation morphologique, structurale, électronique et optique sera discutée en corrélation avec les conditions expérimentales.

Le chapitre IV quant à lui est divisé en deux parties : la première décrit et discute les résultats des tests photocatalytiques réalisés sur les poudres à base de TiO_2 modifiées avec l'or vis-à-vis de la dégradation de l'acide formique sous irradiation UV et visible. A l'issue de

ce travail, une série de photocatalyseurs a été sélectionnée pour une étude présentée en seconde partie et consacrée à l'évaluation de l'activité photocatalytique pour la dégradation d'acides carboxyliques à plus longue chaine carbonée linéaire et cyclique sous UV et visible. La compréhension des mécanismes de dégradation sera abordée à l'aide de techniques (TRMC, RPE) permettant d'évaluer les phénomènes de recombinaison et la présence de radicaux réactionnels.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I.1 Principales caractéristiques du dioxyde de titane

I.1.1 Histoire et développement du TiO_2

A l'heure actuelle, le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé dans de nombreux secteurs de l'industrie tels que l'automobile, l'alimentaire, la cosmétique..etc. Découvert en 1791 par William Gregor [1], cet élément est présent comme composant de l'ilménite de formule $Fe^{2+}TiO_3$. En 1910, M.A. Hunter met au point une méthode de production du TiO_2 pure mais c'est seulement en 1921 qu'a eu lieu sa première commercialisation en tant que pigment blanc dans les peintures.

En 1929, la notion de photoactivité liée au TiO_2 est observée dans la décoloration des bâtiments contenant ce pigment blanc après une longue exposition au soleil, ce n'est qu'en 1938 qu'un rapport fiable portant sur la décoloration des polluants a été publié [2]. Le terme « photocatalyseur » a été utilisé qu'en 1956 par Mashio *et al.* au sujet de l'oxydation de solvants organiques (alcool) sous irradiation UV. Les auteurs ont observé l'autooxydation de ces derniers et la formation de H_2O_2. En 1972, la photolyse de l'eau, c'est-à-dire sa décomposition en oxygène et hydrogène sous irradiation UV a marqué l'avancée des recherches fondamentales sur le TiO_2 [3]. Depuis, le nombre d'études et de publications sur le TiO_2 a augmenté très rapidement, actuellement elles dépassent les 10.000 publications par an (figure I.1).

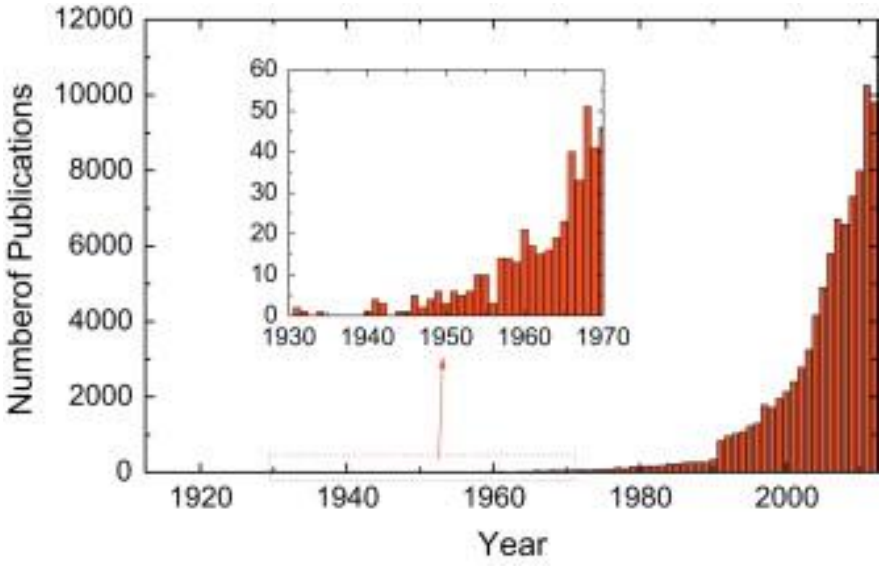


Figure I.1 : Evolution du nombre d'articles publiés sur le TiO_2 [2]

Cet engouement s'explique par ses propriétés ainsi que ses nombreuses applications qui seront abordées plus en détail dans les paragraphes suivants.

I.1.2 Propriétés structurales

Le dioxyde de titane TiO_2 peut être trouvé dans la nature sous trois différentes formes cristallographiques qui, sont dans l'ordre de leur découverte, l'anatase (1801), le rutile (1803) et la brookite (1825) [4]. Ces trois polymorphes sont constitués d'une brique octaédrique qui se reproduit pour former la structure cristallographique. Chaque octaèdre est constitué d'un ion Ti^{4+} entouré de six ions O^{2-} (figure I.2). Il existe deux autres types de structures synthétisées à partir de la phase rutile : le TiO_2 (II) qui possède la structure de PbO_2 et le TiO_2 (H) avec une structure dite « Hollandite » [4].

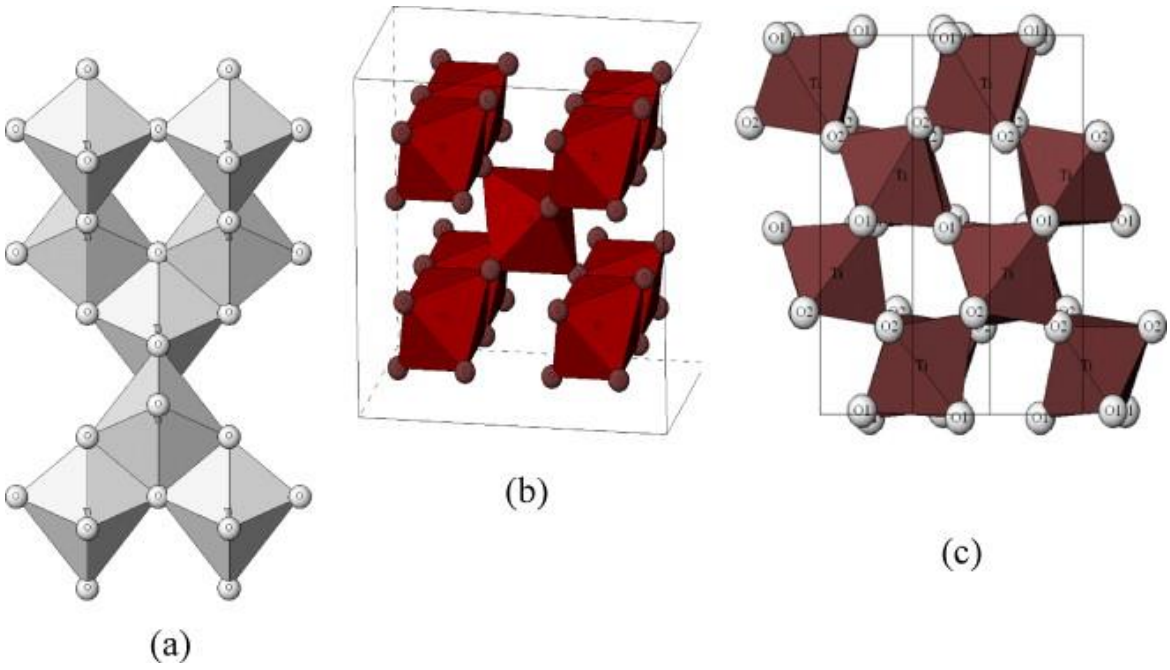


Figure I.2 : Les structures cristallines du TiO_2 anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [5]

L'octaèdre TiO_6 est centré sur un atome de titane, les sommets des octaèdres sont des atomes d'oxygène où chacun est lié à trois atomes de titane. Ces trois structures cristallines diffèrent selon le mode d'assemblage du motif octaédrique TiO_6. Dans la phase rutile, les arêtes de l'unité octaédrique sont partagées formant ainsi une maille quadratique contenant deux motifs TiO_2. Pour la phase anatase, celle-ci est formée à partir d'une maille quadratique contenant quatre motifs TiO_2 qui se partagent leurs sommets. La brookite possède une

maille orthorhombique contenant huit motifs TiO_2 dans laquelle les sommets et les arrêtes de l'octaèdre sont partagées. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,93 A° dans l'anatase, 1,96 A° dans le rutile et 1,87 A° dans la brookite [6]. Le tableau I.1 regroupe les principales caractéristiques cristallographique des différentes phases du dioxyde de titane. La stabilité du dioxyde de titane provient des très fortes liaisons entre les cations Ti^{4+} tétravalents et les anions O^{2-} bivalents. Par conséquent, c'est un matériau inerte chimiquement et qui est soluble seulement dans l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

Tableau I. 1 : Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du dioxyde de titane [6]

Phase cristalline	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)
Rutile	quadratique	$P\frac{4_2}{m}mm$	a=b= 0,4587, c= 0,2954
Anatase	quadratique	$I\frac{4_1}{a}md$	a=b= 0,3782, c= 0,9514
Brookite	orthorhombique	Pbca	a= 0,9184, b= 0,5447, c= 0,5145

Des calculs thermodynamiques ont montré que le rutile est la phase la plus stable à différentes températures et pour des pressions pouvant atteindre 60 kBar [4]. La faible énergie de Gibbs (4-20 KJ/mole) entre les trois structures cristallines suggère que les phases anatase et brookite peuvent être aussi stable que le rutile à température et pression ambiante. A haute pression, le TiO_2 possède cinq formes : le TiO_2(II), une phase monoclinique (groupe d'espace : $P2_1/c$), le TiO_2-OI orthorhombique, une forme cubique et le TiO_2-OII orthorhombique.

Enfin, l'anatase est considérée comme cinétiquement stable c'est-à-dire que sa transformation en rutile à basse température est tellement lente qu'elle peut être négligée. A l'échelle macroscopique, la transformation de la phase anatase vers le rutile est irréversible, elle se produit à une température supérieure à 600° C [7], tandis que pour du TiO_2 nanométrique, la transition a lieu à une température inférieure 390° C [8].

I.1.3 Propriétés électroniques et optiques

Selon la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur: Diagramme E (Energie) - k (Vecteur d'onde), la structure électronique de bandes diffère d'une phase à une autre pour le dioxyde de titane. En effet, la bande interdite (band gap) peut être « indirect » c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur k (figure I.3) ou « direct » lorsque les deux valeurs sont voisines du vecteur d'onde k sur le diagramme E(k). La bande de valence est constituée des états p de l'oxygène, et la bande de conduction des états d du titane. Ainsi, le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite de 3,26 eV (380 nm), sous sa forme rutile la bande interdite est de 3,05 eV (407 nm) et enfin sa forme brookite avec une bande interdite de 3,14 eV (395 nm). Le tableau I.2 présente quelques propriétés physiques des différentes formes du dioxyde de titane.

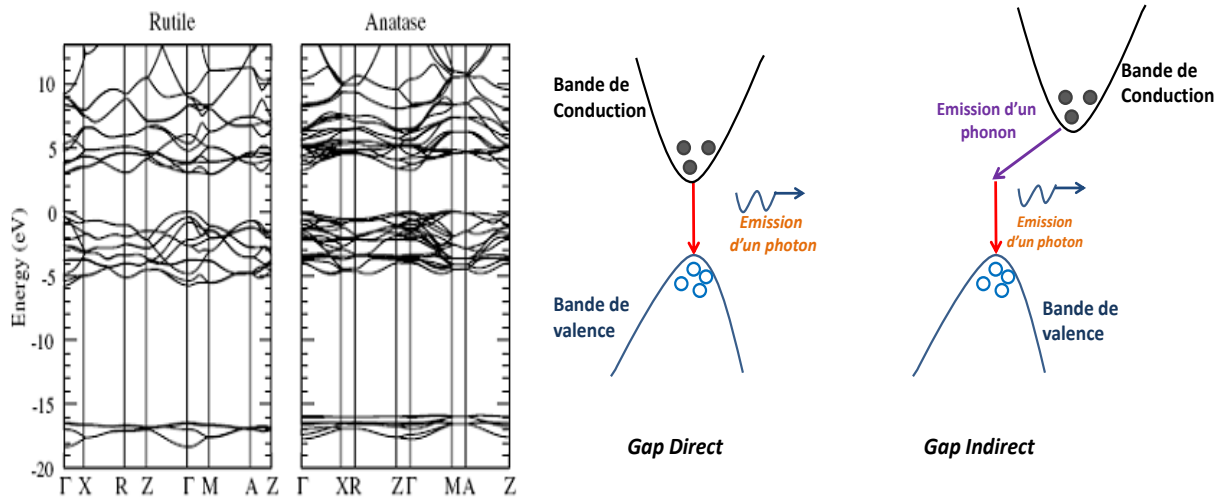


Figure I.3 : Structure de bandes calculées du rutile et de l'anatase (gauche) et illustration des différents types de bandes interdites (droite) [9]

Tableau I. 2 : Les propriétés physiques du dioxyde de titane [9]

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction (n_g-n_p)	2,9467-2,6506	2,5688-2,6584	2,809-2,677
Densité	4,13	3,79	3,99
Energie du gap (eV)	3,05	3,26	3,14
Constante diélectrique	110	55	78

Par ailleurs, le TiO_2 est connu pour ses propriétés optiques dont son haut indice de réfraction et parmi ses trois phases cristallines, le rutile est celui qui possède l'indice de réfraction le plus élevé. Le dioxyde de titane présente un taux important de couverture, en combinant cette propriété avec sa réfraction particulièrement élevée, celui-ci reflète 96 % de la lumière incidente dans le domaine visible du spectre, ce qui lui procure sa couleur blanche à l'échelle micrométrique (poudre). Du fait de ces propriétés, le TiO_2 est le pigment blanc le plus opaque utilisé dans l'industrie (peintures, revêtements, plastiques, encres, médicaments et dentifrices, colorant alimentaire…).

I.1.4 Applications

Qu'il soit à l'échelle nanométrique ou micrométrique, le dioxyde de titane possède de nombreuses applications (tableau I.3) grâce à ses différentes propriétés. Ainsi, en sus de son utilisation comme pigment dans les peintures, le TiO_2 est également retrouvé dans les cosmétiques et les produits alimentaires (colorant E-171). De plus, l'absorption des rayonnements UV-A (320-400 nm) et UV-B (290-320) par les particules de rutile permet une utilisation dans les crèmes solaires à haut indice de protection pour une meilleure filtration des rayonnements nuisibles [10] de par son haut indice de réfraction (figure I.4).

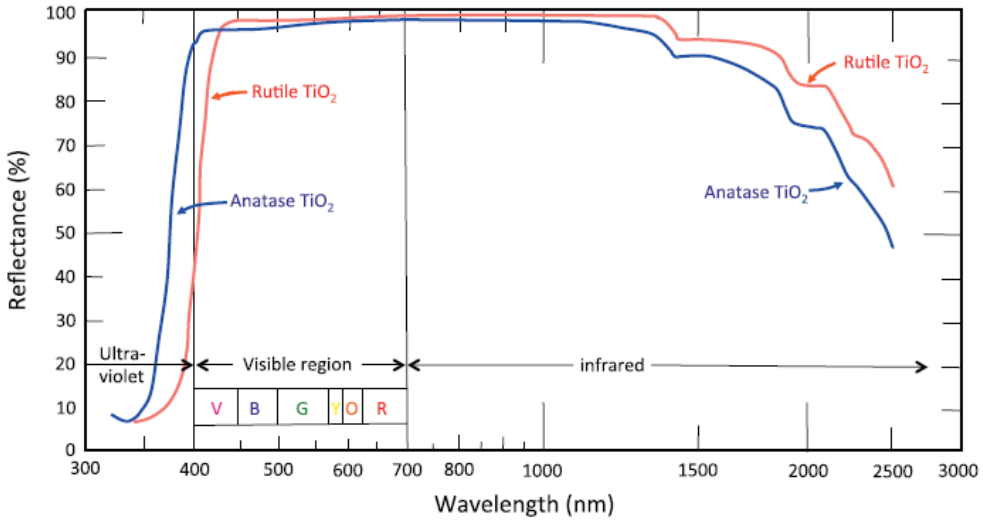


Figure I.4 : Spectre de réflectance du TiO_2 [2]

Une autre application importante du TiO_2 est l'effet antibactérien (stérilisation). Ce dernier est utilisé avec succès pour des applications en microbiologie en tant que microbiocide. Vers 1985, des bactéries telles que « Escherichia coli [11], [12], Streptococcus sobrinus AHT [13], Pseudomonas aeruginosa protein [14] et Candida albicans fungi [15] » ainsi que des cellules tumorales (Hela cells) [16] ont été complétement décomposées en CO_2 et H_2O sous irradiation UV. Pour éliminer les germes bactériologiques présents dans les hôpitaux, le TiO_2 est mélangé dans les ciments et peintures des murs des salles d'opérations chirurgicales ou anti cancéreuses [2].

En 1997, l'équipe de Fujishima *et al.* a publié pour la première fois les propriétés super hydrophile photo-induites des films de TiO_2 sous irradiation UV (figure I.5), l'angle de contact formé entre la surface du film et l'eau devient inférieur à 5°. Cette propriété a conduit à des applications « antibuée » par dépôt de films minces de TiO_2 sur des miroirs, des rétroviseurs [17].

Une nouvelle propriété dite « autonettoyante » peut ressortir en couplant la superhydrophilie photo-induite à l'activité photocatalytique du TiO_2. En effet, en combinant la dégradation des molécules organiques par photocatalyse et les propriétés superhydrophile éliminant ces polluants par formation d'un film d'eau, qui en glissant par gravité entraîne avec lui l'ensemble des salissures oxydées et réduites, la surface devient alors plus facile à nettoyer par un rinçage à l'eau ou simplement par la pluie. Ainsi, des matériaux autonettoyants ont été commercialisés, parmi eux les verres autonettoyants de

chez Saint-Gobain, Sun-clean, Bioclean, les toiles antisalissure à Shanghai…etc. Par conséquent, l'incorporation du TiO_2 dans les matériaux de construction peut avoir un effet sur la dépollution de l'air. Ainsi, le processus de photocatalyse permettra de réduire la concentration des composés organiques volatiles [18].

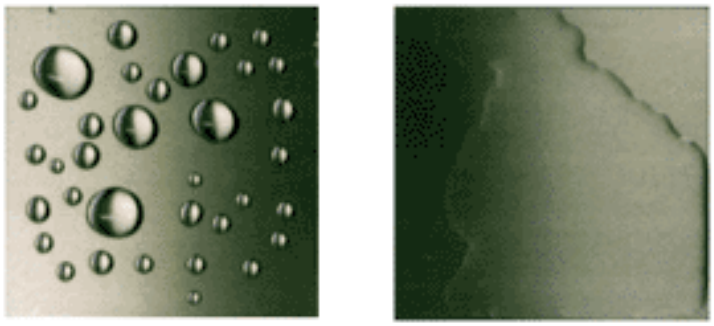


Figure I.5 : Gouttelettes d'eau sur la surface d'un matériau avant irradiation UV (gauche) et après irradiation UV (droite) [19]

Le TiO_2 possède d'autres applications, on peut citer son utilisation pour la détection de gaz de par la dépendance de sa conductivité électrique avec la composition du gaz [20] et enfin son emploi dans les dispositifs électrochromiques dans lesquels il joue le rôle d'un conducteur [21].

Le domaine de l'énergie tire également partie de la stabilité de l'oxyde dans les cellules photovoltaïques pour la production d'électricité à partir de l'énergie solaire comme la cellule solaire à colorant DSSC, mise au point par Grätzel et O'Regan en 1991 [22] dans laquelle les nanoparticules de TiO_2 sont sensibilisées par un colorant capable d'absorber les rayonnements solaires. Une autre application concernant la production et le stockage d'énergie propre sans recours aux ressources fossiles est la production d'hydrogène par la dissociation photocatalytique de molécules d'eau ou de solvants organiques [23].

Le tableau I.3 résume les applications du TiO_2, celle présentant le plus grand intérêt reste néanmoins la photocatalyse, ce processus sera détaillé dans la section I.4.

Tableau I. 3 : Récapitulatif des applications du TiO_2

Domaine	Applications	Propriétés
Environnement	Papier peint, peinture, enduits, rideaux, abat-jour de fenêtre, Ciment, vitres, tuiles. Murs de tunnel, lampes de tunnels, murs insonorisés Purificateur d'air, désinfection des eaux usagées	Autonettoyant Antibactérien Purification de l'air Purification de l'eau
Médical	Carrelage, murs des salles d'opérations	Antibactérien Stérilisation Autonettoyant
Energie	Cellules solaires Production d'hydrogène	Conversion de l'énergie solaire Hydrolyse de l'eau

I.2 Les méthodes de synthèse

De nombreuses formes géométriques du dioxyde de titane sont synthétisées (nanoparticules, nanofils, nanotubes, sphères,…) (figure I.6), cette grande variété de nanoparticules a suscité un grand intérêt pour le développement des méthodes de préparation. Nous distinguerons ici les méthodes chimiques ou physiques ; en phase liquide ou gaz ainsi que la voie mécanique. Dans les paragraphes suivants les méthodes de préparation les plus couramment utilisées seront présentées.

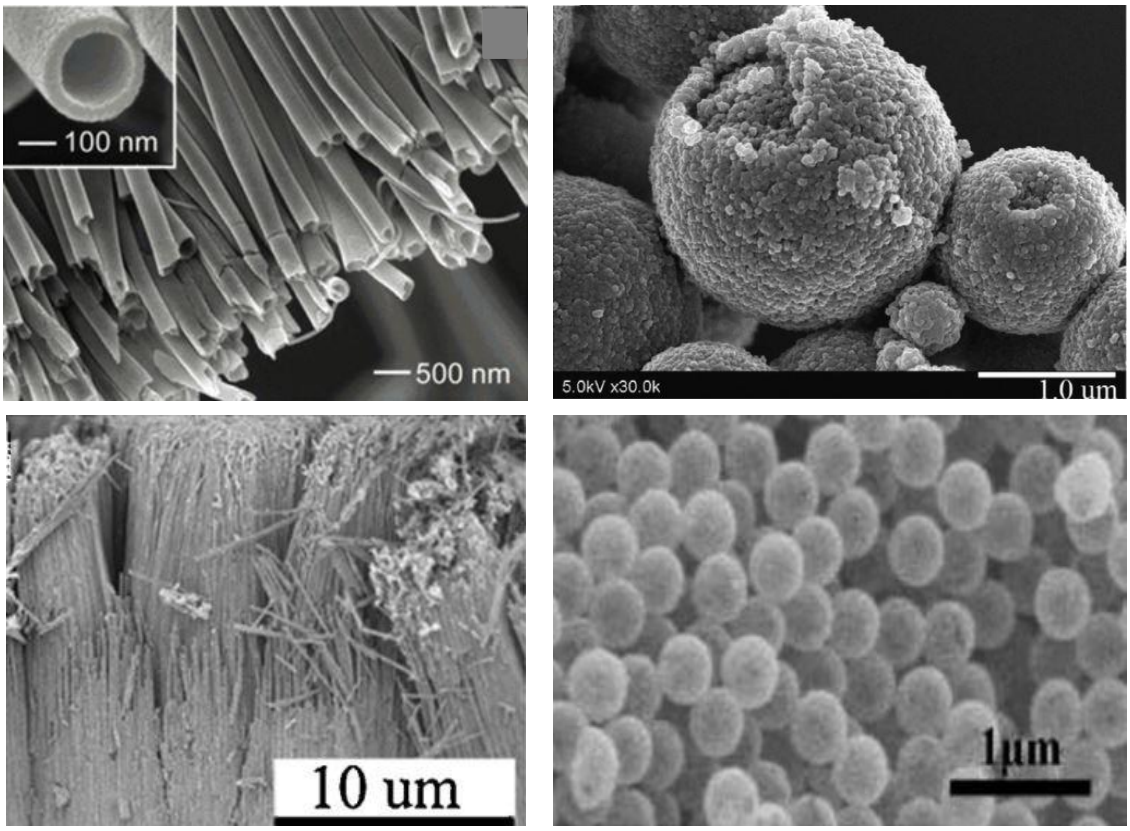


Figure I.6 : Différentes morphologies du TiO_2 [24]

I.2.1 Voie mécanique

La mécano-synthèse est une technique de broyage de poudres micrométrique de TiO_2 à l'aide d'un broyeur contenant des billes qui peuvent être en carbure de tungstène ou en agate. Ainsi, à forte vitesse d'agitation de 710 tours.min^{-1}, il est possible d'obtenir une poudre de TiO_2 à l'échelle nanométrique [25]. Par ailleurs, le broyage entraîne une transformation de phase de l'anatase en rutile en passant par la phase TiO_2 (II) [26] Cette caractéristique est très intéressante du fait qu'en général un traitement thermique est indispensable pour la conversion de l'anatase en rutile. Cette méthode est peu coûteuse et facile à mettre en œuvre.

I.2.2 Synthèses en phase liquide

I.2.2.1 Méthodes hydrothermales et solvothermales

Ces deux méthodes reposent sur des réactions chimiques entre le précurseur de titane et un solvant qui peut être aqueux (on parle alors de la méthode hydrothermale) ou organique

(méthode solvothermale). Les précurseurs de Ti utilisés lors d'une synthèse par voie hydrothermale sont $TiOSO_4$, $H_2TiO(C_2O_4)_2$, $TiO(NO_3)_2$, les gels amorphes de TiO_2,nH_2O ou encore $TiCl_4$ en présence d'acide [27]–[31]. Ces deux méthodes de synthèse permettent de contrôler la taille, la morphologie des particules (nanoparticules, nanofils, nanobâtonnets, nanotubes) et la phase cristalline en ajustant la température, la pression du milieu (autoclave), le temps de synthèse, et la concentration des précurseurs [32]. Ainsi, il est possible de former seulement la phase anatase ou la phase rutile ou un mélange des deux.

I.2.2.2 Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est un procédé de chimie douce c'est-à-dire qu'il s'effectue en solution liquide à température ambiante. Cette technique est utilisée pour l'élaboration de couches minces sur des verres, des céramiques, de poudres et de composés hybrides organiques-inorganiques. Le principe consiste en une hydrolyse d'un précurseur de titane (un alcoxyde $Ti(OR)_4$ où *R* désigne un radical alkyl de type *méthyl, éthyl, isopropyl, tetra-butyl*. Dès lors un groupe hydroxyle se lie à l'atome métallique. Cette réaction est suivie d'une condensation des molécules hydrolysées enclenchant le processus de nucléation-croissance qui mène ainsi à la formation du sol (solution colloïdale), après évaporation du solvant, un gel solide est obtenu. Ces mécanismes peuvent être accélérés par l'ajout de catalyseurs acides tels que HCl ou basiques tels que NH_4OH ou NaOH. Les avantages de ce procédé sont nombreux : la pureté, l'homogénéité, la flexibilité, la facilité de mise en œuvre, et la possibilité de faire des dépôts sur des surfaces larges et complexes. Grâce à la maîtrise des paramètres de la voie sol-gel (pH, solvant, variation des alcoxydes, ajout de catalyseur), diverses formes peuvent être obtenues dont la taille et la forme sont contrôlées : nanoparticules, nanofils, nanobâtonnets [33]–[36].

La co-précipitation peut également être considérée comme une méthode sol-gel. Cette technique consiste à mélanger deux solutions afin d'obtenir après précipitation un solide. Généralement, une solution de précurseurs de TiO_2 par exemple le tétra chlorure de titane $TiCl_4$, le trichlorure de titane $TiCl_3$, ou encore le sulfate de titane $Ti(SO_4)_2$ est mélangée à une solution basique telle que l'hydroxyde de sodium (NaOH), ou l'ammonium (NH_4OH) ou encore l'urée (NH_2CONH_2). Après formation de l'oxyde, des étapes de lavages sont réalisées afin d'éliminer les résidus. Ensuite, un traitement thermique est nécessaire pour une

cristallisation du matériau. Généralement, la phase cristalline obtenue par cette méthode est l'anatase. Les avantages de cette méthode sont sa facilité de mise en œuvre, son faible coût, et sa rapidité.

I.2.2.3 Microémulsion

La synthèse du TiO_2 par microémulsion nécessite la présence d'une phase organique, d'une phase aqueuse et d'un tensioactif. Ce dernier est constitué d'une partie hydrophobe et d'une partie hydrophile qui en présence ou en absence d'eau forme des micelles. Une microémulsion peut donc être définie comme une solution thermodynamiquement stable de deux liquides non miscibles composés de microdomaines d'un ou deux liquides stabilisés par un film interfacial de tensioactifs. Les précurseurs de Ti utilisés lors de ces synthèses sont l'isopropoxyde, le butoxyde de titane ou encore le $TiCl_3$. Dans ce cas, un traitement thermique est indispensable afin d'éliminer les résidus organiques, l'eau et cristalliser la phase amorphe du TiO_2 [37], [38].

I.2.2.4 Méthode électrochimique et oxydation directe

L'électrodéposition est une méthode de synthèse utilisée pour produire des revêtements métalliques de surface. La cathode dans ce cas est le substrat, elle est immergée dans une solution contenant le sel du matériau qui doit être déposé. Les ions métalliques sont réduits sur la cathode. Parmi les précurseurs les plus utilisés, le $TiO(SO_4)$, le $(NH_4)TiO(C_2O_4)_2$. En utilisant un « template » d'alumine comme anode, des nanotubes de TiO_2 ont été obtenus par anodisation dans une solution de $TiCl_3$. Il est possible de contrôler dans ce cas aussi la structure et la morphologie du dépôt en ajustant le potentiel de travail, la densité de courant ou le pH [39], [40].

En ce qui concerne l'oxydation directe, celle-ci consiste en une oxydation anodique ou encore chimique en utilisant des oxydants tel que H_2O_2. Les cristallites de TiO_2 sont formées par un mécanisme de dissolution-précipitation. L'ajout de sels inorganiques de type NaX où X= F^-, Cl^-, et SO_4^{2-} permet la synthèse de nanobâtonnets, les ions F^- et SO_4^{2-} favorisent la phase anatase alors que Cl^- provoque la formation de la phase rutile [41].

I.2.3 Synthèses en phase gaz

I.2.3.1 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

C'est un processus dans lequel une réaction chimique est produite. Dans un four, le précurseur est porté à l'état vapeur, il se décompose puis se condense pour former un nanomatériau solide à la surface d'un substrat. Cette technique est utilisée pour la production de couches minces, de revêtements solides de surfaces… Diverses formes nanométriques peuvent être obtenues en ajustant quelques paramètres comme le débit de gaz porteur, la température, la pression et même la géométrie de la chambre de dépôt [42]–[45]. Le précurseur employé par ces auteurs est le TTIP.

I.2.3.2 Le dépôt physique en phase vapeur (PVD)

la PVD désigne une famille de techniques de dépôt de couches minces, parmi elles ; la pulvérisation ionique (Sputtering), l'évaporation thermique et l'implantation d'ions,... Contrairement à la CVD, ce procédé n'implique pas de réaction chimique du précurseur vers le produit mais exige des précurseurs stables thermiquement. En effet, le matériau est évaporé à partir d'un creuset chauffé par un faisceau d'électrons (electron beam EB-PVD) ou un laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) puis transporté jusqu'à un substrat où le processus de nucléation croissance de particules/ou films est initié [46], [47].

Il existe d'autres méthodes basées sur le dépôt en phase vapeur. La technique *Sputtering* avec un courant direct (CD) [48] ou par radio fréquences (RF) [49] pour produire des films minces utilise un plasma constitué d'argon et d'oxygène, les ions Ar bombardent une électrode de TiO_2 ou de Ti et les atomes sont ensuite déposés sur le substrat. Une autre méthode appelée *l'épitaxie par jet moléculaire* consiste en une ablation d'une cible de TiO_2 par un pulse laser puis dépôt sur un substrat sous atmosphère Ar/O_2 [50], [51]. Ces méthodes apportent un très bon contrôle de la croissance des particules mais la production demeure faible et le coût cher.

I.2.3.3 La combustion

La synthèse par combustion repose sur une réaction suffisamment exothermique. En effet, les précurseurs (TTIP ou $TiCl_4$) sont décomposés par effet thermique dans une flamme résultant de la combustion entre un comburant et un carburant. Le processus de formation

des nanoparticules est la nucléation-croissance qui se produit dans la flamme (figure I.7). En général, le combustible est l'oxygène ou l'air et le carburant soit le méthane, l'éthylène ou l'acétylène [52], [53] . Cette technique permet une production élevée de nanoparticules de TiO_2, et un contrôle de la taille. Des études ont montré que l'agglomération des particules pouvait être contrôlée par la position et la température de la flamme [54], [55] et inhibée par l'emploi de O_2 au lieu de l'air [56] .Parmi les structures cristallines obtenues par combustion, l'anatase est la phase la plus souvent observée [57]. Cette technique permet une production élevée de nanoparticules de TiO_2

Parmi les autres méthodes de synthèse en voie gazeuse, qui présentent des similitudes avec la combustion, on peut citer la pyrolyse laser qui sera développée dans le paragraphe suivant et la spray-pyrolyse (*flame spray pyrolysis*) [58], [59]. Cette dernière est très semblable à la CVD, mais dans ce cas, le précurseur est nébulisé sous forme d'un aérosol puis entraîné par des gaz porteurs (O_2, CH_4 ou C_3H_8) vers la flamme, l'oxygène joue le rôle à la fois du carburant et de l'oxydant. Contrairement à la CVD et PVD qui nécessitent une basse pression et une haute température, cette méthode de synthèse est réalisée sous les conditions normales de température et de pression.

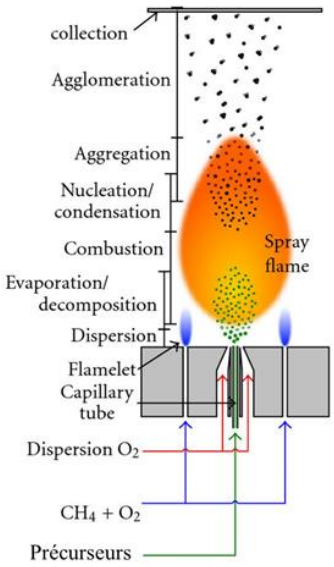


Figure I.7 : Représentation schématique de la croissance des nanoparticules en phase gaz [59]

I.2.2.4 La pyrolyse laser

La pyrolyse laser est le procédé de synthèse choisi pour les travaux de cette thèse. La première synthèse de poudres nanométriques par pyrolyse laser appelée également *Chemical Vapor Pyrolysis* (LaCVP), a été introduite en 1982 au Massachusetts Institute of Technology par l'équipe de Cannon et Haggerty [60] pour l'élaboration de céramique à l'échelle nanométrique à base de silicium (Si, Si_3N_4, SiC) . En France, cette méthode de synthèse a été introduite au CEA de Saclay en 1987 par M. Cauchetier [61], elle n'a cessé de se développer et varier le type de nanoparticules produites. En effet, des composés tels que les nanoparticules d'oxydes de métaux de transitions (Ti, Fe, Y, Ce, Zr, …), les carbures, les nitrures de silicium ainsi que les fullerènes ont été synthétisés [62], [63]. La synthèse de nanoparticules de TiO_2 par pyrolyse laser a été initiée en 1987 [64]. Casey *et al.* ont comparé deux précurseurs de TiO_2, l'isopropoxyde de titane (TTIP) et le butoxyde de titane $Ti(OBu)_4$ pour les premières synthèses d'oxydes de titane. Le $Ti(OBu)_4$ n'est pas un bon candidat car il est peu volatile et son absorption de la radiation laser est faible. En 1990, Curcio *et al.* ont apporté un développement particulier à cette technique en utilisant l'éthylène comme gaz sensibilisateur et porteur. Ils ont ainsi réussi à obtenir un taux de production de 10 à 25g/h de nanoparticules de TiO_2 avec une taille allant de 6 nm à 20 nm, et une phase cristalline majoritairement anatase [65].

Quelques années plus tard Alexandrescu *et al.* [66] ont employé le tétrachlorure de titane $TiCl_4$ comme précurseur en présence d'oxygène O_2 ou le protoxyde d'azote N_2O comme oxydants. Ils ont ainsi montré l'efficacité de ce précurseur qui ne possède pas de chaines alkyles pour des nanoparticules de TiO_2 de taille de 20 nm.

Actuellement, de nouveaux composés sont synthétisés au sein de notre groupe tels que le TiO_2 dopé avec des nanotubes de carbone pour des applications photovoltaïques [67] ou encore des nanoparticules de type cœur-coquille à base de silicium enrobées de carbone pour le stockage de l'énergie dans les batteries Lithium-Ion [68] .

A l'échelle industrielle, une première entreprise commerciale (Nanogram), créée en 1996 aux Etats Unis élabore des nanoparticules de TiO_2 de taille allant jusqu'à 5 nm. D'autres pays tels que l'Italie, la Roumanie, l'Allemagne, les Pays-Bas, la chine et le Japon possèdent des

installations de pyrolyse laser. Le principe et la description du montage expérimental ainsi que les paramètres influençant la synthèse seront détaillés dans le chapitre II.

I.3 Le dopage du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane employé notamment dans le domaine de l'environnement et de l'énergie (photocatalyse, production d'énergie, cosmétiques,…), est limité quant à son utilisation dans le domaine visible. En effet, en raison de la valeur élevée de son band gap (3,2 eV), le dioxyde de titane n'absorbe que les longueurs d'onde situées dans le domaine UV (≤ 390 nm). La région 280-380 nm ne représente que 5 % de la quantité totale du rayonnement solaire (figure I.8), alors que la partie visible du spectre représente environ 50 %. Dans le but de pallier à cette limitation majeure, de nombreuses stratégies ont été élaborées. Il existe dans la littérature un nombre élevé de publications portant sur la modification des propriétés du TiO_2. Dans les paragraphes suivants seront détaillés les dopages susceptibles d'induire une meilleure efficacité photocatalytique sous irradiation visible.

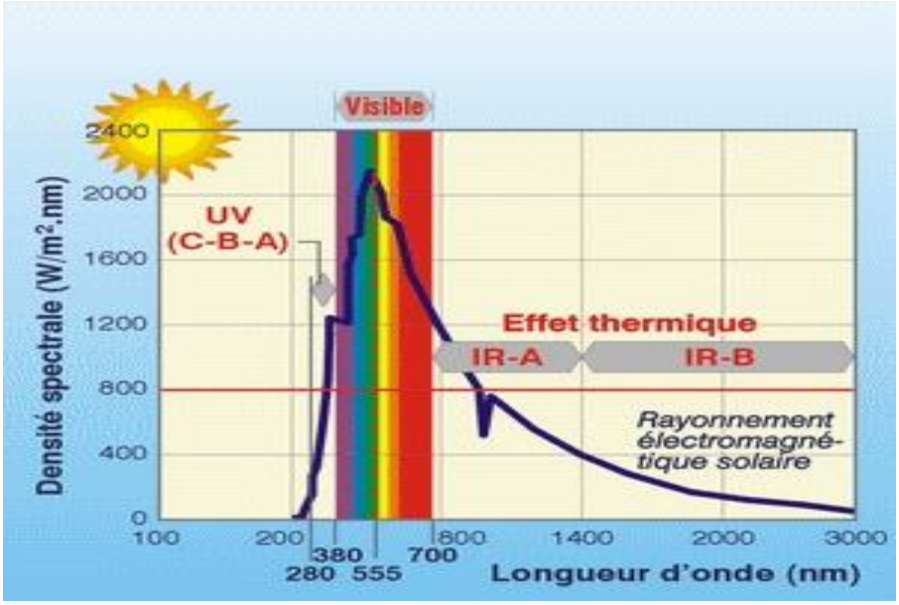


Figure I.8 : Spectre de l'énergie solaire reçue sur terre

I.3.1 Le dopage cationique

Le dopage cationique du TiO_2 consiste à remplacer l'ion Ti^{4+} par un autre atome. D'après la littérature, différents métaux ont été employés pour doper le dioxyde de titane. Ces derniers peuvent être répertoriés en deux familles : les lanthanides (Nd, Gd, Ce, Ho…) [69], [70] et les métaux de transition (Fe, Cu, V, W, Ni, Cr, Mn, Mo, Ru, …) [71]–[74]. Ces atomes sont utilisés du fait que leurs orbitales incomplètes 4f et 3d, respectivement créent un transfert des électrons du niveau 3d du dopant vers la BC du TiO_2. Un autre avantage de ce dopage est la création de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite du TiO_2. L'incorporation de ces terres rares dans la matrice du dioxyde de titane induit plusieurs modifications de ses propriétés physiques notamment la largeur de la bande interdite. El Bahy *et al.* [69] ont synthétisé des NPs de TiO_2 dopées avec différents ions lanthanides (La3+, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+} et Yb^{3+}) par la méthode sol-gel avec l'isopropoxyde de titane comme précurseur. La préparation du sol consiste en un mélange du TTIP avec l'éthanol, les sels de lanthanides sont ensuite dissous dans un mélange d'eau et d'acide nitrique (HNO_3) et ajoutés goutte à goutte au sol. Ce dernier a été laissé au repos pour former le gel, une étape de calcination a eu lieu à 120 °C. Les auteurs se sont aperçus que le dopage avec le gadolinium diminue l'énergie de la bande interdite ainsi que la taille des particules et une augmentation de la surface spécifique et du volume des pores. Le groupe de Tian *et al.* [73] a étudié l'insertion de l'ion Vanadium (V^{4+}) dans la matrice du TiO_2. Par la méthode spray-pyrolyse, ils ont synthétisé des NPs de V-TiO_2 avec différents pourcentages molaires de Vanadium (0,25, 0,5, 1, 2 et 3). Les solutions de précurseurs ont été préparées par dissolution du tétrabutoxyde de titane ($Ti(OC_4H_9\text{-}n)$ et le diacétylacétone de Vanadium ($VO(Acac)_2$) dans l'éthanol. Après dispersion en fine gouttelettes, l'aérosol est entraîné vers la flamme à 500 °C, les nanoparticules synthétisées sont déposées sur la surface d'une cuve cylindrique.

Un autre cas a été étudié par Asilturk *et al.* [72] sur le dopage du TiO_2 par le fer en employant la méthode hydrothermale. Le mélange de précurseurs utilisé est constitué de TTIP, du n-propanol et de l'acide chlorydrique (HCl), après agitation, une masse de nitrate de fer ($Fe(HNO_3)$) est ajoutée à la solution. Le mélange est mis dans l'autoclave à 225 °C pendant 1h, les poudres sont récupérées par centrifugation. Les quantités de fer introduites dans le TiO_2 sont 0,003 et 0,07 mole. Les auteurs ont constaté une absorption vers 400 et 500 nm attribuée à la transition des électrons 3d du cation Fe^{3+} vers la BC du TiO_2.

Le dopage avec le bismuth a également été rapporté, les méthodes de synthèse employées sont le plus souvent le sol-gel. Le butoxyde de titane $Ti(Obu)_4$) est dissous dans l'éthanol, à cette solution sont rajoutés de l'eau et de l'acide acétique sous agitation, le nitrate de bismuth ($Bi(NO_3)_3.5H_2O$) est ensuite ajouté. Après formation du gel, ce dernier est séché à 70 °C, les poudres obtenues subissent un traitement thermique à 500 °C pendant 4h [75]. Une autre approche consiste à mélanger directement une poudre d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 avec un sol de TiO_2, la solution est ensuite séchée dans un four à micro-ondes. Les poudres sont ensuite recuites pendant 3h à différentes températures, la quantité du dopant peut être modifiée en changeant la masse de poudre de Bi_2O_3 ajoutée [76].

I.3.2 Le dopage anionique

Lors du dopage anionique, les ions O^{2-} sont remplacés par des atomes non métalliques. L'insertion des hétéroatomes tels que : B, C, N, O, F, S, Cl, Br a largement été étudiée dans la littérature [77], [78]. Ces dopages sont réalisés par différentes méthodes, on peut citer ; le sol-gel à partir du précurseur H_3BO_3 formant la liaison B-Ti dans les poudres B-TiO_2 [79]. Le recuit du TiC à 350°C sous air puis sous O_2 à 600°C ou encore l'hydrolyse du $TiCl_4$ en présence de Bu_4NOH suivi d'un recuit à 400-550°C pour obtenir une poudre dopée C [80], [81], l'hydrolyse du TTIP dans une solution de fluorure d'ammonium NH_4F-H_2O, ou bien en milieu acide CF_3COOH permet la synthèse de poudres dopées au fluor [82], [83]. Pour le dopage au soufre, un recuit à 600°C du TiS_2 sous air ou encore par hydrolyse du TTIP avec la thiourée ($SC(NH_2)_2$) [84], [85]. Il existe d'autres éléments tels que I et P qui présentent une absorption dans le visible une fois insérés dans la matrice du TiO_2 par sol-gel en utilisant HIO_3 et l'acide hypophosphoreux, respectivement comme précurseurs respectivement [86], [87]. Le point commun entre ces différents dopants est leur pouvoir de diminuer la largeur de la bande interdite en introduisant des niveaux localisés proches de la BC ou la BV. Dozzi *et al.* [88] ont montré que dans le cas du fluor, les niveaux d'énergie présents dans la bande interdite deviennent des sites capturant les paires e^-/h^+ diminuant ainsi la recombinaison des porteurs de charge. Récemment, Li *et al.* [89] ont préparé par micro-ondes un matériau poreux tri-dopé N-B-F-TiO_2 avec comme précurseur le liquide ionique $[BMIM]BF_4$ (tetrafluoroborate 1-Butyl-3-methylimidazolium). Ils ont observé une réduction de la largeur de la bande interdite jusqu'à 2,78 eV générée par les états B 2p et N 2p en dessous de la BV. Ils ont également démontré que la forte électronégativité du fluor permet l'attraction des électrons

photogénérés. Enfin, le dopant suscitant un grand nombre de travaux de recherche est l'azote grâce à sa forte absorption dans le visible, le paragraphe suivant portera sur les propriétés des poudrés N-TiO_2.

Cas de l'azote :

De multiples procédures de synthèse ont été étudiées afin d'incorporer l'azote dans le TiO_2 [77], on peut citer l'oxydation directe du nitrure de titane (TiN) [90], l'implantation d'ions [91], recuit du TiO_2 à haute température sous flux d'ammoniac [92], dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [93], et enfin la méthode sol-gel [94] [95].

Les premiers travaux portant sur le dopage du TiO_2 par des atomes non métalliques ont été mené par Sato *et al.* [96] en utilisant NH_4OH comme précurseur d'azote. Ils ont observé une absorption du matériau vers 450 nm due à la formation de l'oxyde d'azote (NO_x). En 2001, Asahi *et al.* [97] ont rapporté l'activité photocatalytique dans le visible grâce au dopage à l'azote, ils ont réalisé des calculs de densité d'états (DOS) sur la substitution des atomes d'oxygène dans la matrice du TiO_2 par différents anions (C, N, F, P et S), et ont conclu que l'azote est le dopant le plus efficace. En effet, la substitution par l'azote provoque un mélange entre sa sous couche N 2p avec celle de l'oxygène O 2p générant un rétrécissement de la bande interdite. De ce fait, la localisation de l'azote et la compréhension de son effet sur la structure électronique du TiO_2 sont indispensables pour comprendre la raison de l'absorption et l'activité photocatalytique dans le visible.

Des études de calculs par la méthode DFT ainsi que des mesures par XPS et RPE ont été menées par Di Valentin *et al.* [98] en vue d'expliquer la structure électronique des matériaux N-TiO_2. L'azote se présente sous deux configurations (substitutionnelle et interstitielle) (figure I.9). Dans le cas où l'azote est en position substitutionnelle, il est lié à trois atomes de Ti et remplace l'atome d'oxygène dans la maille du TiO_2. En position interstitielle l'azote est lié à l'oxygène, l'espèce résultante NO interagit alors avec les atomes Ti de la maille par sa liaison π. Dans les deux cas, l'incorporation de l'azote mène à la formation de niveaux localisés occupés dans la bande interdite responsable de l'absorption dans le visible. Ces niveaux sont attribués à l'état N 2p situé à 0,14 eV au-dessus de la bande de valence lorsque N est en substitutionnel ; quant à la configuration interstitielle, c'est la liaison NO de type π^* située à 0,73 eV au-dessus de la BV qui génère ces niveaux localisés (figure I.10).

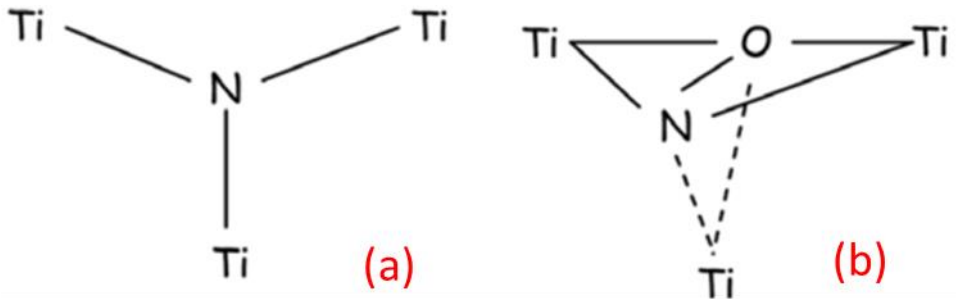


Figure I.9 : Modèle des structures de l'azote en substitution (a) et en interstitiel (b) [98]

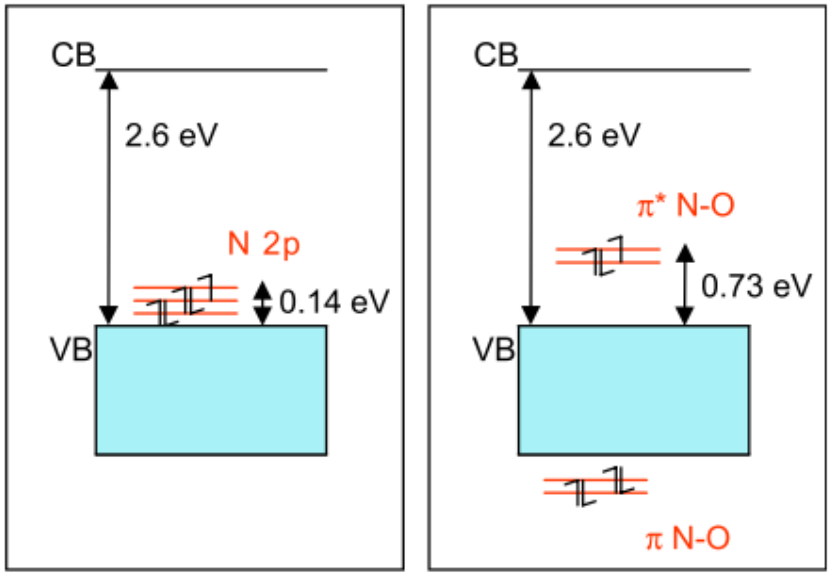


Figure I.10 : Structure électronique calculée par la méthode Pedrew-Burke-Ernzerhof (PBE) pour les modèles substitutionnel et interstitiel [98]

I.3.3 Dépôt de métaux nobles

Une autre stratégie pour étendre la gamme d'absorption du TiO_2 et améliorer son activité photocatalytique dans la région visible est la modification de sa surface par des nanoparticules de métaux nobles. Il est à noter que dans ce cas, le terme « dopage » n'est plus adéquat car l'atome n'est pas introduit dans la matrice du TiO_2. Plusieurs métaux ont déjà été utilisés en photocatalyse, parmi eux Pt, Au, Ag, Pd, Ru, et Rh. Le dépôt de ces nanoparticules sur la surface du TiO_2 affecte ses propriétés photocatalytiques du fait de leur pouvoir d'absorber la lumière visible grâce à la résonance de plasmons de surface localisés (LSPR). Les méthodes de modification de surface les plus utilisées dans la littérature sont :

- La photodéposition [99], dans laquelle la poudre de TiO_2 est mise en suspension dans une solution contenant le précurseur du métal noble, la solution est ensuite irradiée, et le métal est formé par réduction.
- La déposition-précipitation [100] consiste à disperser le TiO_2 dans une solution contenant le précurseur du métal noble à une température de 80°C, l'addition de NaOH ou de l'urée est nécessaire pour ajuster le pH de la solution, un traitement thermique est effectué afin d'obtenir l'état métallique.
- L'imprégnation [101], consiste à mettre en suspension une poudre de TiO_2 avec une quantité désirée du précurseur du métal noble, la solution est ensuite évaporée puis recuite sous air.

D'autres méthodes ont été employées pour le dépôt de métaux nobles telles que le sol-gel [102], la radiolyse [103], la combustion [104], et la microémulsion [105]. Les précurseurs de Pt, Ag, Au, Pd les plus répandus dans la littérature sont l'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6), le nitrate d'argent ($AgNO_3$), l'acide tétrachloroaurique ($HAuCl_4$) et l'acétate de palladium ($Pd(Ac)_2$) respectivement.

Ces différentes synthèses nécessitent un contrôle du pH ainsi que de la quantité de précurseur, la moyenne des tailles de particule de métaux nobles obtenues varie de 2 à 10 nm. Cependant, en comparant ces méthodes, la photodéposition paraît être très prometteuse en raison de la réduction complète des précurseurs de métaux nobles et du temps très court du processus (15 min) [106].

D'autres stratégies différentes de la réduction de la largeur de la bande interdite ont été mises en œuvre pour étendre l'absorption dans le visible. Parmi elles : la *dye sensitzation* [107] qui consiste à utiliser un colorant organique adsorbé à la surface du semi-conducteur, cette molécule absorbe la lumière et génère un état excité qui fait passer un électron de l'HOMO *(l'orbitale la plus haute occupée)* vers la LUMO *(l'orbitale la plus basse vacante)* (figure I.11). Cet électron est ensuite injecté dans la BC du TiO_2 où il peut réagir avec l'oxygène adsorbé. Cette méthode est généralement utilisée pour la production d'hydrogène. Ikeda *et al.* [108] ont obtenu une absorption du TiO_2 qui varie de 550 à 600 nm avec le bi-naphtalène comme colorant sensibilisateur.

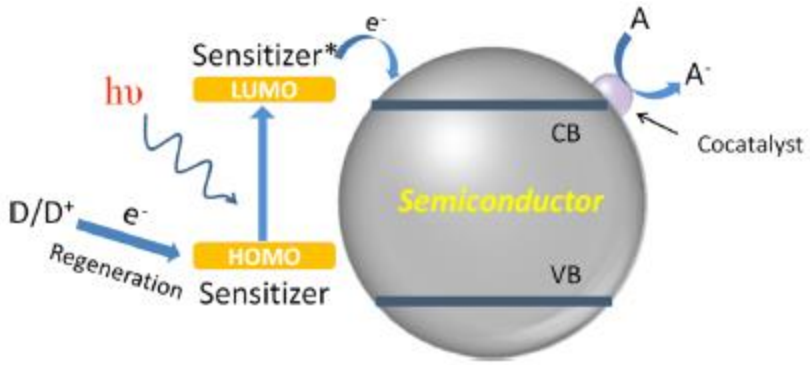


Figure I.11 : Schéma illustrant le processus de sensibilisation par un colorant [107]

Le couplage de deux semi-conducteurs comme son nom l'indique repose sur la formation d'une hétérojonction entre le TiO_2 et un autre semi-conducteur. Après illumination, les deux SC génèrent des électrons et des trous, il se produit alors un transfert de ces porteurs de charge suivant la position relative des bandes de conduction et de valence. En principe, le transfert s'effectue selon trois voies (figure I.12), les électrons sont injectés vers le semi-conducteur ayant une position de BC plus positive, tandis que les trous sont transférés vers le SC possédant une BV plus négative. Encore une fois, ce type de stratégie est beaucoup plus utilisé pour la production de H_2.

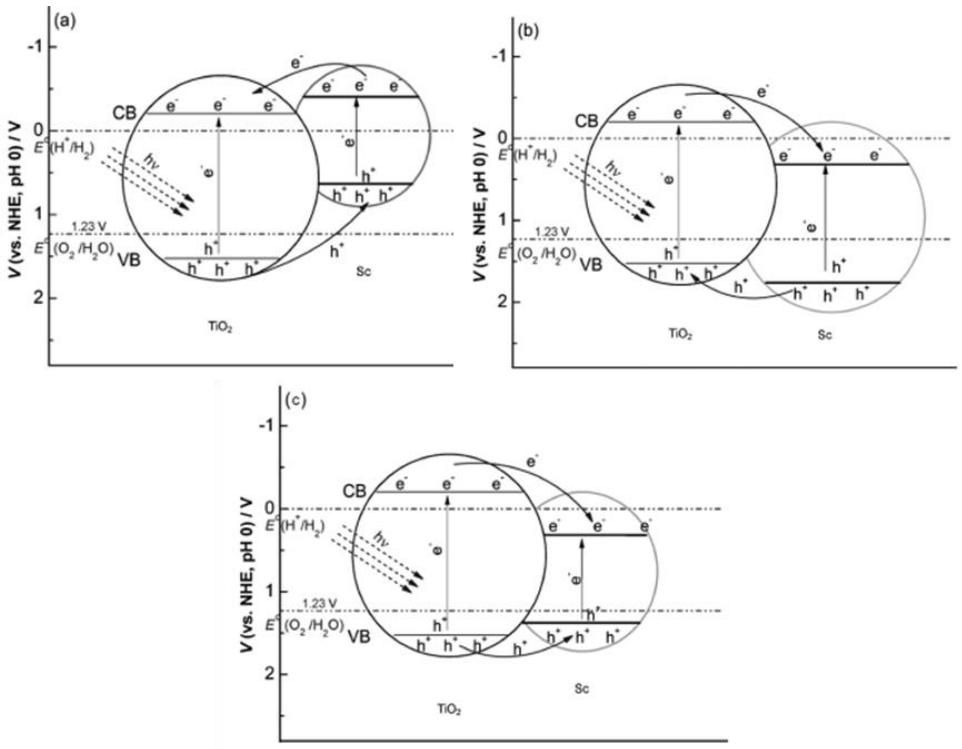


Figure I.12 : Différentes voies de transfert des porteurs de charges entre deux SC [107]

I.4 La photocatalyse hétérogène

I.4.1 Définition et historique

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré. Dans notre cas, les photocatalyseurs en phase solide sont utilisés en solution aqueuse.

Le terme *Photocatalyse* fait sa première apparition en 1910 dans la littérature russe par J. Plotnikow. Entre 1918 et 1927, Baur *et al.* [109] ont montré l'oxydation et/ou la réduction de substrat ($AgNO_3$) par une suspension de ZnO irradiée sous lumière solaire. En 1956, Mashio *et al.* [110] ont observé l'autooxydation d'alcools et la formation de H_2O_2 dans un milieu contenant du TiO_2.En France, *la photocatalyse hétérogène* fut introduite par Marc Landau en 1913 [111], [112] rapportant le pouvoir photocatalytique des sels d'uranium sur la dégradation de l'acide oxalique. A partir de 1970, le groupe de Teichner a développé le processus de la photocatalyse à Lyon par un grand nombre de travaux. Ses premières publications ont porté sur l'oxydation des paraffines et des oléfines sous irradiation UV [113], puis sur l'oxydation partielle et complète des hydrocarbures [114], [115], et enfin sur les mécanismes de formation d'intermédiaires lors de la dégradation du méthylbutanol [116]. Un autre tournant dans le domaine de la photocatalyse a été par la publication de l'étude menée par Fujishima et Honda sur la photolyse de l'eau pour la production d'hydrogène [3]. Les travaux de Frank et Bard [117] portant sur la décomposition des cyanures ont également marqué l'évolution de la photocatalyse. La figure I.13 représente un graphique montrant l'évolution du nombre de publications scientifiques relatives à la photocatalyse hétérogène avec le dioxyde de titane comme photocatalyseur.

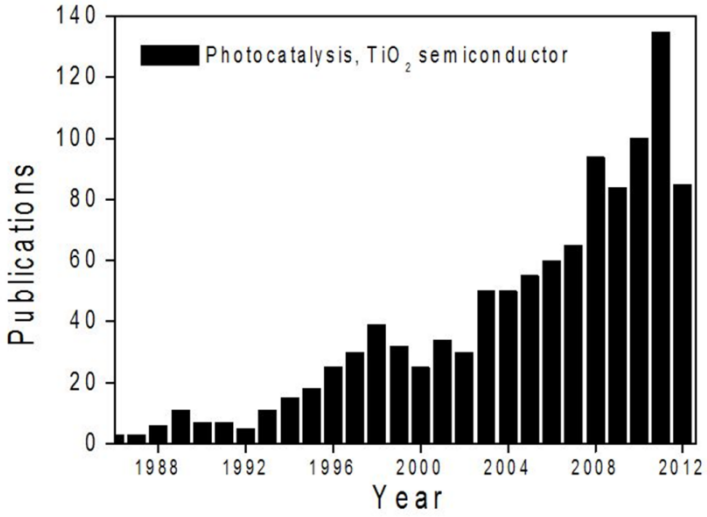


Figure I.13 : Evolution du nombre de publications par an [118]

En catalyse hétérogène, il existe cinq étapes successives qui conduisent à la décomposition des molécules organiques [119] :

i. Transfert du polluant de la phase liquide à la surface du photocatalyseur.
ii. Adsorption du polluant à la surface du photocatalyseur.
iii. Réaction dans la phase adsorbée.
iv. Désorption des produits de réaction.
v. Transfert des produits de la surface du photocatalyseur à la solution.

I.4.2 Principe

L'activation du semi-conducteur se fait par absorption d'un rayonnement dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite, elle induit le transfert d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction créant un trou (h^+). Ces paires (e^-/h^+) photogénérées sont responsables des réactions d'oxydo-réductions formant les différentes espèces radicalaires capables de dégrader les molécules organiques (figure I.14). Dans le cas du TiO_2 anatase, l'énergie de la bande interdite est de 3,26 eV, la valeur de la longueur d'onde équivalente se calcule par la formule de Plank : $E = \frac{h \times C}{\lambda}$. où E est l'énergie du photon (J), h est la constante de Plank ($6{,}62*10^{-34}$ J.s), C est la célérité de la lumière ($3*10^8$ $m.s^{-1}$) et λ est la longueur d'onde en nm.

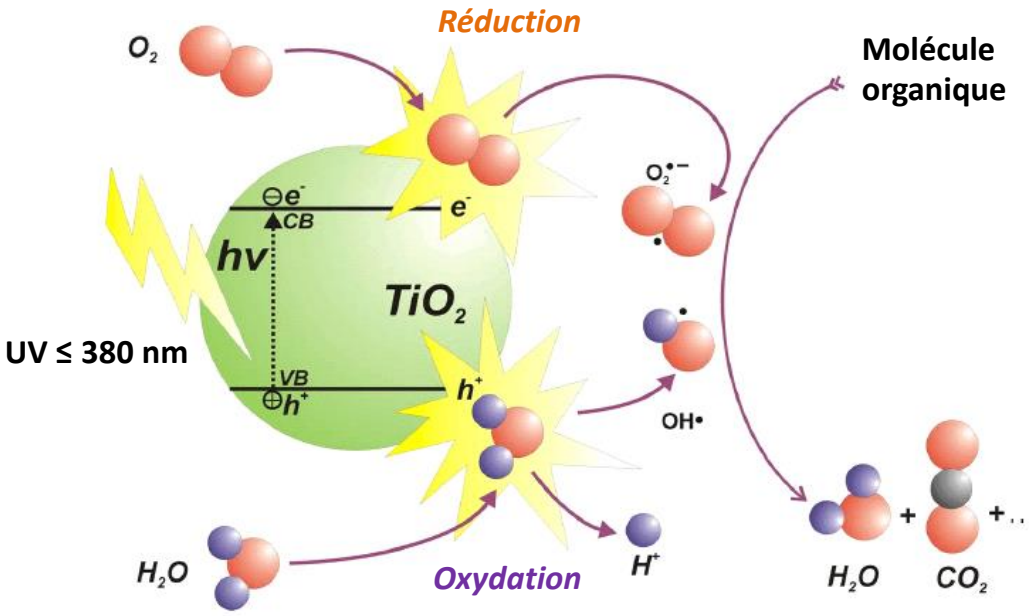


Figure I.14 : Schéma illustrant le principe de la photocatalyse

Les réactions proposées dans la littérature montrent que les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons comme H_2O et les ions hydroxyde (OH^-), issus de l'ionisation de l'eau, pour former le radical hydroxyle $OH^\bullet$ [Eq 1-2]:

$$h^+ + H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^+ \quad \text{(Eq. 1)}$$

$$h^+ + OH^- \rightarrow OH^\bullet \quad \text{(Eq. 2)}$$

Quant aux électrons, ils réagissent avec l'oxygène dissous O_2 pour former les radicaux superoxydes $O_2^{\bullet -}$, la protonation de ce dernier donne lieu au radical hydroperoxyle $HO_2^\bullet$ [Eq 3-4]

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad \text{(Eq. 3)}$$

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet \quad \text{(Eq. 4)}$$

Les polluants présents peuvent alors réagir avec ces espèces oxygénées réactives, en particulier les radicaux hydroxyles selon l'équation suivante :

$$R - H + OH^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O \text{ (Eq. 5)}$$

Le radical produit est ensuite oxydé par réaction avec O_2 ou $O_2^{\bullet-}$. Dans le cas de certains composés organiques, une réaction directe avec les trous peut se produire c'est le cas des acides carboxyliques, les composés suivent alors la réaction de photo-Kolbe [120], au cours de laquelle, une décarboxylation (perte du groupement carboxyle ($-COO^-$) génère du CO_2 et un radical $R^\bullet$ [Eq. 6]:

$$RCOOH \leftrightarrow RCOO^- + h^+ \rightarrow R^\cdot + CO_2 \quad \text{(Eq. 6)}$$

I.4.3 Paramètres influençant les conditions expérimentales

Il existe 5 paramètres influençant la vitesse de réaction en photocatalyse hétérogène [119], la figure I.15 illustre les différents paramètres influençant les conditions expérimentales :

- *La masse du catalyseur*

La vitesse initiale de dégradation est directement proportionnelle à la masse du photocatalyseur (figure I. 15A). En revanche, après atteinte d'une certaine valeur de masse *m,* un excès de particules est présent limitant la pénétration du rayonnement UV. Une masse optimale doit donc être choisie selon la géométrie du réacteur utilisé.

- *La longueur d'onde*

L'activation du semi-conducteur est directement corrélée avec son spectre d'absorption (figure I.14B). Afin d'avoir une activation optimale du catalyseur, les polluants ne doivent pas absorber dans les mêmes gammes de longueurs d'onde.

- *La concentration initiale du polluant*

La cinétique de dégradation des polluants suit souvent le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle est utilisé pour le suivi de la vitesse de dégradation d'un polluant à différentes concentrations. Ce modèle est fondé sur les hypothèses suivantes :

- A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption.
- Seules les molécules adsorbées à la surface réagissent.

- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendantes du taux de recouvrement de la surface.

Dans le cas où ces hypothèses sont respectées, la vitesse de dégradation *r* est proportionnelle au taux de recouvrement θ de la surface su catalyseur par le polluant (Eq.7):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_c\,\theta = k_c\,\frac{Q_e}{Q_{tot}} \qquad \text{(Eq. 7)}$$

La quantité de molécules adsorbées à l'équilibre Q_e dépend de la concentration à l'équilibre C_e (Eq.8) :

$$Q_e = \frac{K_{ads}.C_e.Q_{tot}}{1+K_{ads}.C_e} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

Le taux de recouvrement s'écrit :

$$\theta = \frac{K_{ads}.C_e}{1+K_{ads}.C_e} \qquad \text{(Eq. 9)}$$

L'équation finale de la vitesse de dégradation s'écrit :

$$r = \frac{k_c\,.K_{ads}.C_e}{1+K_{ads}.C_e} \qquad \text{(Eq. 10)}$$

Où r est la vitesse de réaction (µmol/L/min), k_c est la constante cinétique de la réaction (µmol/L/min), K_{ads} est la constante d'adsorption du polluant (L/mol), et C_e la concentration en polluant à l'équilibre (µmol/L).

En milieu dilué (C < 10^{-3}M), $K_{ads}.C_e$ devient négligeable devant 1, la réaction est alors du premier ordre. Quand $K_{ads}.C_e$ >>> 1, la vitesse de réaction atteint son maximum, et la réaction est d'ordre 0 (figure I.15C).

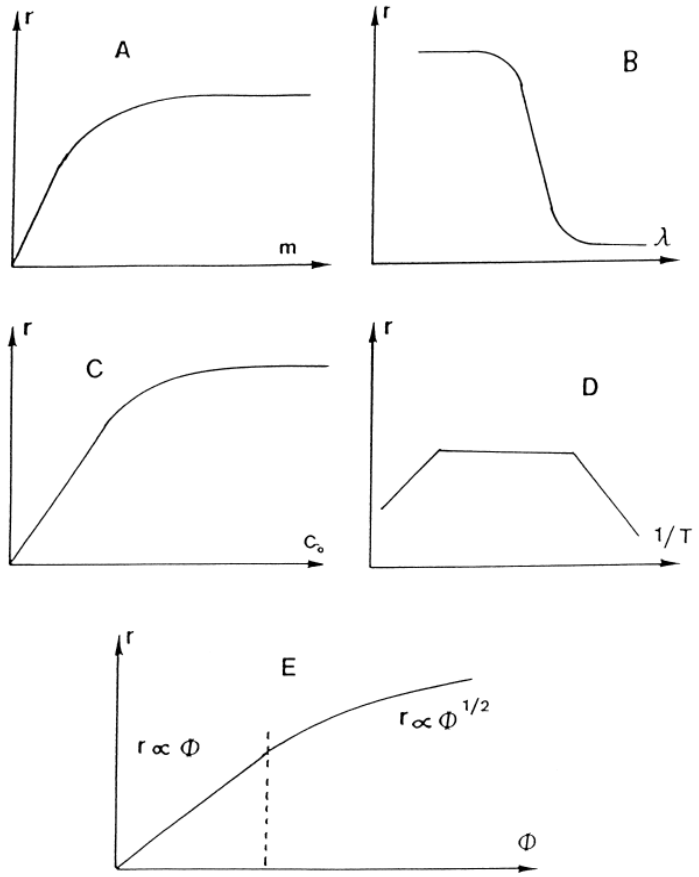


Figure I.15 : Influence des différents paramètres sur la vitesse de réaction [119]

- *La température*

Généralement, la vitesse de dégradation ne dépend pas de la température du fait que la création de paires (e^-/h^+) se fait par absorption d'un rayonnement lumineux par le semi-conducteur. Néanmoins, à basse température (-40°C <T<0°C), la désorption des produits devient une étape limitante. Au-delà d'une température d'environ 80°C, l'adsorption du polluant devient l'étape limitante, ce qui diminue la vitesse de dégradation.

- *Le flux lumineux*

La figure I.15E montre que la vitesse de réaction est proportionnelle au flux ϕ confirmant la nature photo-induite du processus d'activation du semi-conducteur. Cependant, Herrmann [119] a observé qu'au-delà d'une valeur estimée à 25 mW/cm² la vitesse devient constante due à une élévation du nombre des paires (e^-/h^+) photogénérées augmentant leur

recombinaison. Il est donc conseillé de travailler dans le domaine où la proportionnalité est présente.

I.4.4 Les photocatalyseurs

Outre le TiO_2 , divers semi-conducteurs ont été testés en photocatalyse hétérogène, on peut citer parmi eux les oxydes tels que ZnO, CeO_2, ZrO_2, WO_3, Fe_2O_3, SnO_2, etc… et certains sulfures comme ZnS, CdS [121], [122]. Ces photocatalyseurs présentent en général des efficacités bien plus faibles que celles du TiO_2 et souvent sont instables, voire toxiques.

I.4.4.1 Le TiO_2

Grâce à ses différentes propriétés structurales, électroniques et optiques présentées dans les paragraphes précédents et du fait de sa facilité de synthèse, sa stabilité chimique, son efficacité et son faible coût, le TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé dans la littérature. Il sera choisi pour les travaux de cette thèse. La figure I.16 présente la position des bandes interdites de quelques semi-conducteurs par rapport au potentiel redox du couple O_2/H_2O (E° = 1,23 V/NHE) responsable de la formation des espèces radicalaires oxydantes. La position des bandes interdite du TiO_2 permet d'une part l'oxydation de l'eau par les trous; en effet, le potentiel redox des espèces du couple O_2/H_2O adsorbées sur la surface du TiO_2 est plus négatif que le potentiel de la bande de valence du TiO_2 (+3,5 V/NHE), et d'autre part, la réduction de l'oxygène du fait que le potentiel du couple ($E°(O_2/O_2^{\bullet -})$) est de -0,33 V/NHE plus positif que le potentiel de la bande de conduction du TiO_2 (-0,1 V/NHE).

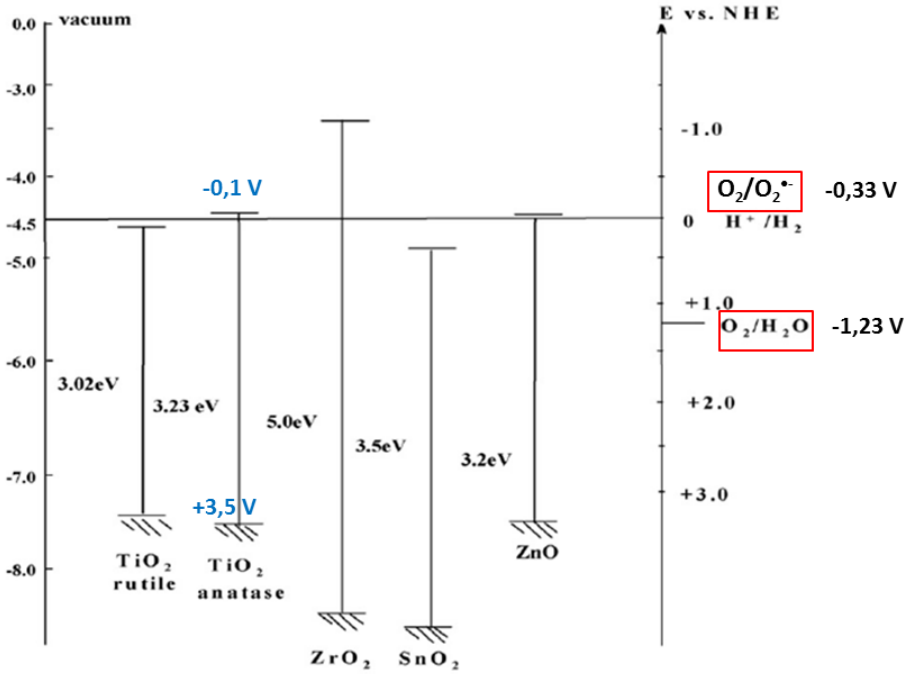


Figure I.16 : Position des bande interdite du TiO_2 et le potentiel rédox des couples O_2/H_2O et $O_2/O_2^{\bullet-}$ [123]

I.4.4.1.1 Paramètres physico-chimiques influençant la vitesse de dégradation photocatalytique

L'activité photocatalytique du dioxyde de titane est affectée par ses propriétés physico-chimiques en particulier la taille, la surface spécifique des particules, ou encore la structure cristalline.

- ***Effet de la taille et de la surface spécifique des particules***

La taille des particules est un facteur crucial qui influence la vitesse de dégradation des polluants organiques. De nombreux auteurs ont comparé l'activité photocatalytique de différentes tailles de nanoparticules de TiO_2. Ils ont rapporté qu'une taille de TiO_2 inférieure à 30 nm favoriserait l'activité photocatalytique [124], [125]. En effet, Jang *et al.* [126] ont étudié la photodégradation du BM sous irradiation UV en présence de différentes tailles de TiO_2 anatase (15, 23, 26, et 30 nm), la constante de vitesse de dégradation la plus élevée a été observée pour la taille de particule la plus faible 15 nm. L'équipe de Lin [127] a préparé des particules de TiO_2 anatase avec des tailles variant de 3,8 à 29 nm, ils ont observé que la vitesse de disparition du 2-chlorophénol sous irradiation UV augmente avec la diminution de la taille de particule. Les auteurs ont également observé une diminution de la valeur de la bande interdite lorsque la taille de particule diminue de 29 à 17 nm, et une augmentation de

cette valeur quand la taille augmente de 3,8 à 5,7 nm. Hao *et al*. [128] ont également rapporté une augmentation de l'activité photocatalytique avec la diminution de la taille de particules allant de 150 à 8 nm. Cependant, d'autres auteurs ont observé une valeur de taille optimale pour laquelle la photoactivité est la plus élevé. Maira *et al.* [129] ont étudié la dégradation du trichloréthylène, en présence de particules de TiO_2 anatase de 2,3 à 27 nm. La valeur de la taille optimale observée est de 7 nm. Almquist et Biswas [124] ont rapporté une taille optimale variant de 25 à 40 nm lors de la photooxydation du phénol. Enfin, Wahi *et al.* [130] ont observé une meilleure photodégradation du colorant rouge Congo avec une taille de particule de 10 nm. Ces études montrent que la taille optimale varie selon les auteurs, sa valeur exacte est toujours sujette à débats.

La taille de particules est directement reliée à la surface spécifique, celle-ci détermine les sites actifs disponibles. Elle influence également l'énergie de la bande interdite qui définit la quantité de photons pouvant être absorbés. Par conséquent, pour une meilleure photoactivité, il est indispensable d'avoir un compromis entre la surface spécifique et la dynamique des porteurs de charge.

- *Effet de la structure cristalline*

La phase cristalline est aussi un facteur important qui fait varier l'activité photocatalytique du TiO_2. La phase anatase est considérée comme étant la plus photoactive ; néanmoins, les raisons de cette différence d'activité photocatalytique restent encore sujettes à débats. Zhang et *al.* [131] ont étudié par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) la structure cristalline ainsi que les états des bandes de valence et de conduction de l'anatase, du rutile et de la brookite. Les résultats ont montré que l'anatase possède une bande interdite indirecte ce qui rend difficile toutes transition de l'électron photoexcité de la BC à la BV, tandis que les bandes interdites du rutile et de la brookite sont des bandes directes. La durée de vie des électrons et trous est plus longue dans la phase anatase. Les auteurs ont également observé que la masse effective des électrons présents dans la phase anatase est plus légère que pour les deux autres formes cristallines, ce qui induit une migration rapide des porteurs de charges jusqu'à la surface diminuant ainsi leur vitesse de recombinaison. Un autre élément expliquant la différence de photoactivité est le niveau de l'énergie de Fermi qui se trouve légèrement plus élevé dans l'anatase. Ce qui induit une baisse d'affinité avec

l'oxygène et une augmentation du nombre de groupements hydroxyle à la surface contribuant à une activité photocatalytique plus importante [58].

Cependant, le mélange des deux phases anatase et rutile comme dans le cas du P25 (80/20 : anatase/rutile) est souvent trouvé dans la littérature comme structure la plus efficace comparée aux phases anatase et rutile pures [132]–[134]. Selon Scanlon *et al.* [135], la présence d'une jonction entre l'anatase et le rutile serait la raison de sa plus importante efficacité. Cette interface permettrait le transfert d'électrons de la BC de l'anatase vers la BC du rutile car la position de cette dernière est en dessous de celle de l'anatase, la recombinaison des paires (e^-/h^+) se voit diminuer. Une étude d'Ohtani *et al.* [136] a montré que les phases anatase et rutile ont pu être isolées du TiO_2 P25 et que leur photoactivité était supérieure à celle du P25. Ils ont conclu l'absence d'interactions et d'un éventuel effet synergétique entre les deux phases mettant en question la présence d'une jonction. Ce point reste donc encore débattu.

Un autre paramètre influençant la photoactivité du TiO_2 est l'orientation des faces cristallines car selon la face exposée, l'activité photocatalytique serait modifiée [137]. La majorité des auteurs ont montré que la face {101} de l'anatase est la plus stable thermodynamiquement ; Ahmed *et al.* [138] ont comparé pour la première fois la photoactivité de la phase anatase {101} pure à celles de trois phases rutiles pures {001}, {100}, {110} lors de l'oxydation du méthanol. Les résultats ont montré que la phase anatase {101} est plus photoactive par rapport aux trois autres phases rutile. Dans le cas de ce dernier, la face {001} du rutile s'est avéré être la plus efficace parmi les phases testées. Ce résultat peut être un élément expliquant encore une fois pourquoi la phase anatase est plus photoactive. Cependant, d'autres auteurs ont rapporté par calculs théoriques que la phase {001} de l'anatase serait largement plus réactive en raison de son énergie de surface de 0,90 J/m^2 qui permettrait une meilleure séparation des charges, ce rapport est devenu alors une motivation pour un grand nombre de recherches sur la synthèse contrôlée de cette phase [139]–[141]. En revanche, Pan *et al.* [142] ont étudié la réactivité des faces {001}, {010} et {101} de l'anatase, ils obtiennent une meilleure efficacité avec la face {010} et une faible photoactivité en présence de la face {001}. Selon les auteurs, la coordination des atomes de Ti à la surface et la structure des bandes électroniques seraient les deux facteurs responsables de la différence de la photoactivité des facettes de l'anatase. En effet, la face

{010} possède 100% d'atomes de Ti exposés et insaturés, et sont considérés comme étant des sites actif libres, la bande interdite de la phase {010} est un peu plus larges que celles des faces {001} et {101}, 3,23, 3,18 et 3,22 eV, respectivement. Les électrons présents dans la BC du TiO2 {010} seraient donc plus réducteurs et facilement transférables sur les sites actifs. Pour conclure, ce point est encore très débattu et les études expérimentales ne sont pas encore nombreuses.

I.4.4.2 Le TiO_2 modifié pour une absorption dans le visible

- *Dopage à l'azote*

Nous avons étudié dans la section I.3.2 les différentes méthodes de dopage à l'azote ainsi que la compréhension de l'origine de l'absorption de ces matériaux dopés dans la région visible. Cependant, plusieurs questions se posent ; est ce que cette absorption induit forcément une meilleure photoactivité dans le visible ? Est-ce la configuration substitutionnelle ou interstitielle qui permet une meilleure photoactivité ? De nombreux tests réalisés en photocatalyse démontrent une absorption des poudres ou films de TiO_2 azotés dans le visible ainsi qu'une activité photocatalytique [143]. Asahi *et al*. [144] ont montré que seul le dopage en position substitutionnelle est le responsable de la photoactivité dans le visible. Les travaux de Zeng *et al.* [145] sur la décomposition du benzène, ont quant à eux montré une meilleure photoactivité lorsque le dopage de l'azote était en position substitutionnelle. L'étude de Sathish *et al.* [146] a également confirmé que la poudre de TiO_2 azotée avec N en substitution présentait une activité photocatalytique élevée, comparée au P25 lors de la dégradation du BM en lumière visible.

Cependant, les travaux de Peng *et al.* [147] ont comparé l'efficacité en lumière visible du TiO_2 P25 dopé à l'azote soit par recuit sous flux d'ammoniac soit par micro-ondes lors la dégradation de la dégradation du méthyl orange et du phénol. Ils ont montré que la position de l'azote interstitielle obtenue par micro-ondes était la structure la plus efficace. Toutefois, toutes deux présentent une meilleure photoactivité en lumière visible. Concernant, la photoactivité du TiO_2 azoté sous irradiation UV, l'équipe de Sathish [146] ont observé que la vitesse de décomposition du BM par les poudres azotées est similaire à celle du TiO_2 P25 alors qu'en lumière visible, la photoactivité des particules N-TiO_2 est supérieure à celle du

P25. Yates *et al.* [148] a également observé une activité avec les films azoté sous lumière UV lors de la dégradation de l'acide stéarique, cette photoactivité disparait sous lumière visible.

Il est à noter que la plupart des tests photocatalytiques réalisés sous irradiation visible utilisent les colorants organiques comme polluants modèles par exemple le bleu de méthylène ou le méthyl orange [146], [147]. Lorsqu'un colorant absorbe des photons dans la région visible, un électron est transféré de la HOMO à la LUMO, la molécule est ainsi à l'état excité et peut transférer son électron à la bande de conduction du TiO_2 (figure I.17). Cet état est traduit par une décoloration de la solution, mais ne correspond pas à un processus photocatalytique [149], [150].

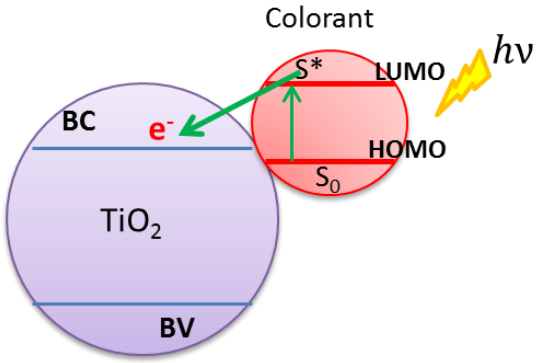


Figure I.17 : Schéma explicitant le transfert d'électron d'un colorant vers un semi-conducteur (S_0 et S* sont respectivement, les états fondamental et excité du colorant)

➢ *Modification par les métaux nobles*

Les métaux nobles présentent de nombreux avantages étant donné leur robustesse, leur stabilité et leur capacité d'absorption dans le visible. En effet, les propriétés optiques de ces métaux sont responsables du phénomène de résonance de plasmons localisés [151]. Ceci est attribué à l'absorption d'un faisceau lumineux dont la longueur d'onde correspond à la fréquence de l'oscillation des électrons libres de la bande de conduction du métal, cette oscillation mène alors à une résonance pour une longueur donnée de la lumière. Le nombre, la largeur et la longueur d'onde des bandes plasmons dépendent fortement de la forme, de la taille ainsi que de l'environnement des particules [152], [153]. Plusieurs mécanismes expliquant l'effet de ces métaux nobles ont été rapportés dans la littérature [154] : (i) sous irradiation UV, les niveaux de Fermi du métal et du SC sont équilibrés, ce qui permet une meilleure distribution de charges (transfert d'électrons du SC vers le métal), (ii) sous irradiation visible, le métal absorbe la lumière et les électrons peuvent être déplacés de la

particule photo excitée vers la BC du semi-conducteur, (iii) la création de la barrière de Schottky entre le métal et le SC, dans ce cas la particule métallique joue le rôle de puits captant les électrons de la BC du SC. Ces différents points ont en commun la diminution de la recombinaison des porteurs de charges et l'augmentation de l'efficacité photocatalytique [155]. Le tableau I.4 résume les efficacités photocatalytiques de ce type de matériaux comparées à TiO_2 seul, nous pouvons remarquer que la majorité des travaux ont été réalisés sous irradiation UV.

Tableau I. 4 : Quelques résultats du dépôt de métaux nobles sur le TiO_2 [155]

Polluant	**Méthode de dépôt du métal noble**	**Résultats**
Chloroforme	Chimie douce	Pt/TiO_2 anatase deux fois plus efficace que le P25 sous UV [Bai 2009]
	Réduction thermique	44% de photodégradation avec Ag/TiO_2 anatase, 35% avec pure TiO_2 sous UV [Kondo 1991]
4-Chlorophénol	Sol-gel	Ag/TiO_2 anatase et Pt/TiO_2 anatase améliorent la photoactivité comparée à celle du P25 sous UV [Moonsiri 2004]
	Photodéposition	Le dépôt de Au a augmenté la dégradation de 80% par rapport au pure TiO_2 P25 sous UV [Oros-Ruiz 2011]
	Sol-gel	Minéralisation dans l'ordre $Au/TiO_2 > Pt/TiO_2 > Ag/TiO_2 > TiO_2$ [Loganathan 2011]
Rhodamine B	Photodéposition	100% de dégradation avec Pt/meso-TiO_2 anatase après 100s sous UV [Bian 2012]
	Chimie douce	Vitesse de dégradation par Ag/ TiO_2 anatase 2,52 fois celle du TiO_2 sous lumière visible [Haw-Yeu 2009]
Bleu de méthylène	CVD	81% d'efficacité avec Ag/TiO_2 anatase, 60% avec le TiO_2 anatase sous UV [Xu 2012]

	Réduction chimique	80% de photodégradation avec Au/TiO_2, 44% avec le TiO_2 sous UV-Visible [Chen 2012]
Methyl *tert butyl ether* MTBE	Déposition-précipitation	Au/TiO_2 P25 accélère trois fois la vitesse de dégradation comparé au TiO_2 P25 seul sous UV [Orlov 2007]
Méthyl orange	Réduction chimique	Au/TiO_2 anatase permet la dégradation de 82% du polluant, 35% avec TiO_2 anatase pure sous lumière solaire [Sahu 2012]
	Déposition-précipitation	La photoactivité de Ag/TiO_2 est 2,3 celle du TiO_2 sous UV [You 2005]
Electrolyse de l'eau	Photodéposition	Au NPs augmentent le taux de H_2 obtenu sous lumière visible [Chen 2010]
	Photoréduction	H_2 obtenu en présence de Pt est 100 fois plus élevé qu'avec TiO_2 P25 pure sous UV [Melian 2013]
Réduction de CO_2	Micro-ondes Reduction chimique	Réduction de CO_2 9,4 fois plus élevée avec Ag/TiO_2 par rapport au TiO_2 pure sous UV [Liu 2014]
	CVD	Une activité 24 fois plus importante en présence de NPs Au sous UV [Hou 2011]

- *Effet de la quantité d'or déposée*

Les propriétés catalytiques de l'or dépendent fortement de la quantité déposée de ce dernier. Kowalska *et al.* [106] ont étudié l'influence de 12 différentes quantités d'or variant de 0,05 à 10 wt% déposées par photodéposition à la surface du TiO_2 rutile. Le suivi de l'oxydation de l'acide acétique sous irradiation UV-Vis a montré que les échantillons Au/TiO_2 sont plus actifs que TiO_2 seul, néanmoins ; il existe une quantité optimale 0,5-2 wt% pour laquelle la photoactivité est la plus élevée. Sous irradiation visible, l'activité photocatalytique des poudres Au/TiO_2 rutile augmente également avec la quantité d'or. Cette augmentation est attribuée au changement de la taille et de la forme des NPs d'or (Cet effet sera discuté dans le paragraphe suivant). Jovic *et al.* [156] ont également comparé l'activité photocatalytique d'échantillons Au/TiO_2 P25 avec des quantités de Au allant de 0 à 10 wt%

pour la production d'H_2 sous irradiation UV. Ils ont observé que l'or améliore la photoactivité du TiO_2 P25, mais que celle-ci diminuait à partir d'une certaine quantité (3wt%). Les vitesses de production les plus élevées (32, 34 et 33 mmol/g/h) ont été obtenues avec les quantités optimales de 0,5, 1 et 2 wt% respectivement. Dozzi *et al.* [157] ont testé la minéralisation de l'acide formique sous irradiation visible en présence de 5 quantités d'or (0,06- 2,5 wt%). Ils ont rapporté que la photoactivité augmentait avec la quantité d'or jusqu'à atteindre une valeur optimale de l'ordre de 0,1 à 0,4 wt% puis diminuait. Les auteurs ont suggéré que cette baisse de l'activité photocatalytique est due soit à la réduction de la surface spécifique des particules, soit à l'agglomération des nanoparticules d'or empêchant la pénétration de la lumière à la surface du TiO_2. Le tableau I.5 présente les efficacités photocatalytiques de quantités optimales d'or déposé sur TiO_2. Dans ces exemples, nous pouvons noter que la plupart des études sont réalisées sous UV alors que les tests sous lumière visible utilisent des colorants comme polluants.

Tableau I. 5 : Quelques exemples de molécules dégradées par du TiO_2 modifié avec de l'or [158]

Catalyseur	Polluant	Irradiation	Quantité optimale Au (wt%)	Résultats
Au-TiO_2 P25 **[Tian 2008]**	*Méthyl Orange*	UV	0,09–7,38	Photodégradation du MO avec Au/TiO_2 est supérieures à celle du TiO_2 P25
Au-TiO_2 P25 **[Oros-ruiz 2011]**	*4- chloro phénol*	UV	0,5	Au/TiO_2 augmente la photoactivité de 80% comparée au P25
Au-TiO_2 P25 **[Khan 2012]**	*Méthyl Orange*	UV	/	Au/TiO_2 améliore la photoactivité du TiO_2 P25
Au-TiO_2 anatase **[Li 2012]**	*Bleu de méthylène*	UV	0,5	La photodégradation du BM est plus élevée en présence de Au/TiO_2
Au-TiO_2 anatase **[Wang 2012b]**	*Bleu de méthylène*	UV et Visible	0,25-1	0.25%Au/TiO_2 est le plus efficace par rapport au TiO_2 pure
Au-TiO_2 P25 **[Mrowetz 2007]**	*Acide rouge 1*	UV	0,5-20	1wt%Au/TiO_2 est le plus photoactif
Au-TiO_2 P25 **[Kumar 2008]**	*Acide rouge 88*	Visible	8	Efficacité de l'échantillon Au/TiO_2 supérieure à celle du TiO_2 P25
Au-TiO_2 P25 **[Hsiao 2011]**	*Orange 16*	UV	1-2,5	1wt%Au/TiO_2 présente la

				vitesse de dégradation la plus élevée
***Au-TiO₂ P25* [Rupa 2009]**	*Tartazine*	UV et Visible	1	Dégradation plus importante en présence de l'or
***Au-TiO₂ anatase* [Hidalgo 2011]**	*Phénol*	UV	0,5-2	Tous les photocatalyseurs Au/TiO_2 sont plus photoactifs que le TiO_2 pure
***Au-TiO₂ anatase* [Hidalgo 2009]**	*Phénol*	UV	0,5-1,5	Au/TiO_2 synthétisé par réduction chimique est plus efficace que le TiO_2 pure.
***Au-TiO₂ anatase* [Wongwisat 2011]**	*4-chloro phénol*	UV	0,05-1,5	Les poudres 0,05 et 0,1wt% Au/TiO_2 présentent une meilleure dégradation photocatalytique comparée au TiO_2 pure
***Au-TiO₂ P25* [Oros-ruiz 2012]**	*Méthyl orange*	UV-visible	0,25- 1,5	Au/TiO_2 augmente la réduction du MO de 3 fois comparée au TiO_2 P25
***Au-TiO₂ P25* [Orlov 2006]**	*4-chloro Phénol*	UV	0,42-0,55	Augmentation de la vitesse de dégradation avec Au/TiO_2 par rapport au TiO_2 pure
***Au nanotube-TiO₂ nanotube* [Luo 2011]**	*Acide orange 7+ Cr (IV)*	Visible	2,5- 10	Après 120 min d'irradiation, 69,83% de l'acide orange 7 est dégradé, 32.41% avec les nanotubes de TiO_2 pures
***Au-TiO₂ P25 film* [Arabatzis 2003]**	*Méthyl orange*	UV	0,4- 2 µg/cm	Le photocatalyseur avec un dépôt d'or de 0,8 µg/cm présente une importante efficacité comparée au TiO_2 P25

- *Effet de la taille et de la forme des particules d'or*

La taille des particules d'or est considérée comme étant le paramètre principal influençant le transfert d'électrons entre le métal et le semi-conducteur. Oros Ruiz *et al.* [159] ont déposé des NPs d'or de différentes tailles (6 à 12 nm) sur du dioxyde de titane P25. Pour une teneur de 0,5 wt% d'or, les vitesses de dégradation du 4-chlorophénol sous irradiation UV sont plus importantes lorsque la taille des nanoparticules d'or est inférieure à 8,6 nm. L'équipe de Iliev [160] a étudié la dégradation de l'acide oxalique sous irradiation UV en présence de Au/TiO_2 contenant 1 wt% d'or de taille variant de 4 à 18 nm. La vitesse de dégradation la plus élevée a été obtenue pour le catalyseur Au/TiO_2 ayant une taille d'or de 5 nm, la photoactivité des particules avec une taille de 18 nm étant similaire à celle du TiO_2 P25. Tian *et al.* [161] ont

testé la photodégradation du méthyl orange par des photocatalyseurs Au/TiO_2, ils suggèrent que le niveau d'énergie de Fermi variant avec la taille des particules d'or est à l'origine de l'effet observé en photocatalyse. En effet, l'énergie de Fermi d'une particule métallique augmente lorsque sa taille diminue (< 10 nm), une particule d'or possédant une taille appropriée peut donc posséder un niveau d'énergie situé entre la BC du TiO_2 et l'oxygène adsorbé. Un électron peut alors être capturé par l'or puis transféré à l'O_2 adsorbé. Lorsque la taille des particules est grande, le niveau de Fermi est beaucoup plus bas que le niveau d'O_2, le transfert d'électron est impossible. De même, quand la taille des particules est très petite, le niveau de Fermi devient plus élevé par rapport à l'O_2 adsorbé, les électrons ne peuvent être transférés de la BC du TiO_2 vers la particule d'or (figure I.18). Par conséquent, il est indispensable de contrôler la taille des particules d'or déposées sur la surface du TiO_2 afin d'obtenir une meilleure photoactivité.

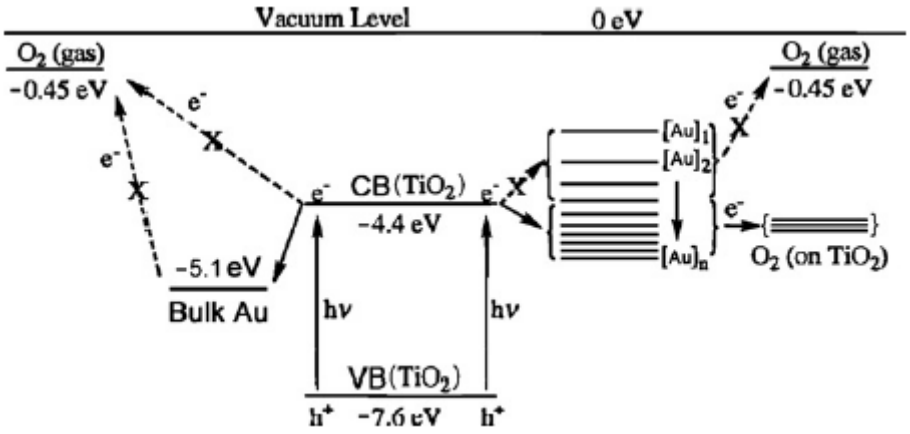


Figure I.18 : Niveaux d'énergie des particules d'or, du TiO_2 ainsi que de l'O_2 adsorbé [161]

La forme des nanoparticules d'or est le second paramètre important dans l'étude de l'activité photocatalytique des matériaux Au/TiO_2 modifiant leur propriétés optiques et électroniques. De nombreuses morphologies de particules d'or ont été synthétisées : sphères, bâtonnets, fils, étoiles, triangles ou cubes [162], [163]. Les propriétés optiques des particules d'or changent de manière drastique suivant leur forme. En effet, les particules sphériques ne présentent qu'une seule bande d'absorption située dans le visible ; contrairement aux formes bâtonnet, fil, triangle ou cube, l'absorption de photons se traduit par deux bandes d'absorption longitudinale et transverse. La bande longitudinale apparaît à

des longueurs d'onde plus élevées que la transverse. Ainsi, plus le rapport longueur/largeur est grand, plus la bande longitudinale se déplace vers le rouge (figure I.19) [163].

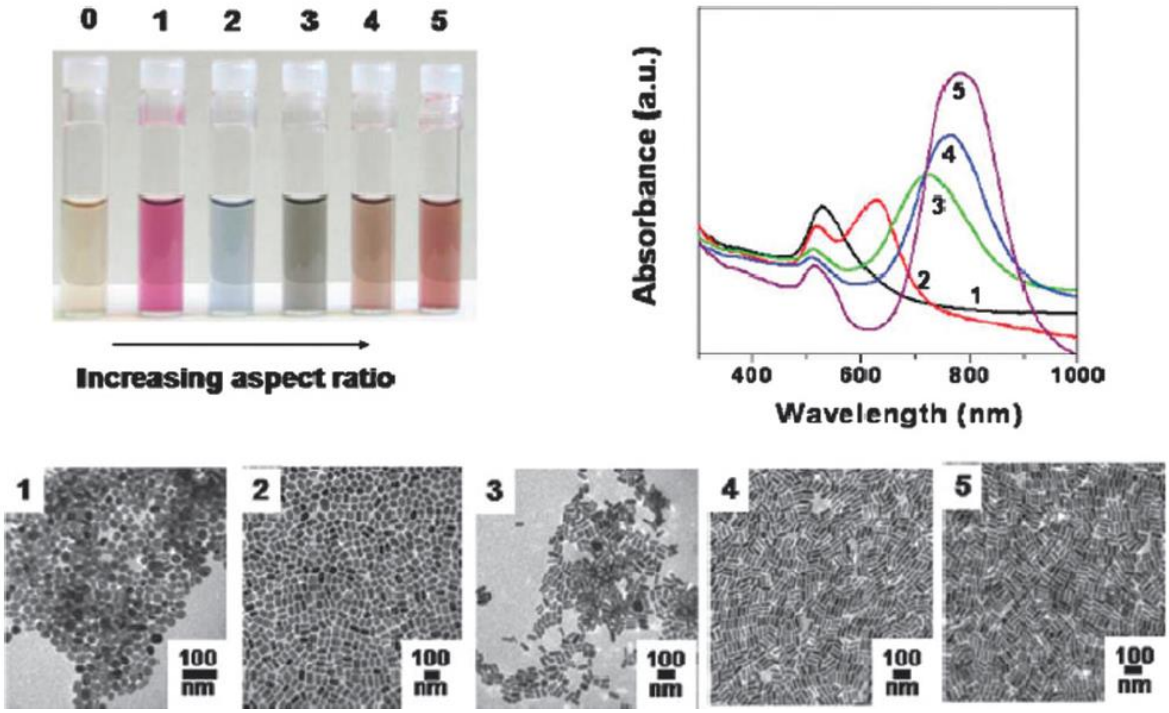


Figure I.19 : Evolution des propriétés optiques en fonction de la forme des nanoparticules d'or [163]

L'équipe de Pap [162] a préparé trois matériaux Au/TiO_2 P25 dans lesquels les particules d'or sont sous forme de nanosphères, de nanotriangles et de nanofils, respectivement et ils ont testé leurs activités photocatalytiques lors de la dégradation du phénol et de l'acide oxalique sous irradiation UV. Pour la dégradation du phénol, les auteurs ont observé une activité photocatalytique inhibée ou quasi similaire à celle du TiO_2 P25 avec les trois matériaux. Cette inhibition est expliquée par la taille importante des particules d'or qui permettrait la connexion d'un nombre élevé de particules de TiO_2 provoquant une neutralisation des porteurs de charges photogénérés, bloquant ainsi la formation des radicaux hydroxyles. Dans le cas de l'acide oxalique, les trois photocatalyseurs présentent une efficacité plus importante comparée à celle du TiO_2 P25 ; néanmoins, l'échantillon avec les nanosphères d'or est le plus photoactif. Selon les auteurs, ce résultat est dû à l'adsorption de l'acide oxalique sur la surface du TiO_2 et sa dégradation directe par capture des trous photogénérés.

I.4.5 Les acides carboxyliques : adsorption et dégradation photocatalytique

Dans notre contexte, les polluants modèles utilisés sont les acides carboxyliques simples, cette section portera donc sur la dégradation de ce type de composés organiques. L'oxydation photocatalytique de molécules organiques peut avoir lieu soit par réaction directe avec les trous photogénérés (formation de $R^{+\bullet}$ ou $R^{\bullet}$) comme dans le cas des acides carboxyliques $R-COO^{-}+\ h^{+} \rightarrow R^{\cdot} + CO_2$ ou indirecte par réaction avec les espèces réactives oxygénées ($O_2^{\bullet-}$, $HO_2^{\bullet}$ ou $OH^{\bullet}$). La figure I.20 présente le mécanisme générale de dégradation d'un acide carboxylique proposé par Ghandi [164].

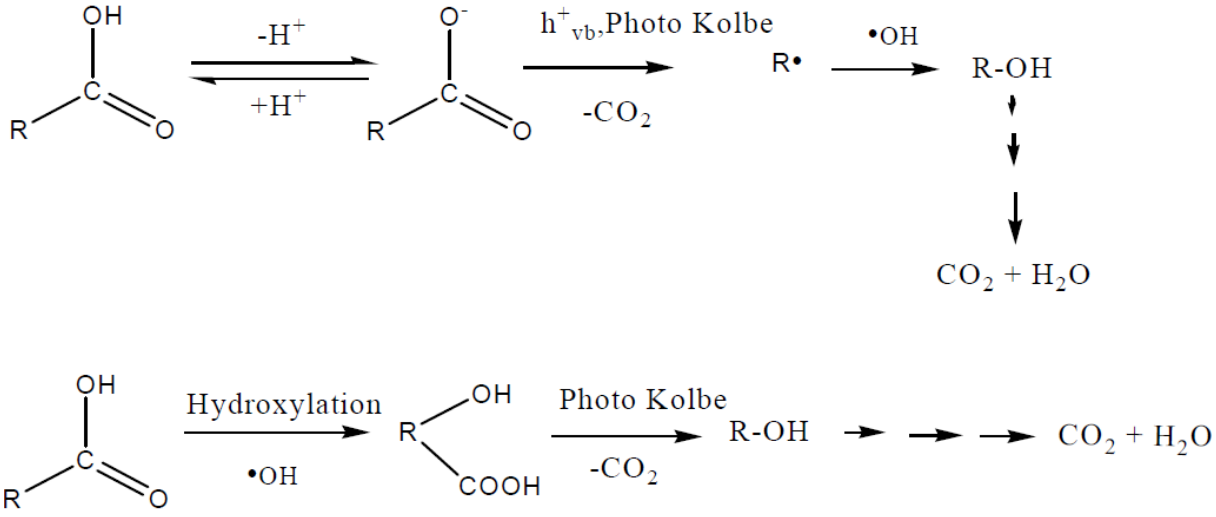


Figure I.20 : Mécanisme général d'une dégradation d'un acide carboxylique (R = chaine alkyle) [164]

Le processus de dégradation photocatalytique peut impliquer une seconde étape, lors de laquelle le radical $R^{\bullet}$ réagit avec le radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$ menant à la formation de peroxydes (Eq. 11) [160] :

$$R^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightarrow R-O_2^{-} + H^{+} \leftrightarrow R-O_2H \qquad \text{(Eq. 11)}$$

I.4.5.1 Phénomène d'adsorption

L'adsorption des molécules organiques à la surface du semi-conducteur est une étape nécessaire aux réactions d'oxydo-réduction. Cette adsorption peut être physique, les molécules sont alors adsorbées sous formes de couches simples ou multiples par des forces électrostatiques ou de Van Der Waals. Dans le cas où il y a formation de liaisons covalentes,

les molécules sont chimisorbées en une seule couche à la surface du SC. Dans le cas des acides carboxyliques, une relation entre le pH de la solution des acides et leur adsorption dans le noir a été établie par Serpone *et al.* [165]. Une adsorption plus importante de l'acide formique par rapport aux acides C_2, C_3 et C_4 est observée dû aux pH naturels des solutions qui sont respectivement 3,3, 3,7, 3,8, et 3,7. La surface des particules de TiO_2 est neutre (point isoélectrique : pI) à un pH de l'ordre de 5,5-6, cette surface est chargée positivement lorsque le pH du milieu est inférieur au pI, et est chargée négativement à un pH supérieur au pI. Ainsi, à un pH de 3,3, 26% de l'AF se trouve sous la forme anionique $HCOO^-$ et la surface du TiO_2 est chargée positivement, ce qui favorise l'adsorption de l'AF. Pour les acides (C_2-C_4), compte rendu de leur pKa respectifs 4,75, 4,87, et 4,81, le degré d'ionisation et la quantité adsorbée se voient diminuer (figure I. 21).

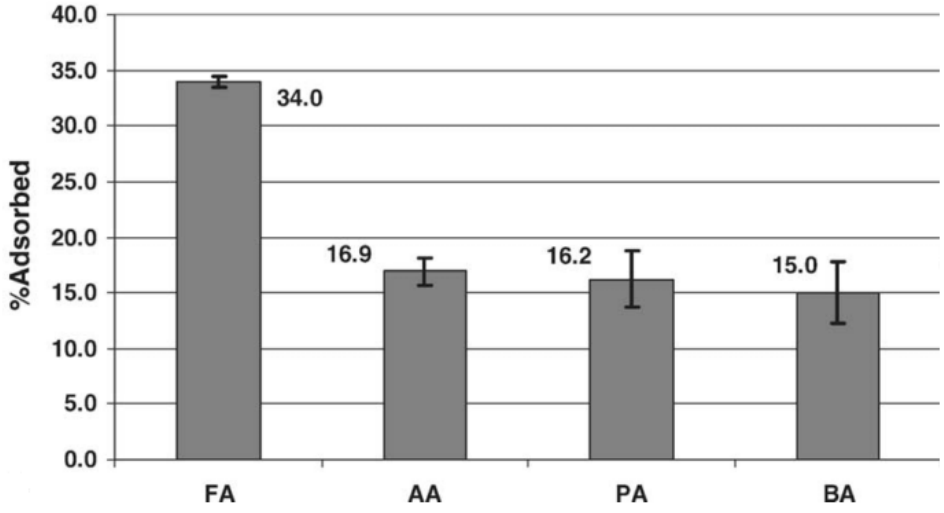


Figure I.21 : Adsorption dans le noir des acides carboxyliques (C_1-C_4) à pH 3,7 en présence de TiO_2 (20 g/L) [165]

L'adsorption du polluant à la surface du photocatalyseur est une étape essentielle dans la compréhension du processus de la dégradation photocatalytique des molécules organiques. Plusieurs auteurs ont étudié les modes d'adsorption et l'interaction des acides carboxyliques avec la surface du TiO_2 par infra-rouge et calculs théoriques [166]–[170]. Bates et son équipe ont montré que l'adsorption d'une molécule $RCOOH$ à la surface du TiO_2 est dissociative, elle implique la rupture de la liaison $O-H$ menant à la formation d'un proton H^+ se liant à l'oxygène de la surface formant le groupement OH, et l'anion $RCOO^-$ qui se lie au cation Ti^{4+} ($RCOOH \rightarrow RCOO^- + H^+$ [168]. Ainsi, l'adsorption de l'anion $RCOO^-$ peut se réaliser suivant deux modes : soit en monodentate, l'anion est lié à un seul atome de titane ou bien

en bidentate, deux atomes de Ti sont liés aux deux oxygènes (figure I.22). Les calculs théoriques par DFT effectués sur l'adsorption de l'acide formique sur les phases les plus stables {110} du rutile et la {101} de l'anatase montrent que le mode bidentate est plus favorable [167]. En effet, l'énergie d'adsorption de ce mode est plus élevée par rapport au monodentante (224,8 KJ/mole et 146,5 KJ/mole, respectivement, pour les modes bidentate et monodentate dans le cas du rutile, 182,5 KJ/mole et 124,7 KJ/mole, respectivement, pour les modes bidentate et monodentate dans le cas de l'anatase), ce qui procure une meilleure stabilité à la conformation bidentate [170].

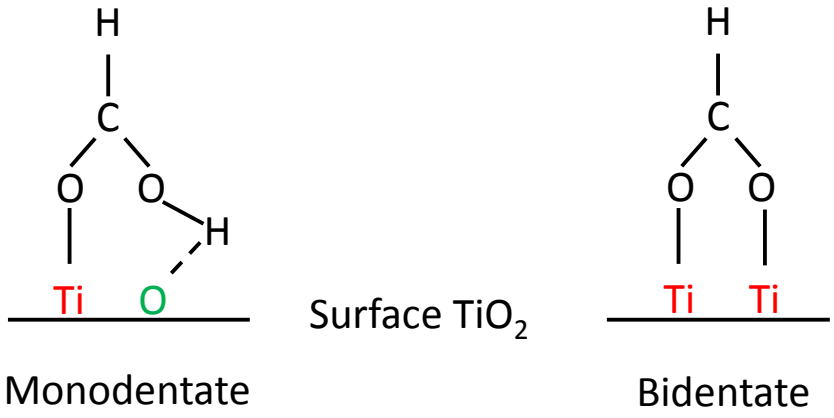


Figure I.22 : Modes d'adsorption de l'acide formique à la surface du TiO_2

I.4.5.2 Dégradation photocatalytique de l'acide formique (HCOOH)

Plusieurs auteurs ont employé l'acide formique comme polluant modèle pour le test de l'activité photocatalytique de différents photocatalyseurs à base de TiO_2 [171]–[173], le suivi de sa cinétique de dégradation [174]–[176] et pour les études d'adsorption à la surface d'oxydes [166], [177]. Certains auteurs ont également étudié la production d'hydrogène à partir de molécules d'acide formique [178]. La photodégradation des anions formate $HCOO^-$ peut se produire par l'attaque des radicaux hydorxyles (Eq. 12), ou bien par les trous h^+ (Eq. 13), le produit final des deux réactions est le même [175].

$$HCOO^- + OH^{\cdot} \rightarrow CO_2^{\cdot -} + H_2O \quad \text{(Eq. 12)}$$

$$HCOO^- + h^+ \rightarrow H^+ + CO_2^{\cdot -} \quad \text{(Eq. 13)}$$

Cette étape est suivie de la réaction entre le radical $CO_2^{\cdot-}$ et l'oxygène dissous O_2 (Eq. 14), le radical superoxyde réagit également avec un proton pour former l'ionhydroperoxyde (Eq. 15).

$$CO_2^{\cdot-} + O_2 \rightarrow CO_2 + O_2^{\cdot-} \qquad \text{(Eq. 14)}$$

$$H^+ + O_2^{\cdot-} \rightarrow HO_2^{\cdot} \qquad \text{(Eq. 15)}$$

I.4.5.3 Dégradation photocatalytique des acides carboxyliques à plus longues chaînes carbonées

La cinétique de dégradation des acides carboxyliques (C_1-C_5) par le dioxyde de titane a été étudiée par Serpone *et al.* [165]. Ils ont constaté que la vitesse de dégradation diminue lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente, cette perte de vitesse serait due aux facteurs pH de la solution et le degré d'adsorption des acides. En effet, la vitesse de dégradation de l'acide formique est la plus élevée. Ils expliquent ce phénomène d'une part en considérant l'adsorption du composé carboxylique (plus il est adsorbé, plus il est rapidement dégradé) et d'autre part par le pouvoir oxydant de la bande de valence du TiO_2. En effet, dans le cas de l'acide formique lorsque le pH diminue, la position de la BV du TiO_2 tend vers les potentiels plus positifs, sans changer la largeur de la bande interdite de ce dernier. Par conséquent, le TiO_2 devient plus oxydant envers l'acide formique, ainsi sa dégradation est plus rapide. De plus, il est considéré comme étant l'agent réducteur le plus fort (E° $HCOO^-/HCOO^{\bullet}$ = -1,07 V/NHE) parmi les acides C_1 à C_5.

L'équipe de Nosaka [179] a proposé un mécanisme de décomposition de l'acide acétique en présence de TiO_2 P25 en relation avec la réaction de photo-kolbe (Eq. 15-18). Deux voies sont envisagées, soit une attaque directe par les trous pour former le radical $CH_3^{\cdot}$ (Eq. 16)

$$CH_3COOH + h^+ \rightarrow CH_3^{\cdot} + CO_2 + H^+ \qquad \text{(Eq. 16)}$$

Puis ce dernier réagit à son tour sur une seconde molécule d'acide acétique en produisant du méthane et un radical (Eq. 17)

$$CH_3^{\cdot} + CH_3COOH \rightarrow {}^{\bullet}CH_2COOH + CH_4 \qquad \text{(Eq. 17)}$$

Soit par une attaque indirecte avec les radicaux hydroxyles formant soit le radical ${}^{\bullet}CH_2COOH$ soit $CH_3^{\cdot}$ (Eq. 18-19).

$$^{\bullet}OH + CH_3COOH \rightarrow {}^{\bullet}CH_2COOH + H_2O \qquad \text{(Eq. 18)}$$

$$^{\bullet}OH + CH_3COOH \rightarrow CH_3^{\bullet} + H_2O + CO_2 \qquad \text{(Eq. 19)}$$

Le mécanisme réactionnel de la décomposition de l'acide butanoique en présence de TiO_2 a été étudiée par Guillard [180] qui suggère également deux voies (directe ou indirecte). Dans un premier temps, il se forme un radical alkyl $R^{\bullet}$ soit par l'attaque du radical hydroxyle $^{\bullet}OH$ ou par les trous h^+. La seconde étape consiste en une réaction entre le radical alkyl avec l'oxygène dissous O_2, ou avec un groupement RH ou encore avec les espèces sur la surface du SC $(Ti\text{-}OH_x)^{(x-1)+}$. Plusieurs intermédiaires et produits ont été détectés l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide oxalique, l'acide 2-oxobutanoique, l'éthane, l'éthylène, le propane et le propène.

En conclusion, il existe dans la littérature peu d'étude portant sur les mécanismes détaillés de dégradation photocatalytique des acides carboxyliques aliphatiques en présence du dioxyde de titane.

Chapitre 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

Durant cette thèse, la synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane modifiées par des métaux nobles ou hétéroatomes a été réalisée. J'ai été amenée à utiliser la pyrolyse laser pour la synthèse des poudres de nanoparticules et de nombreuses techniques expérimentales pour leur caractérisation.

Dans ce chapitre, dans la première partie sera détaillé le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des différentes nanoparticules d'oxyde de titane. Dans la seconde partie, les techniques de caractérisations associées à ce travail de recherche ainsi que le principe de fonctionnement des appareils utilisés seront présentés brièvement en mettant en évidence leur utilité par rapport à cette étude. Ainsi, seront détaillées les analyses chimiques notamment le dosage par spectroscopie d'émission au plasma (ICP-OES), la mesure de la surface spécifique (méthode BET), la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie photoélectronique des rayons X (XPS), la microscopie électronique en transmission (TEM, HR-TEM), ou à balayage (MEB), et la spectroscopie d'absorption UV-visible en réflexion diffuse (DRS).

II.1 Synthèse des nanoparticules d'oxyde de titane

La figure II.1 montre une photo du montage expérimental utilisé lors de la synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane modifiées. Il comprend différentes parties dont le laser, l'enceinte du réacteur, le pyrosol et le collecteur de poudre, qui seront détaillées dans les paragraphes suivants.

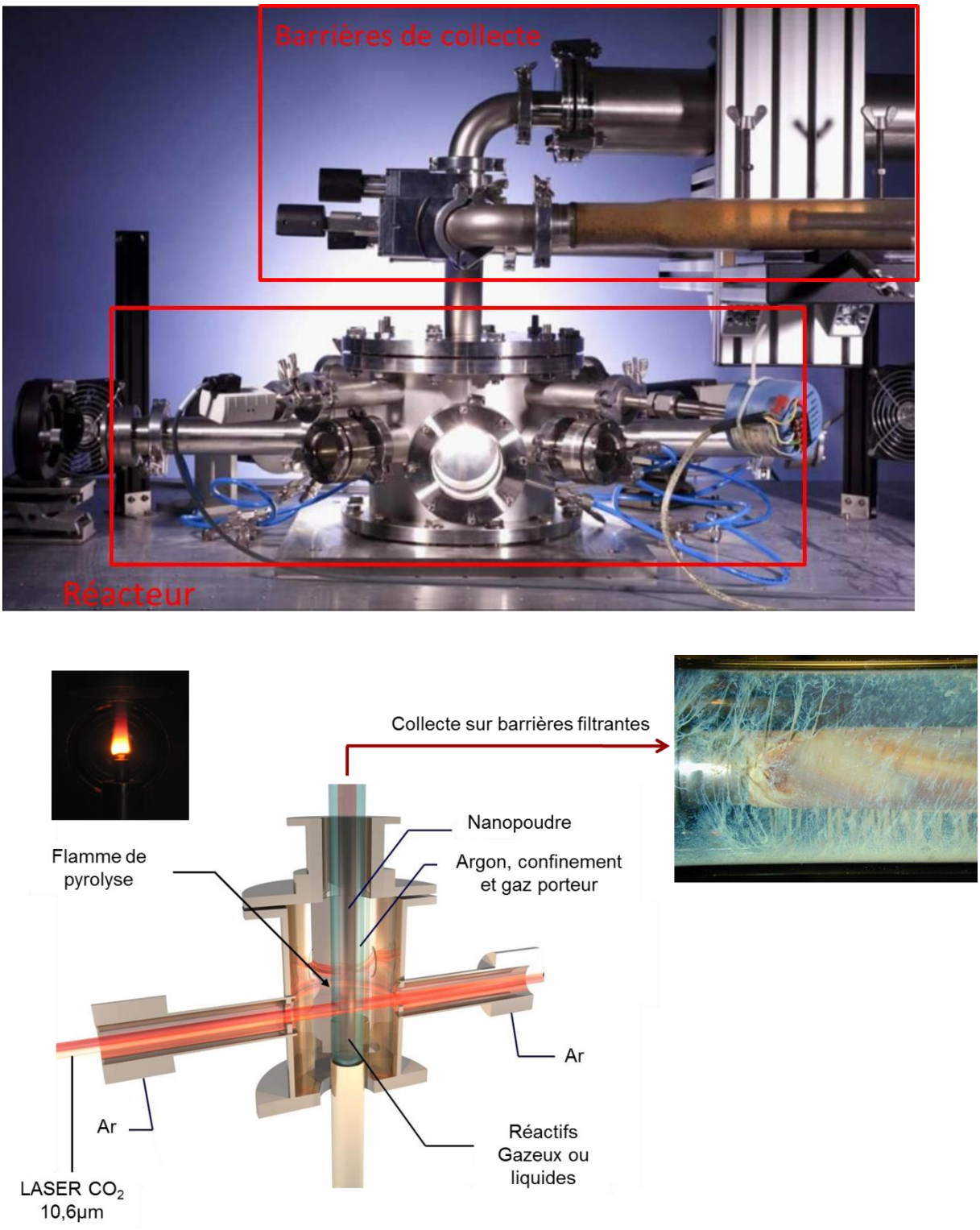
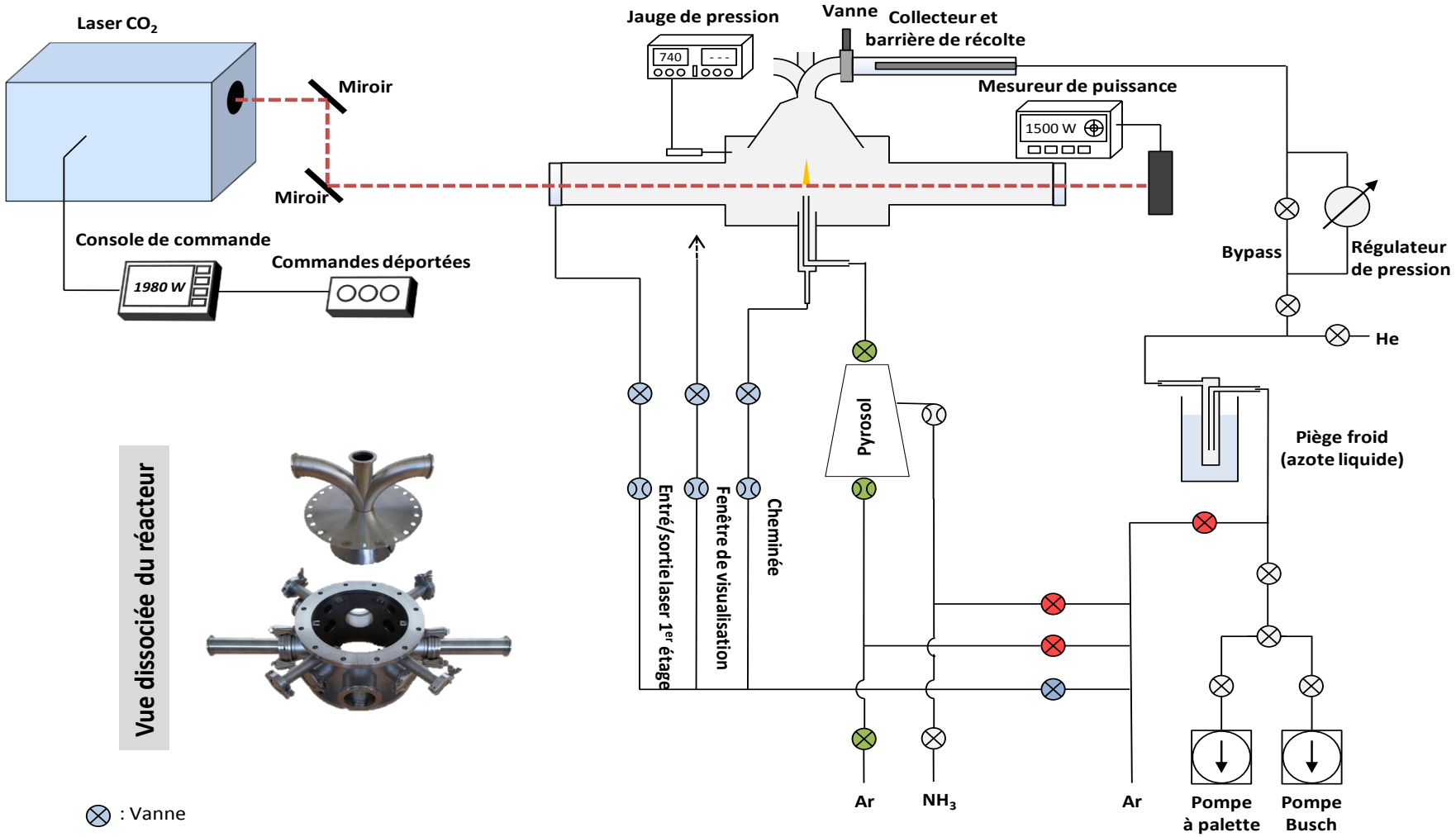


Figure II.1 : Photo et schéma du montage de pyrolyse laser

Figure II.2 : Synoptique du montage expérimental de la pyrolyse laser



II.1.1 Le laser et le cheminement optique

Les synthèses ont été réalisées à l'aide d'un laser CO_2 TRUMPF TLF2400, qui émet une radiation IR à 10,6 µm. Il peut générer un faisceau en mode pulsé ou en mode continu pouvant atteindre une puissance maximale de 2400 W. Le faisceau laser a un diamètre de 1,5 cm (surface 0,18 cm²) à la sortie de sa cavité soit une densité de puissance de $1,3*10^4$ $W.cm^{-2}$, il pénètre dans le réacteur par une fenêtre en KCl transparente au rayonnement infrarouge, refroidie par un ventilateur et par un circuit d'eau (figure II.2). Par la suite, le faisceau laser ressort du réacteur par une fenêtre, située à l'autre extrémité de celle d'entrée, où un mesureur de puissance est placé afin de nous permettre d'obtenir la puissance du faisceau laser dans la zone d'interaction, avant puis au cours de la réaction et déduire ainsi la puissance absorbée au cours de la réaction. Le faisceau laser peut être mis sous forme d'un spot elliptique de 2 mm de hauteur et 15 mm de largeur grâce à une lentille cylindrique en ZnSe placée verticalement par rapport au faisceau. La focalisation du faisceau permet ainsi de jouer sur la densité de puissance dans la zone de réaction et le temps de séjour c'est-à-dire le temps d'interaction laser/précurseurs. La puissance laser utilisée pour les expériences reportées ici est de 1205 W

II.1.2 L'enceinte de réaction

L'enceinte de réaction (figure II.1) englobe le réacteur et un cylindre principal en acier inoxydable placé verticalement qui croise un cylindre horizontal et possèdent à chaque extrémité une fenêtre en KCl par laquelle rentre et sort le faisceau laser. Un deuxième cylindre horizontal est placé de manière perpendiculaire au premier, il possède également à ses extrémités des fenêtres en CaF_2 qui permettent d'observer la flamme de pyrolyse. Les synthèses réalisées tout au long de cette thèse ont été effectuées à une pression régulée à 740 Torr. Un système de pompage permet la régulation à la pression atmosphérique. Il est composé d'un système d'électrovannes et de deux pompes. La première est une pompe à palettes (Alcatel – Adixen série PASCAL 2010 C2) qui permet d'établir un vide dans le réacteur avant de lancer le gaz inerte (Argon) en début de synthèse. L'autre pompe dite surpresseur à becs (Bush – modèle Mink MM 1104 BV) a pour rôle de réguler la pression autour 740 Torr au cours de la synthèse.

II.1.3 Le pyrosol

Le pyrosol a été utilisé pour toutes les synthèses, il permet d'utiliser des précurseurs liquides peu visqueux tel que le TTIP à partir duquel il génère un aérosol .Il est composé d'une enceinte en verre contenant le précurseur liquide, et à sa base une pastille céramique piézoélectrique (figure II.3). Un générateur de puissance et de fréquence ajustables permet de générer des ultrasons qui traversent le liquide et conduisent à la formation d'un nuage dense de fines gouttelettes avec une taille de l'ordre de 10 µm. Une fois l'aérosol formé, il est ensuite entraîné vers le réacteur à l'aide d'un gaz porteur (ou d'entraînement) en passant par une buse de 6 mm de diamètre se trouvant dans une cheminée dans laquelle passe un flux d'argon et atteint le faisceau laser. L'état de la pastille ainsi que le débit du gaz d'entraînement sont des facteurs qui influencent la quantité entraînée. A noter qu'en début de synthèse, le pyrosol ainsi que toute l'enceinte est mise sous flux d'argon afin d'éviter tout contact du TTIP avec l'humidité de l'air.

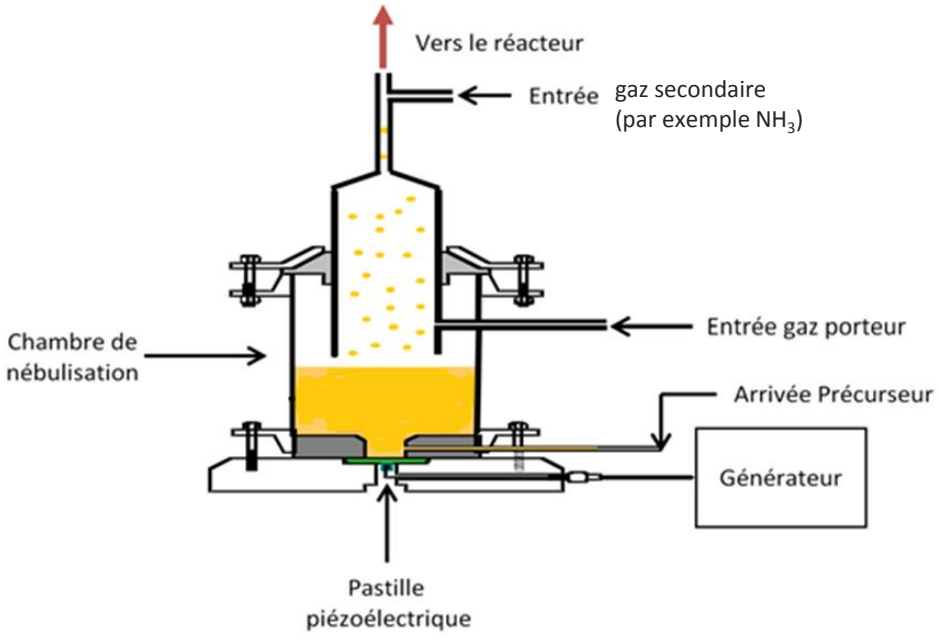


Figure II.3 : Schéma du système d'injection : pyrosol

II.1.4 Les précurseurs et les gaz réactifs

- *Le TTIP*

Le précurseur utilisé pour la synthèse des catalyseurs d'oxydes de titane est le Tétraisopropoxyde de Titane (TTIP) de formule brute $Ti(OC_3H_7)_4$ (figure II.4) et dont quelques propriétés sont présentées dans le tableau II.1. Le TTIP est un alcoxyde métallique utilisé dans les synthèses sol-gel ainsi que dans les synthèses organiques. Le choix de ce précurseur pour les expériences de pyrolyse laser est dû à sa facilité de manipulation, sa faible viscosité à température ambiante et au fait qu'il soit non corrosif et non explosif.

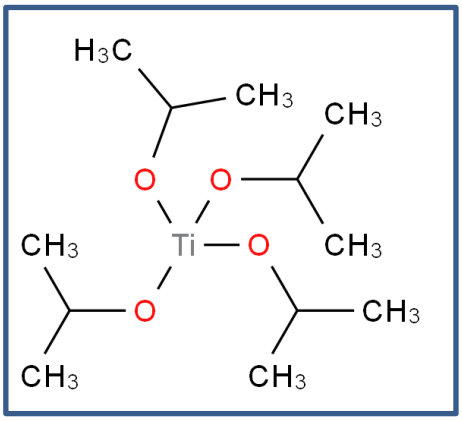


Figure II.4 : Structure chimique du TTIP

Tableau II. 1 : Propriétés du Tétra isopropoxyde de titane (TTIP)

Masse molaire (g/mol)	284.22
Masse volumique (g/cm^3)	0.96
Viscosité (cP) à 25°C	2.11
Température d'ébullition (°C)	232
Température de fusion (°C)	17
Indice de réfraction n_D à 20°C	1.464

Cependant, ce précurseur très sensible à l'humidité de l'air et à l'eau s'hydrolyse rapidement, il est donc nécessaire de le manipuler dans une boîte à gants. Du point de vue de la pyrolyse laser, le spectre IR (figure II.5) du TTIP montre qu'il absorbe peu la longueur d'onde émise par le laser à 10.6 µm (ν = 943 cm^{-1}). L'ajout d'un gaz appelé « sensibilisateur »

qui absorbe fortement cette longueur d'onde permet d'apporter plus efficacement l'énergie au TTIP par transfert collisionnel.

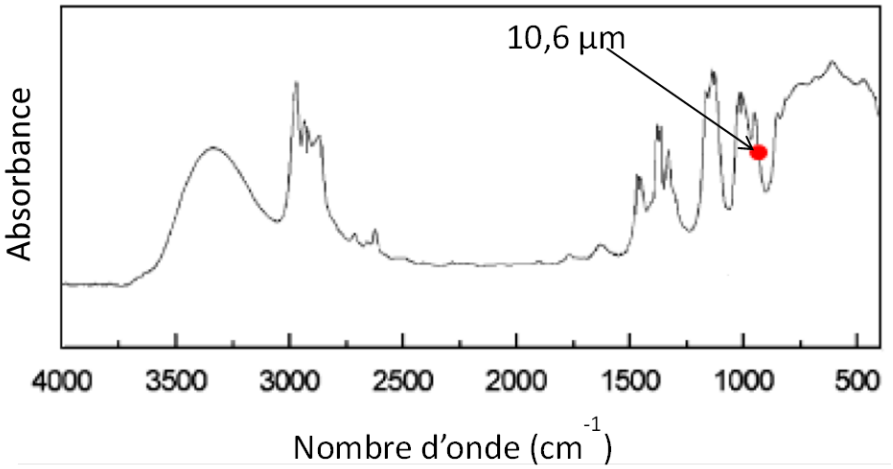


Figure II.5: Spectre infrarouge du TTIP

- *Gaz sensibilisateur et gaz réactifs*

  - *L'éthylène*

La faible absorption de la longueur d'onde du laser par le TTIP rend utile l'ajout d'un gaz sensibilisateur dont le rôle est d'absorber fortement la radiation laser à 10,6 µm et transférer ainsi son énergie à la réaction de décomposition du précurseur. L'éthylène (C_2H_4) peut être utilisé, il présente une bande d'absorption assez large dont le maximum est situé vers 955 cm^{-1} sur son spectre infrarouge (figure II.6). L'introduction du gaz se fait par l'entrée du gaz porteur (figure II.3), le débit utilisé dépend de la quantité de gaz porteur ainsi que du type de nanoparticules souhaité. En effet, l'ajout d'éthylène comme gaz sensibilisateur augmente la température de la réaction, ce qui se traduit par une flamme plus lumineuse. Il peut également, dans certains cas se décomposer lors de son interaction avec le faisceau laser, par conséquent, des nanoparticules enrobées de couches de carbone peuvent être obtenues. De plus, des problèmes de colmatage au niveau des barrières filtrantes peuvent être rencontrés tel que la production de « goudrons » issus de la décomposition du C_2H_4. Dans ce travail dans lequel nous visons des synthèses de poudres plutôt à basse température, nous n'avons pas eu recours à un gaz sensibilisateur également dans le but de limiter toute contamination liée au carbone.

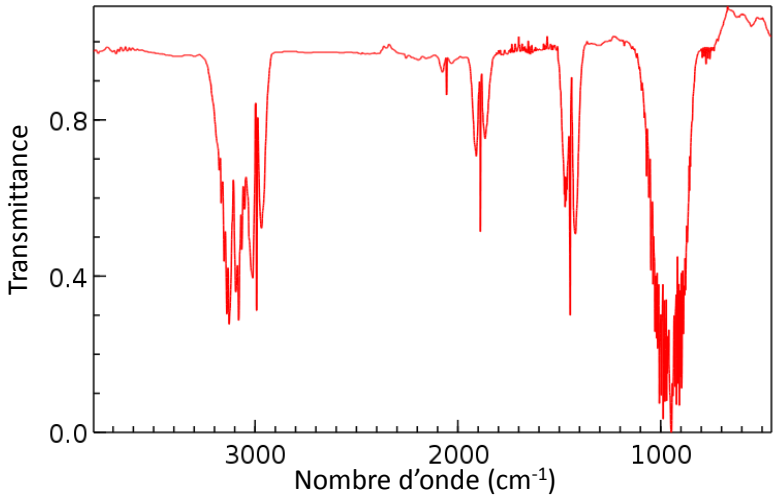


Figure II.6 : Spectre IR de l'éthylène

❖ *l'Ammoniac*

Afin d'incorporer de l'azote dans les nanoparticules d'oxydes de titane, l'ammoniac NH_3 a été choisi. Le spectre infrarouge de l'ammoniac présente une bande d'absorption vers 950 cm^{-1} (figure II.7). L'ammoniac a donc un double rôle : il absorbe la radiation laser et transfère son énergie au milieu réactionnel et il est utilisé comme source de dopant lors de la synthèse des poudres dopées à l'azote ou encore des sous oxydes de titane (exemple : Ti(O,N)) pour l'obtention de phases réduite [181]. Cependant, l'utilisation de l'ammoniac requiert un contrôle précis des conditions de la réaction ainsi qu'une surveillance attentive car il peut réagir avec le TTIP formant un bouchon au niveau de la buse d'injection qui peut conduire à une montée en pression dans le pyrosol et des projections de produits chimiques.

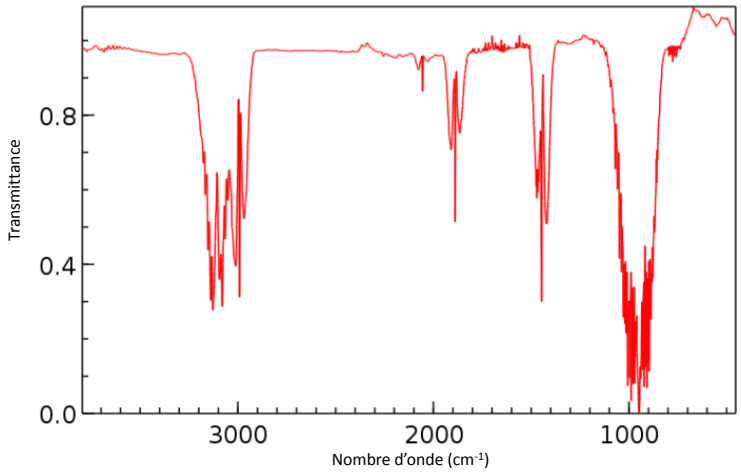


Figure II.7 : Spectre IR de l'ammoniac

II.1.5 Préparation des mélanges pour la synthèse des nanoparticules

Dans ce paragraphe sera décrite la préparation des mélanges de précurseurs pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de titane. Dans le tableau II.2 sont regroupés tous les produits chimiques utilisés pour la synthèse avec leurs fournisseurs, quelques propriétés chimiques et physiques ainsi que les consignes de sécurité liées à leurs utilisations.

Tableau II. 2 : Récapitulatif des produits chimiques utilisés

Produit	Formule Chimique	Masse Molaire (g/mol)	Densité	Pureté	Fournisseur	Pictogrammes de sécurité associés
Tétra isopropoxyde de titane (TTIP)	$Ti(OC_3H_7)_4$	284.21	0.96	97%	Sigma aldrich	 Inflammable, Toxicité aigue
Ethanol absolu	C_2H_5OH	46	0.79	≥99,99%	Merck	 Inflammable
Acide tétra-chloroaurique	$HAuCl_4.3H_2O$	393.78		≥99,99%	Sigma aldrich	 Corrosif, nocif ou irritant
Argon 4.5	Ar	39.94		≥99,99%	Messer	 Gaz sous pressions
Ammoniac 6.0	NH_3	17		≥99,99%	Messer	 Dangereux pour l'environnement, toxicité aigue  Gaz sous pression

Le protocole suivant est celui appliqué pour toutes les synthèses. Les mélanges de précurseurs sont réalisés dans une boite à gants sous argon afin d'éviter l'hydrolyse du TTIP avec l'humidité de l'air.

- Dans un premier temps, une quantité du précurseur (métal) est dissoute dans 50 mL d'éthanol (exemple : $HAuCl_4$ dissous dans l'éthanol absolu). Le mélange est laissé en agitation pendant une dizaine de minutes.
- Un volume de 200 mL de TTIP est ajouté au mélange précédent.
- Lorsque l'homogénéisation est atteinte, le mélange est introduit dans le pyrosol.

Une fois, les précurseurs introduits dans le pyrosol mis sous atmosphère d'Ar, on attend une dizaine de minute pour permettre la formation du nuage. Pendant ce temps, on monte en puissance laser jusqu'à la valeur nominale en vérifiant à chaque étape la présence d'éventuels points d'impact sur les fenêtres de l'enceinte et la buse. Lorsque la puissance laser souhaitée est atteinte, si des points ont observés (le plus souvent sur les fenêtres entrée/sortie du laser), le laser est arrêté et la zone d'impact est nettoyée avant de reprendre l'expérience. Sur l'armoire de commande, on sélectionne le débit du gaz d'entrainement, généralement on commence à faible débit puis on monte petit à petit pour atteindre le débit nominal. Dans cette phase, seul le collecteur poubelle est ouvert. Une fois les conditions désirées stables (apparition d'une flamme), on bascule sur le collecteur propre, on ferme la vanne du collecteur poubelle et on règle la pression autour de 740 Torr. Le piège à solvant baigne dans un dewar rempli d'azote liquide. En fin de synthèse, on arrête le générateur d'aérosol, on se remet sur le collecteur poubelle jusqu'à disparition de la flamme, on coupe alors le laser et on ferme les bouteilles de gaz. On laisse balayer sous Ar plusieurs minutes puis on ferme les vannes de gaz. On procède alors au dégazage des sous-produits gazeux par un bulleur et on démonte les collecteurs de poudre pour la récolte.

II.1.6 Le collecteur de poudres

Après la synthèse, les poudres sont entrainées par le flux gazeux vers la zone de collecte (figure II.2). Cette dernière est composée de deux ou trois enceintes en acier inoxydable ou en verre, où se trouvent une barrière métallique filtrante cylindrique et un système de vannes permettant de diriger le flux vers l'un ou l'autre des collecteurs (figure II.8). Le premier collecteur contient une barrière dite « poubelle », qui est utilisée au début et à la fin de chaque synthèse dans le but de piéger les poudres synthétisées avant l'obtention de

conditions stables désirées. La deuxième barrière fermée auparavant par une vanne pour éviter sa pollution est utilisée une fois les paramètres stabilisés (atteinte des débits de gaz nominaux, bonne densité de l'aérosol dans le pyrosol,…). Les poudres sont alors déposées et piégées à la surface de la barrière. Il est important de bien nettoyer les barrières lors de chaque synthèse afin de permettre le passage des gaz d'acheminement et éviter ainsi leur obstruction et une montée brusque de la pression à l'intérieur de l'enceinte. Les produits volatils sont entraînés vers un piège à azote liquide où ils sont condensés.

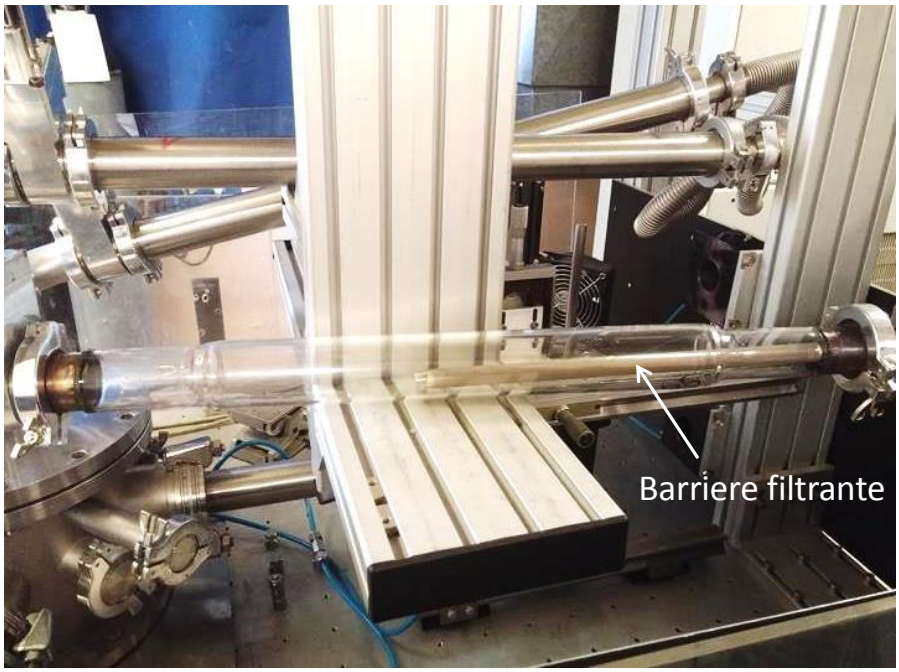


Figure II.8 : Exemple de collecteur de poudre en verre muni d'une barrière filtrante

II.2 Paramètres importants

Lors de la synthèse par pyrolyse laser, de nombreux paramètres doivent être contrôlés afin de maitriser la composition chimique, la morphologie ainsi que la structure cristallographique des particules. Ces paramètres influencent en particulier les étapes de nucléation et de croissance et donc les propriétés ainsi que les caractéristiques des particules. Ces facteurs sont contrôlés par les choix des paramètres expérimentaux :

puissance laser, composition chimique des précurseurs, débits des gaz… L'effet de chacun de ces paramètres est résumé ci-dessous.

- *Puissance laser et densité de puissance*

La puissance laser permet de contrôler la température de la flamme et ainsi agit sur la cristallinité des matériaux. Par exemple dans le cas du TiO_2, en changeant la puissance laser le rapport anatase/rutile peut être ajusté. Pour une puissance donnée, la mise en forme du faisceau en le focalisant permet de changer la densité de puissance dans la zone de réaction. Ainsi, durant les synthèses, le laser a été utilisé en mode continu avec une puissance de 1205 W. A l'aide d'une lentille cylindrique de distance focale de 50 cm, le faisceau laser prend la forme d'une ellipse d'une hauteur de 2 mm. La focalisation du laser permet d'augmenter la densité de puissance au niveau de la zone de réaction entrainant une augmentation de la température et donc à priori favoriser une phase cristalline rutile, cet effet est cependant contrebalancé par un temps de séjour plus court dans la zone de réaction limitant la croissance des nanoparticules.

- *Débit de gaz d'entrainement*

Ce facteur est très important lors des synthèses, il permet de contrôler en premier lieu le temps de séjour dans la zone de réaction et agit donc sur la taille des particules en limitant le processus de nucléation croissance. Il peut aussi agir sur la phase cristalline ; en effet, les précurseurs se retrouvent dans un milieu très dilué ce qui refroidi la flamme. Par conséquent, la phase généralement obtenue à forte dilution et à basse température est l'anatase.

- *La pression*

La pression agit sur le nombre de collision entre les molécules dans la phase gazeuse, comme la croissance se fait par collisions, ce paramètre influence également la taille des nanoparticules. La pression dans le dispositif de pyrolyse laser est régulée autour de 740 Torr tout au long des synthèses réalisées.

- *Choix du précurseur*

Ce paramètre gouverne la composition chimique des poudres obtenues. Ainsi, le TTIP qui contient les éléments Ti, O et C conduit à des poudres de TiO_2 contenant du carbone

essentiellement à la surface. L'ajout d'un autre gaz réactif tels que N_2O, NH_3, H_2 permet de rendre le milieu oxydant ou réducteur.

II.3 Caractérisations physico-chimiques des poudres

Après chaque synthèse, les nanopoudres ont été caractérisées afin de déterminer leur structure, ainsi que les propriétés optiques et électroniques en utilisant différentes techniques complémentaires brièvement présentées ci-dessous.

Les poudres sont de couleur grise à noire pour le TiO_2 dû à la présence de carbone issu de la décomposition des précurseurs (figure II.9). Ce carbone résiduel est éliminé par simple traitement thermique sous air permettant d'obtenir des phases et des structures assez cristallisées.

Ces traitements ont été réalisés dans un four tubulaire Pyrox, la poudre est introduite dans un creuset en alumine. Un flux d'argon est utilisé pour éviter toute contamination et un autre gaz (l'air synthétique) sert à favoriser une atmosphère oxydante. Le four est refroidi par une circulation d'eau. Le traitement thermique consiste en une rampe de température à une vitesse de 5 °C/min jusqu'à la température désirée (400°C), un palier constant est établi à cette température durant 3h et enfin un refroidissement à une vitesse de 20 °C/min jusqu'à la température ambiante.

Ce traitement permet d'éliminer le carbone sans modifier de façon notable la phase cristalline.

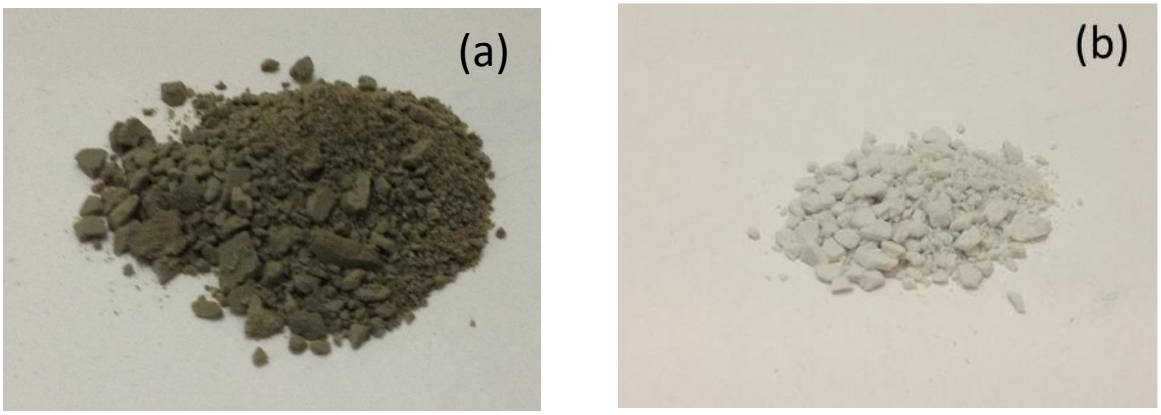


Figure II.9 : Photos de poudre de TiO_2 PL avant (a) et après recuit (b)

II.3.1 Analyses chimiques

- *Dosage par spectroscopie d'émission au plasma (ICP/OES)*

La technique utilisée pour le dosage du titane, des métaux nobles et de l'azote est l'ICP/AES *(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry),* le dosage est effectué par minéralisation de l'échantillon par voie acide. Cette méthode consiste en une mise en solution en bécher en présence d'acide sulfurique, d'eau régale et d'acide fluorydrique. Le mélange est porté à évaporation maximale toute une nuit puis attaqué une seconde fois par l'acide chlorhydrique. Après cette étape de minéralisation de l'échantillon, une analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif est réalisée. L'appareil de mesure est un spectromètre ICP-AES Activa de marque Horiba Jobin Yvon, du service analyse-texture de l'IrceLyon. Sa limite de détection est de 0,5 mg/L ce qui correspond à 0,05 %.

II.3.2 Mesure de la surface spécifique

La connaissance de la surface spécifique est importante dans le cadre de la photocatalyse. En effet, le nombre de sites actifs accessibles et donc positionnés en surface des particules de TiO_2 est un paramètre essentiel pour la dégradation des polluants.

La surface spécifique des nanoparticules a été déterminée par la méthode BET (Brunauer-Emmett- Teller) qui mesure la surface accessible développée par une poudre par unité de masse. Ainsi, la surface spécifique dépend de la taille des particules, plus la taille est petite, plus la surface développée est grande. En considérant une particule sphérique de rayon *r* et de masse volumique *ρ,* la surface spécifique peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$S_{BET} = \frac{Surface\ devéloppée\ par\ \ la\ poudre}{Masse\ de\ la\ poudre} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \times \rho} = \frac{3}{r \times \rho} = \frac{6}{\emptyset \times \rho}$$

Connaissant la masse volumique, le diamètre équivalent peut être déduit de la surface spécifique :

$$\emptyset = \frac{6000}{S_{BET} \times \rho}$$

Avec S_{BET} : surface spécifique en m²/g

P : masse volumique en g/cm^3 (3,9 dans le cas du TiO_2 anatase)

$\emptyset$: diamètre équivalent de la particule en nm ($\emptyset = 2r$)

Une masse de poudre connue est mise dans une cellule qui est dégazée pendant une heure à 150° C. Après dégazage, un flux d'azote/hélium (rapport 30/70) est injecté pour la partie adsorption et la poudre est refroidie à l'aide d'azote liquide à 77K. La surface d'azote adsorbée permet la mesure de la surface disponible par unité de masse. Les mesures ont été réalisées sur un analyseur Micromeritics modèle Flowsorb 2300.

II.3.3 Microscopie électronique en transmission

Lors de cette thèse, la microscopie électronique en transmission (MET) a été employée pour visualiser la morphologie des nanopoudres et déterminer spécialement la distribution de taille, la forme ainsi que la localisation du métal noble au sein des nanoparticules (figure II.10).

Le principe de cette technique repose sur l'interaction d'un flux d'électrons accélérés par une différence de potentiel d'environ 80 à 120 kV avec un échantillon, cette interaction conduit à la formation d'une image. Deux microscopes ont été utilisés, un conventionnel et un autre à haute résolution. Le microscope conventionnel, est un Philips CM12 à 80 kV au laboratoire DSV du CEA. Le microscope haute résolution est un JOEL 2010 F du Laboratoire des solides irradiés à l'école polytechnique, fonctionnant avec une tension d'accélération égale à 200 kV. Ce microscope permet d'obtenir une résolution de 0,22 nm, de même qu'il offre de nombreux avantages tels que les informations sur l'arrangement atomique des atomes et également sur les lignes périodiques correspondant aux plans atomiques.

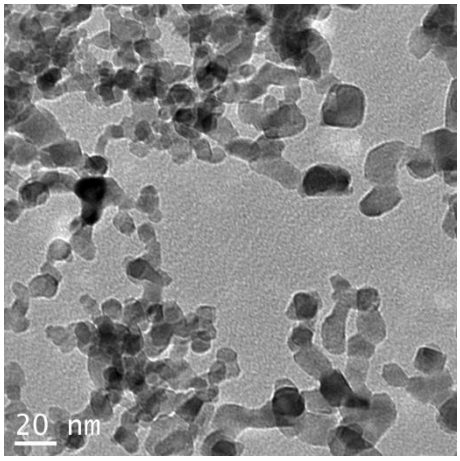


Figure II.10 : Exemple de cliché MET d'une poudre de TiO_2 PL

L'échantillon doit être déposé sur la surface d'une grille de microscopie en cuivre recouverte d'une fine peau de carbone (Agar Scientific). Il est préalablement préparé par la dispersion d'une poudre dans l'éthanol suivi d'une désagrégation par une sonde à ultrasons, ensuite, la grille est plongée dans la solution pendant 3 à 5 secondes selon la concentration de la poudre puis séchée à l'air.

La taille des particules a été déterminée en utilisant le logiciel Image J et cela en comptant la moyenne d'environ 100 nanoparticules sur les images de microscopie.

II.3.4 Microscopie électronique à balayage

La morphologie de surface des poudres de TiO_2 a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique permet de visualiser des images de la surface des particules à fort grossissement. A partir du moment où le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface du matériau, deux types d'électrons sont émis : secondaires et rétrodiffusés. Les électrons secondaires proviennent des électrons peu liés de la bande de conduction de l'atome. Comme ces électrons proviennent de la couche superficielle, la quantité collectée dépend fortement de la surface, celle-ci doit être orientée parallèlement au faisceau incident. Ce type d'électrons renseigne donc sur la topologie de l'échantillon analysé. Quant aux électrons rétrodiffusés, ils résultent d'une interaction quasi élastique entre les électrons du faisceau incident et les noyaux d'atomes du matériau ce qui permet une analyse qualitative. Enfin, pour former une image, le faisceau doit balayer une zone de l'échantillon pour que les différents points d'impacts forment un point précis de l'image.

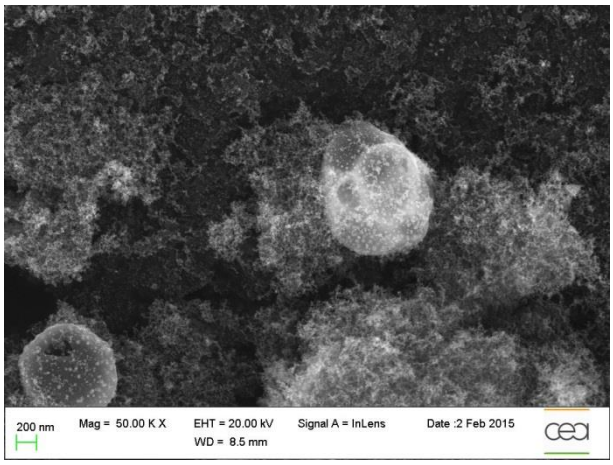


Figure II.11 : Exemple de cliché MEB obtenue sur une poudre Au/TiO_2

Les images de microscopie électronique à balayage présentées dans ce manuscrit ont été réalisées au CEA/Saclay sur un microscope Ultra 55 de marque Carl Zeiss (figure II.11). Les conditions d'analyse ont été 3 kV comme tension d'accélération, avec une distance de travail optimale de 3,1 mm, un ordre de grandissement égal à 200.000 KX. Un second détecteur d'électrons « In-lens » est utilisé ici, il est placé dans la colonne au-dessus de l'objectif. La préparation de l'échantillon est la même que pour les observations par microscopie électronique en transmission, la grille est déposée sur un plot en Aluminium.

Ce microscope est équipé d'un analyseur EDX (Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X). En effet, les photons X émis par les atomes sont triés au niveau du détecteur, il est donc possible d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique. De plus, le comptage de photons en fonction de leurs énergies permet une analyse quantitative. Les spectres EDX obtenus permettent une analyse élémentaire qualitative et quantitative du métal présent dans les poudres de TiO_2.

II.3.5 Diffraction des rayons X

Les nanopoudres synthétisées ont été systématiquement caractérisées avant et après traitement thermique par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode permet la détermination des phases cristallines, l'observation d'éventuels changements de structure après les traitements chimiques, le calcul de la taille des cristaux. Lorsqu'un matériau est irradié par faisceau de rayons X, chaque atome du cristal diffuse une onde qui se propage dans l'espace due à l'oscillation des électrons autour de lui. Le phénomène de diffraction est donc formé par les interférences des ondes diffusées (figure II.12). Ces interférences peuvent être *constructrices* dans le cas où les atomes se trouvent à des distances régulières, comme elles peuvent être *destructrices* dans le cas inverse.

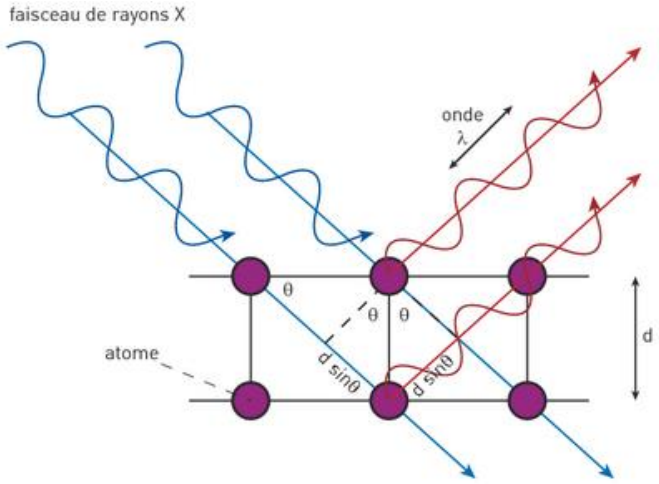


Figure II.12 : Principe de la diffraction des rayons X

Afin d'identifier les phases présentes, la base de données ICDD (International Center for Diffraction Data) est utilisée comme référence. Anatase (01-075-2545) et rutile (01-072-7374).

Connaitre la longueur d'onde λ du faisceau de rayon X ainsi que l'angle θ entre le faisceau incident de rayons X et la surface de la poudre permet de calculer la distance entre les plans interréticulaire d_{hkl} pour une famille de plan (h,k,l) « *h,k,l : indices de Miller* » par la formule de Bragg :

$2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda$, où n représente l'indice de réflexion.

Selon la géométrie du système cristallographique et en utilisant la relation de Bragg, les paramètres a,b,c et α,β,ϒ d'une phase peuvent être calculés. Par exemple, pour un système cubique, où a = b = c et α = β = ϒ = 90°, la relation liant la distance interplanaire d_{hkl} aux paramètres de maille est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Par ailleurs, à partir de l'équation de Scherrer [15] ainsi que de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (FWMH), la taille moyenne des cristallites L peut être estimée selon l'équation de Debye-Scherrer (figure II.13):

$$L = \frac{k \times \lambda}{FWHM \times \cos\theta}$$

où k est un facteur géométrique pris à 0.89, λ est la longueur d'onde utilisée, θ est l'angle de Bragg et FWMH est la largeur à mi-hauteur du pic.

Dans le cas où les diffractogrammes présentent un mélange de phases anatase et rutile, la fraction de la phase anatase peut être estimée par l'équation de Spurr [182] :

$$f = \frac{1}{1 + 1.26\frac{I_R}{I_A}}$$

Où f représente la fraction massique de la phase rutile dans l'échantillon, I_R est l'intensité du pic rutile (110) situé à 27.44° et I_A représente l'intensité du pic anatase (101) situé à 25.36°.

Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'INSTN (Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires) avec un diffractomètre de type Siemens D5000 en géométrie *Bragg-Brentano*, doté d'une anticathode de cuivre ($\lambda K_{\alpha 1} = 0{,}154\ \text{nm}, \lambda\, K_{\alpha 2} = 0{,}1544\ \text{nm}$). L'angle d'incidence 2θ varie de 20 à 80°, avec un pas de 0.04 et un temps de mesure de 7s par pas.

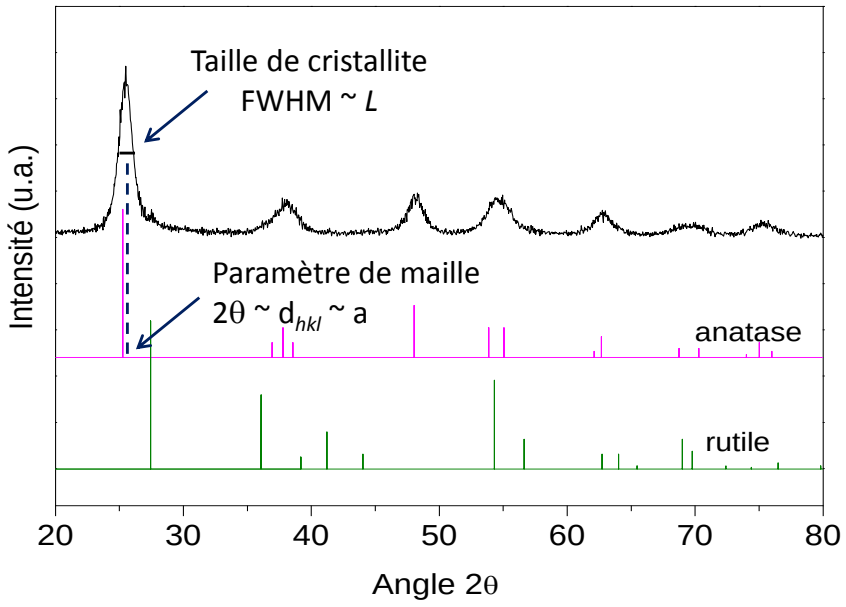


Figure II.13 : Exemple d'exploitation de données de DRX pour une poudre TiO_2

II.3.6 Spectrométrie photoélectronique des rayons X

L'XPS du nom anglais (X-Ray Photoelctron Spectroscopy) est une technique permettant une analyse qualitative et semi-quantitative d'éléments présents dans un échantillon donné, sondant ainsi une surface qui peut atteindre 12 nm de profondeur. Elle nous renseigne sur le degré d'oxydation d'un élément ainsi que sur son environnement chimique.

Cette technique mesure l'énergie cinétique des photoélectrons émis par un échantillon. En effet, lorsqu'un atome absorbe un photon, il émet un électron provenant d'une couche inférieure, celui-ci porte en lui toute l'énergie du rayonnement incident. Dès lors, l'électron est éjecté de l'atome avec une énergie cinétique qui peut être calculée à partir du bilan d'énergie suivant :

$$E_{cin} = h\upsilon - E_b - \varphi_{w,det}$$

avec $h\upsilon$: énergie du photon incident

E_b : écart entre le niveau de Fermi E_F (E_F=0) et l'énergie nécessaire pour l'extraction du photoélectron.

$\varphi_{w,det}$: travail de sortie du détecteur, c'est la différence entre E_F de l'analyseur et le vide.

En général, pour déterminer cette dernière grandeur, l'analyseur est étalonné par un échantillon standard d'or dont l'énergie des photoélectrons est connue (84 eV).

Les analyses ont été réalisées sur deux appareils, le premier est un spectromètre Axis Ultra DLD de la marque Kratos Analytical, Shimadzu du CEA/SPCSI, et le second est du service étude et analyse de surface-LEIS à l'Ircelyon. Les deux appareils sont équipés d'une source de rayons X monochromatique (raie de l'aluminium $K_{\alpha 1,2}$ dont l'énergie cinétique est égal à 1486.6 eV). La poudre doit être déposée sur du scotch carboné collé sur un plot. Le spectre global et le spectre de chacun des niveaux Ti2p, Au4f, N1s, C1s et O1s ont systématiquement été enregistrés. Dans notre cas, cette méthode permet de déterminer le degré d'oxydation du titane et de mettre en évidence la présence de l'azote et des nanoparticules des métaux nobles dans nos poudres.

II.3.7 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse

Les poudres synthétisées ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible afin de déterminer leurs propriétés optiques. En effet, connaitre le domaine d'absorption des nanoparticules est important pour l'application photocatalyse. La réflexion diffuse a été utilisée car les mesures en absorption sur ces nanoparticules en suspension sont délicates ne peuvent être réalisées à cause de l'instabilité des agrégats qui donne lieu à des phénomènes

de diffusion dans la solution. De plus, cette technique est la plus utilisée dans la littérature, elle permet donc une comparaison facile de nos résultats. Elle permet de mesurer la valeur de la largeur de la bande interdite (gap optique) sur des poudres, dans une gamme spectrale allant de 200 à 800 nm. La méthode de Kubelka-Munk [183] a été employée pour le calcul du gap. Elle lie la réflectance R à l'absorbance A par l'équation suivante :

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

Avec α : coefficient d'absorption, et R : coefficient de réflexion, est égal à 10^{-A}

Par ailleurs, leTiO_2 est un semi-conducteur à gap indirect, la valeur du gap (Eg) peut être obtenue à partir de la relation de Tauc :

$$\alpha h\upsilon = B\left(h\upsilon - E_g\right)^2$$

Où B est une constante, h est la constante de Plank et υ la fréquence du photon.

Graphiquement, la valeur du gap optique est obtenue par le tracé de $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ en fonction de $\left(h\upsilon - E_g\right)$, l'intersection de la tangente de la courbe avec l'axe des abscisses correspond à la position du gap avec Eg = hυ (figure II.14).

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV – visible - proche Infra Rouge (JASCO V-570) équipé d'une sphère d'intégration, les références utilisées ont été le Spectralon ou le sulfate de baryum.

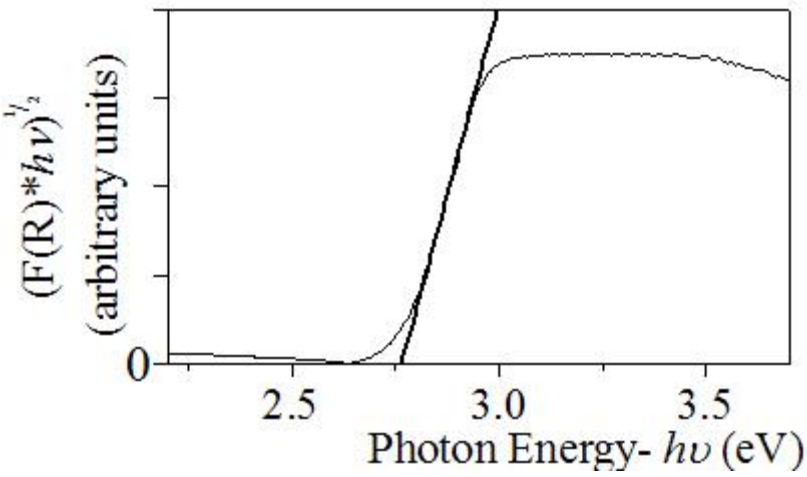


Figure II.14 : Exemple de détermination de l'énergie de la bande interdite, dans ce cas Eg = 2.75 eV

Cette technique est très sensible, dans plusieurs cas elle seule permettra de valider facilement la présence ou non de certains éléments chimiques comme l'or ou l'azote.

II.3.8 Autres techniques

- *Spectroscopie de photoluminescence (PL)*

La photoluminescence est une technique utilisée dans l'étude des matériaux semi-conducteurs ou isolants. Elle permet de renseigner sur les propriétés électroniques (nature du gap optique, recombinaison des paires e^-/h^+, présence de défauts et d'impuretés au sein du matériau). Au cours de ces travaux de thèse, la photoluminescence a été utilisée dans le cadre de l'étude de l'influence des modifications apportées au TiO_2, en particulier pour la compréhension des transferts et/ou de la séparation des charges photo-générées, afin de les relier à l'activité photocatalytique. En effet, cette méthode repose sur la photo-excitation du matériau, conduisant au passage des électrons vers des états d'énergie supérieure. Lorsque des transitions radiatives sont possibles, la technique repose sur la mesure du rayonnement émis lors du retour à l'état fondamental de ces électrons et une variation d'intensité de ce signal est observée en fonction de la présence ou non d'éléments favorisant le transfert des électrons.

Les analyses par spectroscopie de photoluminescence ont été réalisées au laboratoire XLIM à l'Université de Limoges, à l'aide d'un spectromètre Edinburgh Instruments (FLS980). L'excitation a été réalisée principalement à 300 nm en régime continu à l'aide d'une lampe au Xénon de 450 W monochromatée (bande passante de l'ordre de 1.5 nm). L'émission a été détectée dans la région 200-870 nm à l'aide d'un détecteur Hamamatsu refroidi. Les échantillons sous la forme de poudre ont été analysés à l'aide d'un support en quartz utilisé dans une configuration à 45°.

- *Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)*

La spectroscopie RPE est une méthode d'analyse d'espèces radicalaires crées dans des échantillons organiques ou inorganiques, des structures inorganiques contenant des défauts et également certains complexes d'ions de métaux de transition. Elle permet donc la détection d'espèces paramagnétiques. En photocatalyse hétérogène, la RPE est utilisée dans l'étude des entités adsorbées sur la surface du catalyseur ainsi que la compréhension des mécanismes de dégradation des polluants.

Elle permet également l'étude de la structure et de l'environnement d'espèces paramagnétiques. Cette technique est basée sur l'interaction d'un champ magnétique et d'un moment magnétique. En effet, un électron libre en rotation autour de son axe possède un moment cinétique intrinsèque qui est le spin, ce dernier peut prendre deux valeurs $m_S = \pm \frac{1}{2}$. Ces deux valeurs correspondent également à la projection du moment magnétique m_S. En appliquant un champ magnétique H, il se produit une levée de dégénérescence des moments magnétiques créant ainsi deux niveaux d'énergie distincts par effet Zeeman : $E = \pm \frac{1}{2} g\beta H$ (Fig. II.15). En présence d'une onde électromagnétique de fréquence ν, un électron célibataire peut absorber ou émettre un photon si son énergie $h\nu$ est égale à la différence entre les niveaux m_S. La condition de résonance paramagnétique s'écrit donc : $h\nu = g\beta H$. Où h est la constante de Planck ($h = 6{,}6261 \times 10^{-34}$ J.S), ν la fréquence de l'onde électromagnétique, g le facteur de Landé (pour un électron libre, $g_e = 2.0023$), β le magnéton de Bohr ($9{,}2741 \times 10^{-24}$ J.T^{-1}) et H désigne la valeur du champ magnétique.

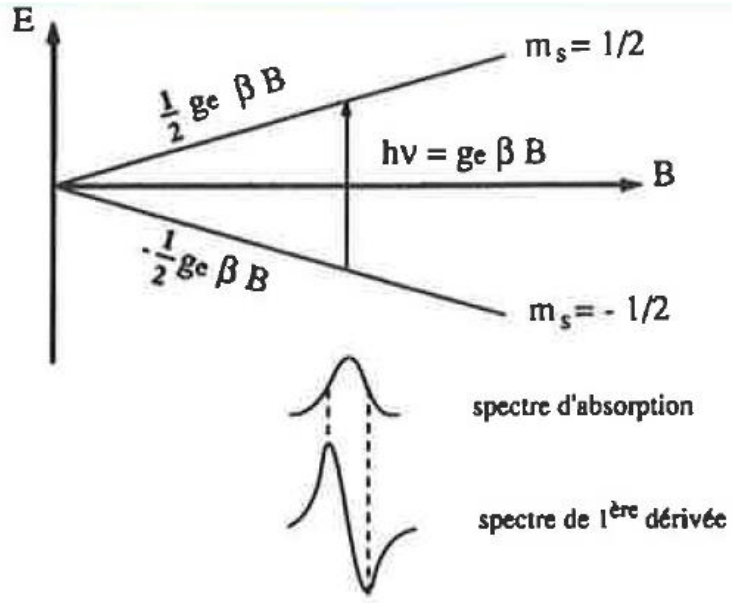


Figure II.15 : Séparation des niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique et exemple d'un spectre d'absorption et de sa dérivée première

Les analyses RPE effectuées sur les échantillons étudiés au cours de ce travail ont été réalisées au laboratoire de résonance magnétique au CEA de Grenoble. Le spectromètre utilisé est un BRUKER-EMX équipé d'une bande X (9.6 GHz) et un cryostat. Les spectres RPE ont été enregistrés en utilisant une puissance micro-onde d'environ 2 mW, une modulation de fréquence 9,6 GHz. Le champ magnétique a été balayé dans la gamme 2000-5000 Gauss

et centrés autour de 3440 G. L'étude a été réalisée à 66 K dans le but d'inhiber la recombinaison des espèces radicalaires formées, augmenter leur durée de vie et éviter leur réaction. Afin de s'affranchir de la présence d'oxygène liquide dans les tubes RPE qui induit de larges signaux sur les spectres, la température de travail peut atteindre 90 K (température d'ébullition de l'oxygène).

Deux différents types de préparation d'échantillons ont été réalisés :

- Le premier consiste à remplir un tube RPE de nanopoudre sèche (environ 1 cm), et l'analyser directement dans le spectromètre. Ce premier test est appelé : le blanc, ce qui permet d'avoir un signal de référence. Le tube est plongé dans un dewar d'azote liquide délicatement, un ballon d'He est placé à l'ouverture du tube afin d'éviter la condensation de l'oxygène de l'air. Ce tube est ensuite mis dans le spectromètre pour analyse avec ou sans irradiation in-situ par une lampe halogène.
- Le second type de préparation consiste dans un premier temps à mettre en suspension la poudre dans l'eau (concentration 4 g/L). Dans différents Eppendorf, un volume d'acide (polluant) à une concentration 0,1 M est rajouté à 1 mL de la suspension. Après agitation au vortex, un volume d'environ 14 µL est prélevé et introduit dans le tube RPE qui sera également refroidis et gardé dans l'azote liquide. Pour irradier cette fois-ci, le tube RPE est disposé dans un doigt froid (petit deward), ce dernier est placé au centre d'un photoréacteur muni de 8 lampes UV d'une puissance totale de 8 mW/cm². Après 30 min d'irradiation ex-situ, le tube RPE muni d'un ballon à He est placé dans la cavité du spectromètre pour analyse. Cette configuration est utilisée pour obtenir des informations sur les espèces intervenantes en photocatalyse.

- *La réflectivité des micro-ondes résolue en temps (TRMC)*

La TRMC est une technique qui permet d'une part le suivi de la durée de vie et la cinétique des porteurs de charge créées au sein d'un semi-conducteur sous irradiation UV ou visible, et d'autre part relier et comprendre les caractéristiques électroniques et photocatalytiques. Son principe est basé sur la mesure de la variation de la puissance des micro-ondes réfléchies par un échantillon après une excitation par un pulse laser $\Delta P(t)$ [184], [185]. Le rapport $\Delta P(t)/P$ est relié directement à la différence de conductivité $\Delta\sigma(t)$ du fait que la

variation relative de la puissance des micro-ondes réfléchies est provoqué par une variation de la conductivité, la relation de proportionnalité entre ces deux paramètres a été établie suivant l'équation :

$$\frac{\Delta P(t)}{P} = A\Delta\sigma(t) = Ae\sum_i \Delta n_i(t)\mu_i$$

Avec $\Delta n_i(t)$ le nombre de porteurs de charge *i* à un temps t, μ_i leur mobilité. A est un facteur de sensibilité indépendant du temps, mais dépends de la fréquence des micro-ondes ou encore de la constante diélectrique. Etant donné la faible mobilité des espèces piégées, le terme Δn_i est relié uniquement à la mobilité des électrons de la bande de conduction et des trous de la bande de valence. Dans le cas du TiO_2, le signal TRMC est attribué uniquement aux électrons en raison de leur grande mobilité comparée à celle des trous.

La caractérisation des poudres par TRMC a été réalisée au laboratoire de chimie physique (LCP) à l'université Paris-Sud. Les micro-ondes incidentes sont générées par une diode Gunn dans la bande K_α à 30 GHz. La source des pulses d'excitation est un laser OPO de EKSPLA, NT342B accordables de 225 à 2000 nm. La largeur à mi-hauteur des pulses délivrés est de 8 ns à une fréquence de 10 Hz. Les densités d'énergie reçues par l'échantillon aux longueurs 355, 410 et 450 nm sont 1,2, 3,4 et 7 mJ/cm², respectivement.

II.4 Tests photocatalytiques

Dans le cadre de ce travail de recherche, les propriétés photocatalytiques des matériaux synthétisés ont été caractérisées en milieu aqueux. Le principe du test photocatalytique consiste en un suivi de la concentration d'un polluant en solution aqueuse sous irradiation UV ou Visible. Dans cette partie, le protocole ainsi que les composants du système photocatalytique seront détaillés.

II.4.1 Protocole des tests photocatalytiques

Le photocatalyseur à tester (masse = 30 mg) est introduit dans le photoréacteur suivi d'un ajout d'un volume de 30 mL d'une solution aqueuse (le polluant). La concentration utilisée

est constamment fixée à 1 g de catalyseur par litre de solution. La suspension est agitée dans l'obscurité puis tout au long de l'irradiation dans le but d'homogénéiser en permanence la distribution de la poudre dans la solution et permettre ainsi un apport suffisant en oxygène pour l'oxydation photocatalytique.

Une étape d'adsorption des molécules du polluant en solution à la surface du catalyseur est réalisée. Elle consiste en une agitation du mélange à l'obscurité pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du polluant. Dans notre étude, une durée de 30 min est suffisante pour atteindre cet équilibre.

Après atteinte de l'équilibre d'adsorption, un prélèvement est effectué, celui-ci représente la concentration du polluant à l'équilibre, $C_{éq}$. A partir de ce moment (t=0), l'irradiation par les lampes est enclenchée et le suivi de la dégradation photocatalytique est commencé en effectuant des prélèvements à des temps réguliers. Généralement, pour chaque mesure, un volume de 0,3 mL est prélevé, il est systématiquement filtré à travers des filtres Millipore PVDF dont la porosité est de 0,45 µm de manière à retenir les particules de TiO_2 en suspension. Un nombre de 10 prélèvements est effectué lors de chaque test afin de ne pas modifier le volume du milieu réactionnel. La solution aqueuse est ensuite analysée par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) ou par spectroscopie UV-Visible. La durée de la cinétique de dégradation photocatalytique peut varier selon le composé organique à dégrader ainsi que l'irradiation utilisée. En effet, pour un même polluant, la durée de dégradation peut aller de 60 minutes (1 heure) sous irradiation UV jusqu'à 180 ou 360 minutes (3 ou 6 heures) sous illumination visible.

Les composants du système photocatalytique en milieu aqueux sont présentés ci-dessous :

II.4.1.1 Réacteur photocatalytique

Le réacteur photocatalytique utilisé est de forme cylindrique en pyrex avec une ouverture à son extrémité. Sa base a une surface de 12,5 cm² et son volume est de 80 ml. Ce réacteur est positionné à une distance *d* au dessus de la lampe d'irradiation, cette distance est adaptée en fonction de la puissance lumineuse désirée (figure II.16). Des filtres optiques sont placés entre la lampe et le réacteur afin d'obtenir les longueurs d'onde désirées, ces paramètres

seront détaillés ci-dessous. Enfin, un système de refroidissement est installé juste au-dessus de la lampe pour permettre à la fois de s'affranchir des radiations infra-rouges et refroidir la lampe.

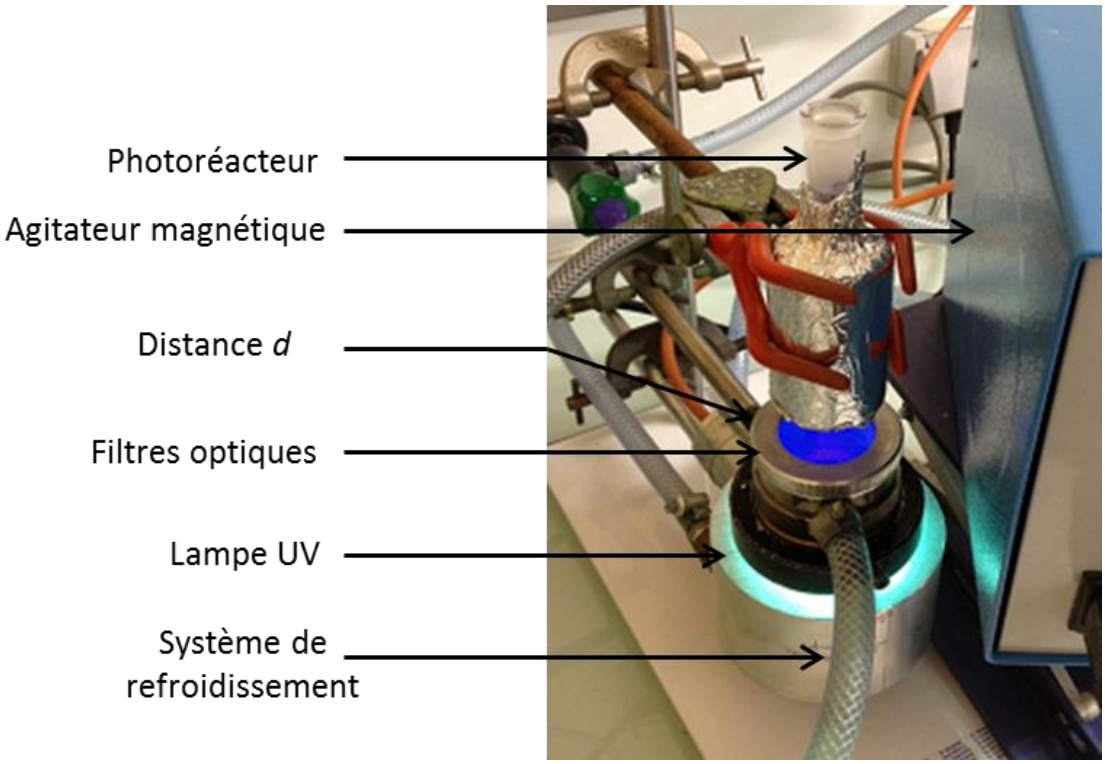


Figure II.16 : Dispositif expérimental du test photocatalytique en milieux aqueux

II.4.1.2 Sources d'irradiation

Afin de réaliser les tests photocatalytiques, deux lampes ont été utilisées. Une lampe émettant dans l'ultra-violet avec un maximum d'émission situé à 365 nm ainsi qu'une autre pour le visible, avec une intensité maximale centrée à une longueur d'onde de 455 nm.

- *La lampe visible*

Une lampe LED visible couvrant la gamme spectrale (400-800 nm) a été utilisée pour les tests photocatalytiques dans le visible. Cette lampe n'est pas centrée sur une longueur d'onde donnée mais possède deux bandes larges avec des maxima d'émission situés à λ_1= 455 nm et λ_2=555 nm. Un filtre optique (ST4) a été placé sur la cuve d'eau afin de s'affranchir des

longueurs d'onde en dessous de 400 nm. En se positionnant sur la valeur 10 du potentiostat, l'irradiance de travail est égale à 156 mW/cm². Le spectre d'émission de la LED visible est représenté sur la figure II.17. Entre 200 et 250 nm apparaissent des artéfacts dus au mauvais rendu du CCD.

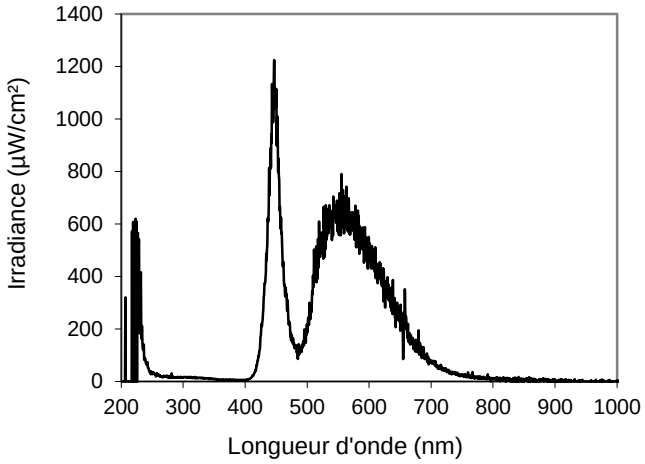


Figure II.17 : Spectre d'émission de la lampe LED visible

- *La lampe UV*

La lampe produisant un rayonnement dans le domaine ultra-violet est une lampe Phillips HPK 125, elle émet des photons dans la gamme spectrale s'étendant de 200 à 600 nm. Afin d'isoler la longueur d'onde de travail désirée (365 nm), deux filtres optiques sont employés, le filtre 0,52 de chez Kopp Glass Inc. et le filtre 7-60 de chez Corning Inc., ces deux filtres sont insérés au-dessus de la lampe. La figure II.18 représente les spectres d'émission de la lampe HPK125 avant et après la mise en place des filtres optiques.

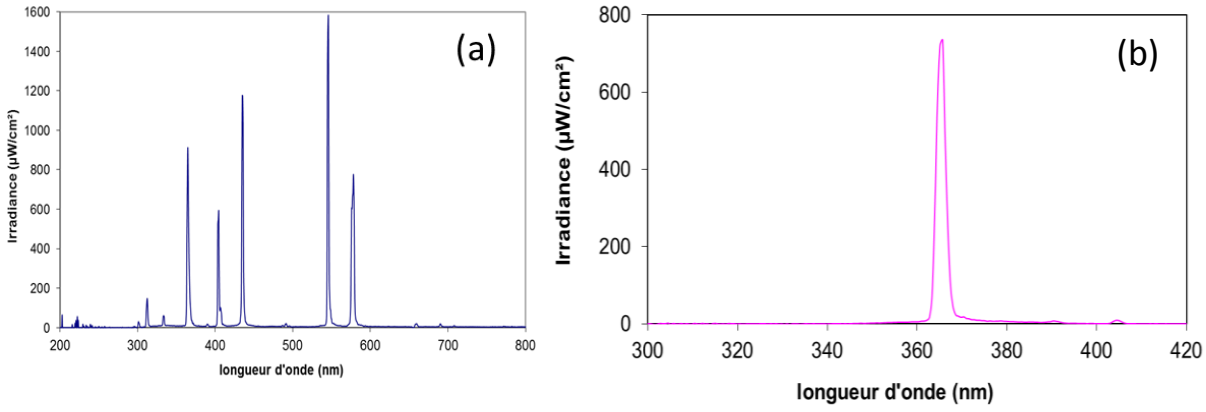


Figure II.18 : Spectre d'émission de la lampe HPK 125 avant (a) et après filtrage (b)

- *Le radiomètre*

La puissance lumineuse de la lampe UV est régulièrement mesurée par un radiomètre VLX-3W doté d'une sonde CX-365 au début de chaque test de photodégradation (figure II.19). Ainsi, la connaissance du flux lumineux ou l'irradiance (en mW/cm²) émis par une lampe à une distance *d* entre le réacteur et la lampe permet d'obtenir la puissance de travail souhaitée. L'irradiance a été fixée à 4,5 mW/cm². La sonde CX-365 mesure les photons centrés à 365 nm avec une bande passante de 20 nm.

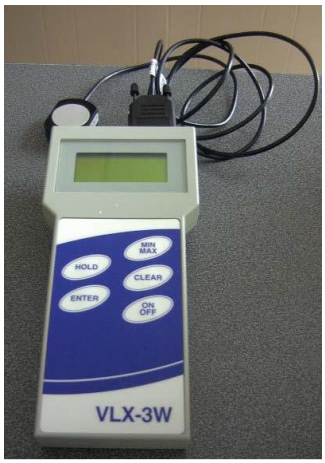


Figure II.19 : Radiomètre VLX-3W (sonde CX-365)

- *Le CCD (Charge Coupled Device)*

La mesure des photons émis par les deux lampes UV et Visible a été faite à l'aide d'un spectromètre CCD de marque Avantes AvaSpec-2048. La quantification du flux lumineux s'effectue au moyen d'une fibre optique, munie d'un correcteur de cosinus, reliée au radiomètre. Le correcteur de cosinus a une aire de mesure de 12 mm². Le radiomètre est connecté via USB à un PC qui contient le logiciel AvaSpec 7.0. Avant les mesures, une calibration est effectuée grâce à une lampe de calibration Avantes AvaLight-D(H)S, qui combine une lampe deutérium et une lampe halogène. Les spectres sont mesurés sur la région spectrale comprise entre 200 et 800 nm.

II.4.2 Les polluants modèles

- *L'acide formique*

De formule CH_2O_2 ou HCOOH (M = 46,03 g.mol^{-1}, pureté ≥96%) (Figure II.20), l'acide formique appelé aussi «méthanoïque» est le plus simple des acides carboxyliques. Son nom provient du mot latin *«formica»* car sa découverte a été réalisée par distillation de fourmis mortes. Il est retrouvé également dans les plantes notamment dans les pointes des feuilles des orties. L'utilisation de l'acide formique réside en particulier dans un large domaine industriel tel que le textile, les solvants et autres produits ménager, insecticides, etc. Il est aussi utilisé comme additif alimentaire (E236). De plus, il est employé pour la production d'hydrogène dans les piles à combustible. Cependant, l'acide formique peut être responsable des pluies acides qui se produisent dans les régions polluées, dans ce cas il proviendrait de l'activité humaine ainsi que par la dégradation de certains composés organiques.

En photocatalyse, l'acide formique a été choisi comme polluant modèle d'étude des composés à chaîne aliphatique en raison de sa décomposition directe en CO_2 et H_2O sans formation d'espèces intermédiaires.

La concentration en acide formique utilisée dans tous les tests effectués est de 50 ppm (1086 µmol/L => 41 µL de HCOOH dans 1L d'eau ultra pure), le suivi de sa concentration par HPLC renseigne sur l'efficacité photocatalytique des matériaux synthétisés.

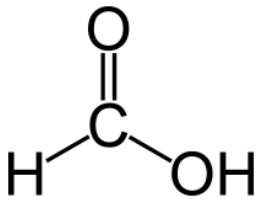


Figure II.20 : Formule de Lewis de l'acide formique

En vue de tester l'activité photocatalytique des poudres synthétisées sur d'autres polluants modèles à plus longues chaînes carbonées, les acides carboxyliques aliphatiques suivants ont été sélectionnés :

- *L'acide acétique*

L'acide acétique (figure II.21) a pour formule brute $C_2H_4O_2$ (M= 60 g.mol^{-1}, pureté ≥99%) est connu par son goût et son odeur. Son appellation vient des romains « acetum » par rapport au goût acide procuré. Cette molécule organique est retrouvée dans de nombreuses utilisations particulièrement dans l'alimentaire (vinaigre), dans la fabrication de peintures (acétate de vinyle), et le plastique (polyéthylène téréphtalate (PET)), etc.

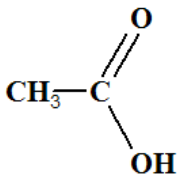


Figure II.21 : Formule de Lewis de l'acide acétique

- *L'acide propionique*

L'acide propionique (figure II.22) dont la formule brute est $C_3H_6O_2$ (M= 74 g.mol^{-1}, pureté ≥99,5%) est un acide carboxylique qui intervient souvent dans la synthèse chimique en particulier celle des médicaments et des parfums. Cet acide est produit lors de la dégradation du sucre ou de l'oxydation du propanal.

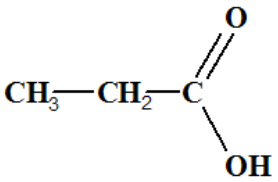


Figure II.22 : Formule de Lewis de l'acide propionique

- *L'acide iso-butyrique*

Cet isomère de l'acide butanoique (figure II.23) de formule brute $C_4H_8O_2$ (M= 88 g.mol^{-1}, pureté ≥99%) considéré comme un acide gras à courte chaîne présent dans les huiles végétales et les graisses animales. Cependant, il dégage une forte et désagréable odeur.

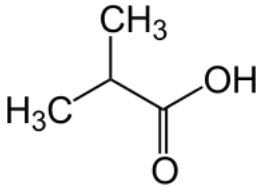


Figure II.23 : Formule de Lewis de l'acide iso-butyrique

La dégradation de tous ces acides carboxyliques a été suivie par HPLC, la concentration initiale en polluant a été 1086 µmol/L afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus avec l'acide formique. Ces acides carboxyliques ont été approvisionnés chez Sigma-Aldrich.

- *L'acide benzoïque*

L'acide benzoïque de formule chimique $C_6H_7O_2$ (figure II.24), se trouve sous la forme d'une poudre blanche de chez Merck, avec une masse molaire de M= 122,12g/mol et une pureté de 99,97%. C'est un acide carboxylique aromatique dérivé du benzène.

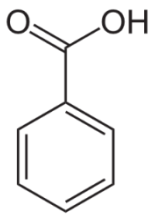


Figure II.24 : Formule de Lewis de l'acide benzoïque

II.4.3 Appareils d'analyse

- *La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)*

L'analyse de la dégradation de l'acide formique et des autres acides carboxyliques testés ainsi que la formation d'éventuels intermédiaires a été effectuée avec un appareil de chromatographie liquide à haute performance (HPLC/UV), modèle Varian Prostar Series, équipé d'un détecteur Prostar 325 UV-Visible monolongueur d'onde, d'une pompe Prostar 230, d'un passeur automatique Prostar 410, d'une colonne ICSep Coregel 87H de dimensions 300*7,8 mm de marque Transgenomic composée d'une phase stationnaire de polystyrène-di-vinylbenzène (PSDVB). L'éluant utilisé lors des analyses est une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à pH=2 à débit de 0,7 mL/min. Suivant la nature de la molécule, les composés se répartissent selon leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. Les différents produits sont caractérisés par leur temps de rétention, temps nécessaire pour atteindre le détecteur.

La longueur d'onde d'analyse peut être choisie par l'utilisateur, par exemple pour l'acide formique, celle-ci est fixée à 210 nm car son pic d'absorbance correspondant à la transition n-π* de la fonction acide carboxylique apparaît optimal à cette longueur d'onde. Un exemple de chromatogramme est présenté sur la figure II.26, celui-ci montre la diminution de l'aire du pic de l'acide formique après un temps d'irradiation.

Le temps de rétention de l'acide formique est de 11,5 min dans nos conditions expérimentales (éluant H_2SO_4 pH=2 et débit 0,7 mL/min). Le temps de rétention des différents acides est représenté sur le tableau II.3. Enfin, une gamme d'étalonnage pour tout acide étudié est réalisée avant le suivi de la dégradation afin de suivre l'évolution de la concentration. Les conditions analytiques (colonne, éluant et débit) sont identiques pour l'analyse des différents acides carboxyliques.

Tableau II. 3 : Temps de rétention des différents acides carboxyliques

Acide carboxylique	Temps de rétention (min)
Acide formique	11,5
Acide acétique	12,5
Acide propionique	15
Acide iso-butyrique	17

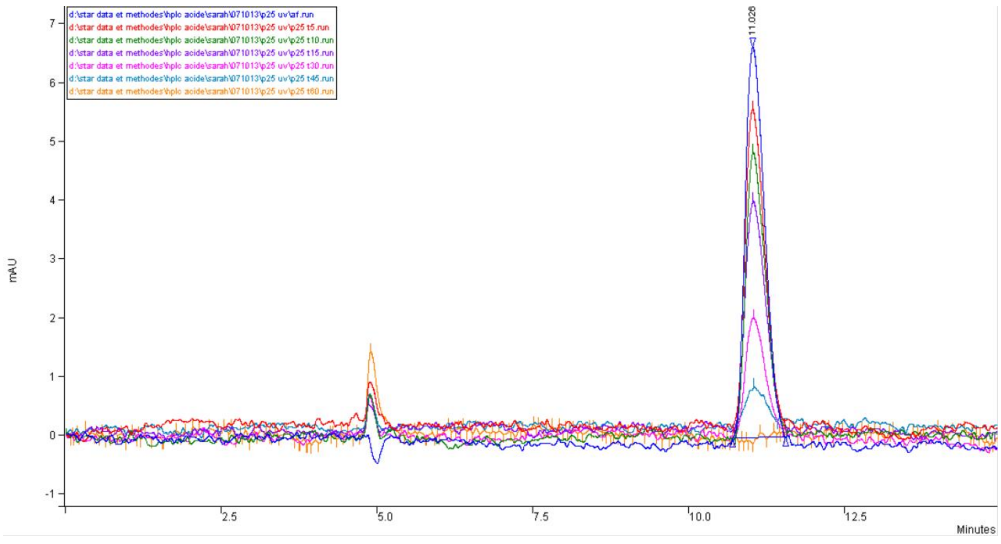


Figure II.25 : Chromatogramme de l'acide formique dégradé par le P25 sous irradiation UV

II.5 Conclusion du chapitre

Nous avons présenté dans ce chapitre le montage expérimental ainsi que les précurseurs par lesquels les nanoparticules de dioxyde de titane sont obtenues. Les techniques de caractérisation des propriétés des particules en particulier la morphologie, l'organisation et l'optique et aussi les moyens d'analyses pour le suivi de l'activité photocatalytique ont été présentés. Ainsi, cette démarche nous permettra de corréler l'efficacité des poudres aux paramètres physico-chimiques.

CHAPITRE 3 : Synthèse et caractérisations De Nanoparticules à Base De TiO_2

Ce chapitre présente les conditions de synthèses par pyrolyse laser de poudres de dioxyde de titane pures ou modifiées par dopage ou par décoration de métal noble. Cette partie traitera également les caractérisations physico-chimiques des nanopoudres obtenues. Au cours de ce travail, plusieurs séries de synthèses ont été réalisées. Dans un souci de clarté, uniquement les résultats les plus significatifs seront présentés.

III. 1 Nanoparticules de TiO_2 modifiées à l'or

Rappelons que l'objectif de ce travail de thèse est d'étendre la gamme d'absorption du dioxyde de titane dans la région du visible et améliorer son rendement photocatalytique. Ainsi, des synthèses de nanoparticules de TiO_2 modifiées par des particules d'or ont été réalisées en une seule étape par pyrolyse laser.

III.1.1 Synthèse

Afin de comprendre l'effet de la modification des nanoparticules de TiO_2 par les particules d'or, une série de poudres avec différentes teneurs en or a été synthétisée. Une poudre de TiO_2 pure a également été synthétisée, celle-ci est considérée comme une référence. Le tableau III.1 présente les conditions de synthèse de ces différentes poudres. Le précurseur utilisé pour introduire l'or est l'acide chloroaurique $HAuCl_4.3H_2O$ en plus du TTIP suivant la procédure décrite dans le chapitre II. Le gaz d'entrainement est l'argon, son débit est fixé à 1560 mL/min pour toute la série de poudres, l'objectif est de garder ces paramètres constants afin d'avoir le même temps de résidence dans la zone de réaction et la même température et obtenir ainsi des tailles et structures cristallines identiques. La puissance laser est mesurée lorsque le faisceau arrive dans le réacteur en absence de précurseurs, notée (P réacteur). Une fois la réaction de pyrolyse initiée, le mesureur affiche une puissance (P réaction), la puissance laser absorbée par la réaction peut alors être déduite, elle est notée P absorbée. Dans toutes les synthèses, le faisceau laser est focalisé par une lentille cylindrique horizontale avec une puissance incidente identique.

Tableau III. 1 : Paramètres de synthèse de différentes poudres de TiO_2

Echantillon	Puissance laser (W)		Précurseur
	Réacteur	Absorbée	
TiO_2 PL	950	60	TTIP
0,04-Au/TiO_2	960	50	TTIP + 0,08 g $HAuCl_4$
0,09-Au/TiO_2	960	20	TTIP + 0,18 g $HAuCl_4$
0,12-Au/TiO_2	960	40	TTIP + 0,26 g $HAuCl_4$
0,16-Au/TiO_2	960	30	TTIP + 1,33 g $HAuCl_4$

La figure III.1 représente l'évolution de la quantité d'or dans le précurseur $HAuCl_4$ en fonction de la teneur en or présente dans la poudre. Le pourcentage massique de l'or mesuré par ICP est reporté dans le tableau III.2. Les résultats montrent que l'or est bien présent dans les poudres synthétisées. De plus, la figure III.1 montre que la quantité d'or dans les poudres est proportionnelle à celle du précurseur jusqu'à une certaine valeur 0,3 wt%. Néanmoins, le pourcentage massique de l'or dans les échantillons est toujours inférieur à la quantité d'or initialement introduite. Ceci est probablement dû à la solubilité maximale du précurseur d'or dans le TTIP. Cet effet est particulièrement notable pour les teneurs élevées en Au.

Tableau III. 2 : Teneurs de l'or dans le précurseur et dans les poudres

Echantillon	wt% Au dans le précurseur	wt% Au dans la poudre
0,04-Au/TiO_2	0,07	0,04
0,09-Au/TiO_2	0,17	0,09
0,12-Au/TiO_2	0,24	0,12
0,16-Au/TiO_2	1,22	0,16

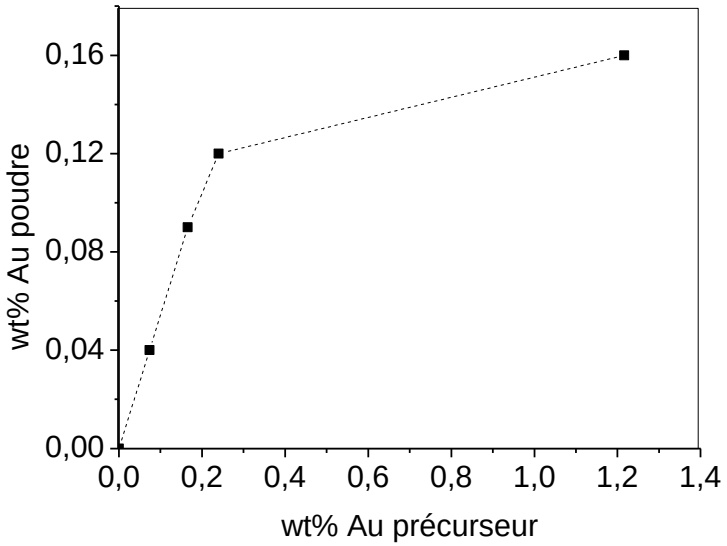


Figure III.1 : Evolution de la quantité d'or dans les poudres Au/TiO_2

III.1.2 Caractérisations physico-chimiques

Les nanopoudres de TiO_2 modifiées à l'or obtenue par pyrolyse laser sont ensuite caractérisées par microscopie électronique en transmission (MET), par diffraction des rayons X (DRX), et par spectroscopie en réflexion diffuse afin de connaître leurs propriétés.

III.1.2.1 Caractérisation morphologique

Apparence :

Les poudres de TiO_2 pures collectées contiennent du carbone résiduel issu de la décomposition du TTIP, elles paraissent alors de couleur gris noir, ce qui modifie les propriétés optiques des poudres. Un traitement thermique à 400°C/3h sous air est indispensable pour l'élimination du carbone. La figure III.2 montre l'évolution de la couleur,

de gris pour une poudre de TiO_2 brute à blanc après traitement thermique sous air (dépourvue de carbone). Des mesures de la teneur en carbone ont révélées un taux moyen de 0,18± 0,02 wt% (par comparaison, la teneur en carbone mesurée sur la poudre P25 commerciale qui à priori ne contient pas de carbone est de 0,14 wt%).

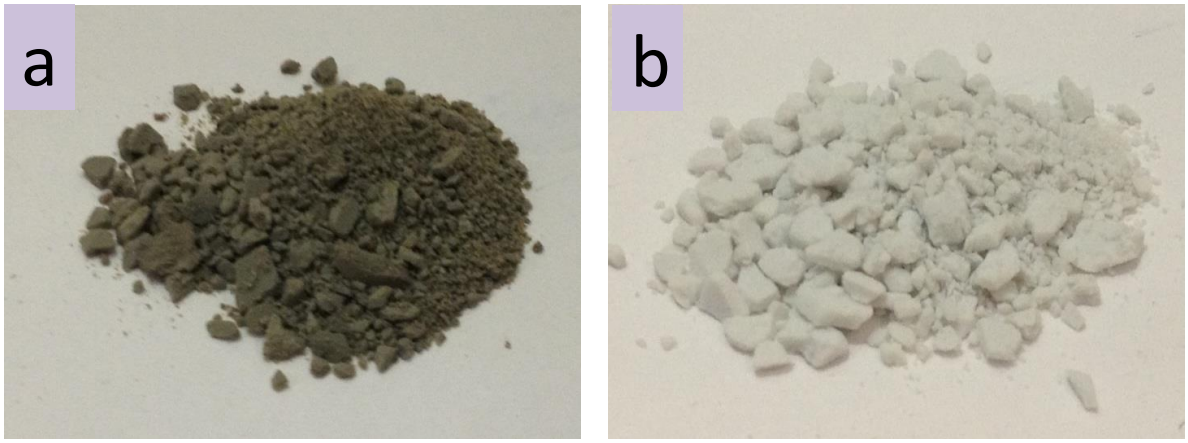


Figure III.2 : Apparence de la poudre de TiO_2 avant (a) et après recuit (b)

Les poudres contenant de l'or quant à elles ont une couleur bleue (figure III.3), ce qui représente une première indication de la présence de l'or dans les particules de TiO_2.



Figure III.3 : Apparence d'une poudre typique de TiO_2 modifiée avec des particules d'or après recuit

Microscopie électronique en transmission (MET) :

Afin de connaître la morphologie des poudres obtenues ainsi que la taille des particules, la microscopie électronique en transmission (MET) et à haute résolution (HRMET) a été

employée. La figure III.4 présente à titre d'exemple le cliché MET de la poudre TiO_2 obtenue par pyrolyse laser. Les nanoparticules sont majoritairement sous forme sphérique, elles s'organisent en chaînettes plus ou moins agglomérées. La taille moyenne des particules de TiO_2 PL est de 7 ± 1,4 nm. La même analyse a été réalisée sur toutes les poudres modifiées avec de l'or, les résultats sont présentés en figure III.6 et tableau III.3.

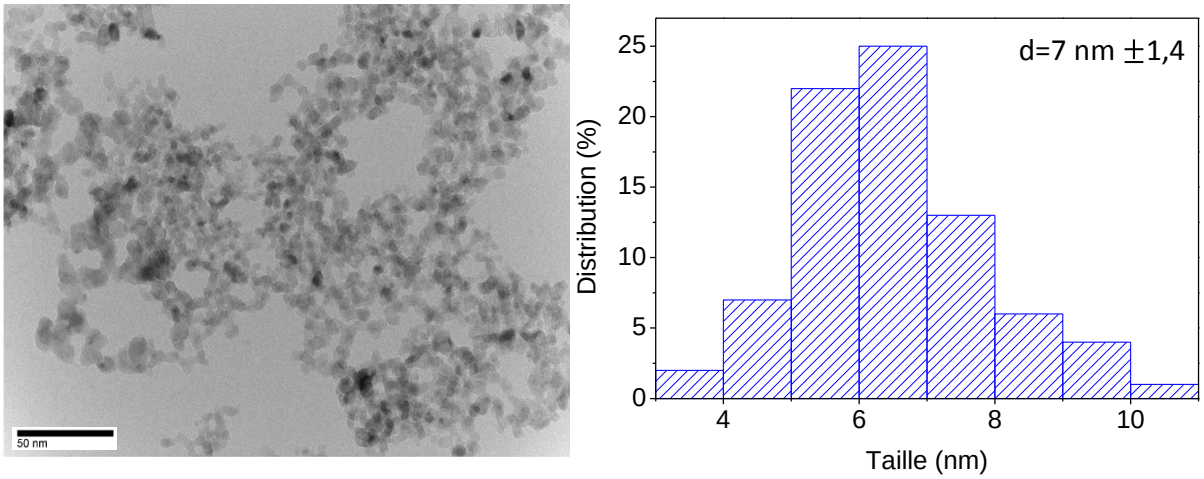


Figure III.4 : Cliché MET et distribution en taille de la poudre TiO_2 PL

Des clichés de microscopie MET réalisées sur les poudres Au/TiO_2 ainsi que la distribution en taille des particules sont présentés sur la figure III.5. L'organisation des particules en chaînettes légèrement agglomérées et la forme quasi sphérique sont aussi retrouvées dans ces poudres avec une taille moyenne allant de 7 à 8 ± 1,5 nm. Le tableau III.3 regroupe les résultats obtenus, ils seront également discutés dans le paragraphe suivant.

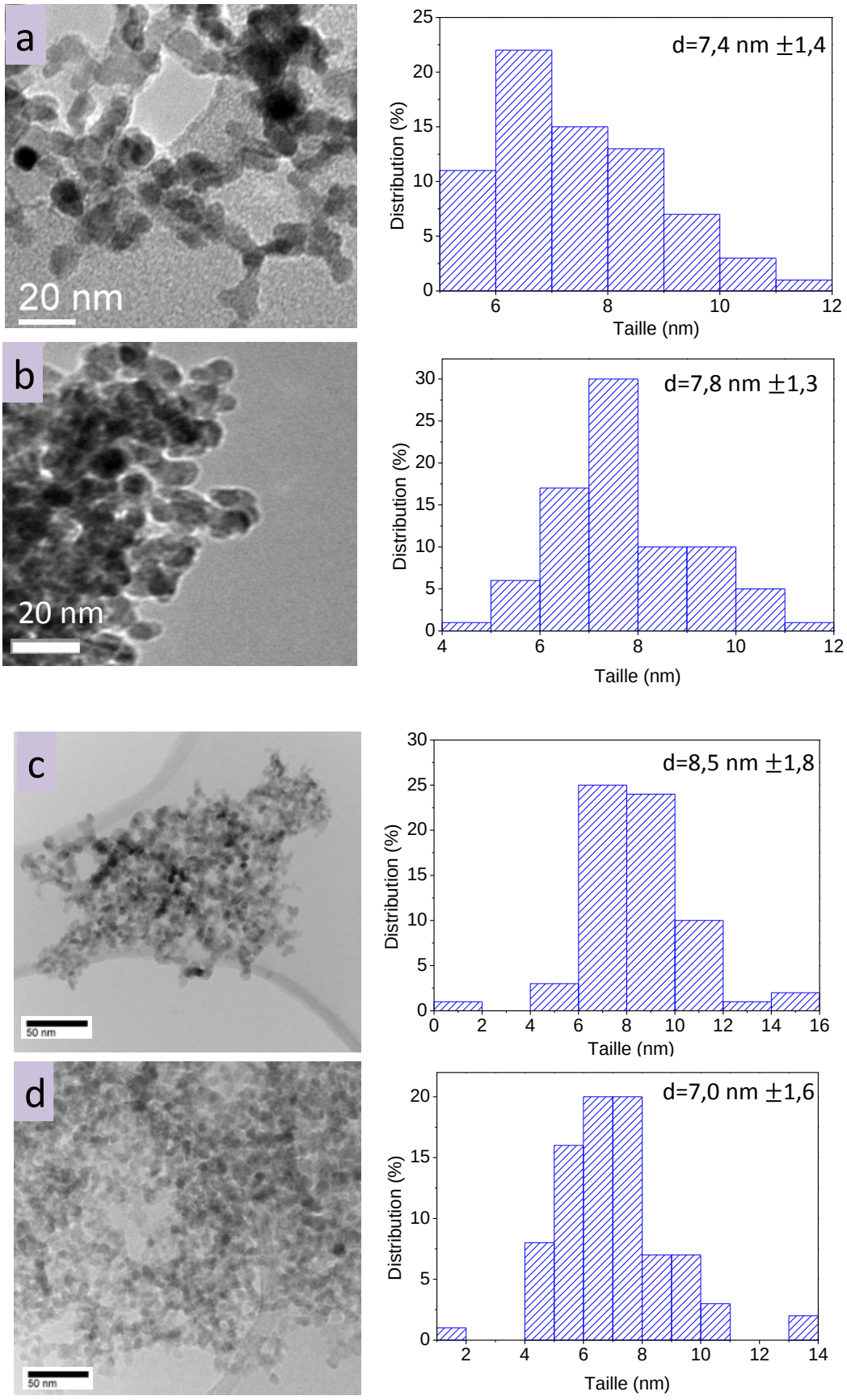


Figure III.5 : Clichés MET et distribution en taille des différentes poudres Au/TiO_2 : (a) 0,04-Au/TiO_2, (b) 0,09-Au/TiO_2, (c) 0,12-Au/TiO_2 et (d) 0,16-Au/TiO_2

Sur la figure III.6, est présenté un cliché de microscopie à haute résolution d'une poudre typique Au/TiO_2 mettant en évidence la présence de NPs d'or sous forme sphérique, présentes de manière homogène et décorant la surface des particules de TiO_2. En tenant compte de la densité et de la composition chimique du TiO_2 et de l'or, le rapport entre le nombre de nanoparticules de TiO_2 et Au peut être estimé à 50 dans l'échantillon de 0,16-Au-TiO_2 contenant le %Au le plus élevé. Cette estimation semble en bon accord avec les images HR-MET où quelques nanoparticules d'or ont pu être identifiées.

Le cliché de transformée de Fourier (FFT) confirme la présence de NPs d'or avec un diamètre moyen équivalent à 1-2 nm attribué au plan (200). La flèche noire à double sens sur la figure III.6b correspond à 10 plans d'une nanoparticule d'or avec une taille de 2,07 nm. Ce cliché révèle aussi la présence de particules de TiO_2, les 10 plans mesurés correspondent au plan (011) de l'anatase.

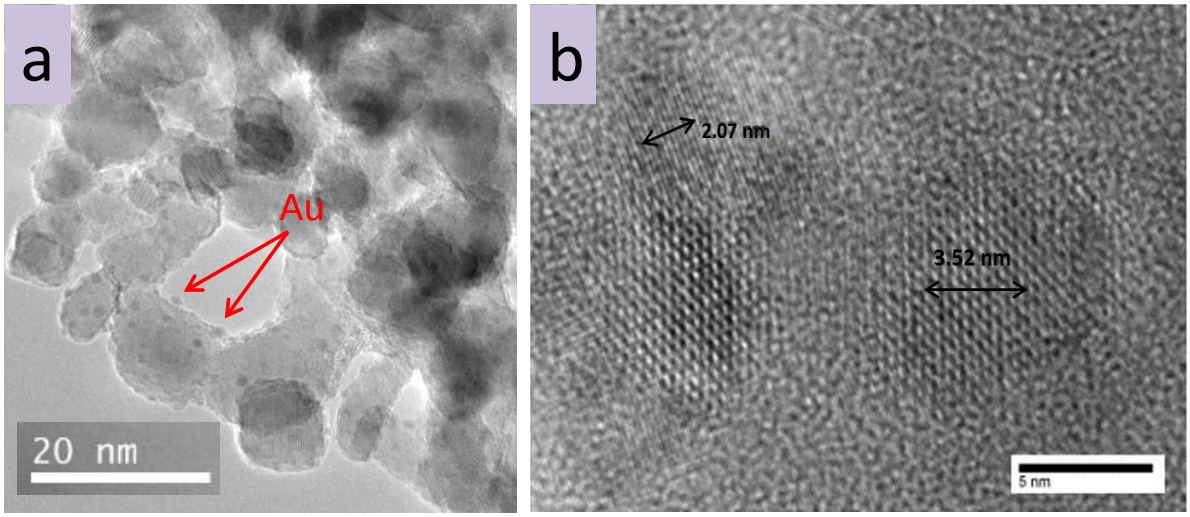


Figure III.6 : Clichés HR-MET de la poudre 0,16-Au/TiO_2

Microscopie électronique à balayage :

La figure III.7 présente une image MEB d'une poudre typique Au/TiO_2 montrant la morphologie des nanoparticules. La spectroscopie d'analyse des rayons X dispersive en énergie (EDX) réalisée sur cette même poudre révèle la présence de titane et d'oxygène, deux éléments constituant le dioxyde de titane confirmant la composition et la pureté de la poudre (figure III.8), quant à la présence de l'or, celui-ci n'est pas observé par EDX. Les pics

non indexés près des pics de Au sont attribués aux impuretés de carbone toujours présents sur les spectres EDX.

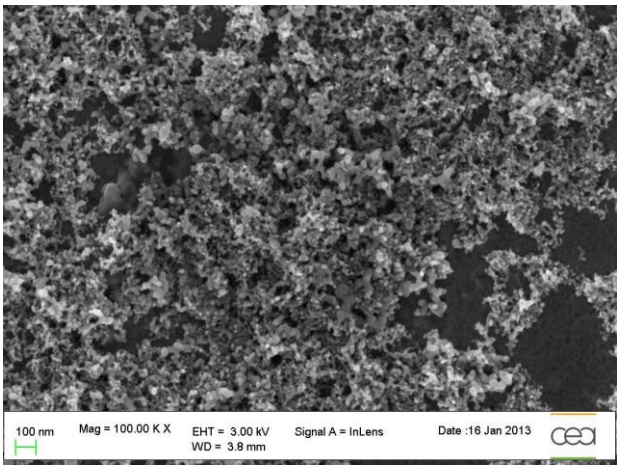


Figure III.7 : Image MEB d'une poudre typique Au/TiO_2

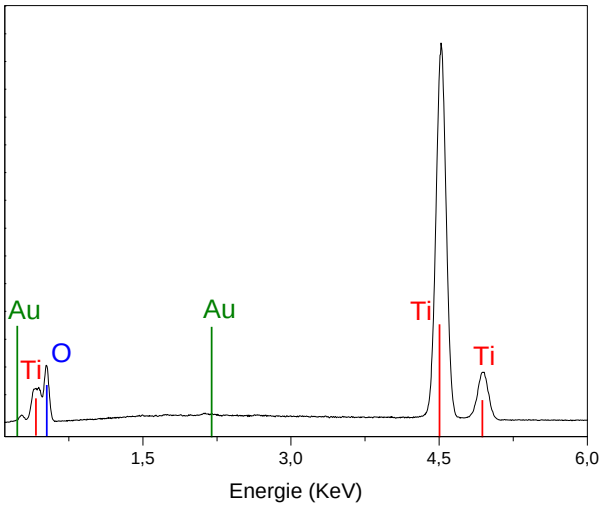


Figure III.8 : Spectre EDX d'une poudre typique Au/TiO_2

III.1.2.2 Caractérisation structurale

La structure cristalline des poudres synthétisées a été caractérisée par diffraction des rayons X. La figure III.9 présente les diffractogrammes de la poudre référence TiO_2 avant et après traitement thermique à 400°C. Cette poudre est constituée d'une phase majoritaire anatase, ce qui était notre objectif et correspond bien à une synthèse par pyrolyse laser à basse température, sans ajout de gaz sensibilisateur. La phase rutile est néanmoins présente mais

à très faible proportion (~ 5%). Les pics avant et après recuit sont parfaitement superposables ce qui signifie qu'il n'y a pas eu d'évolution significative de la taille des cristallites au recuit.

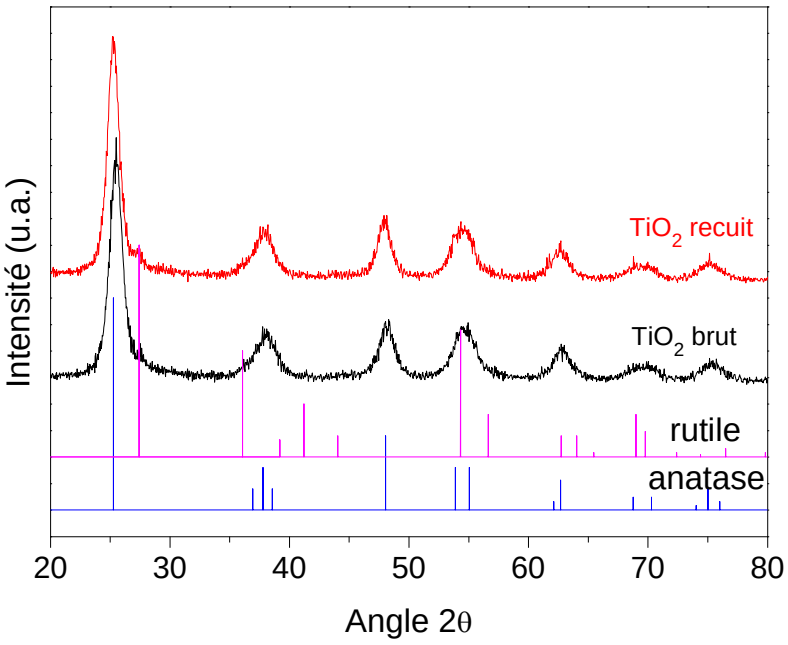


Figure III.9 : Diffractogrammes de la poudre TiO_2 PL avant et après recuit

A partir de ces diffractogrammes et de l'équation de Scherrer, la taille moyenne des cristallites a été déterminée et reportée dans le tableau III.3.

Les poudres modifiées à l'or sont systématiquement caractérisées par DRX, les diffractogrammes des échantillons bruts et recuits sont représentés sur la figure III.10. La phase anatase est très majoritaire dans de tous les échantillons bruts et recuits. La quasi absence de la phase rutile est justifiée par la faible puissance laser absorbée par rapport à l'échantillon de référence TiO_2. Ainsi, la zone de réaction est moins chaude ce qui est bénéfique pour la synthèse de la structure anatase. Le recuit des poudres Au/TiO_2 ne modifie pas la taille des cristallites (la largeur à mi-hauteur FWMH n'est pas modifiée). Concernant la présence de l'or dans les échantillons, aucun pic relatif à l'or n'a été observé, ceci-ci est dû probablement à la quantité d'or introduite qui est en dessous de la limite de détection de l'appareil. De plus, l'or possède un grand rayon atomique (1,74 A°), ce qui

gênerait son insertion dans le réseau TiO_2. Cette observation est confirmée par les clichés MET montrant que l'or est localisé en surface.

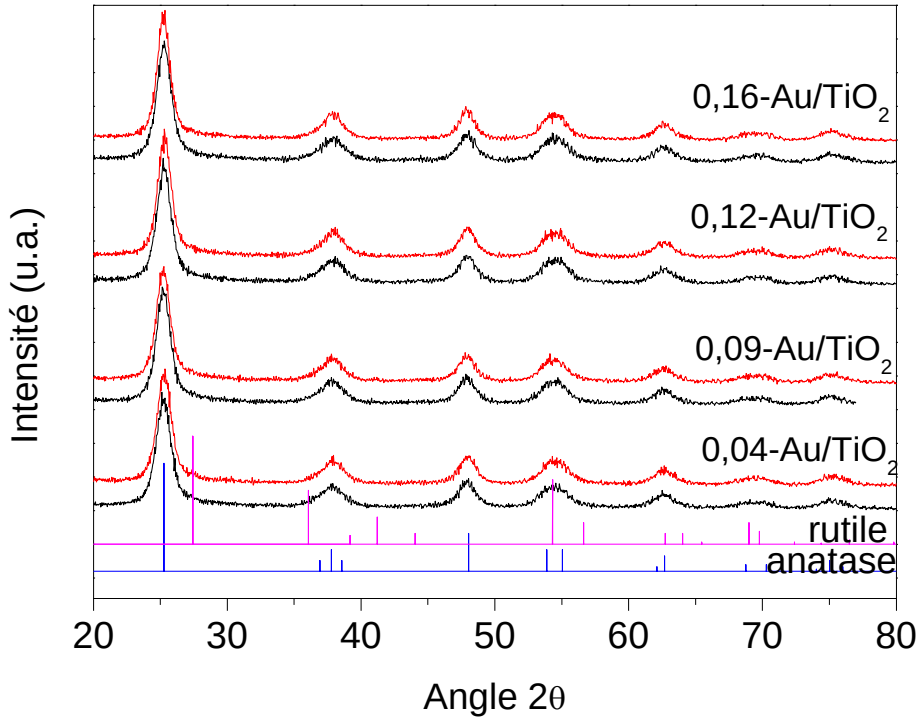


Figure III.10 : Diffractogrammes des poudres Au/TiO_2 brutes en noir et recuites en rouge

Le tableau III.3 reporte les valeurs de tailles des différentes poudres recuites calculées par DRX, MET et BET ainsi que leur surface spécifique. Tout d'abord, les valeurs obtenues par chacune de ces techniques montrent une très faible variation de taille entre les différents échantillons. De plus, le diamètre moyen mesuré par MET est en accord avec la taille des cristallites déterminées à partir de la largeur à mi-hauteur du pic intense de l'anatase (101) à $2\theta = 25{,}51°$, ce qui signifie qu'en général une particule de TiO_2 contiendra un seul cristal. La mesure par BET montre des valeurs plutôt supérieures aux deux autres méthodes. Cette différence est due à plusieurs raisons : lors du comptage par MET, seules les particules entièrement sphérique sont prises en compte alors que la mesure BET considère que toutes les particules sont totalement sphériques. De plus, le calcul effectué à partir des données de surface spécifique a été réalisé en prenant en compte uniquement la densité du TiO_2 anatase (3,9 g/cm^3) étant donné que c'est la phase majoritaire sans tenir compte des particules d'or dont la densité est plus élevée.

Le tableau III.3 montre que la surface spécifique semble décroître légèrement lorsque la quantité d'or dans la poudre augmente. Cette diminution a été observée dans la littérature. Les auteurs ont suggéré un blocage des sites du TiO_2 par les nanoparticules d'or [186].

Tableau III. 3 : Tailles des cristallites déterminées par DRX, MET et BET

Echantillon	Taille des cristallites (nm)	Diamètre moyen (MET)	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre BET (nm)
TiO_2 PL	7,9	7,5 ± 1,4*	159	10,0
0,04-Au/TiO_2	7,0	7,4 ± 1,4*	177	9,0
0,09-Au/TiO_2	7,0	7,8 ± 1,3*	167	9,5
0,12-Au/TiO_2	7,0	8,5 ± 1,8*	163	10,0
0,016-Au/TiO_2	7,0	7,0 ± 1,6*	161	9,5

***Pour une distribution donnée, le logiciel Image J donne une moyenne avec une erreur SD (Standard Deviation) calculée sur plusieurs clichés MET de la même poudre.*

III.1.2.3 Analyses XPS

En vue de déterminer les éléments chimiques présents dans les poudres, leur état d'oxydation, des analyses XPS ont été réalisées sur les échantillons TiO_2 et Au/TiO_2. Seuls les spectres XPS complets enregistrés sur les poudres TiO_2 et 0,16-Au/TiO_2 sont présentés sur la figure III.11. L'analyse détaillée des niveaux de cœur sera présentée dans la section suivante. Les pics d'énergie caractéristiques du titane, du carbone et de l'oxygène sont bien présents confirmant la présence des éléments attribués au dioxyde de titane et également d'affirmer l'absence de polluants autre que le carbone dans les échantillons. Le spectre de la poudre TiO_2 montre également la présence d'un pic de faible intensité à 399,8 eV associé à l'azote. Ce pic peut être assigné à des molécules de diazote (N_2) adsorbées à la surface du TiO_2 [143]. En général, les pics spécifiques à l'or attendus des niveaux de cœur de l'or Au $4f_{7/2}$ et Au $4f_{5/2}$ apparaissent à 83,9 eV et 87,6 eV respectivement et sont attribués au degré d'oxydation zéro de l'or. Bien que cette technique soit considérée comme très sensible, le pic de l'or n'apparaît pas sur le spectre XPS. L'absence de Au peut s'expliquer par la faible teneur en or (0,06 %at) comparée à la limite de détection de l'appareil équivalente à 0,1 % atomique.

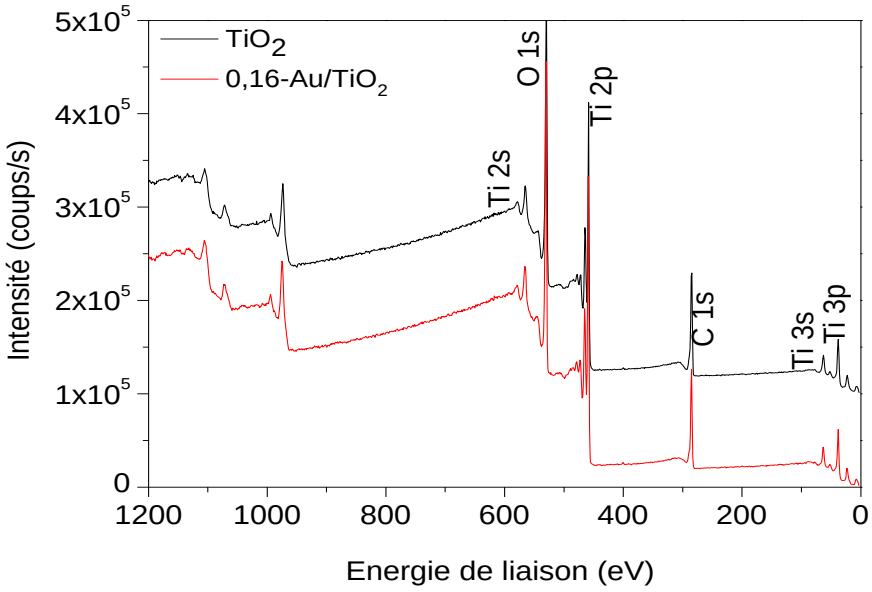


Figure III.11 : Superposition des spectres XPS complets des poudres TiO_2 et 0,16 - Au/TiO_2

III.1.2.4 Propriétés optiques

Le domaine d'absorption des échantillons est un paramètre particulièrement important pour l'étude de la photoactivité sous irradiation UV et visible, car c'est un prérequis pour avoir une photoactivité. Les propriétés optiques des photocatalyseurs ont été caractérisées par spectroscopie de réflexion diffuse. La figure III.12 présente les spectres d'absorbance des poudres recuites avec les différentes teneurs en or. Les courbes présentent toutes un couplage plasmonique allant de 500 à 800 nm typiques de la présence d'or dans les échantillons avec un maximum situé vers 630 nm. Cependant, la forme élargie et le maximum de ces spectres d'absorbance ne sont pas ceux attendus pour la taille des nanoparticules d'or synthétisées par pyrolyse laser. En effet, pour une taille de particule d'or de 1,5-3,4 nm en solution, la bande de résonance plasmon est attendue vers ~ 510 nm avec une forme aplatie [3]; de plus, sa largeur augmente avec la distribution en taille [188]. D'après la théorie de Mie [189], la forme et la taille des nanoparticules d'or influencent la position et la largeur des bandes plasmons. De même, la fonction diélectrique du milieu environnant agit sur la position et l'intensité dans bandes plasmons, celle-ci est décalée vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'indice de réfraction du milieu est élevé (2,6 dans le cas du TiO_2) [151]. Par conséquent, en supposant que les particules d'or sont en interaction avec le TiO_2, la théorie de Mie conduit à une résonance de plasmon vers 2 eV pour des

particules de taille de 2-3 nm, ce résultat est entièrement compatible avec les spectres de la figure III.12. Un autre facteur influençant la localisation des bandes plasmons est la distance entre les particules d'or. Il a été rapporté que plus les particules se rapprochent, plus la bande plasmon se déplace vers les grandes longueurs d'onde [151].

La largeur de la bande interdite des poudres a été déterminée par la méthode graphique issue des équations de Tauc et Kubelka-Munk (figure III. 12b). Les valeurs du gap optique autour de 3,14 eV ne sont pas modifiées avec l'ajout de l'or et correspondent au TiO_2 anatase. Ce résultat permet de confirmer que les particules d'or ne sont pas insérées dans la matrice du TiO_2, ainsi l'absorption dans la région visible n'est pas générée par des niveaux énergétiques localisés entre la bande de valence et la bande de conduction du TiO_2 mais bien par les NPs d'or.

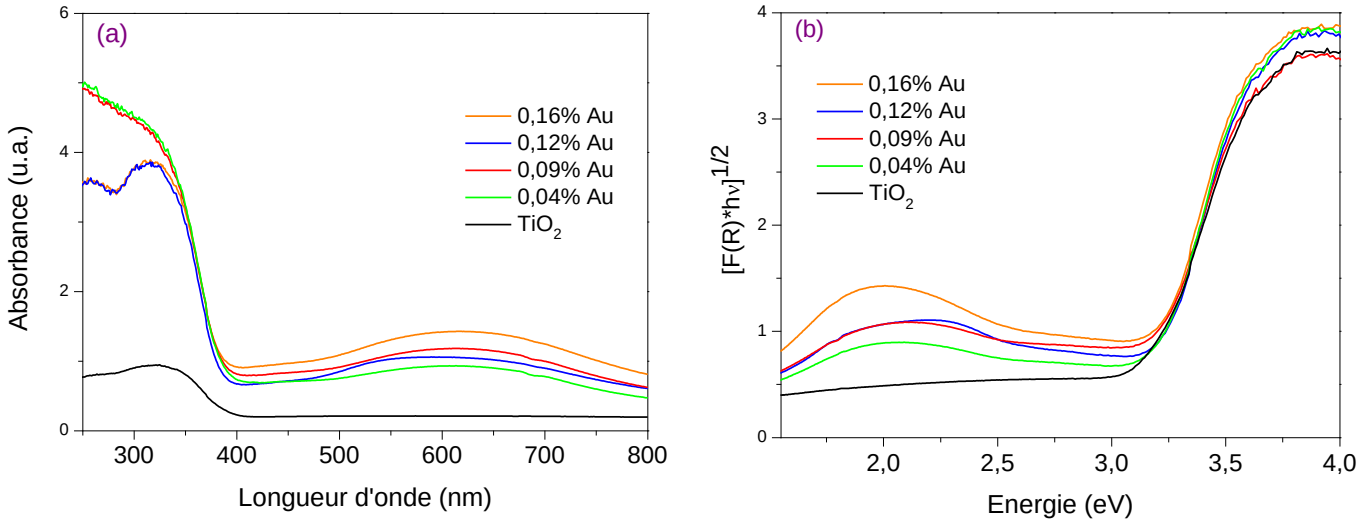


Figure III.12 : Spectres d'absorbance des différentes poudres Au/TiO_2

Des nanoparticules de TiO_2 modifiées avec des teneurs en or allant de 0,04 à 0,16wt% ont été synthétisées par pyrolyse laser. Ces nanomatériaux cristallisent sous la forme anatase du TiO_2, leur taille moyenne est de l'ordre de 7,5 nm. Grâce à la présence de l'or, les poudres présentent une absorption dans le visible. L'activité photocatalytique de ces photocatalyseurs sera présentée dans le chapitre IV.

III.2 Nanoparticules de TiO_2 dopées à l'azote et modifiées avec l'or

Le dépôt de métaux nobles sur la surface des particules de dioxyde de titane est souvent mentionné comme actif en lumière visible et piège à électrons réduisant la recombinaison des porteurs de charges. Par ailleurs, le dopage à l'azote est très connu pour sa capacité à décaler l'absorption dans le visible, en raison des nouveaux niveaux d'énergie créés entre la BC et la BV du TiO_2. Par conséquent, l'association de ces deux éléments pourrait être un excellent moyen pour obtenir une meilleure efficacité photocatalytique dans le domaine visible.

Le dopage du TiO_2 à l'azote ainsi que le dépôt de métaux nobles ont été considérablement étudiés, pourtant peu de publications dans la littérature ont traité le dépôt de l'or sur des surfaces de TiO_2 déjà dopées notamment à l'azote [190]–[195].

Dans cette partie, sont présentées la synthèse et la caractérisation physico-chimique de poudres de TiO_2 dopées à l'azote et de poudres co-modifiées avec l'or et l'azote.

III.2.1 Synthèse

Dans cette section, seront présentées les synthèses en une seule étape de nanoparticules de TiO_2 dopées à l'azote et chargées de particules d'or par pyrolyse laser. Dans un premier temps, des nanoparticules de TiO_2 azotées sont synthétisées par ajout de l'ammoniac au cours de la synthèse. Pour les nanoparticules de TiO_2 portant de l'azote et l'or, en plus de l'ammoniac le précurseur d'or ($HAuCl_4$) est ajouté au TTIP comme dans le cas précédent. En vue de garder constant le temps de séjour des particules dans le faisceau laser, le débit d'entrainement total a été gardé constant (débit Ar = 1560 mL/min pour le TiO_2, débit Ar + NH_3 = 1560 mL/min pour N-TiO_2).

Le tableau III.4 présente les conditions de synthèse des poudres azotées N-TiO_2 et co-modifiées (Au/N-TiO_2) sur deux séries différentes. La deuxième série portant le numéro 2 a été synthétisée avec un débit d'ammoniac plus faible et un débit total légèrement moins élevé dans l'objectif d'une part d'augmenter la teneur en Au dans la poudre et d'autre part de tenter d'augmenter la teneur en azote. Comme la différence du débit total entre les deux séries est relativement faible (de l'ordre de 5%) , des tailles de particules similaires sont attendues.

Tableau III. 4 : Conditions de synthèse des poudres azotées et co-modifiées et leur référence

Echantillon	Débit du gaz porteur [Ar] (mL/min)	Débit de l'ammoniac [NH_3] (mL/min)	Puissance laser (W)	Précurseur
TiO_2 PL	1560	/	950	TTIP
N-TiO_2 (1)	1460	100	900	TTIP + NH_3
Au/N-TiO_2 (1)	1500	60	900	TTIP + NH_3 + 1,33 g $HAuCl_4$
N-TiO_2 (2)	1220	250	910	TTIP + NH_3
Au/N-TiO_2 (2)	1374	100	960	TTIP + NH_3+ 1,33 g $HAuCl_4$

III.2.2 Caractérisations physico-chimiques

Les deux séries de poudres N-TiO_2 et Au/N-TiO_2 ont systématiquement été recuites sous air à 400 °C pendant 3h, leurs propriétés morphologiques, structurales et optiques sont présentées dans cette partie.

III.2.2.1 Caractérisation morphologique

Apparence :

La figure III.13a présente une photo de la poudre TiO_2 azotée N-TiO_2 (1) immédiatement après collecte, elle est de couleur noir gris en raison des résidus de carbone et présente également des nuances de bleu attribuée le plus souvent à la présence d'espèces Ti^{3+}. Après traitement thermique sous air à 400°C, la couleur évolue vers du jaune clair (figure III. 13b) spécifique à la présence d'azote dans la poudre de TiO_2. Les poudres Au/N-TiO_2 co-modifiée avec l'or et l'azote quant à elles présentent un mélange de couleurs bleu clair et vert après

recuit caractéristique de la présence de l'or et de l'azote, respectivement dans la poudre (figure III.13c).

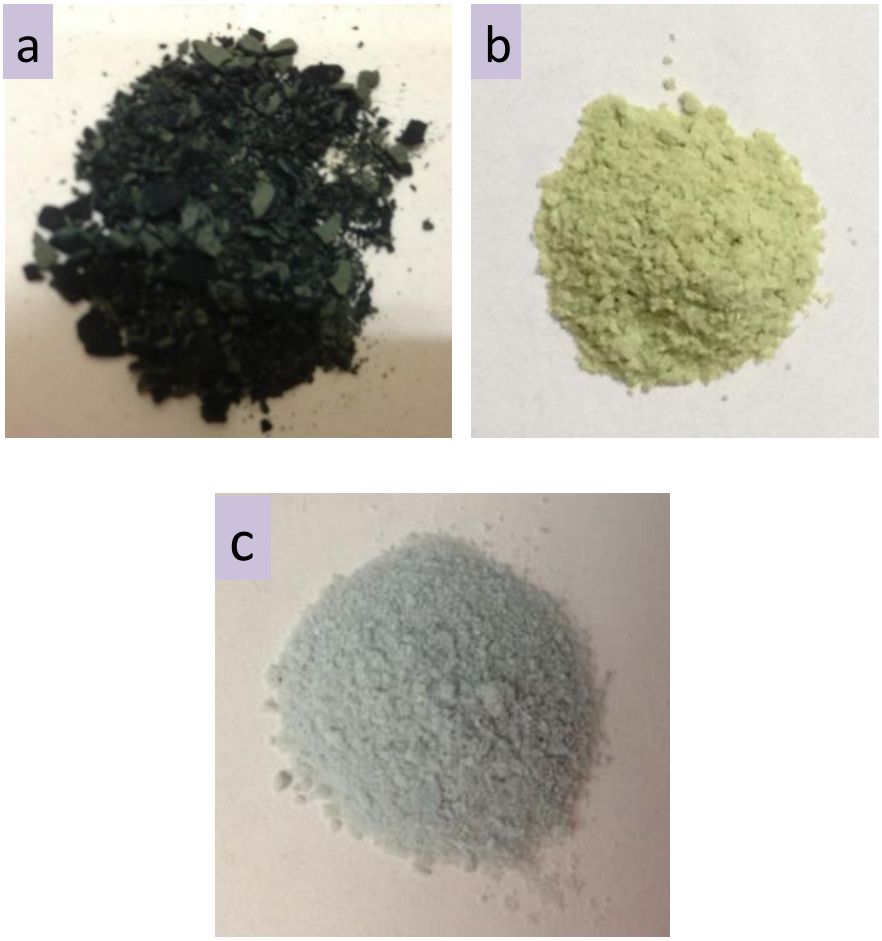


Figure III.13 : Evolution de la couleur de la poudre N-TiO_2 avant (a) et après recuit (b), poudre typique Au/N-TiO_2 après recuit (c)

Malgré la diminution du débit total d'entrainement et l'augmentation du débit d'ammoniac pour la synthèse des poudres N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2), respectivement, l'analyse chimique montre que les quantités d'or et d'azote demeurent faibles (≤ 0,05 wt%). De plus, pour les poudres Au/N-TiO_2 les quantités d'or dans le précurseur $HAuCl_4$ et du TTIP sont identiques aux conditions de synthèse de la poudre 0,16-Au/TiO_2. Ainsi, la présence de l'ammoniac ne favoriserait pas la croissance des particules d'or.

Microscopie électronique en transmission (MET) :

Les clichés MET présentés sur la figure III.14 montrent la morphologie des poudres recuites N-TiO_2 et Au/N-TiO_2. A première vue, la forme des particules est similaire et l'organisation en chaînette est également retrouvée dans tous les échantillons. La taille des particules a été

déterminée par MET, les résultats sont reportés dans le tableau III.5, ils seront discutés dans le paragraphe suivant.

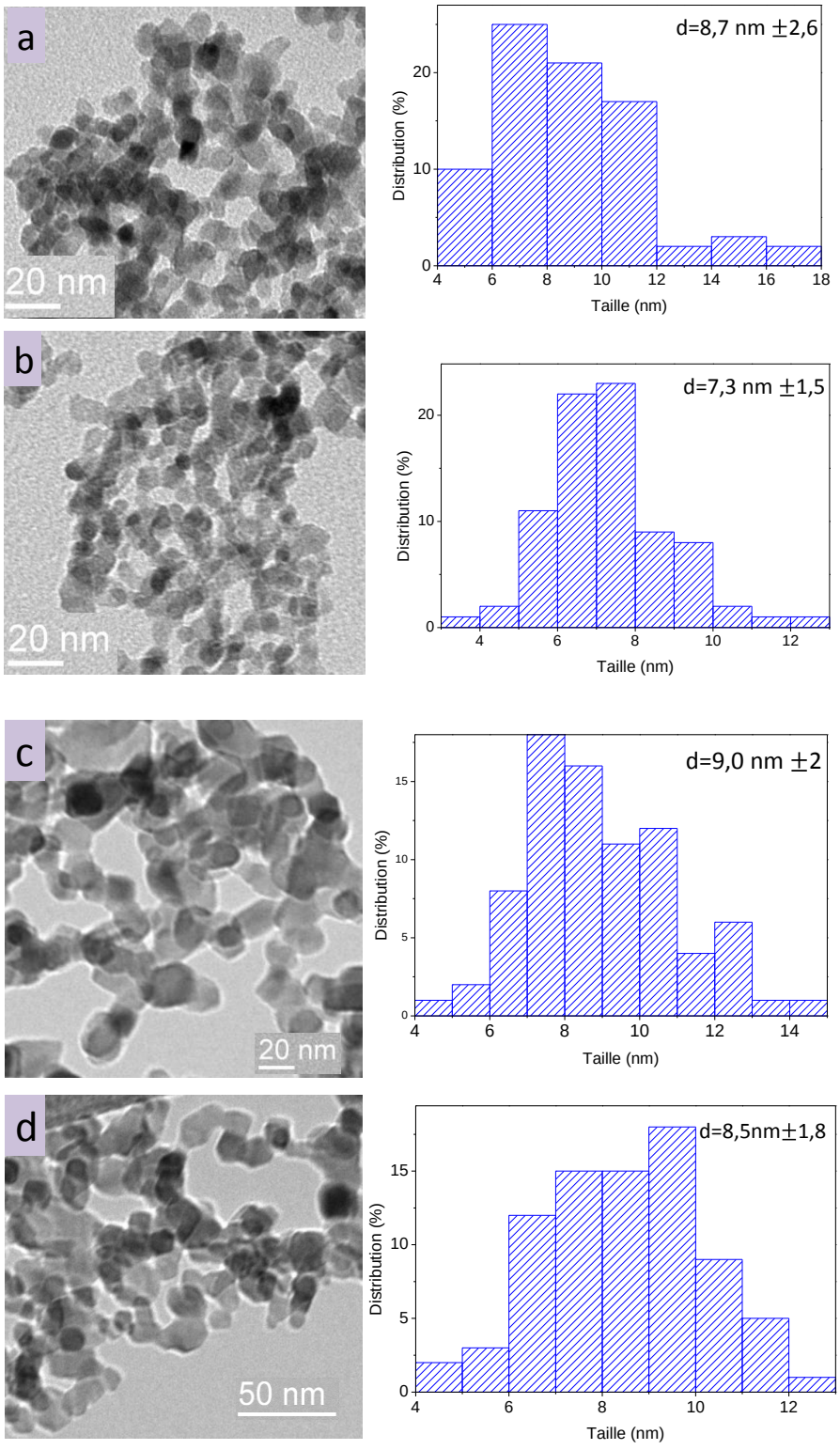


Figure III.14: Clichés MET et distribution en taille des poudres (a) N-TiO_2 (1), (b) Au/N-TiO_2 (1), (c) N-TiO_2 (2) et (d) Au/N-TiO_2 (2)

III.2.2.2 Caractérisation structurale

La figure III.15 représente les diffractogrammes des poudres N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1) brutes et recuites sous air. Encore une fois, la phase cristalline majoritaire obtenue dans les deux cas est l'anatase. Quant à la phase rutile, elle est présente mais en faible pourcentage. Les diffractogrammes ne montrent pas d'évolution de la largeur des pics à mi-hauteur ce qui signifie que la taille des cristallites n'a pas été modifiée par le traitement thermique ni par la présence de l'azote ou de l'or.

Sur le tableau III.5 sont reportées les tailles de cristallites déterminées par différentes techniques. En général, la taille de cristallites calculée par l'équation de Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur pour les poudres azotées est légèrement supérieure à celle du TiO_2, cet effet est observé sur les deux séries.

La taille moyenne estimée par MET sont également légèrement supérieures à celles déterminées par DRX, néanmoins les particules de TiO_2 contiennent toujours un monocristal. Les tailles déterminées par BET sont supérieures comme dans le cas des poudres modifiées avec l'or, ceci est probablement dû à la morphologie et à l'agrégation des particules. En effet, lorsque les nanoparticules sont agrégées, leur surface spécifique diminue, par conséquent le diamètre calculé est plus grand. Dans tous les cas, la surface spécifique des poudres dopées avec l'azote correspond à un diamètre plus grand que celui résultant des DRX ou du MET. Une distribution plus au moins large autour de la taille moyenne des particules existe constamment.

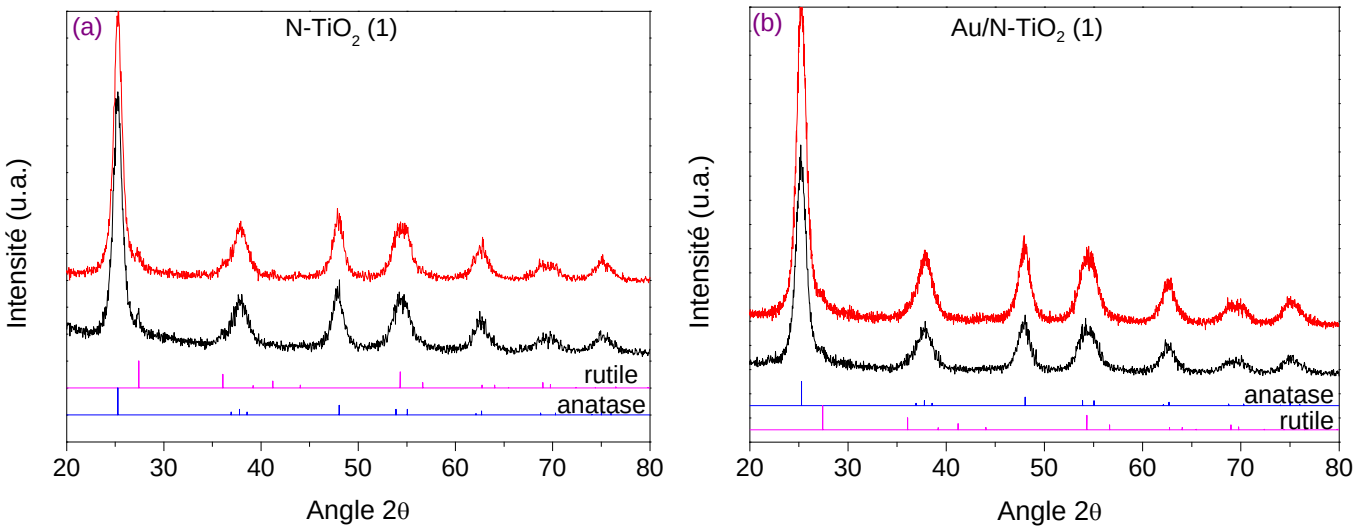


Figure III.15 : Diffractogrammes des poudres (a) N-TiO_2 (1) et (b) Au/N-TiO_2 (1) brutes en noir et recuites en rouge

Tableau III. 5: Tailles des cristallites déterminées par DRX, MET et BET

Echantillon	Taille des cristallites (nm)	Diamètre moyen (MET)	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre BET (nm)
TiO_2 PL	7,9	7,5 ± 1,4	159	9,7
N-TiO_2 (1)	8,0	8,7 ± 2,6	129	12
Au/N-TiO_2 (1)	7,0	7,3 ± 1,5	210	7,5
N-TiO_2 (2)	7,5	9,0 ± 2,0	131	11,7
Au/N-TiO_2 (2)	8,5	8,5 ± 1,8	164	9,4

Les deux poudres N-TiO_2 synthétisés ont des propriétés proches, quant aux poudres Au/N-TiO_2, le tableau III.5 montre que la taille de Au/N-TiO_2 (2) est légèrement supérieure, ce qui est en accord avec une puissance laser un peu plus élevée favorisant la croissance des cristallites. De ce fait, ces deux séries de poudres seront utilisées pour les tests photocatalytiques.

III.2.2.3 Analyses XPS

Les poudres azotées et co-modifiées à l'or et l'azote N-TiO_2 et Au/N-TiO_2 respectivement ont été caractérisées par spectroscopie XPS afin de vérifier la présence de différents éléments dont l'azote et l'or. En raison de la similitude des résultats des deux séries, seuls les spectres complets des poudres N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1) sont présentés sur la figure III.16. Les spectres mettent en évidence une allure identique au niveau des atomes de titane, d'oxygène et de carbone. Les spectres XPS des niveaux de cœur Ti 2p, C 1s, O 1s, N1s des poudres de la série 1 présentés ci-dessous ont tous été calibrés en énergie sur la raie Ti $2p_{3/2}$ à 458,5 eV.

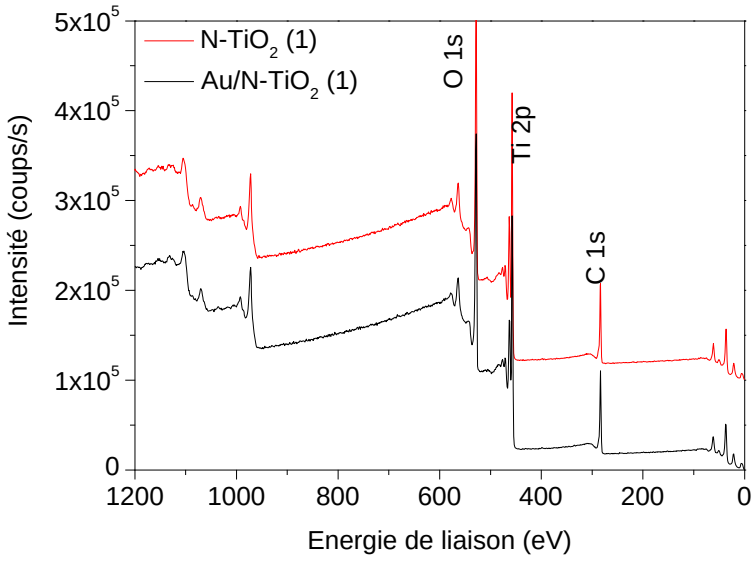


Figure III.16 : Superposition des spectres XPS complets des poudres N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1)

❖ *Niveau de cœur du carbone (C 1s)*

Le pic d'assez forte intensité visible vers 284,5 eV est attribué au carbone de contamination, il est présent sur l'ensemble des spectres complets des poudres N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1) sur la figure III.17, il a été également détecté dans la poudre de TiO_2 référence et dans l'échantillon de TiO_2 modifié à l'or 0,16-Au/TiO_2 (figure III.10). La figure III.16 présente les spectres XPS haute résolution du niveau de cœur du carbone (C 1s) enregistrés sur les poudres TiO_2, N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1). Deux autres pics apparaissent à 285,45 eV et 288,5 eV. D'après la littérature ces pics sont également attribués à la contamination des échantillons par du carbone. Selon Moulder [196], les énergies de liaison de ces trois pics

correspondent aux liaisons suivantes : C-C, C-O dans les alcools et C=O dans les groupes carbonyles respectivement.

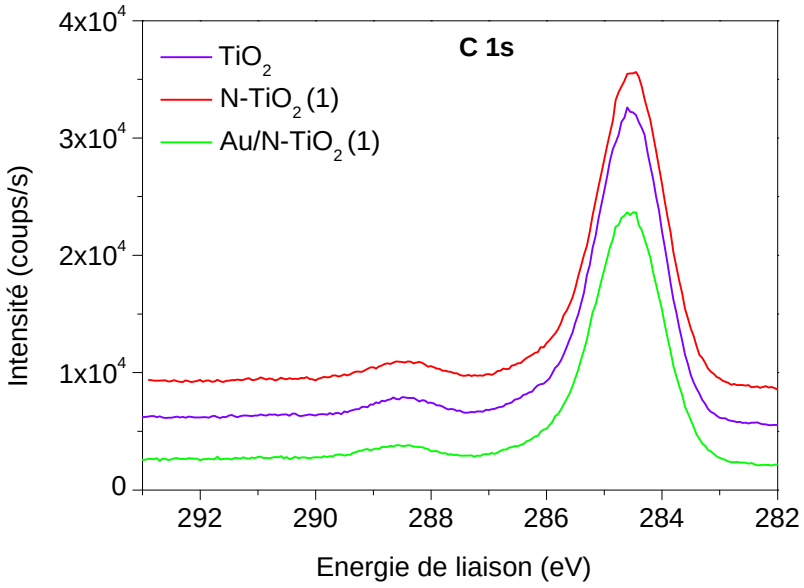


Figure III.17 : Spectre XPS du niveau de cœur du carbone C 1s des poudres TiO_2, N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1)

❖ *Niveaux de cœur du titane (Ti 2p) et de l'oxygène (O 1s)*

Les spectres XPS du niveau de cœur Ti 2p des poudres azotée et co-modifiée à l'or et l'azote N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1) comparés à la référence TiO_2 sont présentés sur la figure III.18. Les spectres XPS sont similaires pour les trois poudres, ils présentent deux pics asymétriques à 464,3 eV et 458,5 eV caractéristiques du dédoublement spin-orbite des niveaux de cœur du titane Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$. Ces pics sont assignés aux cations Ti^{4+} entourés d'atomes d'oxygène confirmant l'oxydation complète du titane pour former la phase anatase du TiO_2.

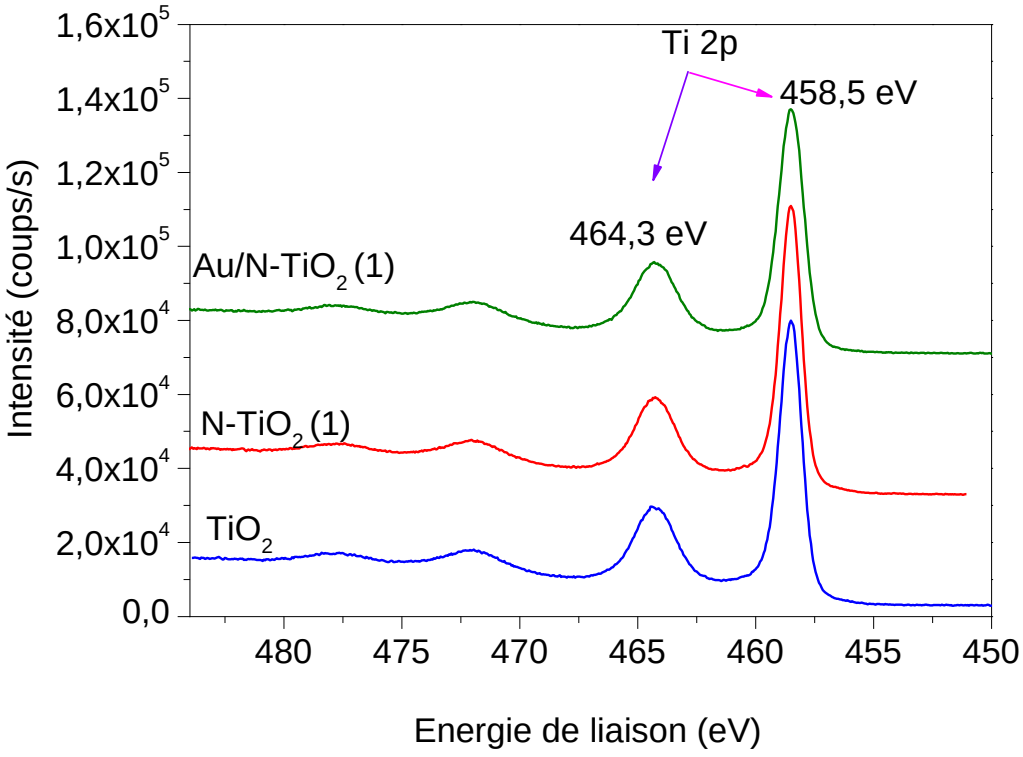


Figure III.18 : Spectre XPS du niveau de cœur Ti 2p des poudres TiO_2, N-TiO_2 (1) et Au/ N-TiO_2 (1)

Les spectres du niveau de cœur de l'oxygène O 1s des trois poudres ; azotée N-TiO_2 (1), co-modifiée à l'or et l'azote Au/N-TiO_2 (1) et la référence TiO_2 sont présentés sur la figure III.19. Les trois spectres sont similaires signifiant que l'or et l'azote ne modifient pas l'environnement électronique des atomes d'oxygène. Le pic à 530 eV observé sur les différents spectres est attribué aux ions O^{2-} présents dans la matrice du TiO_2 formant la liaison Ti-O. De plus, un deuxième pic apparaît sous forme d'un épaulement vers 531,8 eV, il a été assigné à l'oxygène des groupements OH à la surface du TiO_2 ou encore aux molécules d'eau non dissociées [197]. Moulder a également attribué ce pic aux liaisons O-Ti-N ou O-N-Ti d l'oxygène dans un environnement azoté [196].

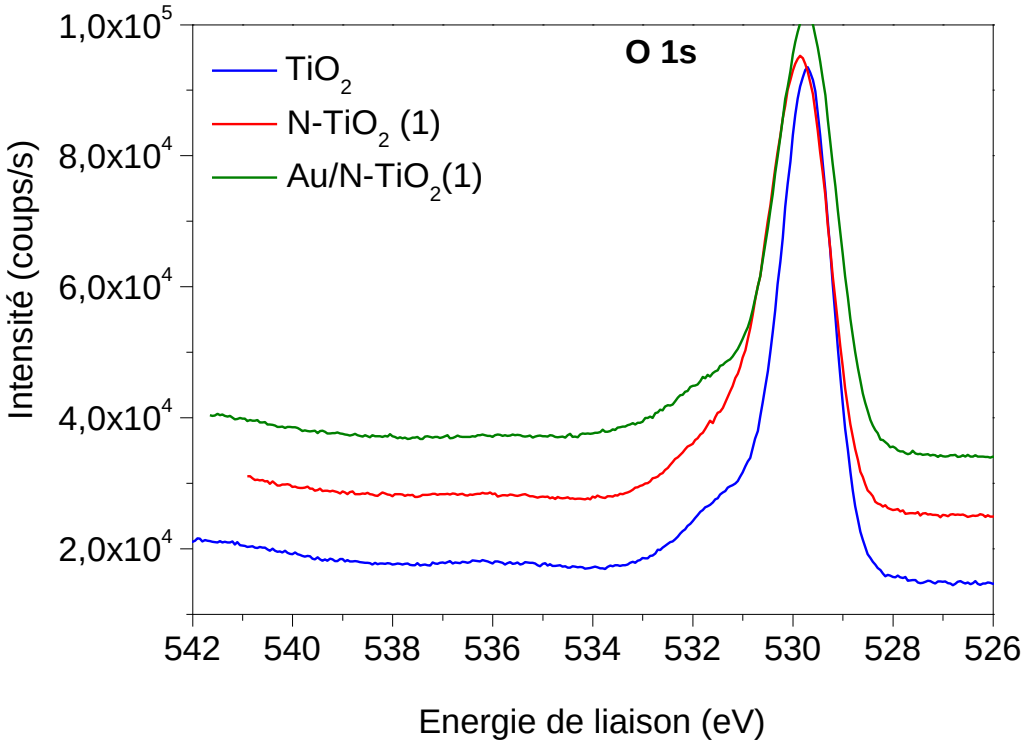


Figure III.19 : Spectre XPS du niveau de cœur O 1s des poudres TiO_2, N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1)

❖ *Niveau de cœur de l'azote (N 1s)*

Le pic relatif à la présence de l'azote dans les échantillons N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1) est très peu intense en raison de la faible quantité d'azote introduite dans les poudres. Néanmoins, les spectres haute résolution présentés sur la figure III.20 permettent d'observer un large pic compris entre 398 et 401 eV attribué à l'azote interstitiel confirmant un dopage de la poudre à l'azote. L'insertion de l'azote dans la matrice du TiO_2 est réalisée par des liaisons de type O-Ti-N [147]. La concentration des atomes N présents dans les deux échantillons a été estimée entre 0,2 et 0,5 % atomique. Certains auteurs ont rapporté l'existence d'autres pics liés à la contribution de l'azote situés à plus haute énergie de liaison 400 et 402 eV, Asahi *et al.* [97]ont assigné ces pics à des molécules de NO_2 adsorbées à la surface du TiO_2 alors que Burda *et al.* [198] ont suggéré la présence de l'azote dans un environnement O-Ti-N. Un autre pic situé à 396,5 eV est retrouvé dans la littérature, il a été attribué à la substitution de l'oxygène par l'azote formant des liaisons Ti-N-Ti. La contribution d'autres espèces telles que TiN et Ti(O,N) a également été rapportée mais à ce jour ces différentes attributions sont sujet à débat. Il est à noter que selon les méthodes de synthèse employées pour doper les

poudres de TiO_2 à l'azote, la composition du spectre XPS du niveau de cœur de l'azote N 1s est différente. Dans notre cas, seul l'azote en position interstitiel a été observé.

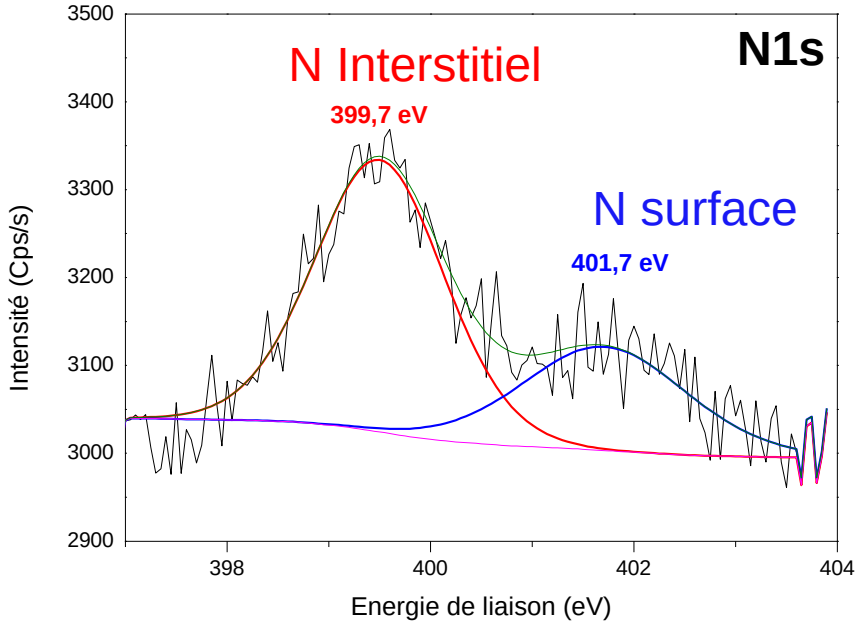


Figure III.20 : Spectre XPS du niveau de cœur N 1s des poudres N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1)

La présence de l'azote localisé en position interstitiel correspond à la présence de défauts dans le matériau, qui pourront être des sites de recombinaison des porteurs de charge [199].

III.2.2.4 Propriétés optiques

La présence de l'azote dans une poudre de TiO_2 est facilement caractérisée par spectroscopie en réflexion diffuse. Les spectres d'absorption des poudres azotée et co-modifiée N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1) sont présentés sur la figure III.21. Un léger épaulement est observée malgré la faible teneur en azote (< 0,5 wt%), ce signal est attribué à la réduction de la bande interdite induite par l'introduction de l'azote dans la matrice du TiO_2 et relatif à une absorption dans le visible comme nous l'avons souligné dans le chapitre bibliographique. En plus de l'absorption de l'azote, la poudre co-modifiée Au/N-TiO_2 (1) présente également une bande plasmon située entre 550 et 750 nm. Ainsi, la valeur du gap optique déterminée par la méthode de Tauc est située entre 2,1 eV et 3 eV pour les poudres azotées par rapport à la poudre de TiO_2 référence. Les mêmes résultats ont été obtenus avec les poudres de la deuxième série. Cette absorption dans la région visible est très bénéfique pour l'application photocatalyse, cet aspect sera étudié dans le chapitre IV.

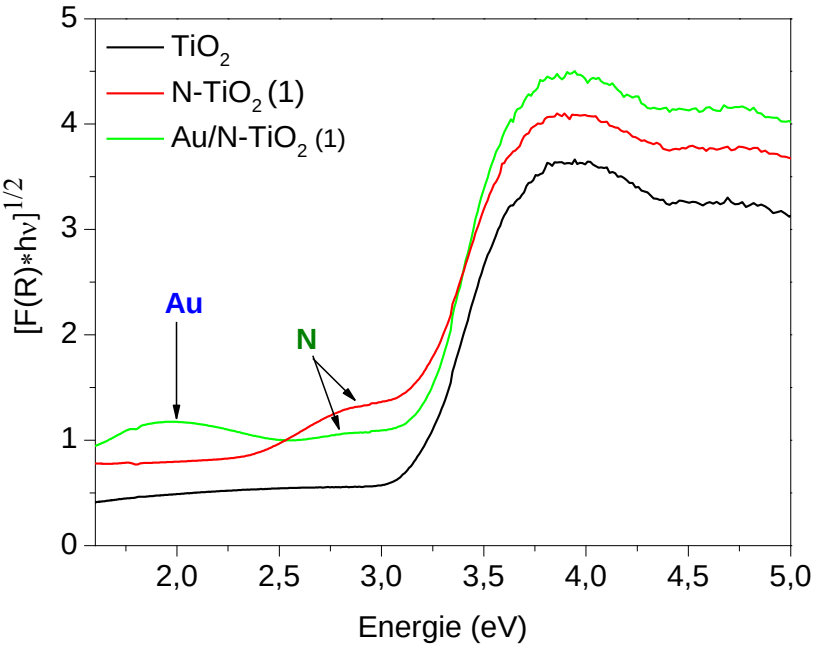


Figure III.21 : Spectres d'absorption des poudres N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1)

III.3 Conclusion du chapitre

Dans un premier temps, des poudres nanométriques de dioxyde de titane ont été synthétisées par pyrolyse laser en utilisant le tétraisopropoxyde de titane (TTIP) comme précurseur. Par ajout de l'or à partir de l'acide chloroaurique ($HAuCl_4$), des nanoparticules de TiO_2 modifiées avec différentes teneurs en or ont été obtenues en une seule étape. La caractérisation de la structure et de la morphologie de ces poudres a montré que l'anatase est la phase cristalline majoritaire et que ces particules possèdent une taille moyenne de 7 nm quasi identique. Les propriétés optiques des poudres Au-TiO_2 présentent une absorption dans le domaine du visible grâce aux bandes plasmon de l'or. Dans un second temps, une autre série de poudres de TiO_2 a été également synthétisée en une seule étape : TiO_2 dopé à l'azote par addition du gaz ammoniac (NH_3) pour obtenir des particules N-TiO_2 et du TiO_2 co-modifié avec l'or et l'azote Au/N-TiO_2 afin d'étendre la gamme d'absorption de ces particules dans la région visible. La caractérisation cristallographique a montré également l'obtention de la phase anatase. Le principal résultat révélé par la spectroscopie en réflexion diffuse est le décalage du seuil d'absorption de ces poudres dans la région visible, ce qui est primordial pour les tests photocatalytiques qui vont être présentés et discutés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 4 : Evaluation de l'activité Photo Catalytique

Partie A : Dégradation photocatalytique de l'acide formique

Partie B : Dégradation photocatalytique des acides carboxyliques (C2-C4) et de l'acide benzoïque

Ce chapitre a pour objectif de présenter les résultats des tests photocatalytiques réalisés sous irradiation UV et visible en présence des différentes poudres synthétisées. Il comporte deux parties: dans la partie A, les résultats de la dégradation photocatalytique de l'acide formique sont présentés et discutés. La partie B quant à elle porte sur la dégradation des acides à plus longue chaine carbonée linéaire et cyclique, ainsi qu'une approche de la compréhension des mécanismes de minéralisation par RPE et TRMC.

Partie A : Dégradation photocatalytique de l'acide formique

Cette partie porte sur une étude approfondie de la dégradation photocatalytique de l'acide formique en présence des poudres de TiO_2 modifiées avec l'or ou dopées avec l'azote, concluant sur le choix des poudres utilisées qui seront ensuite étudiées dans la partie B, soit à cause de leur très bonne efficacité sous UV, soit grâce à leur efficacité sous visible.

IV.1 Etude du TiO_2 PL et comparaison avec le TiO_2 P25

IV.1.1 Etude de l'adsorption de l'acide formique

L'adsorption de l'acide formique a été réalisée en présence des poudres TiO_2 PL (synthétisée par pyrolyse laser) et du TiO_2 P25 avec une concentration de photocatalyseur de 1 g/L sous agitation permanente et en absence de lumière. La figure IV.1 présente l'évolution de la concentration de l'acide formique en fonction du temps, celle-ci diminue jusqu'à atteindre un équilibre au bout d'environ 30 min pour les deux poudres. Cependant, la concentration de l'acide formique diminue davantage en présence du photocatalyseur TiO_2 PL comparée à celle du TiO_2 P25 indiquant une plus forte adsorption du polluant.

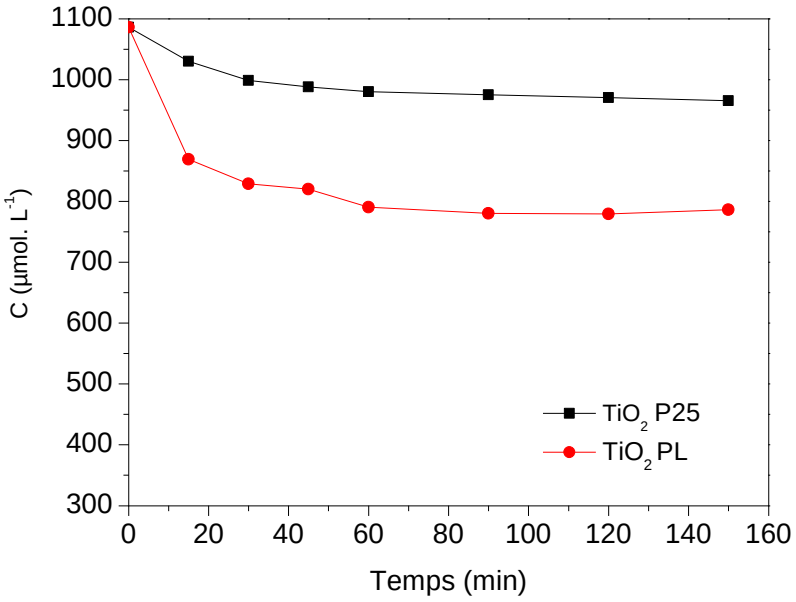


Figure IV.1: Evolution de la concentration de l'acide formique en absence d'irradiation en fonction du temps, en présence des photocatalyseurs TiO_2 PL et TiO_2 P25

La quantité d'acide formique adsorbée par les deux photocatalyseurs TiO_2 PL et TiO_2 P25 est représentée en fonction de leur surface spécifique sur la figure IV.2. Cette figure montre que la quantité d'acide formique adsorbée par les deux TiO_2 est directement proportionnelle à la surface spécifique. En effet, la surface spécifique du photocatalyseur TiO_2 PL est de 159 m²/g soit environ 3 fois celle du TiO_2 P25 (50 m²/g).

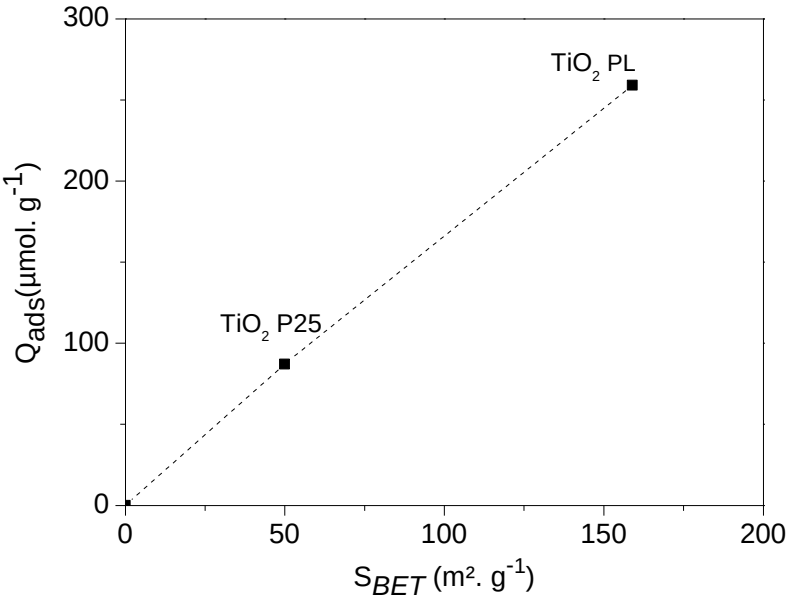


Figure IV.2 : Quantité d'acide formique adsorbée en fonction de la surface spécifique des photocatalyseurs TiO_2 PL et TiO_2 P25

IV.1.2 Effet de la concentration de l'acide formique sur la vitesse de dégradation

Suite à l'étude de l'adsorption de l'acide formique par les deux poudres TiO_2, nous avons réalisé une seconde étude portant sur l'effet de la concentration en acide formique sur sa vitesse de dégradation avec les poudres TiO_2 PL et TiO_2 P25, le tableau IV.1 rappelle leurs principales caractéristiques.

Tableau IV. 1 : Principales caractéristiques des poudres TiO_2 PL et TiO_2 P25

Poudre	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre BET (nm)	Taille moyenne MET (nm)
TiO_2 P25	50	30	25
TiO_2 PL	159	10	7,2 ± 1,5

La dégradation photocatalytique de différentes concentrations d'acide formique (AF) allant de 10 à 600 ppm (172 à 12701 µmol/L) a été réalisée sous irradiation UV (365 nm) avec une irradiance de 4,2 mW/cm² et une concentration de 1 g de photocatalyseur/L. Les figures IV.3 (a et b) présentent l'évolution des différentes concentrations en acide formique en fonction du temps d'irradiation en présence de TiO_2 PL et TiO_2 P25, l'équilibre d'adsorption-désorption est atteint après 30 min.

A partir de chacune de ces courbes est déterminée une vitesse de dégradation initiale qui est représentée en fonction de la concentration à l'équilibre C_{eq} sur la figure IV.4. La vitesse de dégradation initiale augmente rapidement avec les deux photocatalyseurs jusqu'à atteindre un plateau à partir d'une concentration d'environ 50 ppm. Les constantes de vitesse maximale k pouvant être obtenues pour les poudres TiO_2 PL et TiO_2 P25 sont de 58 et 25 µmol/L/min, respectivement. Ces vitesses correspondent au taux maximal de recouvrement du catalyseur et montrent que le dioxyde de titane synthétisé par pyrolyse laser a plus de sites actifs que le TiO_2 P25. Cette figure met également en évidence que dans le domaine de concentration étudié, la vitesse de dégradation est indépendante de la concentration du polluant du fait de la saturation de tous les sites d'adsorption du TiO_2, le taux de recouvrement est donc de 100%.

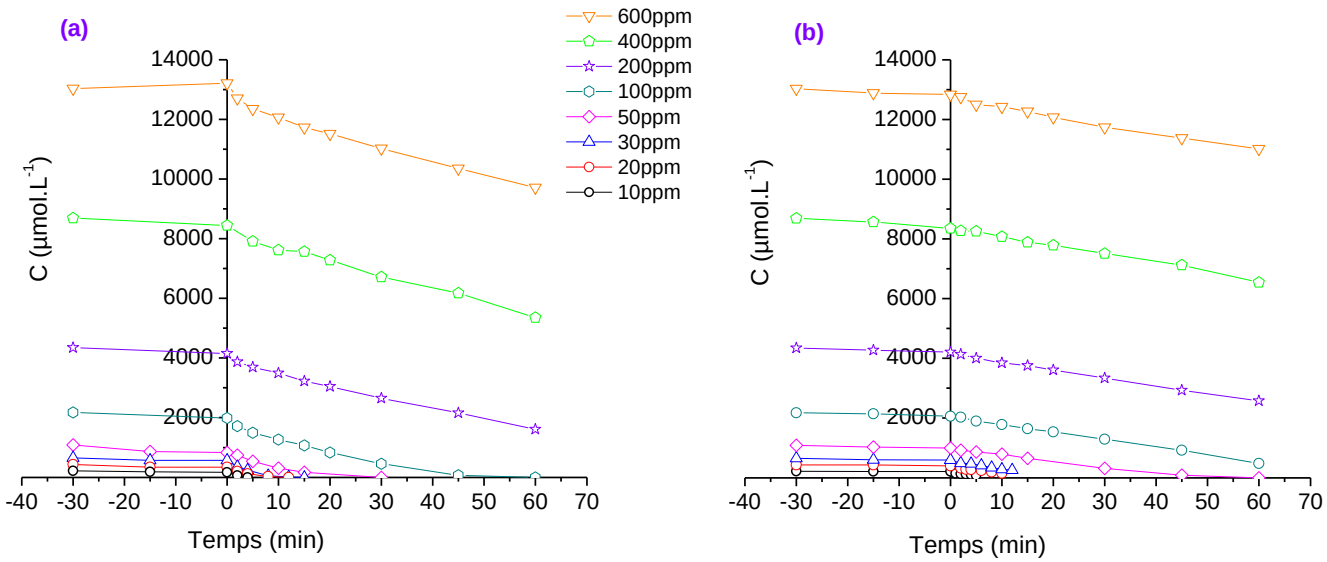


Figure IV.3 : Suivi de la dégradation de l'acide formique à différentes concentrations en présence de la poudre (a) TiO_2 PL et (b) TiO_2 P25 (ϕ= 4,2 mW/cm²)

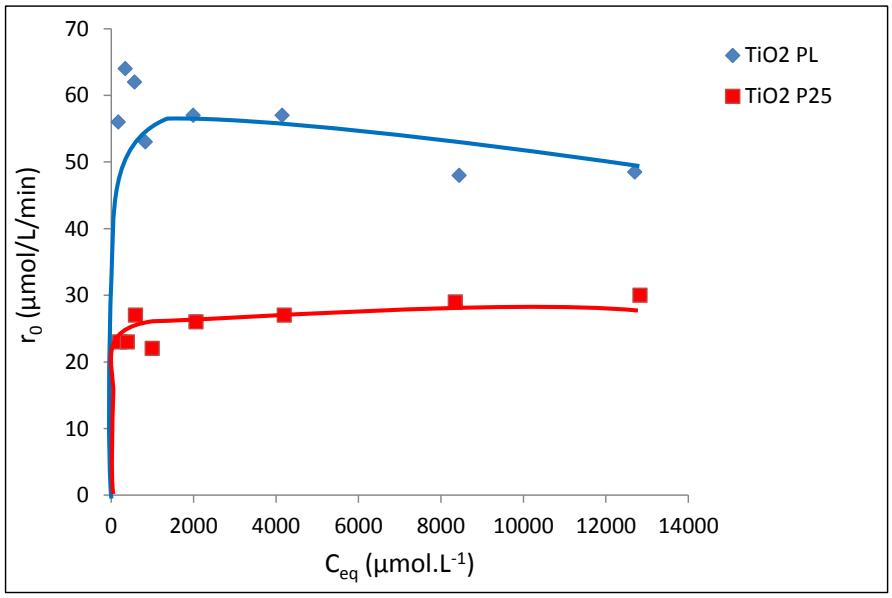


Figure IV.4 : Evolution de la vitesse de dégradation initiale de l'acide formique en fonction de la concentration à l'équilibre en présence des poudres : TiO2 PL et TiO2 P25

IV.1.3 Effet de l'irradiance sur la vitesse de dégradation

Afin d'étudier l'effet de l'irradiance sur la vitesse de dégradation de l'acide formique en présence du photocatalyseur TiO_2 PL, des tests ont été réalisés sous irradiation UV (365 nm) avec chacune des irradiances de 2,3, 4,2 et 7 mW/cm² et différentes concentrations d'acide

formique choisies dans la zone où ce paramètre n'influence pas la vitesse initiale de dégradation (tableau IV.2).

Tableau IV. 2 : Tests réalisés sur l'influence de la puissance lumineuse sur la vitesse de dégradation de l'acide formique sur la poudre TiO_2 PL

Puissance lumineuse (mW/cm^2)	**Concentration initiale en acide formique (µmol/L)**	**Concentration initiale en acide formique (ppm)**	**Concentration à l'équilibre (µmol/L)**	**Vitesse de dégradation (µmol/L/min)**
2,3	108	5	99	26
	217	10	195	28
	1086	50	889	29
	4344	200	4042	31
4,2	217	10	173	56
	1086	50	828	58
	4344	200	4151	47
7	1086	50	930	58
	4344	200	4073	53

La figure IV.5 présente l'évolution de la vitesse de dégradation initiale de l'acide formique en fonction de la concentration à l'équilibre pour chacune des irradiances en présence de la poudre TiO_2 PL. A partir de cette figure, on note que l'irradiance et la vitesse de dégradation sont indépendantes de la concentration initiale de l'acide formique dans la gamme de concentrations utilisées. Toutefois, une légère diminution de la vitesse est observée aux fortes concentrations avec e catalyseur TiO_2 PL.

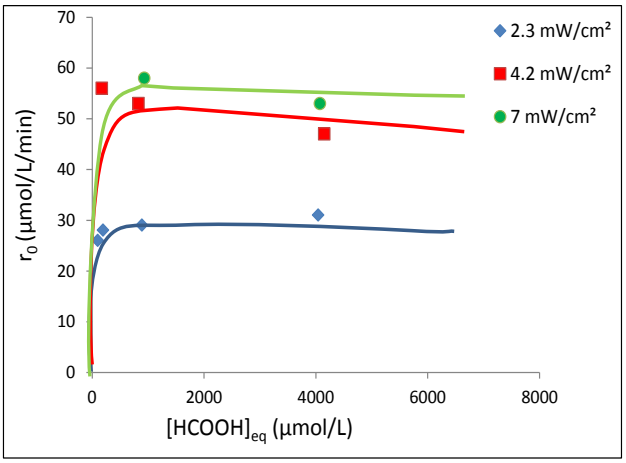


Figure IV.5 : Evolution de la vitesse de dégradation initiale en fonction de la concentration d'acide formique en équilibre en présence de la poudre TiO_2 PL

En représentant la constante de vitesse de dégradation de l'acide formique k en fonction de l'irradiance (figure IV.6), on voit que k augmente linéairement avec l'irradiance, puis atteint un palier pour une irradiance d'environ 4,5 mW/cm². Dans nos conditions expérimentales, le flux lumineux augmente, induisant une forte création de paires e^-/h^+ augmente, ce qui induit une réactivité élevée. L'atteinte du palier correspond à la recombinaison de ces porteurs de charge du fait de leur nombre élevé.

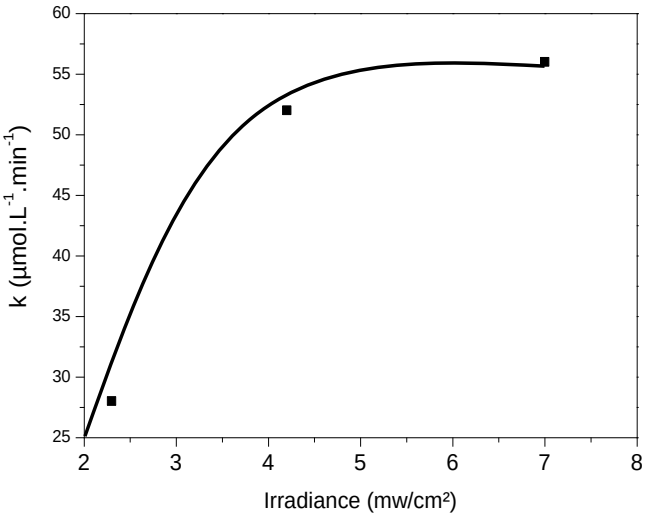


Figure IV.6 : Constantes de vitesse de dégradation de l'acide formique en fonction de l'irradiance

Cette partie a permis de fixer les conditions expérimentales pour les tests de photocatalyse présentés dans la suite de ce chapitre en particulier, la concentration en polluant qui sera de **50 ppm = 1086 µmol/L** et une irradiance de **4,2 mW/cm²**.

IV.1.4 Comparaison de l'activité photocatalytique

Sur la figure IV.7 est représentée l'évolution de la concentration en acide formique sous irradiation UV en présence des photocatalyseurs TiO_2 PL et TiO_2 P25. En premier lieu, la photolyse de l'acide formique sous UV a été réalisée. La figure IV.7 montre que l'évolution de la concentration en absence de photocatalyseur est négligeable, indiquant que la diminution de la concentration en présence de photocatalyseur et d'UV est due uniquement au processus photocatalytique.

La dégradation complète de l'acide formique est obtenue après 30 et 60 min d'irradiation en présence des photocatalyseurs TiO_2 PL et TiO_2 P25, respectivement. La vitesse de dégradation de l'acide formique en présence de TiO_2 PL est de 58 µmol/L/min, environ 3 fois plus rapide que celle du TiO_2 P25 (r_0 =20 µmol/L/min). Cette différence de vitesse est directement reliée à la quantité d'acide formique adsorbée et donc à la surface spécifique des deux poudres. Plus la surface spécifique augmente, plus la quantité d'acide formique adsorbée augmente et plus sa vitesse de dégradation est rapide.

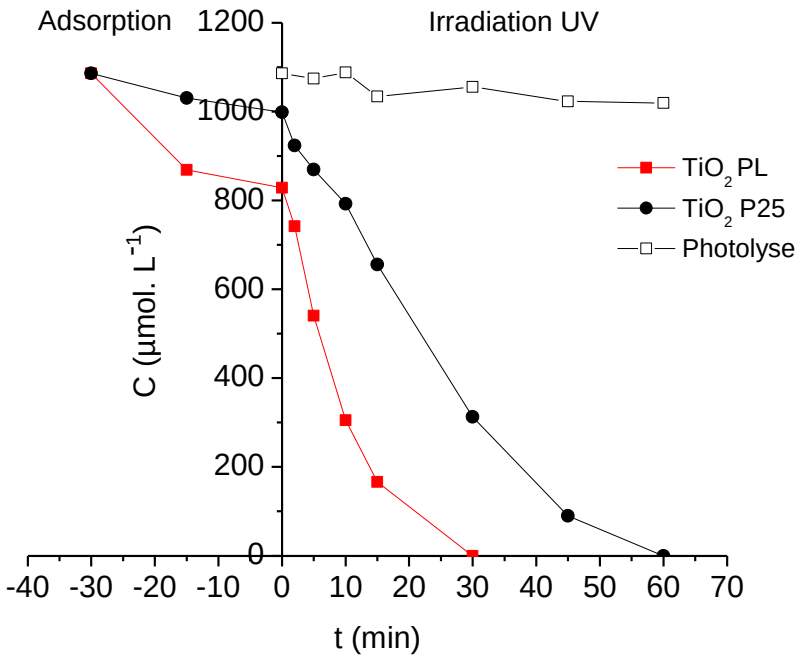


Figure IV.7 : Suivi de la concentration de l'acide formique sous irradiation UV en fonction du temps et photolyse en présence de TiO_2 PL et TiO_2 P25

IV.2 Etude de l'activité photocatalytique des poudres de TiO_2 modifiées sous irradiation UV

IV.2.1 Effet de la quantité d'or

Dans cette partie, l'évaluation de l'activité photocatalytique des poudres de TiO_2 modifiées avec l'or est présentée. Cette partie inclut également l'étude de l'adsorption dans le noir de ces photocatalyseurs. Des poudres de TiO_2 modifiées avec 4 teneurs en or allant de 0,04 à 0,16 wt% ont été synthétisées par pyrolyse laser afin d'évaluer l'influence de la quantité d'or sur l'activité photocatalytique du TiO_2.

Tableau IV. 3 : Récapitulatif de la surface spécifique et la teneur en or des poudres Au/TiO_2

Poudre	Surface spécifique $(m^2/g)_{BET}$	Teneur en or (wt%)
TiO_2 PL	159	0
0,04-Au/TiO_2	177	0,04
0,09-Au/TiO_2	167	0,09
0,12-Au/TiO_2	163	0,12
0,16-Au/TiO_2	161	0,16

Les surfaces spécifiques des poudres Au/TiO_2 ainsi que la teneur en or correspondant à chaque photocatalyseur sont rappelées dans le tableau IV. 3. La surface spécifique n'est pas significativement modifiée par la présence d'or, ceci est cohérent avec les faibles teneurs en or qui ne modifient ni la densité moyenne des poudres ni la surface même si les NPs d'or présentes en surface du TiO_2 restent de très faible taille (2 nm).

Sur la figure IV.8 est présentée l'évolution de la quantité d'acide formique adsorbée par chacun des photocatalyseurs Au/TiO_2 en fonction de leur teneur en or. En augmentant la teneur en or dans le photocatalyseur, la quantité d'acide formique adsorbée par gramme de photocatalyseur diminue. Selon les études menées par l'équipe d'Iliev, rapportant une faible adsorption de l'acide oxalique en présence des poudres Au-TiO_2 comparée au TiO_2 pur [160],

[186], la présence des NPs d'or à la surface du TiO_2 provoqueraient un blocage de certains sites d'adsorption malgré leurs faibles tailles et diminuent légèrement la surface spécifique des poudres.

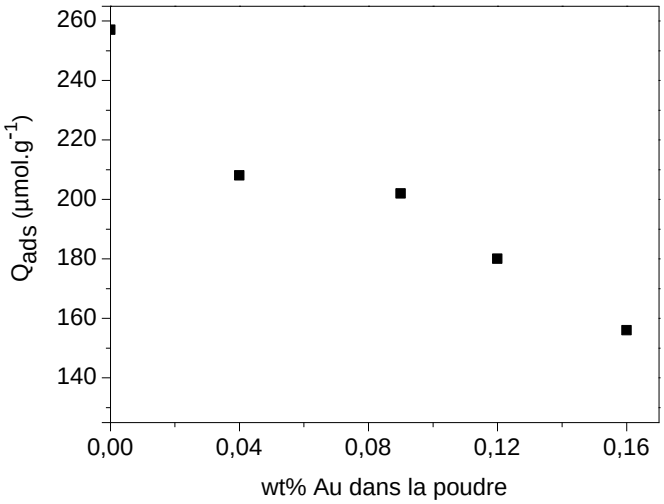


Figure IV.8 : Quantité d'acide formique adsorbée en fonction de la teneur en or* (* correspond au pourcentage déterminé par ICP)

La figure IV.9 présente l'évolution de la concentration de l'acide formique en présence des photocatalyseurs Au/TiO_2 en fonction du temps d'irradiation UV. La concentration initiale en acide formique est de 1086 µmol/L et la puissance lumineuse est de 4,2 mW/cm². L'ensemble des poudres de TiO_2 modifiées avec les différentes teneurs en or présentent une meilleure photoactivité comparée à celle du TiO_2 PL et donc à celle du TiO_2 P25.

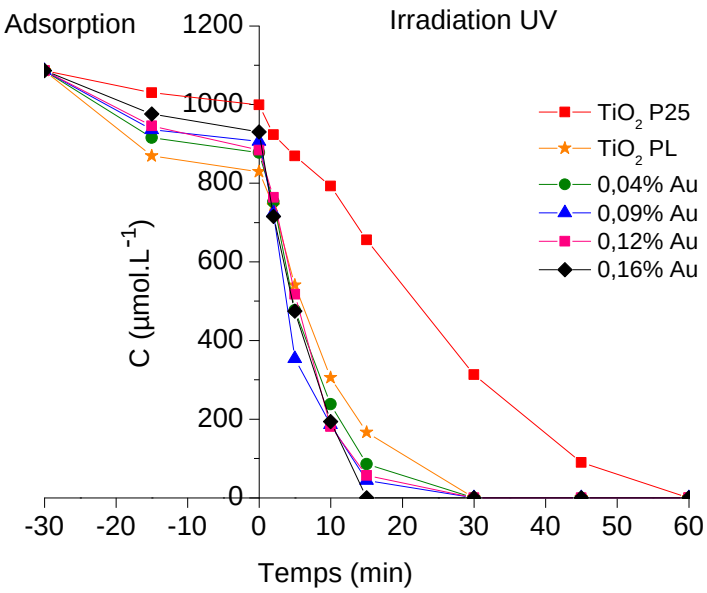


Figure IV.9 : Suivi de la concentration de l'acide formique sous irradiation UV en présence des poudres Au/TiO_2

La figure IV.10 montre l'évolution de la vitesse de dégradation initiale de l'acide formique en fonction de la teneur en or dans les photocatalyseurs. La vitesse de dégradation photocatalytique semble augmenter graduellement avec la quantité d'or dans notre gamme expérimentale. Dans le cas précédent (TiO_2 PL et TiO_2 P25), la surface spécifique la plus grande correspondait à la vitesse de dégradation la plus élevée, nous observons que ce n'est pas le cas avec les poudres Au/TiO_2 où le paramètre majeur semble être la teneur en or plutôt que la surface.

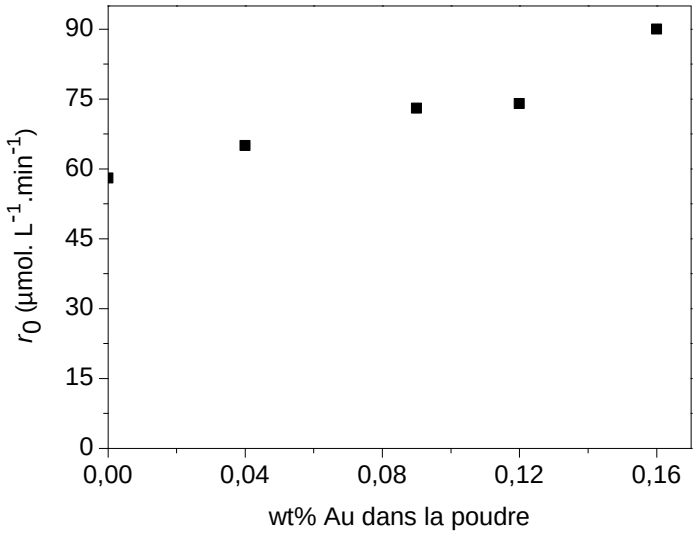


Figure IV.10 : Evolution de la vitesse de dégradation initiale de l'acide formique en fonction de la teneur en or

L'amélioration de l'activité du TiO_2 en présence de nanoparticules d'or peut s'expliquer par une augmentation de la durée de vie des porteurs de charges (e^-/h^+) en diminuant leurs recombinaisons. Deux mécanismes sont proposés pour expliquer cette amélioration sous UV: lorsque l'énergie des radiations UV est plus élevée que l'énergie de la résonance de plasmons, il se produit des transitions électroniques de la bande 5 *d* vers la bande 6 *s* au sein des nanoparticules d'or [200], les électrons photogénérés réagissent avec l'oxygène pour former les radicaux superoxydes et les trous de la bande *d* capturent des électrons provenant du polluant afin de l'oxyder [155] (figure IV.11). Le second mécanisme proposé est le transfert sous irradiation UV d'électrons de la bande de conduction des particules de TiO_2 vers les nanoparticules d'or. En effet, le contact entre la particule métallique et le semi-conducteur provoquerait un équilibre des niveaux de Fermi et favoriserait ainsi le transfert d'électrons [201].

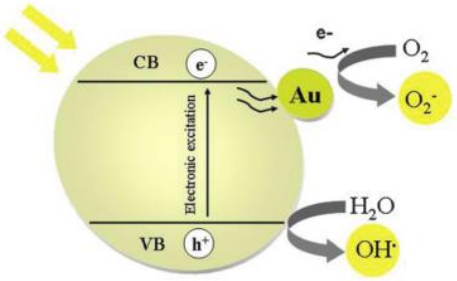


Figure IV.11 : Schémas illustrant le transfert d'électrons [200]

- ***Analyse par spectroscopie de photoluminescence (PL)***

Afin de vérifier l'hypothèse de séparation de charges présentée ci-dessus pour expliquer l'amélioration de l'activité photocatalytique, des expériences de spectroscopie de photoluminescence (PL) ont été réalisées au laboratoire XLIM à Limoges. Cette technique permet de renseigner les propriétés électroniques au sein d'un semi-conducteur afin de pouvoir comprendre le comportement des porteurs de charges. La figure IV.12 présente les spectres d'émission de PL des poudres TiO_2 PL et la plus efficace 0,16-Au/TiO_2 dans la gamme d'énergie de 1,5 à 4 eV, excitées à 300 nm.

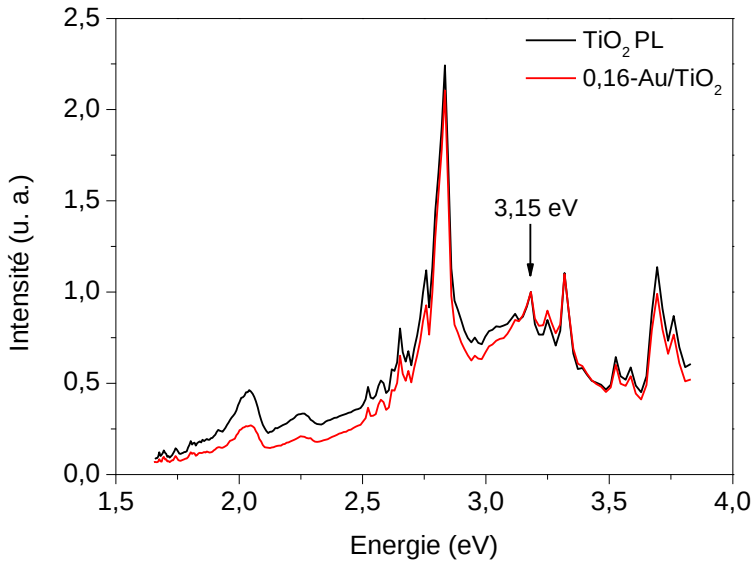


Figure IV.12 : Spectres d'émission de photoluminescence, normalisés à 3,15 eV des poudres TiO_2 PL et 0,16-Au/TiO_2

Les deux spectres présentent des positions de pics de photoluminescence similaires pour les deux poudres; afin d'identifier les pics de PL, l'émission sera étudiée pour une énergie allant de 1,8 à 3 eV et pour les énergies supérieures à 3 eV. Les pics situés entre 1,8 et 3 eV sont généralement attribués à des recombinaisons entre les électrons et les trous photogénérés, le pic à 2,75 eV quant à lui peut être assigné à des lacunes d'oxygène en dessous de la BC qui peuvent être considérées comme des défauts dans la matrice du TiO_2, réagissant comme des centres de recombinaison [202]. Le pic intense situé vers 2,83 eV est présent dans les deux échantillons, il est identifié comme étant l'émission des porteurs de charges piégés. A partir de 3 eV, des pics de PL apparaissent vers 3,18, 3,24 et 3,31 eV, ces pics ont été attribués dans la littérature à des transitions électroniques de bande à bande dans le TiO_2 anatase, c'est-à-dire de la BC à la BV [202], ces pics peuvent aussi correspondre à l'émission des excitons (paire e^-/h^+) libres. Enfin, une différence d'intensité faible mais significative des pics de PL est nettement visible vers 2,04 eV, ce pic peut être attribué aux électrons piégés aux interfaces et est donc particulièrement pertinent pour une étude de transfert de charge à l'interface Au/TiO_2. Pour pouvoir comparer les deux poudres, les spectres ont été normalisés par rapport au pic de l'émission de l'exciton libre dans l'anatase situé à 3,15 eV, comme montré en figure IV.12, un agrandissement de la zone autour de 2,04 est présenté en figure IV.13.

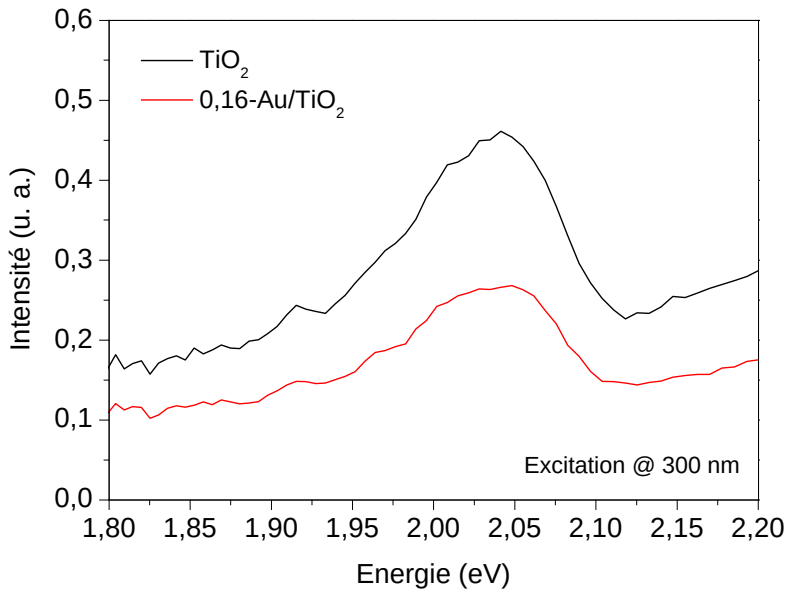


Figure IV.13 : Spectres de photoluminescence des poudres TiO_2 PL et 0,16-Au/TiO_2 zoomés autour du pic à 2,04 eV (mesures absolues)

La présence de l'or dans la poudre de TiO_2 diminue clairement l'intensité du pic de PL vers 2,04 eV. En prenant en compte la définition d'une émission PL comme étant une conséquence des recombinaisons des paires (e^-/h^+) photogénérées, une faible intensité indique une vitesse de recombinaison plus lente. Par conséquent, l'hypothèse d'un transfert de charges entre les nanoparticules d'or et le TiO_2 réduisant la recombinaison et augmentant l'efficacité photocatalytique semble vérifiée.

Peu d'études ont traité la dégradation photocatalytique de l'acide formique par les nanoparticules Au/TiO_2. La revue de Ayati *et al.* [158] regroupe un grand nombre de travaux rapportant l'amélioration de l'efficacité des réactions photocatalytiques par les NPS Au/TiO_2 pour la dépollution de l'eau. Nos résultats sont en accord avec les travaux de Dozzi [157] sur la minéralisation de l'acide formique, qui montrent une amélioration de l'activité du TiO_2 P25 lorsqu'il est modifié avec des teneurs en or allant de 0,06 à 2,5 wt%. L'activité photocatalytique augmente alors avec la teneur en or jusqu'à une valeur optimale de 1,04 wt%. Par ailleurs, Grabowska *et al.* [203] ont étudié la dégradation du phénol sous illumination UV et Visible en présence de poudres de TiO_2 P25 modifiées avec trois teneurs en or (0,5, 1 et 2 wt%), la vitesse de dégradation du phénol est légèrement inférieure à celle du TiO_2 P25 que ce soit éclairé sous UV ou sous visible. De plus, lorsque la teneur en or déposée est de 2 wt%, la vitesse diminue indiquant l'existence d'une valeur optimale. Ce

phénomène n'est pas observé dans nos résultats, car plus la quantité d'or augmente, la vitesse de dégradation de l'acide formique augmente. Cependant, nous restons en dessous des 2 wt% d'or.

IV.2.2 Effet du dopage à l'azote

La dégradation photocatalytique de l'acide formique sous irradiation UV a été également étudiée en présence des photocatalyseurs dopés avec l'azote. Afin de comparer l'efficacité photocatalytique, dans un premier temps, nous avons déterminé la quantité d'acide formique adsorbée par les poudres TiO_2, N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1). Les surfaces spécifiques ainsi que les quantités d'AF adsorbées sur les différents catalyseurs sont reportées dans le tableau IV.4. La modification des poudres de TiO_2 avec l'azote seul ou modifiées avec l'or diminue de manière significative la quantité d'acide formique adsorbée. Notons que dans ce cas, la surface spécifique ne semble pas être un paramètre important pour expliquer l'adsorption. En effet, les deux poudres azotées présentent une adsorption proche avec des valeurs de surfaces spécifiques très éloignées. Cette différence d'adsorption entre les NPs de TiO_2 proviendrait de la présence des atomes d'azote ou d'or à la surface du TiO_2. Ces résultats sont en accord avec ceux réalisés sur la dégradation photocatalytique du méthyl orange, 2,4,6-trinitrotoluène et l'acide oxalique en présence des poudres N-TiO_2 et Au/N-TiO_2 [190], [193], [195].

Tableau IV. 4 : Surfaces spécifiques et quantités d'acide formique adsorbées

Poudre	Surface spécifique $(m^2/g)_{BET}$	Quantité adsorbée (µmol/g)
TiO_2 PL	159	257
N-TiO_2 (1)	129	168
Au/N-TiO_2 (1)	210	176

L'évolution de la concentration de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation obtenue en présence des différents catalyseurs est présentée sur la figure IV.14. L'ensemble des photocatalyseurs présente une efficacité plus importante que le TiO_2 P25, la présence

d'azote a tendance à faire diminuer l'efficacité par rapport au TiO_2 PL. Par co-modification par Au et N, une amélioration de la vitesse de dégradation du photocatalyseur N-TiO_2 (1) est de nouveau obtenue confirmant l'effet positif de l'or déjà présenté ci-dessus (tableau IV.5). En effet, une minéralisation complète de l'acide formique est obtenue après 30 min d'irradiation UV en présence des poudres TiO_2 PL et Au/N-TiO_2 (1), cette durée atteint 45 et 60 min avec les poudres N-TiO_2 (1) et TiO_2 P25, respectivement. Des études réalisées par Wu et Iliev sont en accord avec nos résultats [190], [193], [195], les poudres Au/N-TiO_2 améliorent l'activité photocatalytique de N-TiO_2 lors de la dégradation du méthyl orange et de l'acide oxalique, respectivement, sous UV. Le rôle des nanoparticules d'or dans ce cas est la meilleure séparation des porteurs de charge et la diminution de la recombinaison des paires (e^-/h^+), comme nous l'avons discuté dans la section précédente.

Tableau IV. 5 : Vitesses de dégradation de l'acide formique sous UV

Poudre	**TiO_2 P25**	**TiO_2 PL**	**N- TiO_2 (1)**	**Au/N-TiO_2 (1)**
Vitesse de dégradation (µmol/L/min)	25	58	34	45

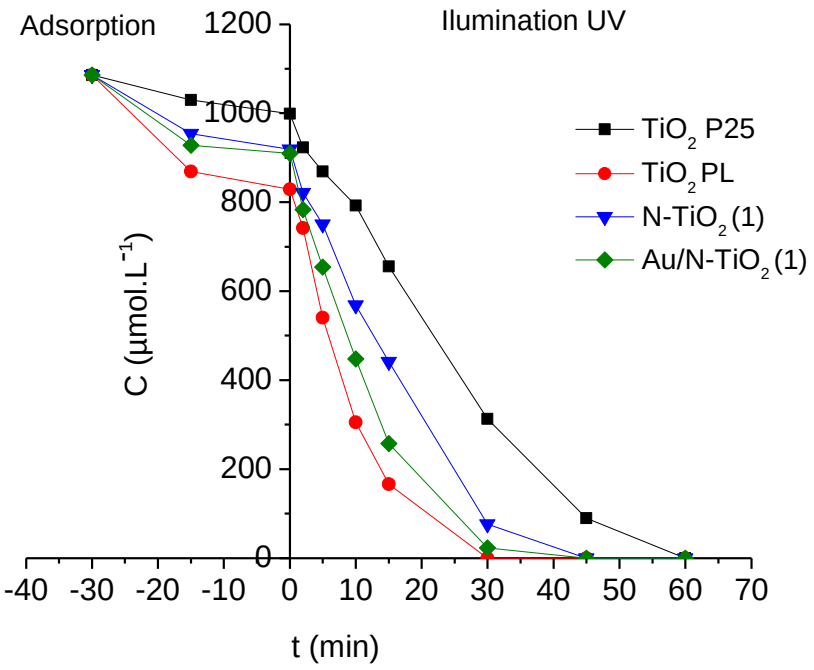


Figure IV.14 : Suivi de la concentration de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation UV en présence des poudres TiO_2 P25, TiO_2 PL, N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1)

En résumé de cette partie UV, l'ensemble des poudres TiO_2 PL et Au/TiO_2 (avec Au 0,04 à 0,16 wt%) synthétisées par pyrolyse laser présentent une meilleure efficacité par rapport au TiO_2 P25. Dans le cas de la poudre $N\text{-}TiO_2$, la présence de l'azote diminue l'activité photocatalytique, alors que la co-modification avec l'or induit un regain de l'efficacité. Ainsi, ces photocatalyseurs seront testés sous irradiation visible, les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

IV.3 Etude de l'activité photocatalytique des poudres de TiO_2 modifiées sous irradiation Visible

Les photocatalyseurs $0{,}16\text{-}Au/TiO_2$, $N\text{-}TiO_2$ (1) et $Au/N\text{-}TiO_2$ (1) ont été sélectionnés afin d'évaluer la dégradation photocatalytique de l'acide formique sous irradiation visible ($400 \leq \lambda \leq 800$ nm). La figure IV.15 présente le suivi de la concentration de l'acide formique en fonction du temps, les résultats montrent que les poudres $0{,}16\text{-}Au/TiO_2$ et TiO_2 P25 se comportent de manière identique et ne présentent aucune efficacité photocatalytique sous lumière visible malgré l'absorption dans le visible de la poudre TiO_2 modifiée avec l'or.

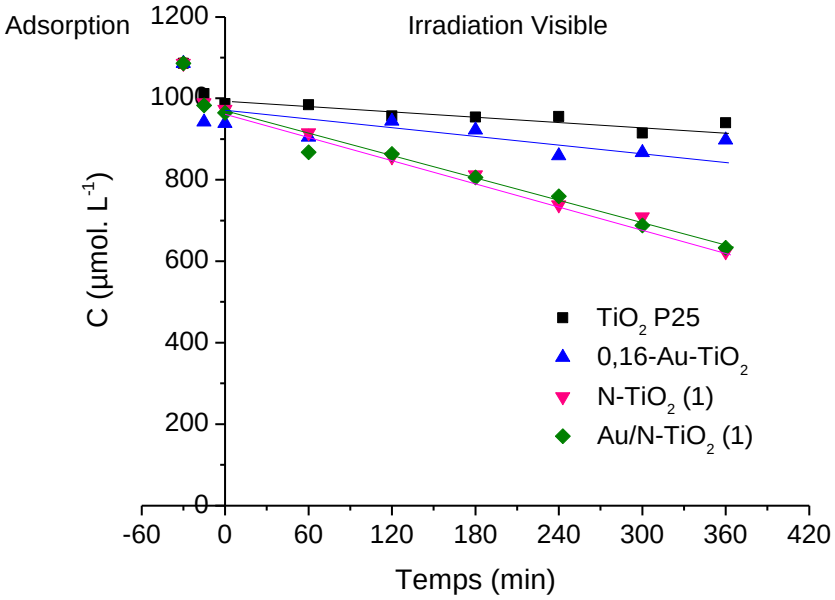


Figure IV.15 : Suivi de la concentration de l'acide formique sous irradiation visible en présence des poudres TiO_2 P25, $0{,}16\text{-}Au/TiO_2$, $N\text{-}TiO_2$ (1) et $Au/N\text{-}TiO_2$ (1)

Ce résultat indique que le transfert d'électrons entre le TiO_2 et les nanoparticules d'or n'a pas lieu et par conséquent aucune activité photocatalytique n'est observée sous irradiation

visible. Ces résultats sont en accord avec les études de Iliev et Daous menées sur la dégradation du 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) et de l'acide oxalique [190], [193], montrant que les photocatalyseurs Au/TiO_2 et TiO_2 ne présentent aucune activité photocatalytique sous irradiation visible.

Dans le cas des poudres N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1) sous lumière visible, les deux courbes sont superposables et la concentration de l'acide formique diminue, cet effet est attribué à la présence de l'azote. En effet, l'incorporation de l'azote dans la matrice du TiO_2 induit la formation de nouveaux niveaux localisés situés au-dessus de la bande de valence conduisant au rétrécissement de la bande interdite. L'activité photocatalytique de N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1) est quasi-similaire confirmant que l'efficacité observée avec ces poudres provient uniquement de la présence de l'azote et non des nanoparticules d'or. Dans notre cas, contrairement à la littérature, les nanoparticules d'or n'améliorent pas de manière significative l'activité photocatalytique de la poudre N-TiO_2 (1) sous lumière visible. En effet, les auteurs Iliev et Daous obtiennent une efficacité photocatalytique notable des poudres Au/N-TiO_2 par rapport aux poudres azotées sous lumière visible [190], [193] vis-à-vis de la dégradation du 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) et de l'acide oxalique, respectivement. L'équipe de Tian a comparé la cinétique de dégradation du 2,4-dichlorophénol en présence des photocatalyseurs TiO_2 pur, Au/TiO_2, N-TiO_2 et Au/N-TiO_2, ils observent une photoactivité qui varie dans le sens suivant Au/N-TiO_2 > N-TiO_2 > Au/TiO_2 $\approx$ TiO_2 pur, l'efficacité la plus importante est observée avec la poudre co-modifiée avec l'or et l'azote. Selon les auteurs, cette amélioration serait due à un effet de synergie, d'une part, le dopage avec l'azote qui diminue la largeur de la bande interdite du TiO_2, les électrons sont ainsi transférés à partir des niveaux d'énergies localisés vers la bande de conduction du TiO_2 et d'autre part, la modification avec les nanoparticules d'or qui capturent ces électrons et les transfèrent aux molécules d'oxygène adsorbées à la surface afin de produire les radicaux superoxydes [194].

Partie B : Dégradation photocatalytique des acides carboxyliques (C2-C4) et de l'acide benzoïque

Dans cette partie, nous avons sélectionné les poudres les plus efficaces sous lumière UV ainsi que celles présentant une activité sous lumière visible lors de la dégradation de l'acide formique soit Au/TiO_2, N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2) afin de les tester sur des polluants à plus longue chaîne carbonée tels que les acides carboxyliques linéaire (C_2-C_4) et également un exemple d'un acide carboxylique aromatique (l'acide benzoïque). La question qui se pose est est ce que la présence de l'or ou de l'azote modifierait le mécanisme de dégradation à la suite d'une activation sous lumière visible ? Ainsi, la formation d'éventuels intermédiaires et/ou radicaux au cours de la dégradation a été suivie par HPLC et RPE, respectivement. De plus, la dynamique des porteurs de charges a été déterminée par TRMC sur les poudres sans polluants en vue de corréler les paramètres intrinsèques des matériaux et leur réactivité.

- ***Analyse de la dynamique des porteurs de charge (TRMC)***

Une étude TRMC a été réalisée sur les poudres à base de TiO_2 modifiées avec l'or et l'azote afin de suivre l'évolution de la dynamique des porteurs de charge photo-générés (électrons et trous) en présence et en absence des éléments Au et N en vue d'une meilleure compréhension de l'effet photocatalytique, en effet, les porteurs de charge sont des acteurs essentiels en photocatalyse. Selon le principe de cette technique détaillé dans le chapitre II (partie expérimentale), le signal TRMC est attribué uniquement aux électrons car leur mobilité est largement supérieure à celle des trous. Les principales données fournies par la TRMC sont : l'intensité maximale du signal (I_{max}), qui est une grandeur représentative du nombre de paires e^-/h^+ en générées par le pulse laser. La décroissance du signal I(t) représente le déclin des électrons, soit par recombinaison soit par piégeage des charges. La durée de vie des électrons est suivie à deux intervalles de temps court et long. Le rapport I_{40ns}/I_{max} permet de quantifier le déclin des électrons à court terme, la diminution du nombre d'électrons dans ce cas est le plus souvent attribuée à la recombinaison de paires e^-/h^+. Lorsque ce rapport est faible (pente forte) cela signifie que la recombinaison des électrons est rapide et donc leur durée de vie faible. Au contraire, lorsque ce rapport est plus grand (pente faible), cela indique une recombinaison plus lente [204].

Tableau IV. 6 : Paramètres TRMC des poudres de TiO_2 PL et modifiées illuminées sous UV à λ = 355 nm

Poudre	I_{max} (mV)	I_{40ns}/I_{max}
TiO_2-PL	69	0,34
0,12-Au-TiO_2	53	0,22
0,16-Au-TiO_2	55	0,27
N-TiO_2	84	0,22
Au/N-TiO_2	55	0,16

Il est à noter que le TiO_2 P25 n'est pas représenté ci-dessous, sa comparaison avec les poudres PL ne serait pas justifiée, car ces échantillons diffèrent au niveau de la méthode de synthèse et de leurs caractéristiques. La figure IV. 16 montre l'évolution des signaux de TRMC des poudres synthétisées par pyrolyse laser après illumination par un pulse laser UV à 355 nm.

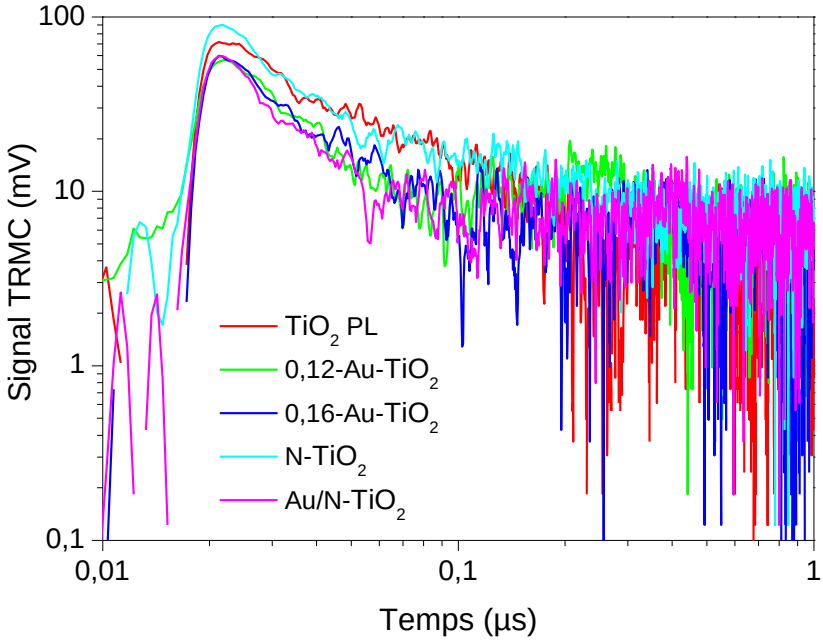


Figure IV.16 : Evolution des signaux TRMC des poudres à base de TiO_2 modifiées obtenus après une excitation à λ = 355 nm

A cette longueur d'onde, l'ensemble des poudres présente des signaux TRMC assez similaires. L'échantillon TiO_2 PL présente un signal TRMC intense comparé aux poudres modifiées avec Au. Le profil de décroissance de cette poudre TiO_2 PL est composé de deux régimes : le premier très rapide est situé entre I_{max} et 40 ns, il est attribué au processus de

recombinaison des paires e^-/h^+. Le second plus lent, s'étend de 40 ns à 1µs et est assigné à une recombinaison des électrons avec des trous relaxés ou bien à un piégeage par des défauts. Ce résultats est typique d'une poudre anatase [204], [205]. On voit que cet échantillon présente le rapport I_{40}/I_{max} le plus élevé de la série, indiquant une longue durée de vie des électrons et compatible avec une bonne efficacité photocatalytique.

L'influence de la présence des nanoparticules d'or dans les poudres peut être observée sur les signaux TRMC présentés sur la figure IV.16. Les signaux correspondants aux deux poudres Au/TiO_2 sont superposables, l'effet est donc très similaire malgré une quantité d'or légèrement différente. Dans un premier temps, à un court intervalle de temps, le déclin est rapide, comme indiqué par le faible rapport I_{40}/I_{max} indiquant soit une recombinaison des porteurs de charge, soit la capture (ou le transfert) des électrons par Au. A long terme, la décroissance du signal demeure sensiblement ralentie, cet effet principalement relié à la mobilité des électrons peut être dû à une recombinaison avec les h^+ comme dans le cas du TiO_2 PL. L'amélioration de l'efficacité photocatalytique apportée par les poudres Au/TiO_2 pourrait provenir du facteur dynamique des porteurs de charge et/ou du transfert rapide des électrons vers l'or, comme montré par les mesures de photoluminescence.

Par ailleurs, dans l'échantillon $N\text{-}TiO_2$, la présence de l'azote est corrélée à une plus forte intensité du signal TRMC I_{max} indiquant une importante création de paires e^-/h^+ sous irradiation UV. Cependant, cet effet est suivi directement d'un déclin des électrons très rapide comme montré par la faible valeur du rapport I_{40}/I_{max}. En effet, l'introduction d'atomes d'azote dans la matrice du TiO_2 peut être considérée comme un apport de défauts piégeant les électrons. Rappelons que dans le cas considéré ici, les atomes d'azote sont essentiellement en position interstitiel et donc il est justifié de les considérer comme des sites de recombinaison. Ce résultat peut être une hypothèse expliquant la faible activité photocatalytique des poudres azotées sous UV. Quant au composé co-modifié avec Au et N, on voit qu'il présente le déclin le plus rapide à court terme de la série. Ceci peut être expliqué par l'association des deux sources déclin déjà observées précédemment : d'une part la présence d'or, d'autre part la présence d'azote. A long terme, cette poudre semble avoir un déclin plus lent, qui provient probablement d'une recombinaison avec les trous relaxés. Ce résultat peut être concevable pour un éventuel effet bénéfique pour la photocatalyse.

Il est à noter que des expériences de TRMC ont aussi été réalisées sous illumination visible à λ = 410 et 450 nm, les résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit en raison de l'absence de signaux TRMC mesurables à ces longueurs d'onde. Ceci est facilement explicable dans le cas de TiO_2 PL car la poudre est constituée essentiellement de la phase cristalline anatase et ne présente pas d'absorption de la lumière à 410 et 450 nm. Ceci est plus difficile à comprendre dans le cas des échantillons contenant de l'or ou de l'azote qui absorbent dans ces longueurs d'onde. Ce résultat est probablement relié à la sensibilité de la méthode, en effet, l'absorption est faible donc le nombre de porteurs de charges éventuellement créé serait également faible.

IV.1 Dégradation photocatalytique de l'acide acétique (CH_3COOH)

Les quantités d'acide acétique adsorbées par les différents photocatalyseurs mentionnées dans le tableau IV.8 sont de l'ordre de 60± 20 µmol/g, cette valeur est similaire pour l'ensemble des poudre mis à part le TiO_2 PL qui adsorbe une plus faible quantité. Ce résultat étonnant devrait être vérifié. Par ailleurs, comparée à l'acide formique, la quantité d'acide acétique adsorbée est inférieure à celle de l'acide formique. Rappelons que dans le cas de cet acide, l'adsorption était dans la gamme comprise entre 87 et 257 µmol/g. Cette observation est en accord avec l'étude de Serpone sur l'adsorption des acides carboxyliques aliphatiques [165], selon l'auteur, plus le Pka de l'acide est faible, plus son degré d'ionisation est élevé et donc une adsorption plus importante. Les pKa des acides carboxyliques linéaires sont rappelés dans le tableau IV. 7. Ce tableau présente également les pH des différents acides utilisés.

Tableau IV. 7 : pKa des acides carboxyliques linéaires (C_1-C_4) et de l'acide benzoïque

Acide carboxylique	Acide formique	Acide acétique	Acide propionique	Acide iso-butyrique	Acide benzoïque
pKa	3,75	4,75	4,87	4,86	4,20
pH	3,3	3,7	3,8	3,7	3,8

De plus, le temps d'adsorption a été allongé à 6h30 pour les poudres N-TiO_2 et Au/N-TiO_2 afin de mettre en évidence dans la suite de l'étude, un éventuel processus photocatalytique lors de l'irradiation sous lumière visible (figure IV.17).

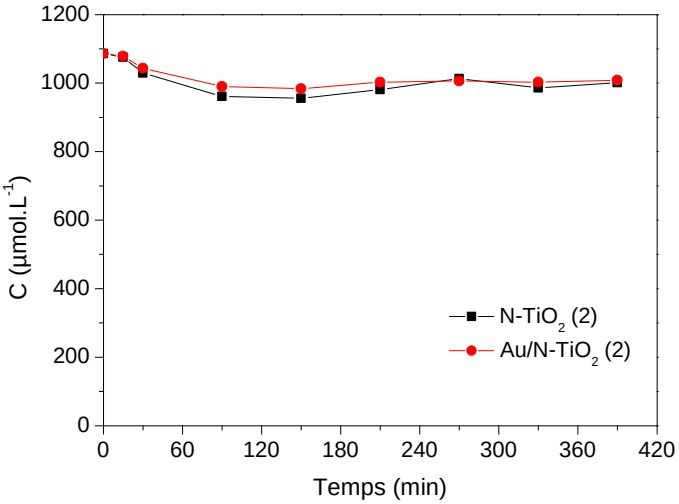


Figure IV.17 : Evolution de la concentration de l'acide acétique en présence des poudres N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2) en absence de lumière (adsorption)

IV.1.1 Irradiation UV

L'évolution de la concentration de l'acide acétique sous irradiation UV est présentée sur la figure IV.18. La dégradation de l'acide acétique est similaire pour les photocatalyseurs TiO_2 LP, TiO_2 P25 et Au/TiO_2 alors qu'elle est moins efficace pour les poudres azotées, l'activité photocatalytique dans ce cas évolue selon l'ordre suivant : Au/TiO_2 ≈ TiO_2 LP ≈ TiO_2 P25 > Au/N-TiO_2 ≈ N-TiO_2. Ces résultats permettent de distinguer deux familles de photocatalyseurs : les azotés et les non azotés. Comparée à la dégradation de l'acide formique, la cinétique de dégradation de l'acide acétique est plus lente, une hypothèse a été proposée en plus de l'étude de Serpone sur l'adsorption des acides carboxyliques, afin d'expliquer cette différence d'efficacité photocatalytique par les mêmes poudres. En effet, en prenant en compte les constantes de vitesse de réaction des radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ ($1{,}4x10^{8}$ et $1{,}6x10^{7}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$) pour les acides formique et acétique [206], respectivement, les résultats de cinétiques de dégradation sont en accord avec ces constantes. Les radicaux $OH^{\bullet}$ attaquent moins rapidement les molécules de l'acide acétique.

Tableau IV. 8 : Quantités adsorbées et vitesses de dégradation de l'acide acétique

Poudre	TiO_2 P25	TiO_2 PL	Au/TiO_2	N-TiO_2	Au/N-TiO_2
Quantité adsorbée (µmol/g)	60± 20	10	60± 20	60± 20	60± 20
Vitesse de dégradation (µmol/L/min)	9± 1	9± 1	9± 1	5± 1	5± 1

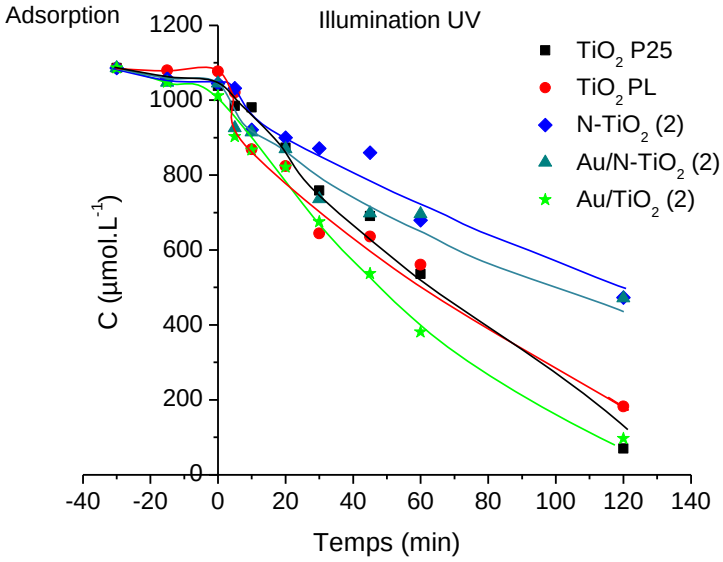


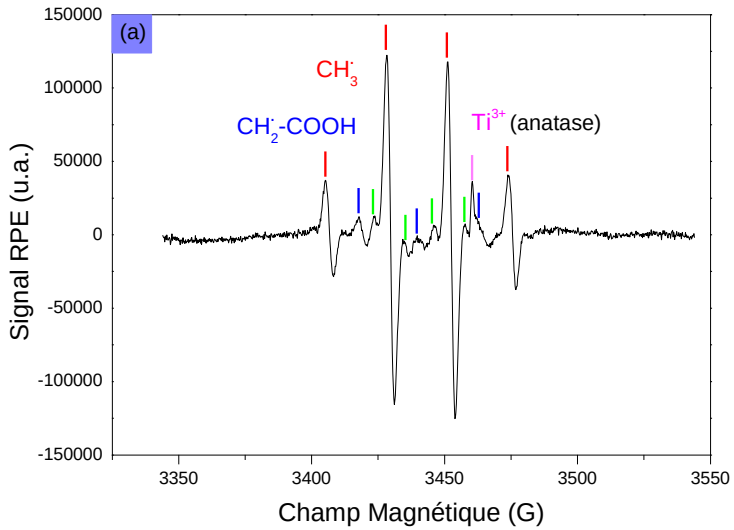
Figure IV.18 : Suivi de la concentration de l'acide acétique en présence des poudres TiO_2 P25 TiO_2 PL, Au/TiO_2 (2), N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2) en fonction du temps d'irradiation UV

Sur les chromatogrammes HPLC, aucun pic relatif à la présence d'intermédiaires réactionnels tels que l'acide formique ou l'acide glycolique n'a été observé en plus du pic de l'acide acétique. Nous avons eu recours à la RPE, une technique plus sensible dans l'objectif d'identifier ces produits intermédiaires.

- ***Analyse par la résonance paramagnétique électronique (RPE)***

Afin d'étudier les mécanismes de dégradation des acides carboxylique, la RPE a été employée comme technique pouvant renseigner sur la structure et l'environnement local des espèces paramagnétiques, cet outil permet également d'observer la création et l'évolution des radicaux impliqués dans les mécanismes. Cette étude a été réalisée au laboratoire de résonance magnétique au CEA de Grenoble. Le principe de cette méthode ainsi que les conditions expérimentales ont été détaillées dans le chapitre II.

La figure IV. 19 présente les spectres de RPE réalisés sur des poudres Au/TiO_2 (a) et (b) N-TiO_2 en présence de l'acide acétique à une concentration de 0,1 M, (soit environ 90 fois plus élevée que nos conditions expérimentales), sous irradiation UV à λ= 365 nm et à une température de 77K. Les spectres enregistrés sur les deux poudres sont similaires, les raies ont été indexées de la manière suivante : selon Kaise *et al.* [207], les signaux RPE obtenus (barres rouges) sont composés de 4 raies définies dont les intensités (1 :3 :3 :1) correspondent au radical $CH_3^{\bullet}$ avec une valeur d'un couplage hyperfin de 22,9 G. Ce résultat est très proche de la valeur obtenue par Kaise (22,7 G). Un second signal (barre bleue) apparait sur la figure, celui-ci est attribué au radical $CH_2^{\bullet}$-COOH composé de trois raies avec une intensité (1 :2 :1) et un couplage de 21,7 G. Une troisième espèce est également présente sur les deux figures, mais plus visible en présence de la poudre azotée avec les couplages 11,4 et 23,2 G probablement dû à deux protons non équivalents dans un radical organique. Ce dernier n'a pas pu être identifié pour le moment. Il est à noter que le radical $OH^{\bullet}$ n'est pas observable en RPE en raison de sa super réactivité. Enfin, notons la présence des ions Ti^{3+}, dont la configuration électronique 3 d^1 permet leur détection par RPE, ces centres sont caractéristiques d'un environnement anatase [133].



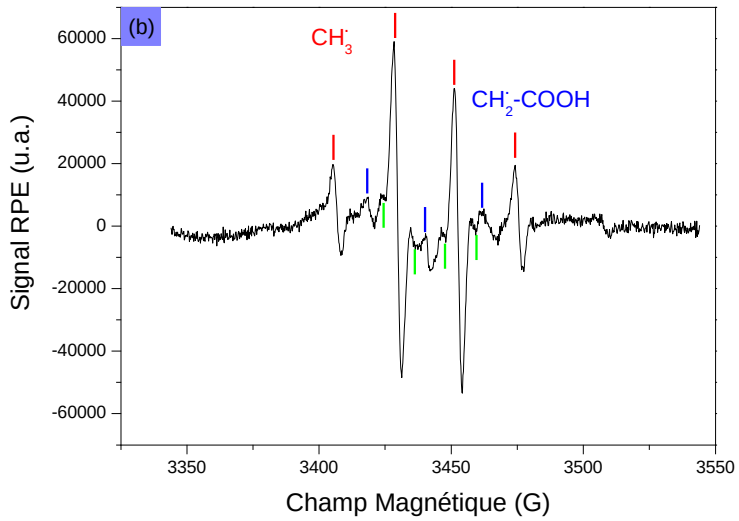


Figure IV.19 : Spectres de RPE des poudres (a) Au/TiO_2 et (b) N-TiO_2 avec l'acide acétique sous irradiation à 365 nm à 77K

A partir des résultats de RPE, nous pouvons établir le mécanisme de dégradation photocatalytique de l'acide acétique sous irradiation UV. Du fait que les radicaux observés sont les mêmes, le chemin réactionnel est identique quelle que soit la modification des particules de TiO_2 avec Au ou N.

Dans la littérature, le mécanisme proposé par Nosaka *et al.* [179] en présence de poudres de Pt/TiO_2 est en accord avec les radicaux que nous avons observé et avec les résultats de Kaise *et al.* [207]. Selon l'auteur, une première étape consiste en une attaque par les trous, menant à une décarboxylation (réaction par photo-kolbe) [Eq. 1] :

$$CH_3COOH + h^+ \rightarrow CH_3^\bullet + CO_2 + H^+ \quad \text{(Eq. 1)}$$

Le radical méthyl est consommé à son tour par réaction avec l'acide acétique [Eq. 2] :

$$CH_3^\bullet + CH_3COOH \rightarrow CH_2^\bullet - COOH + CH_4 \quad \text{(Eq. 2)}$$

Une attaque par les radicaux hydroxyles peut également avoir lieu suivant l'équation 3 :

$$CH_3COOH + OH^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + CO_2 + H_2O \quad \text{(Eq. 3)}$$

D'après les travaux de Nosaka, les réactions par déprotonation et/ou abstraction d'un groupement hydroxyle n'ont pas eu lieu en raison de l'absence du radical $CH_3 - COO^\bullet$. Dans ce cas, les radicaux $CH_3^\bullet$ peuvent réagir avec O_2 et donner lieu à un alcool, puis un aldéhyde et enfin le CO_2. Ces espèces ne peuvent être détectées par HPLC.

Une étude de Wolff *et al.* [164] sur l'oxydation de l'acide acétique en présence du TiO_2 a également proposé l'attaque des ions acétate par les radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ selon l'équation [Eq.4] :

$$CH_3COOH + OH^{\bullet} \rightarrow CH_2^{\bullet} - COOH + H_2O \text{ (Eq. 4)}$$

En présence d'oxygène, l'auteur suggère une réactivité rapide du radical formé avec O_2 formant les espèces suivantes : l'acide glycolique $OHCH_2COOH$, l'acide glyoxylique CHOCOOH, le formaldéhyde HCHO et enfin le CO_2.

IV.1.2 Irradiation visible

Les photocatalyseurs TiO_2 P25, TiO_2 PL, et Au/TiO_2 (2) ont été testé et comme attendu ne présentent aucune activité vis-à-vis de la dégradation photocatalytique de l'acide acétique sous irradiation visible ($400 \leq \lambda \leq 800$ nm) tandis que la présence de l'azote dans TiO_2 et Au-TiO_2 permet d'observer une légère activité (figure IV.20a). Les courbes de concentration des deux échantillons azotés sont quasiment superposables et semblent présenter une très faible diminution de la concentration de l'acide acétique après 7h sous illumination visible. L'étude de l'activité photocatalytique de la poudre co-modifiée avec l'or et l'azote a été réalisée à une durée de réaction plus longue (26h), les résultats sont représentés sur la figure IV.20b. La concentration de l'acide acétique semble diminuer après 8,3h sous lumière Visible, mais reste constante après une durée de 26h d'irradiation. Ainsi, contrairement à la photoactivité observée dans le cas de l'acide formique, aucune efficacité notable pour la dégradation de l'acide acétique n'a été apportée par la présence de Au.

Par rapport aux études de Kowalska [106], [208] qui montrent une activité photocatalytique dans le visible lors de l'oxydation de l'acide acétique ou du propanol-2 avec des poudres de Au/TiO_2, nos échantillons se situent dans un domaine de taille beaucoup plus faible à la fois pour le TiO_2 et l'or. En effet, des particules de Au avec une taille allant de 12 à 44 nm ont été déposées sur du TiO_2 (anatase et rutile) à large diamètre. Selon l'auteur, plus la particule Au est large, plus l'absorption de photons est importante, permettant un transfert de charges vers le TiO_2 conduisant ainsi à une activité photocatalytique.

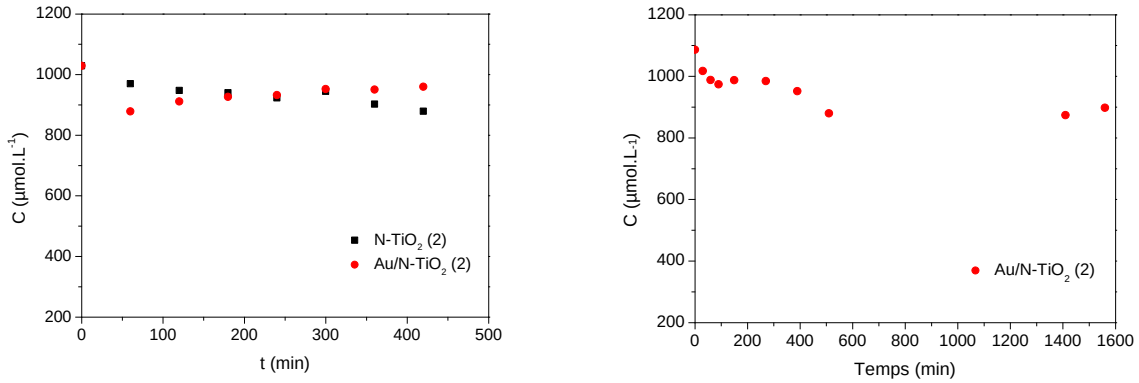


Figure IV.20 : Suivi de l'évolution de la concentration de l'acide acétique en fonction du temps d'irradiation visible en présence des poudres (a) N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2) après 7h et (b) 26h d'irradiation

IV.2 Dégradation photocatalytique de l'acide propionique (CH_3CH_2COOH)

L'équilibre d'adsorption-désorption de l'acide propionique a été atteint après 30 min, le tableau IV.9 montre que dans ce cas les poudres adsorbent des quantités d'acide sensiblement différentes. De plus, ces valeurs semblent être légèrement plus importantes que celles observées avec l'acide acétique, tout en restant inférieures à celles de l'acide formique. Cette adsorption est toujours en accord avec la relation entre le PKa et le degré d'ionisation rapporté par Serpone [165] et discutée dans la partie adsorption de l'acide acétique.

Tableau IV. 9 : Quantités adsorbées et vitesses de dégradation de l'acide propionique

Poudre	TiO_2 P25	TiO_2 PL	Au/TiO_2	N-TiO_2	Au/N-TiO_2
Quantité adsorbée (µmol/g)	116	66	53	75	135
Vitesse de dégradation (µmol/L/min)	7± 2	7± 2	10± 2	3± 1	8± 2

IV.2.1 Irradiation UV

La figure IV.21 représente l'évolution de la concentration en acide en fonction du temps d'irradiation UV après adsorption d'une demi-heure à l'obscurité. La concentration de l'acide propionique diminue plus rapidement en présence de la poudre Au/TiO_2 (2), cet échantillon présente une meilleure efficacité photocatalytique comparée à celle du TiO_2 P25. Comme pour le cas de l'acide acétique, les photocatalyseurs N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2) dégradent l'acide propionique mais avec une efficacité moins importante par rapport au TiO_2 P25 et généralement par rapport aux poudres ne contenant pas d'azote. Contrairement au cas de l'acide acétique où les courbes de concentration des poudres Au/N-TiO_2 (2) et N-TiO_2 (2) sont très proches, une amélioration de l'efficacité est apportée par la co-modification Au/N par rapport à N-TiO_2. Cependant, cette efficacité ne semble pas durer dans le temps. Ainsi, on retrouve notre classement précédent avec d'une part, les poudres non azotées plus efficaces sous UV que les poudres azotées : Au/TiO_2 (2) > TiO_2 PL ≈ TiO_2 P25 > Au/N-TiO_2 (2) > N-TiO_2 (2).

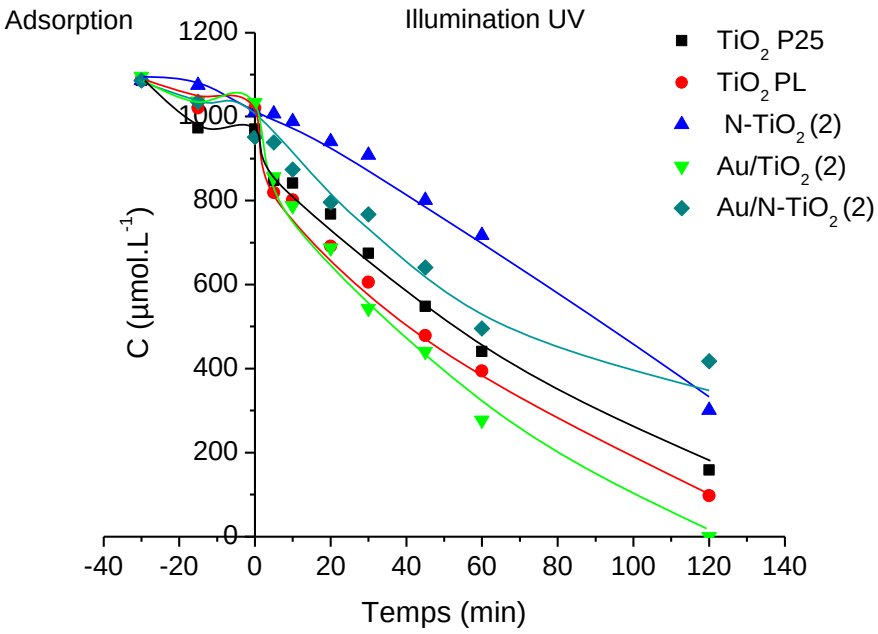


Figure IV.21 : Suivi de la concentration de l'acide propionique en présence des poudres TiO_2 P25 TiO_2, Au/TiO_2, N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2) en fonction du temps d'irradiation UV

L'étude de la dégradation de l'acide propionique a permis d'observer par HPLC en sus de son pic à t= 15 min, l'apparition d'un second pic vers t= 12,7 min présent sur tous les chromatogrammes, correspondant à l'acide acétique (figure IV.22). Notons que le pic à t= 5

min représente le temps mort, c'est-à-dire le temps que met la phase mobile (l'éluant pour traverser la colonne).

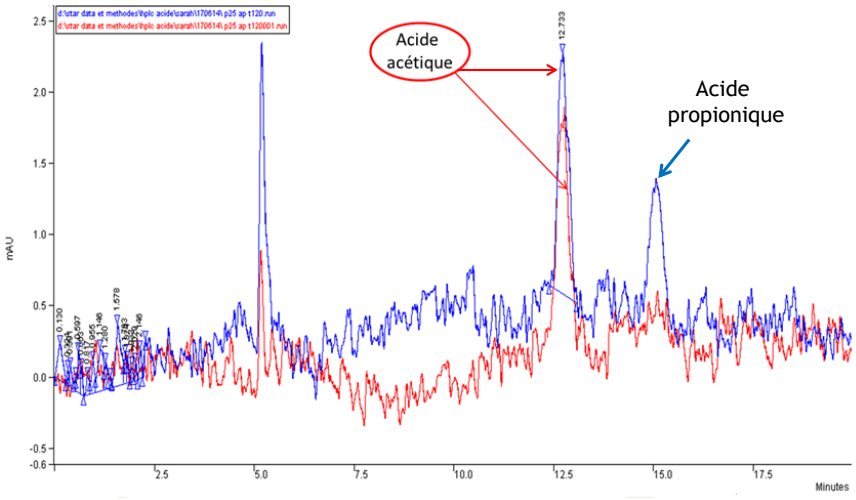


Figure IV.22 : Superposition des chromatogrammes de l'acide acétique et de celui de la dégradation de l'acide propionique

- ***Analyse par la résonance paramagnétique électronique (RPE)***

Au cours de la dégradation photocatalytique de l'acide propionique sous irradiation UV, seul l'acide acétique a pu être observé comme intermédiaire réactionnel par HPLC. Dans ce cas, la RPE est là aussi un moyen de caractérisation des éventuelles espèces présentes. La figure IV.23 présente les spectres de RPE réalisés sur les poudres (a) Au/TiO_2 et (b) $N\text{-}TiO_2$ en présence de l'acide propionique à une concentration 0,1 M. Les échantillons ont été irradiés à λ= 365 nm à 77K. Les spectres sont là encore similaires bien qu'avec des pics mieux définis dans le cas de $N\text{-}TiO_2$. Les espèces (Ti^{3+} et $CH_3\text{-}CH_2^{\bullet}$) sont observées en présence des deux poudres. Les principales raies intenses (barre rose et bleu) ont été assignées à des ions Ti^{3+} comme nous l'avons mentionné précédemment. Les seconds radicaux (raies regroupés dans les carrés) observés sur les spectres ont été attribués à l'espèce $CH_3\text{-}CH_2^{\bullet}$, selon Shkrob [209], elle résulte de l'élimination du groupement carboxyle. Par ailleurs, les signaux relatifs aux radicaux de l'azote n'ont pas été observés.

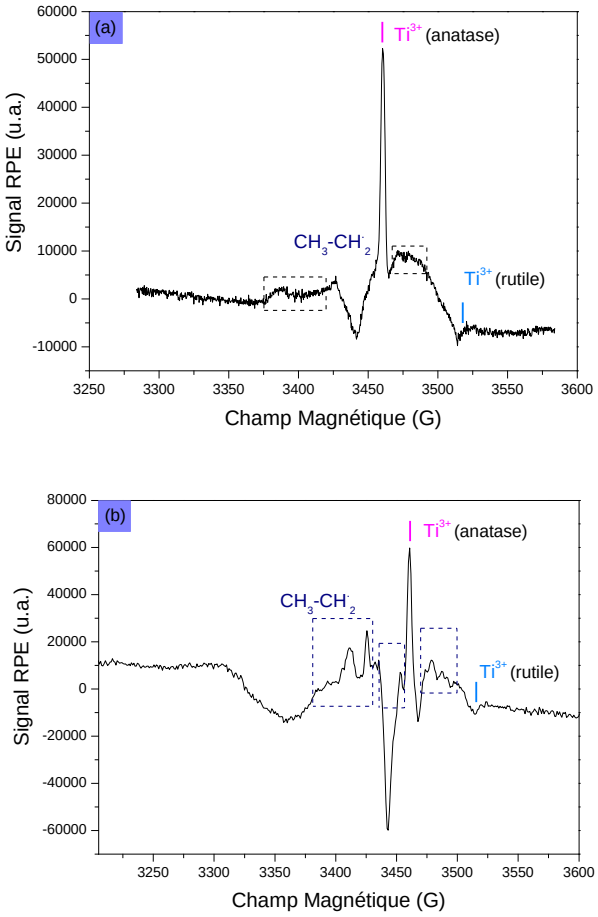


Figure IV.23 : Spectres de RPE des poudres (a) Au/TiO_2 et (b) $N\text{-}TiO_2$ avec l'acide propionique sous irradiation à 365 nm à 77K

Dans la littérature, les travaux de Sakata *et al.* [210] ont montré la formation de différentes espèces à partir du radical $CH_3CH_2^{\bullet}$: l'alcool CH_3CH_2OH, l'aldéhyde CH_3HO et enfin l'acide CH_3COOH. Le chemin réactionnel proposé est présenté ci-dessous :

$$CH_3CH_2COOH + h^+ \rightarrow CH_3CH_2^{\bullet} + CO_2 + H^+$$

$$CH_3CH_2^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow CH_3CH_2OH$$

$$CH_3CH_2OH + OH^{\bullet} \rightarrow CH_3CHO$$

$$CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH$$

Dans nos conditions expérimentales, ces composés n'ont pas été détectés, seul le radical $CH_3CH_2^{\bullet}$ a été observé en RPE et l'acide acétique par HPLC. Par conséquent, nous faisons l'hypothèse que dans notre cas la dégradation de l'acide propionique suit le même schéma réactionnel.

IV.2.2 Irradiation Visible

Parmi les poudres présentant une efficacité dans l'UV et permettant la détection d'un intermédiaire de dégradation de l'acide propionique, les photocatalyseurs dopés avec l'azote sont sélectionnés pour une étude sous irradiation visible. Les poudres TiO_2 PL, et Au/TiO_2 ont également été évaluées, elles ne présentent aucune activité et ne sont donc pas discutées ci-dessous. La figure IV.24 présente l'évolution de la concentration de l'acide propionique sous illumination visible ($400 \leq \lambda \leq 800$ nm), les poudres $N\text{-}TiO_2$ (2) et $Au/N\text{-}TiO_2$ (2) semblent présenter une légère efficacité sous lumière visible. On note que les vitesses obtenues en présence des photocatalyseurs azotés $N\text{-}TiO_2$ (2) et $Au/N\text{-}TiO_2$ (2) (r_0 = 0,47 et 0,42 µmol/L/min, respectivement) sont supérieures à celle du TiO_2 P25 (r_0 = 0,22 µmol/L/min). Dans ce cas, l'or n'améliore pas l'efficacité des poudres $N\text{-}TiO_2$. Des études approfondies sont nécessaires pour confirmer cette faible efficacité.

Il est à noter que sous irradiation visible, aucun intermédiaire de dégradation n'a été détecté ni par HPLC ni par RPE. Cependant, du fait de la faible activité photocatalytique, l'absence d'intermédiaires réactionnels en faible concentration n'est donc pas surprenante.

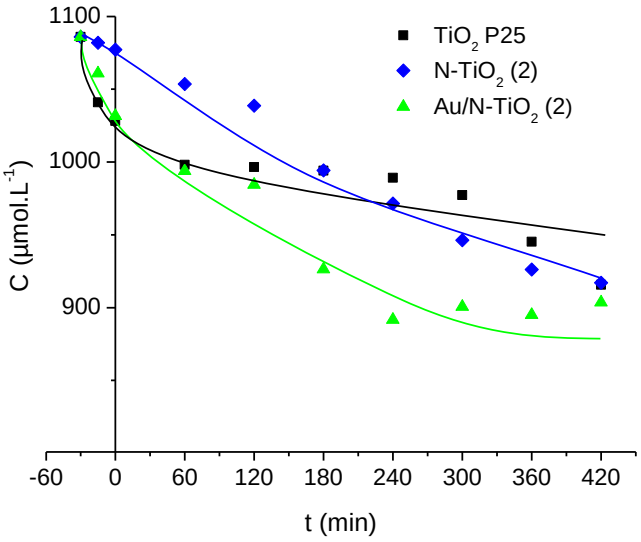


Figure IV.24 : Suivi de la concentration de l'acide propionique sous irradiation visible en présence des poudres TiO_2 P25, $N\text{-}TiO_2$ (2) et $Au/N\text{-}TiO_2$ (2)

Pour conclure sur la dégradation photocatalytique de l'acide propionique sous irradiation UV et Visible : nous avons observé que toutes les poudres sont actives sous UV. Les échantillons contenant de l'azote semblent présenter une faible activité dans le visible, avec là encore

une amélioration due à la présence de l'or. Cependant, cette efficacité est nettement moins notable que celle observée en acide formique (r_0= 0,87 µmol/L/min).

IV.3 Dégradation photocatalytique de l'acide iso-butyrique ((CH3)$_2$-CH-COOH)

L'adsorption de l'acide iso-butyrique a été étudiée en présence de l'ensemble des poudres sur une durée de 30 min. Le tableau IV.10 montre que dans ce cas, la quantité adsorbée est élevée en présence des poudres TiO_2 PL, Au/TiO_2 (2) et $Au/N\text{-}TiO_2$ (2), tout en restant moins importante par comparaison à l'étude en présence d'acide formique.

Tableau IV. 10 : Quantités adsorbées et vitesses de dégradation de l'acide iso-butyrique

Poudre	TiO_2 P25	TiO_2 PL	Au/TiO_2	$N\text{-}TiO_2$	$Au/N\text{-}TiO_2$
Quantité adsorbée (µmol/g)	41± 4	108± 11	141± 14	75± 8	111± 11
Vitesse de dégradation (µmol/L/min)	10± 2	10± 2	10± 2	7± 2	7± 2

IV.3.1 Irradiation UV

La figure IV.25 présente l'évolution de la concentration de l'acide iso-butyrique en fonction du temps d'irradiation UV en présence des poudres TiO_2 P25, TiO_2 PL, Au/TiO_2 (2), $N\text{-}TiO_2$ (2) et $Au/N\text{-}TiO_2$ (2).

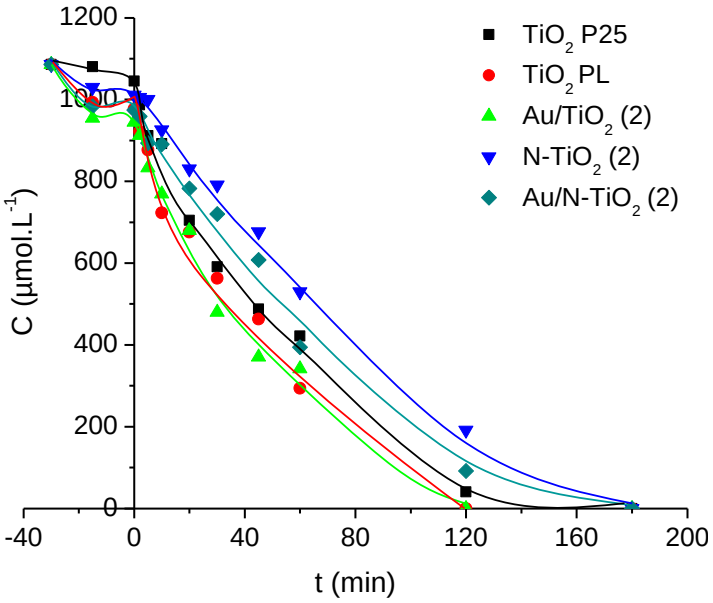


Figure IV.25 : Suivi de la concentration de l'acide iso-butyrique sous irradiation UV en présence des poudres TiO_2 P25, TiO_2 PL, Au/TiO_2 (2), N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2)

L'efficacité des photocatalyseurs TiO_2 PL, Au/TiO_2 est similaire à celle du TiO_2 P25, montrant qu'avec l'acide iso-butyrique la présence de l'or n'améliore pas les propriétés de TiO_2. La présence de l'azote dans les poudres TiO_2 et Au/TiO_2 a un effet néfaste sur l'efficacité. Dans nos conditions expérimentales, l'acide iso-butyrique n'est plus détectable après 120 min d'irradiation en présence des poudres non azotées et 180 min pour les poudres contenant l'azote. Enfin, les vitesses de dégradation de l'acide iso-butyrique et propionique semblent être du même ordre de grandeur, les deux familles de photocatalyseurs sont retrouvées, l'activité des photocatalyseurs dans ce cas suit l'ordre suivant : TiO_2 P25 ≈TiO_2 PL ≈ Au/TiO_2 (2) > Au/N-TiO_2 (2) ≈ N-TiO_2 (2).

Ni l'acide acétique, ni l'acide propionique n'ont été détecté en HPLC et aucun autre produit n'a été observé dans nos conditions expérimentales. Comme le comportement des poudres envers l'acide iso-butyrique est proche de celui de l'acide propionique et du fait de l'absence d'intermédiaires, la dégradation photocatalytique de cet acide n'a pas été étudiée sous irradiation visible. Néanmoins, une étude RPE a été réalisée sur ces poudres, les spectres ne sont pas représentés en raison de l'absence de signaux RPE.

IV.4 Dégradation photocatalytique de l'acide benzoïque (C_6H_5COOH)

Afin d'évaluer la photoactivité des poudres synthétisées par PL lors de la dégradation d'un acide carboxylique comportant un cycle, le choix de la molécule s'est porté sur l'acide benzoïque pour rester dans la familles des acides carboxyliques.

La quantité d'acide benzoïque adsorbée par l'ensemble des poudres est donnée dans le tableau IV.11, les valeurs sont faibles et demeurent assez proche ~ 30 µmol/g pour tous les photocatalyseurs.

Tableau IV. 11 : Quantités adsorbées et vitesses de dégradation de l'acide benzoïque

Poudre	TiO_2 P25	TiO_2 PL	Au/TiO_2	N-TiO_2	Au/N-TiO_2
Quantité adsorbée (µmol/g)	30	21	32	30	37
Vitesse de dégradation (µmol/L/min)	5± 1	5± 1	5± 1	1,1± 0,2	1,2± 0,2

IV.4.1 Irradiation UV

Dans cette étude, la concentration initiale en polluant est de 180 µmol.L^{-1}, cette concentration 6 fois plus faible que celle étudiée lors de la dégradation photocatalytique des précédents acides carboxyliques (1086 µmol.L^{-1}) a été choisie afin d'avoir une concentration de carbone organique total proche de celle des acides carboxyliques linéaires.

La figure IV.26 présente l'évolution de la concentration de l'acide benzoïque en fonction du temps d'irradiation UV en présence des poudres TiO_2 P25, TiO_2 PL, Au/TiO_2 (2), N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2), les résultats montrent que l'ensemble des photocatalyseurs se comporte de manière similaire à la dégradation des acides propionique et iso-butyrique sous lumière UV. Les deux familles de poudres peuvent être distinguées encore plus nettement que dans les cas précédents : les poudres TiO_2 P25, TiO_2 PL et Au/TiO_2 (2), en présence desquelles l'acide benzoïque n'est plus détectable après 120 min d'irradiation et les poudres N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2) dont l'efficacité photocatalytique est plus faible par rapport au TiO_2 P25. (tableau IV.11). Dans le cas de l'acide benzoïque, on note clairement le ralentissement de la

réaction après 15 à 20 min d'irradiation. Ce ralentissement est dû à la formation d'intermédiaires qui sont en compétition de dégradation avec l'acide benzoïque de départ.

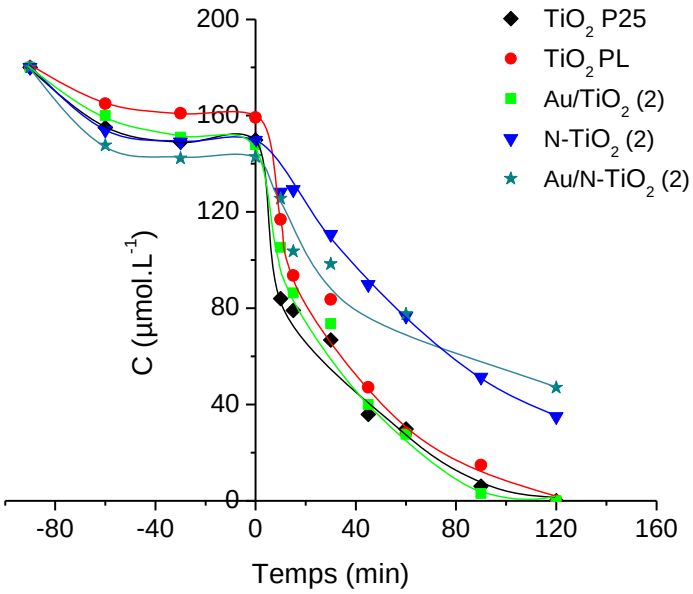


Figure IV.26 : Suivi de la concentration de l'acide benzoïque sous irradiation UV en présence des poudres TiO_2 P25, TiO_2 PL, Au/TiO_2 (2), N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2)

L'analyse par HPLC a permis la détection des acides 3 et 4-hydroxybenzoïque comme étant des intermédiaires réactionnels. La présence du 2-hydroxybenzoïque a été observé mais en très faible concentration et n'est donc pas quantifiable. Les composés 2, 3 et 4-hydroxybenzoïque sont des isomères, chaque isomère correspond à une position 2, 3 ou 4 du groupe hydroxyle par rapport au groupe carboxyle (figure IV.27). Aucune présence de phénol n'a été observée.

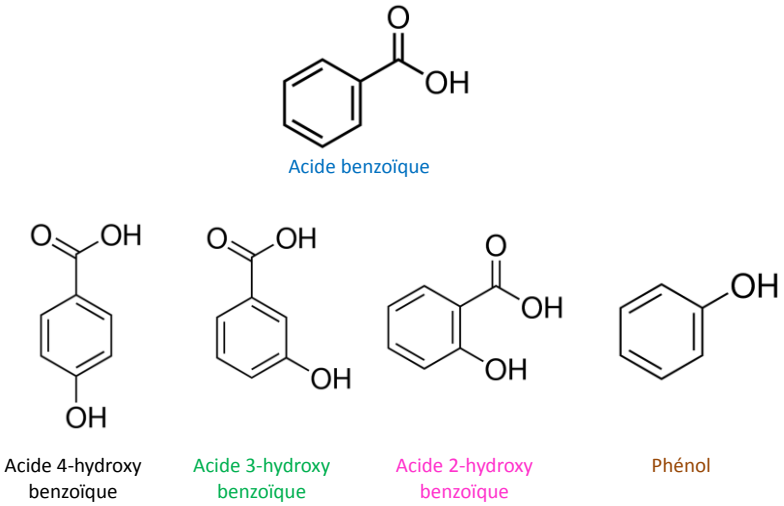


Figure IV.27 : Représentation chimique de l'acide benzoïque, des isomères de l'acide hydroxybenzoïque, et du phénol

La figure IV.28 présente l'évolution des acides 3 et 4-hydroxybenzoïque dans le milieu réactionnel au cours du temps d'irradiation en présence des photocatalyseurs TiO_2 P25, TiO_2 PL, Au/TiO_2 (2), N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2). La détection des 3 isomères hydroxylés de l'acide benzoïque d'une part et l'absence de phénol d'autre part montrent que le mécanisme de dégradation de cet acide est principalement dû à l'hydroxylation et non à un mécanisme de décarboxylation.

L'évolution de la concentration des deux isomères est en accord avec la disparition de l'acide benzoïque. En effet, en présence des photocatalyseurs non azotés, les quantités et évolutions des intermédiaires sont très similaires. Ces espèces augmentent puis diminuent pour disparaitre à des temps d'irradiation d'environ 120-140 min. Dans le cas des photocatalyseurs azotés, leur diminution est très lente correspondant à un ralentissement de la vitesse de dégradation de l'acide benzoïque. Nous pouvons également constater que la quantité de l'acide 4-hydroxybenzoïque est faible comparée à celle de l'acide 3-hydroxybenzoïque.

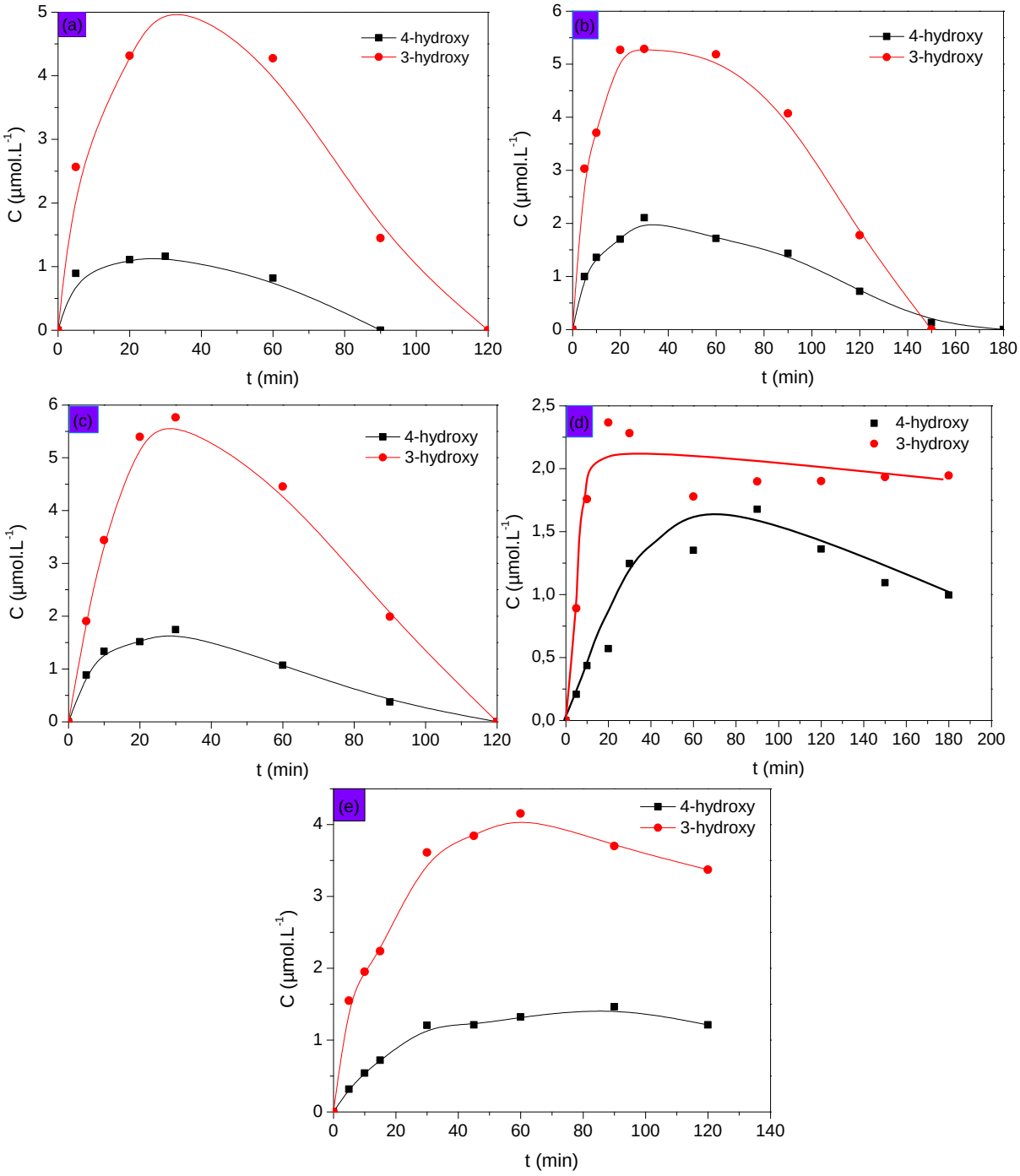


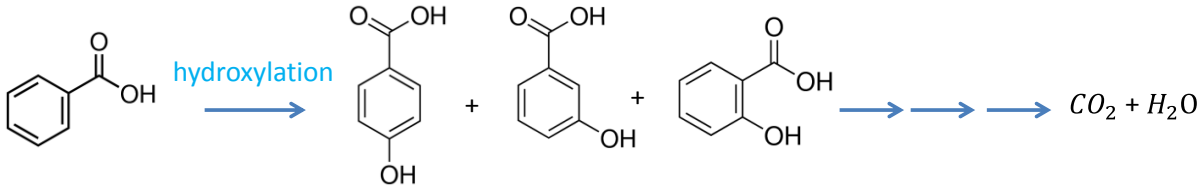
Figure IV.28 : Suivi de l'évolution des acides 3,4-hydroxybenzoique en fonction du temps d'irradiation UV en présence des poudres (a) TiO_2 P25, (b) TiO_2 PL, (c) Au/TiO_2 (2), (d) Au/N-TiO_2 (2) et (e) N-TiO_2 (2)

Plusieurs auteurs ont étudié la dégradation photocatalytique de l'acide benzoïque [211]–[214] et ont proposé un mécanisme par lequel le cycle aromatique est attaqué par les radicaux hydroxyles. Ajmera *et al.* [211] ont rapporté la dégradation de l'acide benzoïque en présence du TiO_2 P25 sous lumière solaire, selon l'auteur, l'attaque des $OH^{\bullet}$ prend place en position ortho et para du cycle aromatique. Dans cette étude, les acides 2,3- et 2,5-di-

hydroxybenzoïque ainsi que les acides 2 et 4- hydroxybenzoïque ont été détecté, les auteurs suggèrent que l'ouverture du cycle ait lieu après plusieurs attaques de radicaux hydroxyles. Selon cette étude, le groupement OH ne remplace pas –COOH, ce qui confirme la non formation du phénol. Velegraki *et al.* [214] ont identifié lors de la dégradation de l'acide benzoïque sous UV en présence du TiO_2 P25, la présence du phénol en plus des acides 2-, 3- et 4-hydroxybenzoïque.

Enfin, Matthews [212] a étudié la dégradation photocatalytique de l'acide benzoïque en présence du TiO_2 anatase sous lumière UV en variant plusieurs paramètres expérimentaux. En présence d'oxygène, les acides 2, 3 et 4-hydroxybenzoïque issus d'une attaque par les radicaux $OH^{\bullet}$ ont été formés. De plus, Matthews a observé que la proportion de ces isomères est faible lorsque l'oxygène est absent dans le milieu réactionnel. Nos observations sont en accord avec ce travail.

De ce fait, le chemin réactionnel qui peut être suggéré dans notre cas est le suivant :



IV.5 Conclusion du chapitre

Les propriétés photocatalytiques des poudres synthétisées par pyrolyse laser ont été évaluées vis-à-vis de la dégradation photocatalytique de certains acides carboxyliques et le bilan suivant a été établi :

- Dans la première partie de l'étude (partie A), nous avons étudié l'efficacité de nos différents photocatalyseurs en utilisant l'acide formique comme polluant modèle. Les résultats ont montré que le TiO_2 synthétisé par pyrolyse laser est plus efficace que le TiO_2 P25. Cette différence d'efficacité est directement corrélée avec la surface spécifique du matériau. Nous avons ensuite montré que sous irradiation UV, la présence de NPs d'or améliorait l'efficacité du TiO_2 et que cette dernière augmentait avec la teneur en or. Le dopage à l'azote quant à lui a été néfaste, cependant, la

présence de ces atomes dans les poudres TiO_2 et Au/TiO_2 s'est révélé intéressante dans le visible. Ce travail a fait l'objet d'un article présenté en annexe.

- Dans la seconde partie de l'étude (partie B), les différents photocatalyseurs ont été évalués vis-à-vis de la dégradation photocatalytique des acides carboxyliques à plus longue chaîne. Contrairement à l'acide formique, les efficacités du dioxyde de titane modifié ou non avec l'or se sont révélés aussi efficaces que le TiO_2 P25. La présence de l'azote quant à elle diminue l'efficacité de TiO_2 et Au/TiO_2 sous lumière UV. Sous visible, une légère efficacité peut être suggérée dans certains cas.
- Les études de TRMC sur la cinétique des porteurs de charge, réalisées sur les poudres sans polluants, couplées avec d'autres techniques telles que la PL ou l'XPS sont en accord avec leurs performances photocatalytiques.
- Grâce aux analyses de RPE, nous avons pu observer certains radicaux lors de la dégradation des acides acétique et propionique suggérant à la fois une décarboxylation et abstraction d'hydrogène dans le cas de l'acide acétique.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Au cours de ces travaux de thèse, l'objectif était d'améliorer les performances du TiO_2 en photocatalyse pour la dépollution de l'eau, des nanoparticules à base de dioxyde de titane ont été synthétisées par la méthode de pyrolyse laser en phase gaz, une technique originale et souple développée au sein du laboratoire Edifices Nanométriques au CEA de Saclay.

Nous avons montré la possibilité d'obtenir des nanoparticules de dioxyde de titane modifiées et/ou dopées tout en respectant la phase cristalline souhaitée. En effet, la pyrolyse laser permet de jouer sur certaines propriétés considérées importantes pour l'application visée, telles que la cristallinité et la taille des particules ou encore la possibilité de production en continu. Parmi les paramètres contrôlables, on peut citer la température, le temps de séjour dans la zone de réaction, la focalisation du faisceau et la puissance laser. La co-modification du TiO_2 réalisée en une seule étape reste originale par rapport à la littérature.

Afin d'obtenir des poudres de TiO_2 avec une absorption étendue dans le domaine du visible, des matériaux modifiés par deux voies différentes ont été synthétisés puis caractérisés par plusieurs techniques.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des nanopoudres à base de dioxyde de titane modifiées avec l'or et/ou l'azote ainsi qu'une référence TiO_2. De plus, une série de poudres dans laquelle la teneur en or varie de 0,09 wt% à 0,16 wt% a été réalisée afin d'étudier l'influence de ce paramètre en photocatalyse. La microscopie électronique en transmission a révélé que les matériaux obtenus sont assemblés sous forme de chainettes de nanoparticules avec une taille allant de 7 à 10 nm présentant une structure cristalline majoritairement anatase avec une dispersion de l'or qui forme des nanoparticules de très faible taille (de l'ordre de 1-2 nm) localisées à la surface du TiO_2. L'introduction des atomes (Au et N) n'apporte pas de modifications significatives au TiO_2 au niveau de la cristallinité, la taille, la surface spécifique et la morphologie. Concernant les propriétés optiques, la spectroscopie de réflexion diffuse a révélé une contribution d'absorption dans le visible grâce aux bandes plasmons de l'or et à l'azote.

Dans un second temps, l'activité photocatalytique de ces matériaux a été évaluée sous irradiation UV et visible en utilisant l'acide formique comme polluant modèle. Ces expériences ont été réalisées à IRCELYON. Premièrement, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de l'acide formique sur le TiO_2 synthétisé par pyrolyse laser (PL) et le TiO_2 P25. Nous avons montré que la quantité adsorbée était clairement supérieure avec le TiO_2 PL, ce résultat a été directement relié à la surface spécifique des deux poudres. Ensuite, nous avons étudié l'effet de la concentration de l'acide formique ainsi que l'irradiance sur la vitesse de dégradation photocatalytique en présence des poudres TiO_2 PL et TiO_2 P25. Nos travaux montrent que la vitesse de dégradation initiale augmente rapidement avec les deux photocatalyseurs jusqu'à atteindre un plateau qui représente un taux de recouvrement maximal du photocatalyseur. Quant à l'irradiance, la puissance optimale dans nos conditions expérimentale a été fixée lorsque la vitesse de dégradation est devenue constante. Ainsi, nous avons conclu que la vitesse de dégradation photocatalytique est indépendante de la concentration du polluant et de l'irradiance appliquée, ce qui nous a permis de déterminer des conditions expérimentales des tests photocatalytiques dans une gamme où ces paramètres n'interviennent pas.

L'activité photocatalytique des deux poudres de TiO_2 (PL et P25) a été étudiée sous irradiation UV, le TiO_2 PL s'est avéré être trois fois plus actif que le TiO_2 commercial, l'efficacité est directement reliée à la surface spécifique des deux catalyseurs.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à étudier d'une part l'effet de la teneur en or sur la vitesse de dégradation de l'acide formique sous UV, les résultats ont montré une amélioration significative de l'efficacité en présence des nanoparticules d'or et une augmentation graduelle en fonction de la teneur en or. Ainsi, une étude de photoluminescence a permis de valider le mécanisme de transfert d'électrons expliquant l'amélioration de la photoactivité. Ces mesures montrent un quenching de la luminescence en présence de Au, confirmant l'hypothèse d'un transfert de charges entre les nanoparticules d'or et le TiO_2. Sous lumière visible, les poudres Au/TiO_2 ne présentent aucune activité photocatalytique malgré leur absorption dans le visible. Ce résultat indique que le transfert d'électrons de l'or vers le TiO_2 n'a pas eu contrairement à certains résultats de la littérature sur ce type de catalyseurs.

D'autre part, l'effet du dopage à l'azote s'est révélé être néfaste sous irradiation UV vis-à-vis de la dégradation de l'acide formique en présence de la poudre N-TiO_2 qui demeure cependant plus actif que le TiO_2 P25. L'efficacité de cet échantillon est améliorée lorsque l'or est présent dans la poudre co-modifiée. Ce résultat est en bon accord avec les analyses TRMC qui montrent que dans le cas des poudres N-TiO_2, et Au/N-TiO_2, la création de porteurs de charge a tendance à être significative mais leur durée de vie est très courte en raison des défauts présents induisant la capture d'électrons. Cependant, la présence de l'or dans l'échantillon co-modifié présente un déclin des électrons plus lent à long terme contrebalançant ainsi l'effet négatif de l'azote. Sous lumière visible, une efficacité des poudres azotées a été observée, cette activité est attribuée à la formation des niveaux localisés dans la bande interdite du fait de l'incorporation de l'azote dans la matrice du TiO_2.

Nous avons ensuite étudié la dégradation photocatalytique de quelques acides carboxyliques linéaires et de l'acide benzoïque, pour vérifier si les matériaux (TiO_2 PL, Au/TiO_2, N-TiO_2 et Au/N-TiO_2) efficaces envers la décomposition de l'acide formique gardent une meilleure activité vis-à-vis de la dégradation de composés organiques à plus longues chaines carbonés. Nos résultats montrent que sous irradiation UV, le comportement des poudres est identique vis-à-vis des différents acides organiques. En effet, deux familles ont été facilement distinguées : d'une part, les poudres azotées dont l'efficacité photocatalytique est inférieure à celle du TiO_2 P25, et d'autre part, les poudres ne contenant pas d'azote qui présentent une plus grande efficacité comparée au TiO_2 P25. Sous lumière visible, une légère activité photocatalytique a été observée uniquement dans le cas de l'acide propionique en présence des poudres azotées.

Par ailleurs, la technique de RPE nous a permis de confirmer les intermédiaires de dégradation détectés par HPLC, et a aidé à la compréhension des mécanismes de décomposition mis en jeu. Selon les radicaux observés, le chemin réactionnel est initié par une décarboxylation suivant la réaction de photo-Kolbe et d'une abstraction d'un hydrogène dans le cas de l'acide acétique.

A la suite de ce travail, différentes perspectives s'ouvrent à nous :

- Au niveau de la synthèse par pyrolyse laser, il serait intéressant d'optimiser les paramètres de synthèse afin d'obtenir des matériaux co-modifiés Au et N avec une teneur contrôlée et plus élevée en ces deux éléments de manière à mieux tirer parti de l'effet synergique évoqué dans la littérature. Une piste également intéressante est d'augmenter la taille des nanoparticules d'or pour profiter de l'absorption des plasmons et obtenir le transfert d'électrons souhaité dans le domaine du visible.
- Une bonne maîtrise de la synthèse d'oxydes de Bi ainsi qu'une étude de leurs propriétés de façon détaillée seront abordées.
- Par ailleurs, concernant les composites TiO_2-Bi_2O_3, il serait intéressant d'étudier une nouvelle stratégie de synthèse, qui consiste à disperser des poudres de TiO_2 dans les nitrates de Bi. D'autre part, un montage dans lequel les deux précurseurs TTIP et nitrates de Bi sont amenés séparément jusqu'au niveau de la flamme de réaction peut être envisagé.

- Du point de vue photocatalyse, premièrement, la dégradation photocatalytique de l'acide benzoïque sous lumière visible en présence des poudres Au/TiO_2, N-TiO_2 et Au/N-TiO_2, sera réalisée pour pouvoir comparer avec les acides carboxyliques linéaires.
- La RPE pourrait être approfondie sur l'ensemble des photocatalyseurs dans le cadre d'une étude systématique de la compréhension des mécanismes de dégradation aux différentes longueurs d'onde. Des analyses seront également effectuées sur l'acide benzoïque en présence des photocatalyseurs Au/TiO_2, N-TiO_2 et Au/ N-TiO_2.
- Concernant la TRMC, l'idéal serait de faire une étude de la dynamique des porteurs de charge sur les poudres en présence des polluants pour observer et comprendre le devenir des électrons.

ANNEXES

Annexe I : Etude préliminaire sur la synthèse de NPs de Bi_2O_3 et Bi_2O_3-TiO_2 et propriétés photocatalytiques

Annexe II : Etude RPE sur les poudres sans polluant

Annexe III : Publication

Annexe I : Etude préliminaire sur la synthèse de NPs de Bi_2O_3 et Bi_2O_3-TiO_2 et propriétés photocatalytiques

Cette annexe présente une étude préliminaire portant sur la synthèse par pyrolyse laser d'une part de nanopoudres de TiO_2 modifiées avec du bismuth, et d'autre part, des poudres d'oxyde de Bi. Ce type de dopage est encore nouveau dans la littérature et semble être un moyen prometteur de la modification des propriétés optiques du TiO_2. Les tests photocatalytiques réalisés seront présentés.

I. Synthèse par pyrolyse laser de nanoparticules de Bi_2O_3 et Bi_2O_3-TiO_2

A la suite des stratégies fournies pour la modification du TiO_2 avec les métaux nobles ou encore les non-métaux tel que l'azote afin d'étendre la gamme d'absorption et améliorer l'activité photocatalytique dans le domaine du visible, une nouvelle voie peu explorée encore dans la littérature semble être une clé vers l'augmentation du rendement photocatalytique. Des études ont rapporté que la modification du TiO_2 avec d'une part, la famille d'oxyde de Bi tels que Bi_2WO_6, $BiVO_4$, Bi_2O_3, Bi_3O_4Cl et Bi_2MoO_6 et d'autre part, le dopage avec l'élément Bi^0 [75], [215]–[217] permet l'obtention de photocatalyseurs efficaces dans le visible pour la dégradation de polluants organiques.

I.1 Conditions de synthèse

Une série de synthèse a été réalisée dans le but de synthétiser du Bi_2O_3 ou de modifier le TiO_2 avec des nanoparticules de Bi ou d'oxyde de Bi. Dans le tableau I, sont présentées uniquement les conditions des synthèses ayant permis l'obtention d'un matériau. Nous avons synthétisé d'une part, une poudre à base de bismuth à partir du précurseur nitrate de Bi et d'autre part, des poudres de TiO_2 modifiées. Dans ce dernier cas, le précurseur de TiO_2 employé pour ces expériences est le TTIP.

Dans un premier temps, le nitrate de bismuth $Bi(NO_3)_3$ a été utilisé seul comme précurseur des poudres de Bi_2O_3. Afin de produire des poudres de TiO_2 modifiées avec Bi ou Bi_2O_3, deux systèmes de mélange de précurseurs ont été essayés. Le premier consistait à entrainer individuellement les deux précurseurs (nitrate de Bi et TTIP) par un flux d'argon jusqu'à la zone de réaction (figure 1). Le TTIP était dans le système pyrosol comme décrit

précédemment, Le nitrate de Bi était dans un ballon chauffé (50°C) afin de permettre son évaporation, puis il était entrainé sous forme gazeuse par de l'argon. Le problème majeur rencontré de par ce système est le bouchage des voies par la réaction des nitrates avec le TTIP. Parmi 5 essais, une seule synthèse a permis d'obtenir du matériau, en effet, la diminution de la température du ballon à 40 °C et du flux d'argon ont permis d'entrainer moins de nitrates ralentissant ainsi le problème de « bouchage des voies ». Le second système employé est le mélange direct du TTIP avec une poudre d'oxyde de Bi commercial, cette suspension est introduite dans le pyrosol puis injectée dans le réacteur comme décrit précédemment dans le cas du TTIP seul. L'aérosol formé doit contenir les deux précurseurs. Le but étant d'entrainer les poudres de Bi dans les gouttelettes de TTIP et obtenir du TiO_2 sur le Bi par analogie avec ce que nous avons déjà obtenu pour des composites CNT/TiO_2 [67].

Tableau 1 : Conditions de synthèse des poudres de TiO_2 modifiées et de la poudre Bi_2O_3

Echantillon	**Précurseur**	**Gaz d'entrainement**		**Puissance laser (w)**	**Gaz sensibilisateur**	
		gaz	Débit (L/min)		gaz	Débit (L/min)
TiO_2 PL	TTIP	Ar	1,57	890-940	/	/
TiO_2-Bi_2O_3 (1)	Nitrate de Bi + TTIP	Ar_1 Ar_2	0,3 1,57	890-990	/	/
TiO_2-Bi_2O_3 (2)	Poudre d'oxyde de Bi + TTIP	Ar	1,57	890-930	/	/
Bi_2O_3 PL	Nitrate de Bi	Ar	1,78	1340	C_2H_4	0,36

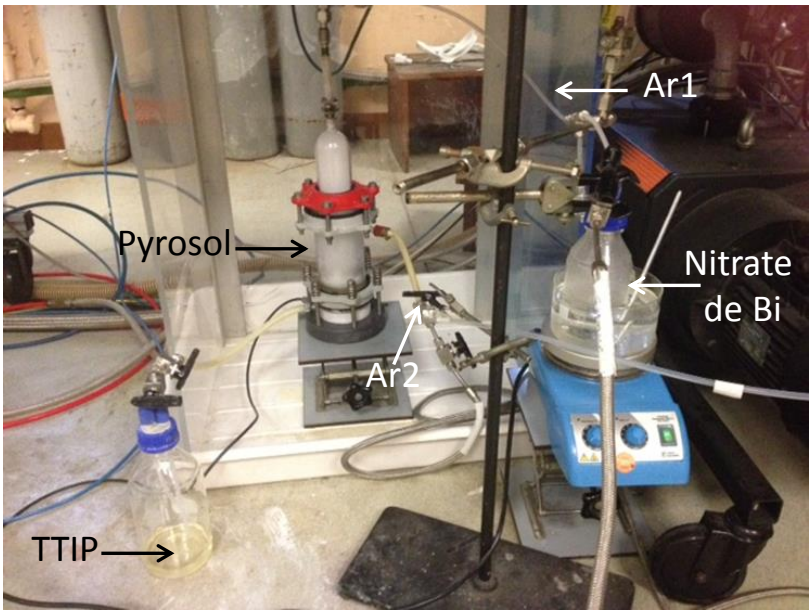


Figure 1 : Photo du montage du mélange des précurseurs pour la synthèse de la poudre TiO_2-Bi_2O_3 (1)

II. Caractérisations physico-chimique

Après synthèse, les poudres récoltées sont systématiquement recuites sous air à 400° C comme dans les cas précédents et sont caractérisées par différentes techniques (XRD, absorption UV-vis). Pour comparaison, nous nous sommes également intéressés à une poudre commerciale (oxyde de Bi, thermal α de chez OCM).

II.1 Caractérisation morphologique

La morphologie des poudres a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure 2 présente les clichés MEB des poudres *Bi_2O_3 commercial, Bi_2O_3 PL,* TiO_2-Bi_2O_3 (1) et (2). Les morphologies des poudres d'oxyde de Bi (figure 2a et 2b) sont très différentes. La poudre *Bi_2O_3 commercial* semble constituée de particules non sphériques avec un large diamètre allant de 500 nm à 4 µm, tandis que l'échantillon *Bi_2O_3 PL* est composé de deux familles de tailles, des particules non sphériques et d'autres assez sphériques avec un diamètre variant de 1 à 3 µm facilement distinguées. Elles possèdent une sorte d'enveloppe. La deuxième famille est constituée de particules de taille plus faible avec un diamètre allant de 200 à 400 nm. Cette différence avec une morphologie plus fine pour Bi_2O_3 PL est en accord avec les mesures de surface spécifique 6 et 16 m^2/g, pour les poudres *Bi_2O_3* commercial et PL, respectivement. Une cartographie EDX a montré que l'échantillon Bi_2O_3 PL

est constitué de 88,5 wt% (figure 3a). Cette teneur en Bi est en accord avec le pourcentage de Bi présent dans une molécule de Bi_2O_3 (89 %).

Les poudres à base de TiO_2 modifiées présentent des morphologies assez similaires, la figure 2c montre que la poudre TiO_2-Bi_2O_3 (2) est constituée de particules sphériques avec une taille située entre 1 et 4 µm coexistant avec des particules de plus faible taille. L'EDX réalisé sur ce cliché est présenté en figure 3c, il montre qu'en plus des éléments titane et oxygène du TiO_2, le bismuth est présent en faible quantité (0,04 %wt). Ce dernier résultat indique que les gouttelettes issues du pyrosol contiennent essentiellement du TTIP, ceci est en accord avec la masse élevée du Bi, qui le rend difficile à entraîner. Enfin, la poudre TiO_2-Bi_2O_3 (1) est constituée majoritairement de particules fines (figure 2d) et semble contenir moins de particules sphériques que la TiO_2-Bi_2O_3 (2). Quant à l'EDX présenté en figure 3b, un pointé réalisé sur différentes zones sur l'image a bien montré la présence de Bi dans la poudre mais là aussi de façon inhomogène, sa quantité varie de 1,5 à 74 %wt en fonction des zones pointées montrant plutôt la coexistence de particules à base de Bi ou de Ti.

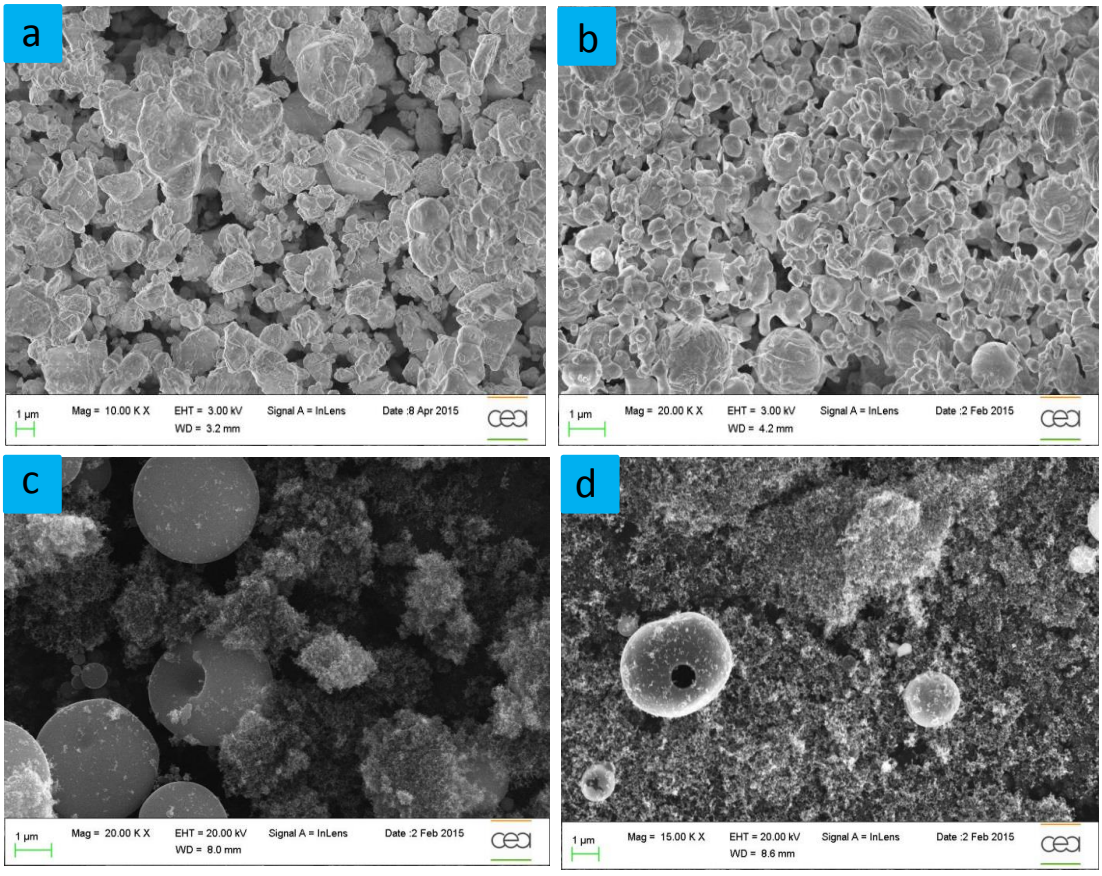


Figure 2 : Clichés MEB des poudres (a) Bi_2O_3 commerciale, (b) Bi_2O_3 PL, et des poudres de TiO_2 modifiées (c) TiO_2-Bi_2O_3 (2) et (d) TiO_2-Bi_2O_3 (1)

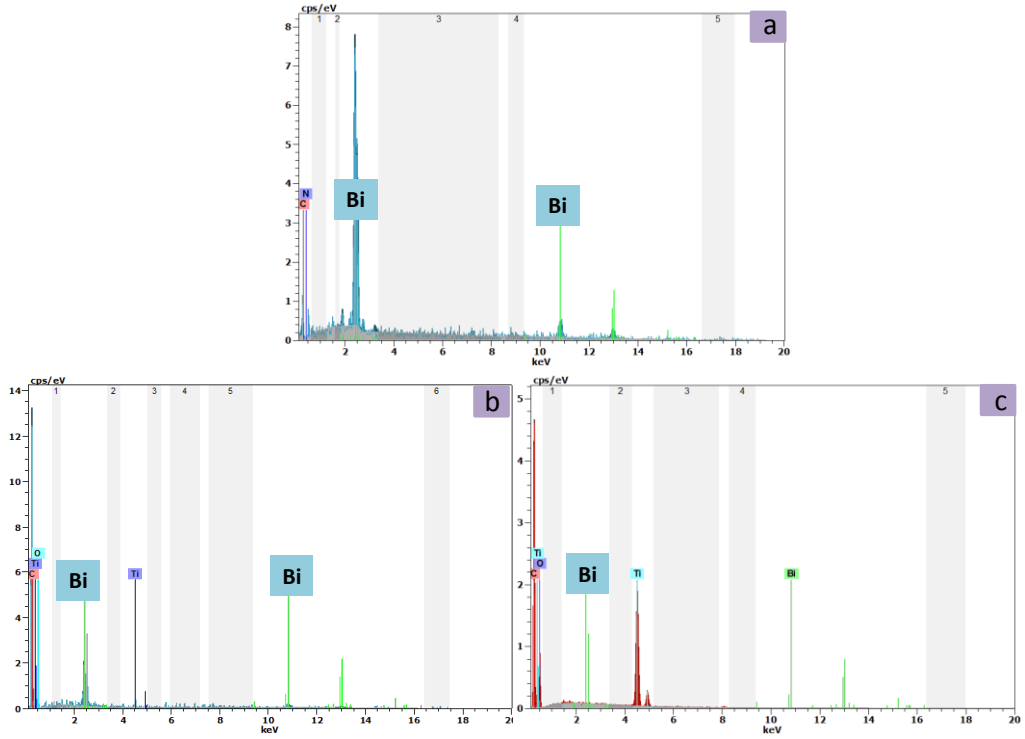


Figure 3 : Cartographies EDX de la poudre (a) Bi_2O_3 PL et des poudres TiO_2 modifiées (b) TiO_2-Bi_2O_3 (1) et (c) TiO_2-Bi_2O_3 (2)

II.2 Caractérisation structurale

La diffraction des rayons X a permis de caractériser la phase cristalline des poudres *TiO_2 PL, TiO_2-Bi_2O_3 (1) et Bi_2O_3 PL,* les diffractogrammes sont représentés sur la figure 4. Le diffractogramme de la poudre Bi_2O_3 PL, montre que tous les pics correspondent à la phase Bi_2O_3 selon la fiche ICDD 01-070-8243.

Les échantillons à base de TiO_2 sont constitués d'une phase majoritaire anatase avec une présence minoritaire d'une phase rutile, la fraction de rutile est plus importante dans la poudre TiO_2 PL. La présence de Bi ou d'oxyde de Bi n'a pas pu être détecté dans l'échantillon *TiO_2-Bi_2O_3 (1)*. Le diffractogramme de la poudre *TiO_2-Bi_2O_3 (2)* n'est pas représenté sur cette figure en raison de sa similitude avec celui de *TiO_2-Bi_2O_3 (1)*.

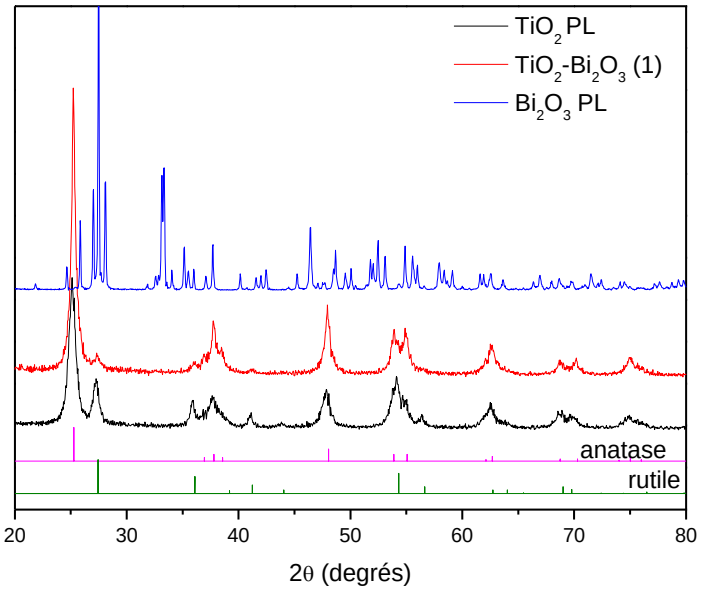


Figure 4 : Diffractogrammes des poudres TiO_2 LP, Bi_2O_3-TiO_2 (1) et Bi_2O_3 PL

II.3 Propriétés optiques

Le domaine d'absorption des poudres a été étudié par spectroscopie UV-visible (figure.5). La poudre commerciale Bi_2O_3 présente une absorption dans le visible, un épaulement est présent vers 500 nm.

La poudre TiO_2-Bi_2O_3 (1), n'absorbe pas dans le visible malgré la présence inhomogène du bismuth dans cet échantillon et présente un spectre très similaire au TiO_2 PL. Ce résultat est en accord avec l'analyse chimique obtenue par ICP montrant une quantité globale en Bi inférieure à 0,1 %wt dans l'échantillon. Enfin, un léger épaulement peut être distingué vers 450 nm sur la courbe verte de la poudre *TiO_2-Bi_2O_3 (2)*, correspondant à une absorption dans le visible malgré la faible teneur en Bi de l'échantillon. La différence d'absorption entre les poudres *TiO_2-Bi_2O_3 (1) et (2)* est attribuée leur différente concentration en Bi.

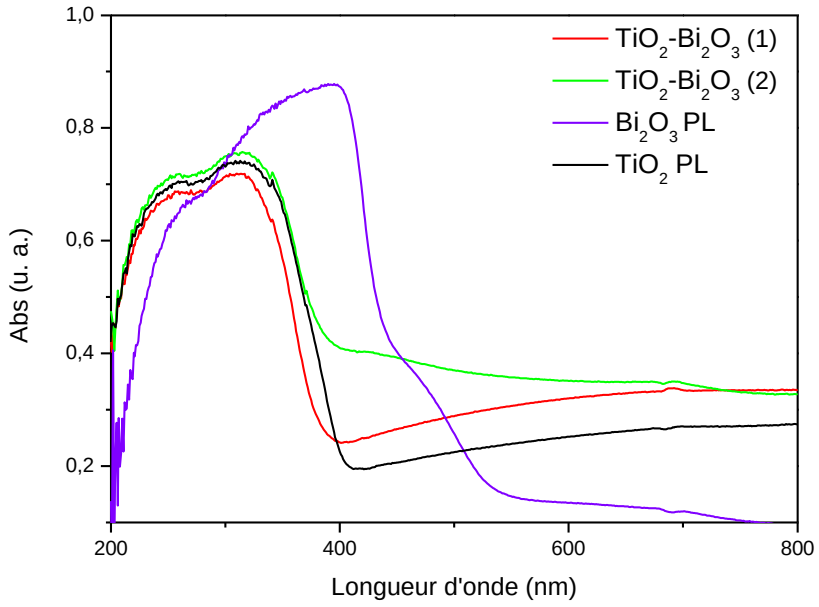


Figure 5 : Spectres d'absorbance des poudres synthétisées

En conclusion, des particules de Bi_2O_3 et de TiO_2-Bi_2O_3 ont pu être synthétisées par pyrolyse laser, ces échantillons ont été caractérisés et deux d'entre eux (Bi_2O_3 PL et TiO_2-Bi_2O_3 (2) correspondant aux poudres de Bi entraînées dans le TTIP) présentent une absorption dans le domaine visible.

III. Evaluation de l'activité photocatalytique

L'activité photocatalytique a été évaluée lors de la dégradation de l'acide formique à une concentration de 1086 µmol/L sous irradiation UV et visible. La concentration en photocatalyseur est de 1 g/L de polluant. Une comparaison est réalisée systématiquement entre les deux familles de poudres : les oxydes de Bi (Bi_2O_3 PL et Bi_2O_3 commercial) et les TiO_2 modifiés (TiO_2-Bi_2O_3 (1) et (2)).

Etude de l'adsorption

Des tests d'adsorption ont été réalisés sur les poudres Bi_2O_3 commercial et Bi_2O_3 PL afin de connaître le temps pour lequel l'équilibre d'adsorption-désorption de l'acide formique est atteint. La figure 7 montre qu'après 400 min, les courbes des deux poudres de Bi_2O_3 ne sont pas constantes, les molécules d'acide formique continuent donc à s'adsorber.

Nous avons observé qu'après 6h, la poudre d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 PL de couleur jaune a changé d'aspect, sa couleur est devenue blanche et des particules blanches en suspension sont apparues à la surface de la solution (figure.6). Cela pourrait être expliqué par une modification de la structure du catalyseur (instabilité du catalyseur).

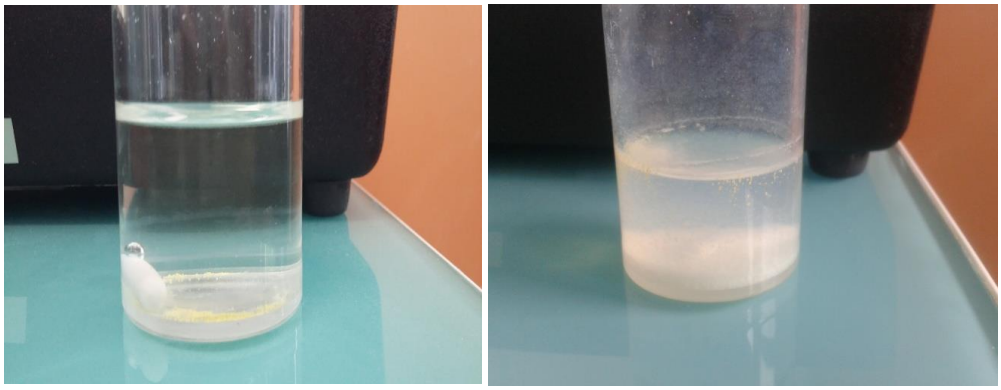


Figure 6 : Apparence de la poudre Bi_2O_3 PL juste après ajout de l'acide formique (à gauche) et après 6h d'agitation à l'obscurité (à droite)

Concernant la poudre TiO_2-Bi_2O_3 (1), l'équilibre d'adsorption est atteint rapidement (30 min) comme dans le cas des NPs de TiO_2 PL étudié précédemment et suggérant une adsorption sur le TiO_2 en accord avec la faible quantité de Bi déterminée par ICP. Pour la poudre TiO_2-Bi_2O_3 (2), l'adsorption n'a pas été étudiée en détail par manque de matière.

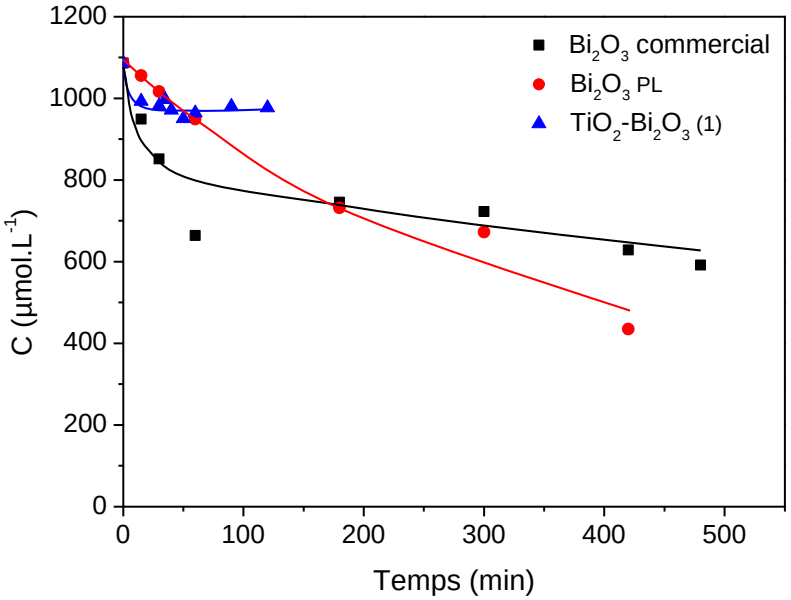


Figure 7 : Suivi de l'adsorption des poudres Bi_2O_3 commerciale, Bi_2O_3 PL et TiO_2- Bi_2O_3 (1)

III.1 Activité photocatalytique des poudres Bi_2O_3 PL et Bi_2O_3 commerciale

- *Sous UV*

Dans un premier temps, l'activité photocatalytique des poudres d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 PL et Bi_2O_3 commercial sera évaluée et comparée. La figure 8 présente l'évolution de la concentration de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation UV. L'activité photocatalytique de ces deux oxydes de Bi est équivalente et est difficile à évaluer en tenant compte du problème d'adsorption montré dans le paragraphe précédent. Cette efficacité est inférieure à celle du TiO_2 P25.

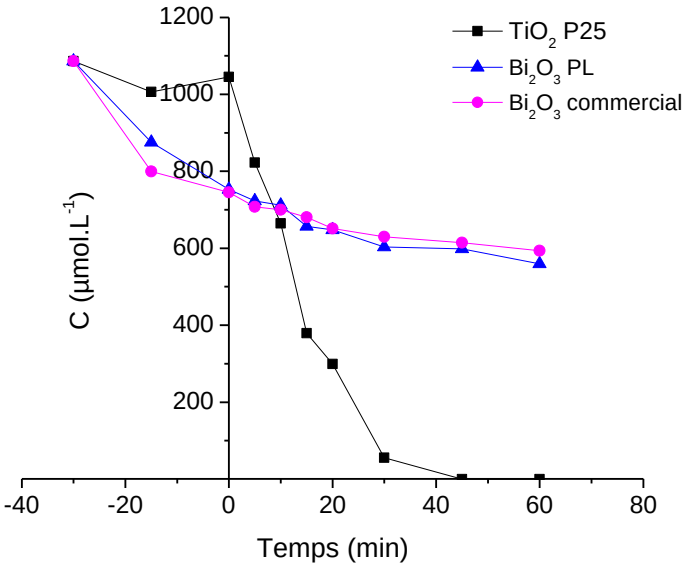


Figure 8 : Suivi de la concentration de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation UV en présence de poudres : TiO_2 P25, Bi_2O_3 PL et Bi_2O_3 commercial

- *Sous visible*

L'activité photocatalytique des poudres d'oxyde de Bi a aussi été évaluée sous lumière visible. La figure 9 montre qu'après 6h d'irradiation, la pente correspondant à l'évolution de la concentration de l'acide formique demeure constante, là aussi il est difficile de dégager un effet photocatalytique en tenant compte du problème d'adsorption des échantillons. Pour ce faire, des tests d'adsorption sur une période encore plus longue seraient nécessaires afin de déterminer s'il y a une réelle photoactivité sous lumière visible.

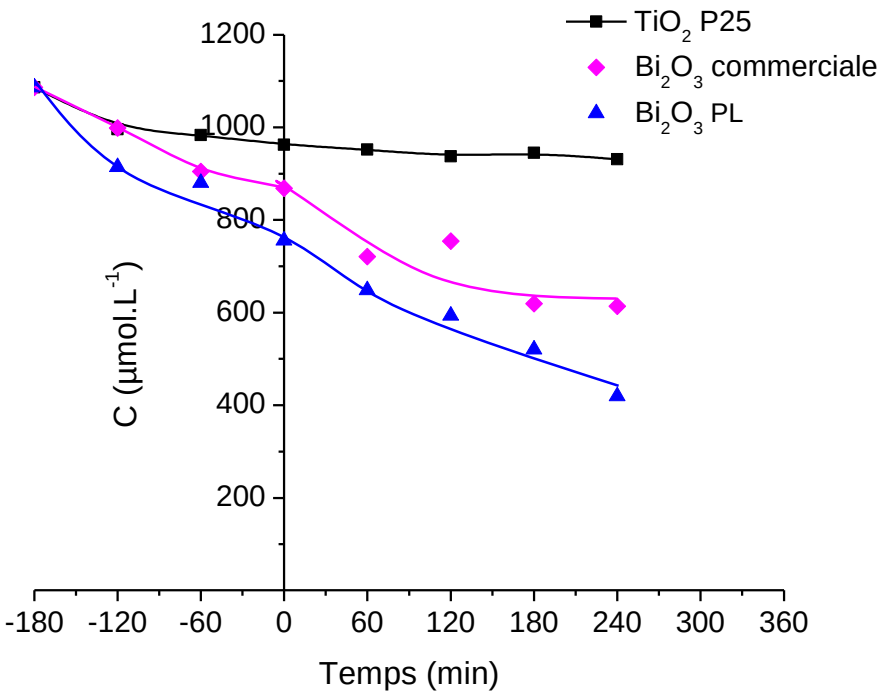


Figure 9 : Suivi de la concentration des poudres d'oxyde de Bi en fonction du temps d'irradiation

Le point le plus notable de cette étude est la très forte adsorption de l'acide formique sur les poudres de Bi_2O_3, nous n'avons pas trouvé de référence à une telle observation dans la littérature et l'attribuons à la faible taille des échantillons utilisés ici. Il serait intéressant de continuer ce travail en utilisant un polluant connu pour sa faible adsorption, par exemple le phénol.

III.2 Activité photocatalytique des poudres de TiO_2 modifiée

- *Sous UV*

Sur la figure 10 est représenté le suivi de la concentration de l'acide formique sous irradiation UV en présence des poudres TiO_2-Bi_2O_3 (1) et (2). Les deux photocatalyseurs sont actifs sous irradiation UV, leur efficacité semble être assez similaire à celle du TiO_2 P25. Le photocatalyseur TiO_2-Bi_2O_3 (1)) contenant peu de Bi présente la même efficacité que celle du TiO_2 P25 et TiO_2-Bi_2O_3 (2) a une efficacité moins importante montrant que la présence de Bi diminue l'efficacité du TiO_2.

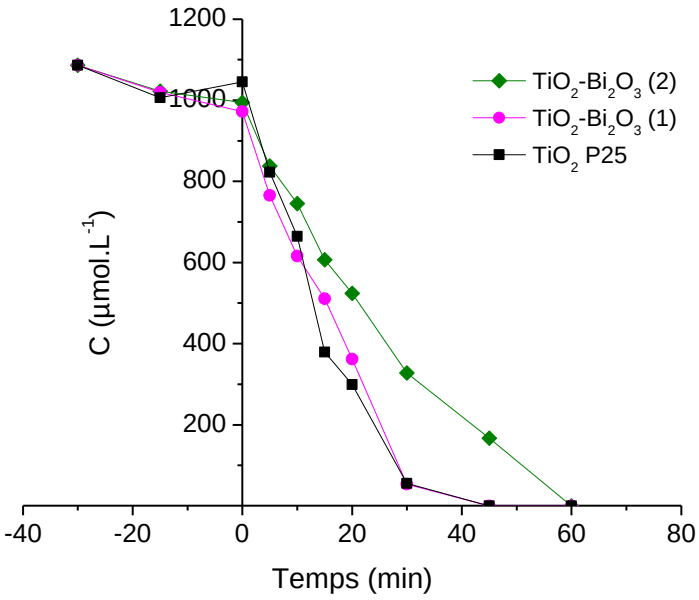


Figure 10 : Suivi de la concentration de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation UV en présence de poudres : TiO_2 P25, TiO_2-Bi_2O_3 (1) et (2)

- *Sous visible*

L'activité photocatalytique des poudres à base de TiO_2 modifiées ont également été testées sous visible. La figure 11 montre que les trois photocatalyseurs se comportent de manière comparable jusqu'à 6h, la poudre TiO_2-Bi_2O_3 (2) semble présenter une faible activité sous éclairement visible par rapport aux deux autres échantillons.

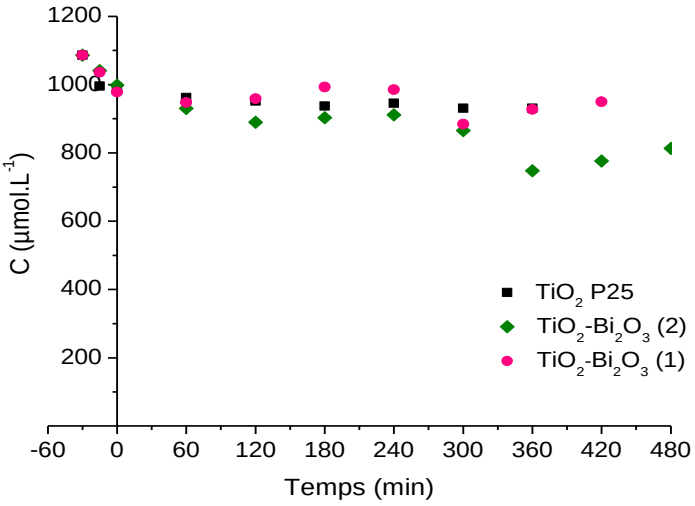


Figure 11 : Suivi de la concentration en acide formique sous lumière visible en présence des poudres TiO_2 P25, TiO_2-Bi_2O_3 (1) et TiO_2-Bi_2O_3 (2)

IV. Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les résultats préliminaires de synthèse par pyrolyse laser de particules d'oxyde de Bi et de TiO_2 modifiées avec Bi_2O_3 à partir de deux précurseurs différents. Ces synthèses nécessitent encore des mises en point, en particulier pour l'obtention de poudres Bi_2O_3-TiO_2 en quantité suffisante avec des teneurs contrôlées des deux compositions. Les tests photocatalytiques réalisés sur les poudres modifiées avec du Bi mais contenant majoritairement du TiO_2 montrent une efficacité plus au moins semblable à celle du TiO_2 P25 sous irradiation UV.

Sous lumière visible, les poudres à base de TiO_2 ne présentent pas d'activité photocatalytique notable après 8h d'irradiation. Les photocatalyseurs d'oxyde de Bi semblent, quant à eux présenter une faible activité sous visible vis-à-vis de l'acide formique mais un réel processus photocatalytique reste à confirmer.

Annexe II : Etude RPE sur les poudres sans polluant

II.1 Etude RPE sur une poudre Au/TiO_2 pure

Une étude RPE a été réalisée sur la poudre 0,16-Au/TiO_2 pure sans acide ajouté et sans illumination afin d'observer les éventuels changements électroniques survenant avec une irradiation, le spectre RPE obtenu est représenté sur la figure 1. Une raie étroite et symétrique est présente avec une valeur du facteur g égale à 2,002 (barre rouge), cette espèce correspondrait à un électron piégé sur une vacance d'oxygène. Selon Okumura *et al.* [218], cette raie est également observée dans le cas du TiO_2 P25 et ne serait pas due à la présence de l'or dans l'échantillon. Le second signal de RPE apparait vers g = 1,973 et g = 1,940 (barres violettes) est attribué à des ions Ti^{3+} dans la phase rutile, ces valeurs sont en accord avec l'étude de Hurum et al. [133] qui observent un signal similaire à g = 1,975 et g = 1,940. Enfin, un signal difficilement observable à g= 1,91 (barre bleue) a été assigné par Kumar *et al.* [219] au cation Ti^{3+} stabilisé par une vacance d'oxygène dans le rutile.

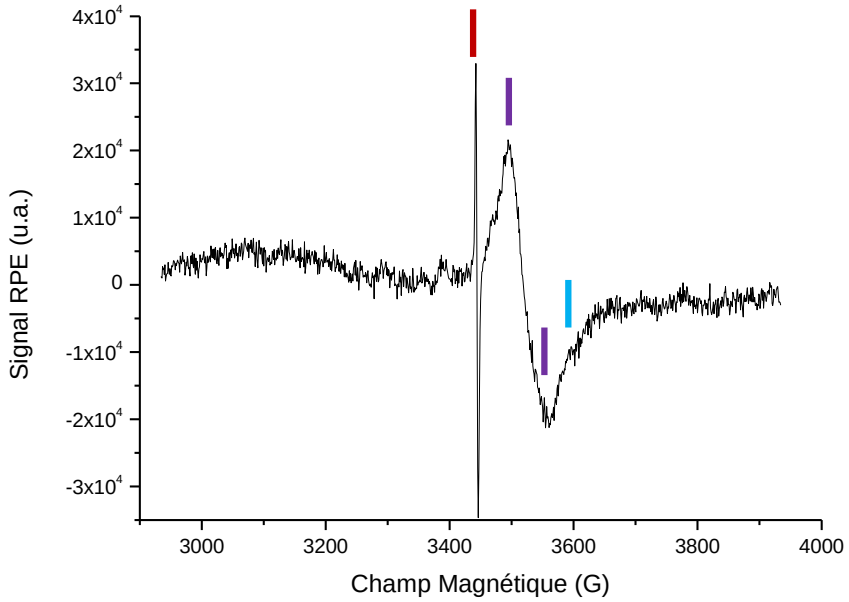


Figure 1 : Spectre RPE de la poudre 0,16-Au/TiO_2 pure sans irradiation

Dans un second temps, nous avons étudié le comportement de la poudre 0,16-Au/TiO_2 pure sous illumination in-situ avec une lampe halogène. Les signaux obtenus sont représentés sur la figure 2. Sous illumination, d'autres espèces sont présentes en plus des raies (barre bleue

et violette) attribuées aux cations Ti^{3+} dans le rutile comme dans le cas précédent. D'après Okumura et Kumar [218], [219], les raies observées à g= 1,989 et g= 1,96 (barres vertes) sont assignées au Ti^{3+} dans la phase anatase. Selon les auteurs, les deux raies (barres rouges) à g= 2,021 et g= 2,018 seraient attribuées à des trous et les épaulements marqués avec des barres jaunes correspondraient au radical $O_2^{\cdot -}$.

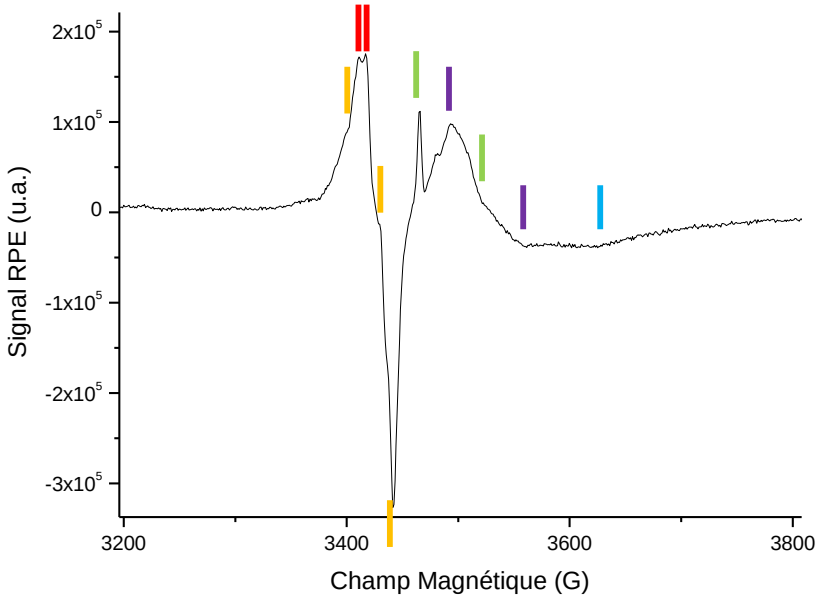


Figure 2 : Spectre RPE de la poudre 0,16-Au/TiO_2 pure éclairée in-situ

Annexe III : Propriétés de surface des photocatalyseurs

Pour comprendre la stabilité des suspensions, il est important de connaître les propriétés de surface des photocatalyseurs. La mesure du potentiel zêta est une technique qui permet l'obtention de ces informations.

Le tableau ci-dessous présente la mesure du potentiel zêta pour nos différents photocatalyseurs à un pH 4 proche des conditions de ce travail.

Photocatalyseur	**TiO_2 PL**	**Au/TiO_2**	**N-TiO_2**	**Au/N-TiO_2**
Potentiel zêta (mV)	-7	-7	0,2	-3,5

Ce tableau montre que la présence de l'azote dans le photocatalyseur change significativement les propriétés de surface en induisant une charge positive sur les particules. Dans le cas du N-TiO_2, la charge est proche du point de charge nulle correspondant à une faible stabilité de la suspension.

Annexe IV : Publication

Applied Catalysis B: Environmental 174 (2015) 367–375

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb

One step synthesis of N-doped and Au-loaded TiO_2 nanoparticles by laser pyrolysis: Application in photocatalysis

Sarah Bouhadoun [a], Chantal Guillard [b], Frédéric Dapozze [b], Sukhvir Singh [c], David Amans [d], Johann Bouclé [e], Nathalie Herlin-Boime [a,*]

[a] CEA, IRAMIS, NIMBE, CNRS UMR 3685, F-91 191 Gif sur Yvette, France
[b] Institut de recherche sur la catalyse et l'environnement, IRCELYON, CNRS-University of Lyon, Villeurbannes 69100, France
[c] CSIR-National Physical Laboratory, Dr. K.S.Krishnan Marg, New Delhi 110012, India
[d] UMR5306CNRS, Institut Lumière Matière et Université Lyon 1, F-69622 Villeurbanne, France
[e] XLIM UMR 7252, Université de Limoges/CNRS, 87060 Limoges Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 6 January 2015
Received in revised form 9 March 2015
Accepted 14 March 2015
Available online 17 March 2015

Keywords:
Laser pyrolysis
Gold
N-doped TiO_2
Formic acid degradation
Visible light

ABSTRACT

Photocatalysis is a major tool for air and water depollution and photocatalysts with improved efficiency in the visible range are still needed. In this context, we show that N-TiO_2 nanoparticles modified with Au, called Au/N-TiO_2, seem to represent a good compromise: significant photocatalytic activity is observed under visible light together with an activity higher than TiO_2 P25 under UV irradiation. In order to demonstrate such efficiency of the Au/N-TiO_2 sample, TiO_2, Au-TiO_2, N-TiO_2 and Au modified N-TiO_2 nanoparticles were synthesized in one step using the laser pyrolysis method. The photocatalytic activity of the powders was evaluated through the photocatalytic degradation of formic acid (FA) both under UV and visible light irradiation. Under UV irradiation, all the laser-synthesized samples exhibit a high efficiency compared to commercial TiO_2 P25. Moreover, the modification by Au induces an enhancement of the photocatalytic activity compared to pure TiO_2 even at very low concentrations. Under visible light, the N-doped samples exhibit some photoactivity and the degradation rate of FA in presence of Au/N-TiO_2 is much increased compared to N-TiO_2. In conclusion, our Au/N-TiO_2 sample exhibits efficiency better than P25 under UV together with an activity under visible light.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since the discovery of its photocatalytic activity [1,2], titanium dioxide (TiO_2) remains the most widely used semiconductor owing to its applications in various fields such as environment (air and water purification), energy (water splitting, photovoltaic cells), medicine (cancer treatment, antibacterial), gas sensors and photocatalysis [3,4]. This material is very efficient due its properties: it presents strong oxidizing power [5], interesting optical-electronic properties [6], good photochemical stability, non-toxicity, and low cost. However, two mains limitations are encountered when using this material: its absorption is mainly located in the UV range which represents only 3–5% of the solar spectrum and its efficiency is limited by charge recombination after excitation. Therefore, many studies deal with gap engineering in order to shift it in the visible range and take advantage of this part of the solar light and/or enhancing charge separation by reducing the electron/hole recombination which is the major loss mechanism [7]. Indeed, modification of TiO_2 nanoparticles (NPs) surface with noble metal ions such as Pt, Ag, Pd and Au [8–11] allows increasing the photocatalytic efficiency. Concerning Au–TiO_2 NPs, a strong absorption of the visible light has also been reported thanks to surface resonance plasmon (SPR) of their free electrons [12,13]. Therefore, plasmonic photocatalyst Au–TiO_2 showed high efficiency in photoactivated reactions like acetic acid and 2-propanol degradation under both UV and visible irradiation [14], thiocyanate oxidation [15] and chemoselective oxidation of alcohols [16] with visible irradiation, CO_2 reduction with either UV (245, 365 nm), or visible (532 nm) [17], water splitting for H_2 and O_2 generation under UV and visible light [18,19]. The improvement of activity under UV light was attributed to the better interfacial charge transfer in presence of metallic NPs while the appearance of significant activity under visible irradiation was attributed to the SPR allowing absorption of visible light. This enhancement is explained in the literature by the two roles played by Au particles; on the one hand, the photoexcited electrons of gold surface plasmon can be injected to the

* Corresponding author at: Laboratoire édifices nanométriques (LEDNA), Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Energie (NIMBE), CEA Saclay, 91191 Gif/Yvette, France. Tel.: +33 1 69 08 36 84.
E-mail addresses: sarah.bouhadoun@cea.fr (S. Bouhadoun), nathalie.herlin@cea.fr (N. Herlin-Boime).

http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.022
0926-3373/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

conduction band of TiO_2 creating separated electrons-holes and consequently increase their lifetime by reducing recombination [18], thus improve the photocatalytic activity. On the other hand, Au NPs can transfer electron from the TiO_2 surface to the adsorbed molecular oxygen. The size, shape, content and surrounding environment of gold nanoparticles can influence the SPR [14,20–24].

Another approach to extend the absorption of TiO_2 in the visible region is doping TiO_2 with ions like N, C, F, P or S [25,26]. Asahi et al. [27] have theoritically and experimentally studied the electronic structure of antase TiO_2 crystal doped with different atoms (C, F, S, P, N). Substitutional O^{2-} anions by these atoms gives rise to localized states within conduction and valence bands which narrows band gap [28]. In consequence, the presence of these non-metals elements in the lattice of TiO_2 gives rise to enhanced visible light activity. Nitrogen was reported as the most promising dopant [27,29]. Buzby et al. [30] and Shang et al. [31] showed that N-TiO_2 NPs increased visible light activity for the degradation of 2 and 4-chlorophenol, respectively.

However, the combination of these two effects (noble metal and nitrogen doping) has not been extensively studied. Tian et al. [32] and Wu et al. [33] synthesized Au/N-TiO_2 photocatalysts with much higher visible light activity when compared to single N-TiO_2 or Au-loaded TiO_2 for the degradation of 2-4,DCP and methyl orange respectively. Theoretical calculations [34] report that Au adsorption on TiO_2 surfaces significantly increase the amount of N implanted in the oxide and made it more active for the dissociation of water. A higher rate degradation of oxalic acid under UV–vis irradiation with gold modified N-TiO_2 photocatalysts was also reported [35]. Generally, most of the synthesis methods in the literature are made by the same methods, which need several steps, such as sol-gel process. For the modification by gold nanoparticles; the methods that are usually used are deposition-precipitation, impregnation, and photoreduction [3].

In the present paper, we report the one-step synthesis of TiO_2, N-TiO_2, and co-doped Au-N/TiO_2 nanoparticles with controlled size, composition, and good dispersion of metallic elements through the laser pyrolysis (LP) method. The main aim of this study was the evaluation of the influence of the co-doped gold and nitrogen on TiO_2 powders compared to TiO_2 reference sample synthesized in comparable conditions as well as to the literature reference TiO_2 Evonik P25®. In this study, gold nanoparticles were chosen, because of their great catalytic activity for different reactions [36,37]. The photocatalytic activity was tested by the decomposition of formic acid (FA) in aqueous solutions under both visible and UV irradiation under atmospheric conditions. The kinetic analysis and of the most active samples was determined.

2. Experimental methods

2.1. Chemicals

Titanium tetraisopropoxide (TTIP, 97% purity) and hydrogen tetrachloroaurate (III) $HAuCl_4{\cdot}3H_2O$ were respectively used as titanium and gold source for synthesis of TiO_2 and Au–TiO_2 nanoparticles. These reactants and the model pollutant HCOOH were obtained from Sigma-Aldrich and used without further purification. Absolute ethanol (≥99.99%) was purchased from Merck Millipore (Germany). Ammoniac NH_3 and Argon gases were supplied by Messer. Commercial reference P25 was obtained from Evonik.

2.2. Synthesis of photocatalysts

The laser pyrolysis method has already been described for the synthesis of TiO_2 nanoparticles [38,39]; briefly it is based on the absorption of the radiation of high power CO_2 Laser by a precursor. TTIP was used as precursor for the synthesis of TiO_2. For the synthesis of gold containing nanoparticles, the starting reagents are TTIP and $HAuCl_4{\cdot}3H_2O$. The preparation of these precursors consists in dissolving the appropriate amount of gold precursor (from 0.08 to 1.33 g) in 50 mL of absolute ethanol. 240 mL of TTIP were added gradually to the yellow resulting solution. The mixture was left under constant stirring for 10 min to ensure complete mixing. The procedure was performed under argon atmosphere in order to avoid hydrolysis of TTIP. The precursors were transferred to an ultrasonic spraying generator (Pyrosol model from RBI, France) where liquid droplets were formed, then an aerosol appeared. The droplets were carried out by a 700 $cm^3\ min^{-1}$ argon flow through a 6 mm diameter nozzle into the reaction zone where the interaction occurs with the laser beam. In order to ensure N doping, a flow of ammonia gas (100–250 $cm^3\ min^{-1}$) was added to the flow before entering the reaction zone. The pressure in the reactor was maintained constant at the atmospheric pressure (98.7 kPa). Powders were carried out of the reaction zone by argon flow and collected on filters.

Due to the presence of C in precursors, the obtained powders contain some Carbon removed by simple annealing at 400 °C under air flow (650 $cm^3\ min^{-1}$) in an oven (Pyrox). The heating rate was 20° C min^{-1} and the dwell time 3 h. It was checked that this annealing treatment does not significantly modify the crystalline phase. In the following parts, the samples containing gold will be labeled *X*–Au–TiO_2 where *X* is the gold amount (wt%) as measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP- OES). TiO_2 synthesized by laser pyrolysis will be labeled TiO_2 LP, while Nitrogen containing samples will be labeled N-TiO_2.

2.3. Characterization methods

The specific surface area (S_{BET}) was measured by nitrogen adsorption- desorption isotherms (Micromeritics Flowsorb II 2300 instrument) using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. Prior to measurements, all samples were degassed at 150 °C for 1 h.

Gold content was measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) measurement (Horiba Jobin Yvon Activa) at IRCELYON.

Diffuse reflectance spectra (DRS) were measured in the range 200–800 nm using a Jasco V-572 UV–vis spectrophotometer equipped with diffuse reflectance sphere. The baseline was recorded using either barium sulfate or Spectralon reference. The band gap energies were deduced from the measurements according to the Kubelka–Munk theory.

For transmission electron microscopy (TEM) observations, the samples were prepared by sonicating for few minutes in ethanol, and then dropping one droplet of the suspension on copper coated carbon grids. The morphology and the crystallite size of the different powders were determined by a CM12 microscope at an accelerating voltage of 80 kV and high resolution TEM (HRTEM) using a FEI, model: Tecnai G2 F30 STWIN operated at 300 kV with a point resolution of 2.05 Å. Particle size distributions were determined by counting at least 80 particles with the Image J software.

2.4. Photocatalytic experiments

The photocatalytic efficiencies of samples were evaluated by following the degradation of formic acid (FA) (1086 $\mu mol\ L^{-1}$) in water. Formic acid was chosen as a model pollutant molecule because its mineralization occurs without any intermediate species [40]. Moreover, the curve showing the evolution of HCOOH concentration is superimposed to the disappearance curve of TOC (total organic carbon). The photocatalytic tests were carried out in a

Pyrex photoreactor. For UV irradiation, a mercury lamp Phillips HPK 125 W with optical filters 7.6 and 0.52 (Corning) were employed to obtain an emission peak centered at $\lambda = 365$ nm. The radiant flux at 4.2 mW cm^{-2} (7.7×10^{15} photons s^{-1} cm^{-2}) was measured using a VLX-3W radiometer with 365 nm sensor. The distance between the bottom of the reactor and the UV source is 2 cm. For visible light illumination in the region (400–800 nm), LED lamp was used; the photon flux was measured around 85×10^{-3} μmol s^{-1}. Both lamps were placed at the bottom of the reactor; the illuminated area was 12.5 cm^2. Circulating water between lamp and reactor maintain the solution temperature at 20 °C. Before irradiation, the system with TiO_2 concentration of 1 g L^{-1} was always stirred in the dark for 30 min. Such duration was proved sufficient to reach the adsorption-desorption equilibrium of formic acid on surfaces.

2.5. Analytical determination

At regular time intervals of irradiation, aliquots of FA suspensions were collected, filtered using 0.45 μm Millipore filters before analysis. The concentrations of FA remaining after adsorption and during the photocatalytic degradation process were determined using HPLC analysis. VARIAN Prostar HPLC apparatus equipped with a single wavelength UV–vis detector and a 300 mm × 7.8 mm carbohydrate analysis column (COREGEL-87H3) was used. The mobile phase was H_2SO_4 solution (5 10^{-3} mol L^{-1}) and the flow rate was fixed at 0.7 cm^3 min^{-1}. The detection wavelength was set at 210 nm.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis

The synthesis experiments were stopped after 80–90 min in order to collect sufficient amount of each sample for characterization and photocatalytic tests, i.e., about 1 g in the chosen experimental conditions. Table 1 presents the main experimental parameters and characterization results. The powders have different colors related to their composition: TiO_2 LP appears gray; Au modified photocatalysts appear from light blue to blue. The incorporation of nitrogen resulted in a dark blue color and Au/N-TiO_2 sample exhibits light green color (Fig. 1). As noted before, powders were annealed under air at 400 °C in order to remove residual carbon. After this treatment, the colors evolve from gray to white for pure TiO_2 and from dark blue to yellow for N modified TiO_2. *X*–Au–TiO_2 samples remain of blue color.

3.2. Characterizations

3.2.1. Morphology and structure

The morphology of a typical Au–TiO_2 sample is shown in Fig. 2A. The particles appear mainly of round shape with an average diameter of 7.5 nm, and are arranged in a chain like manner typical of gas phase synthesis. Pictures (not shown here) were recorded

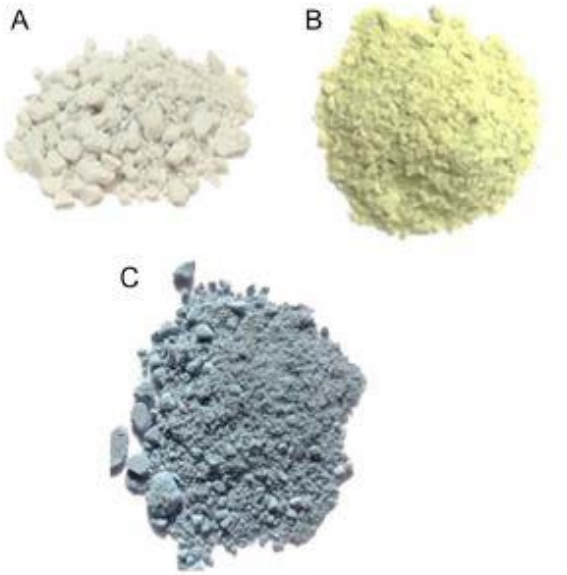


Fig. 1. Color evolution of typical (a) TiO_2 LP, (b) N-TiO_2 and (c) 0.16-Au–TiO_2, respectively after annealing treatment under air at 400 °C.

for all other samples, proving similar morphology. The mean size deduced from these pictures as well as BET and XRD measurements are given in Table 2. All these measurement are in good agreement with a crystallite diameter slightly smaller than grain size. Fig. 2B presents a typical HRTEM image of the 0.16-Au–TiO_2 sample. On this picture, several crystallites are present and pointed with different interplanar distance *d*. This distance was measured by counting the planes on the image (10 planes = 3.52 or 2.07 nm) corresponding to lattice fringe of (0 0 1) and (2 0 0) anatase TiO_2 and Au features respectively. FFT analysis was also performed with the same results on several particles and along several axes. Au NPs are of very small size (from 2 to 3 nm). From these NPs sizes (7.5 and 2 nm) and using materials density (3.2 and 19.3), the ratio between the number of TiO_2 and Au NPs can be estimated to 50 in the 0.16-Au–TiO_2 sample containing the highest Au amount. This estimation seems in good agreement with HRTEM pictures where few Au NPs could be identified. Specific surface areas measurements (table 2) show only a slight difference between the different samples TiO_2 LP, N-TiO_2, *X*–Au–TiO_2 and Au/N-TiO_2. These measurements show that the specific surface area is not significantly modified by low amount of gold or nitrogen.

Fig. S1 shows the XRD diagrams of TiO_2 LP and *X*–Au–TiO_2 with *X* ranging from 0.04 to 0.16 wt%. The patterns show one major anatase crystalline structure (1 0 1) with corresponding peak at $2\theta = 25.32°$ and traces of rutile as shown by the (1 1 0) peak (small peak at

Table 1
Main synthesis parameters and Gold content of various laser synthesized photocatalysts.

Sample	Ar flow (cm³/min)	NH_3 flow (cm³/min)	% Au in the precursor[a]	wt% Au in the powder[b]	wt% N in the powder[b]
TiO_2 LP	1560	0	0	0	0
0.04-Au–TiO_2	1560	0	0.07	0.04	0
0.09-Au–TiO_2	1560	0	0.17	0.09	0
0.12-Au–TiO_2	1560	0	0.24	0.12	0
0.16-Au–TiO_2	1560	0	1.22	0.16	0
N-TiO_2	1460	106	0	0	<0.1
Au/N-TiO_2	1460	58	0.27	<0.05	<0.1

[a] Calculated in the initial precursors mixture.
[b] Determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP).

Table 2
Nitrogen adsorption analysis and average particle sizes of laser synthesized photocatalysts.

Sample	Specific surface area (m^2/g)[a] BET	Size (nm)[b]	TEM diameter (nm)	Crystallite size (nm)[c]
TiO_2 LP	159	10.0	6.5 ± 1.40	7.6
0.04-Au–TiO_2	177	9.0	7.4 ± 1.42	7.0
0.09-Au–TiO_2	167	9.5	7.8 ± 1.35	7.0
0.12-Au–TiO_2	163	10.0	8.5 ± 1.8	7.0
0.16-Au–TiO_2	161	9.5	7.0 ± 1.60	7.0
N-TiO_2	162	9.5	8.7 ± 2.66	8.0
Au/N-TiO_2	210	7.5	7.2 ± 1.49	7.0

$2\theta = 27.45°$). Diffraction peak of metallic Au or gold oxide were not observed, this absence can be explained both by the low gold amount below the instrument detection limit and the small size of gold NPs (less than 5 nm) well dispersed on the TiO_2 surface. Fig. S2 presents the XRD diagrams of the Au/N-TiO_2 sample with reference samples (TiO_2 LP, Au–TiO_2, and N-TiO_2) synthesized in similar experimental conditions (except the precursor mixture). Once again, the main crystallographic phase is anatase (peak at $2\theta = 25.32°$). The crystalline structure is not modified compared to TiO_2 LP when N or Au are introduced in the experiment. The average crystallite sizes calculated using the Scherrer equation by the full width at half-maximum of the (1 0 1) diffraction peak of TiO_2, are presented in Table 2.

3.2.2. Chemical analysis

Table 1 shows the gold and nitrogen amounts introduced in the reactive mixture and those measured by ICP in the samples. Fig. 3 shows the evolution of Au amount in the powder in the *X*–Au–TiO_2 samples as a function of the introduced amount in the reactive mixture. At low Au content, the slope shows a linear increase of the Au content in the powder when increasing the gold content of the precursor, proving a good relationship between experimental conditions and final chemical composition. At the highest Au value, the weight of gold in the solution prevents efficient transfer in the droplets and therefore limits the total amount of incorporated gold in the TiO_2 NPs. Compared to wet chemistry, our method allows achieving smaller gold content (for example 0.16 wt% maximum using LP, 2.5% by deposition/precipitation [41], 8% by impregnation [42]). In the co-doped Au/N-TiO_2 and 0.12-Au–TiO_2 samples, the gold content in the precursor was similar but the incorporation of gold is totally different: it was not possible to detect gold presence by ICP in the co-doped sample. This effect can be related only to the presence of NH_3, even in very low gas flow, certainly modifying the chemistry in the reaction zone by the addition of this reducing agent.

3.2.3. Optical properties

Fig. 4 shows the UV–vis diffuse reflectance spectra of TiO_2 LP, *X*–Au–TiO_2 with *X* from 0.04 to 0.16 wt% (Fig. 4A) and TiO_2 LP, N-TiO_2, Au/N-TiO_2, (Fig. 4B). The band gap of all powders are calculated according to the transformed Kubelka–Munk function *vs* the energy of light [43]. In the case of *X*–Au–TiO_2 samples (Fig. 4A), there is no influence of gold on the band gap energy of TiO_2 (3.1 eV). All Au–TiO_2 NPs present a wide absorbance band in the visible range, from 500 to 800 nm, with a maximum centered at 620 nm. Its intensity slightly increases in correlation with increasing gold content. This band is usually assigned to the plasmon resonance of gold nanoparticles [30]. In the frame of the Mie theory, for spherical particles of small size compared to the wavelength λ, the absorption cross section of a single nanoparticle embedded in a homogeneous medium is $(C_{abs} = 8\pi^2 n_m^3 a/\lambda) \mathrm{Im}((n^2 - n_m^2)/(n^2 + n_m^2))$ [44], where Im() stands for imaginary part, a corresponds to the

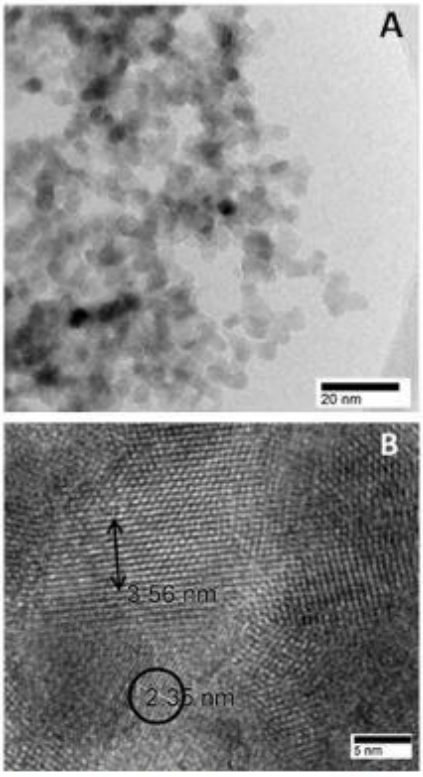


Fig. 2. A. Typical TEM picture of 0.16-Au–TiO_2 sample. B. HRTEM pictures of 0.16-Au–TiO_2 sample where Au and TiO_2 crystallites are pointed.

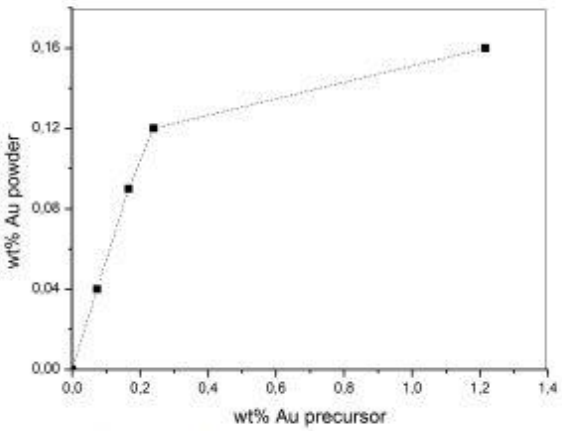


Fig. 3. Evolution of Au wt% in the NPs as a function of Au content in the precursor mixture.

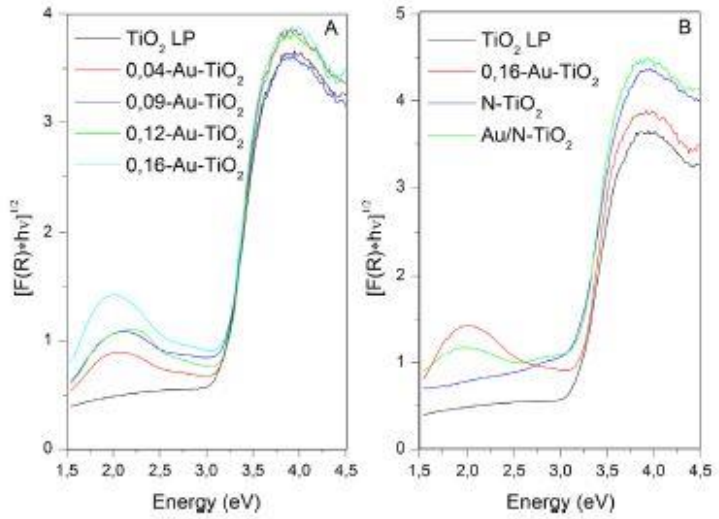


Fig. 4. Transformed Kubelka–Munk (from diffuse reflectance spectra) function vs energy of the excitation source of laser synthesized photocatalysts. Determination of the optical band gap is performed by reference to the indirect gap in semiconductors [43].

particle radius, n and n_m correspond to the complex refractive indices of, respectively, the particle and the medium. The expression is valid when $(2\pi/\lambda)n_m a \ll 1$ and then for Au particles of 2–3 nm diameter. The dispersion of the refractive indices defines the wavelength dependence of the plasmon absorption band. Assuming gold nanoparticles in interaction with TiO_2, the Mie theory leads to a plasmon resonance around 2 eV, which is fully consistent with the measurements. The influence of the medium, especially TiO_2, has been observed in several studies [41,45,46].

Fig. 4B, shows that even if the Au and nitrogen amounts are below ICP detection limit, their typical signatures are observable in the UV spectra of N-TiO_2 and Au/N-TiO_2 samples. In this Figure, the plasmon band due to the presence of Au is clearly detected in the Au/N-TiO_2 sample as reported in a previous study [33]. In both N-TiO_2 and Au–N-TiO_2 samples, the absorption band attributed to the presence of nitrogen is located in the visible region between 400 and 485 nm and the optical gap is shifted toward lower energy [27]. This effect is attributed to new energy levels in the electronic band structure of TiO_2 caused by the presence of nitrogen in the TiO_2 lattice, the evolution of this absorption band when the structure evolves from TiO to N-TiO_2 has been studied in detail in a previous study [47]. Nitrogen localization was studied by XPS, Fig. S3 shows that N is mainly located as interstitial atom on Ti—O—N bonds.

3.2.4. Photoluminescence study

Photoluminescence (PL) spectroscopy is widely used to investigate the electron–hole fate in semiconductor particles [48] and is therefore, highly relevant to monitor the electronic interactions between Au and semi-conducting TiO_2 nanocrystals. Fig. 5 shows the PL spectra of samples TiO_2 and Au-loaded TiO_2. All spectra are normalized with regard to the free exciton emission peak of anatase at 3.15 eV (see Supporting information for experimental details and complementary photoluminescence spectra, Fig. S4), allowing a direct comparison of the intensities of the sub-band gap contributions.

PL contributions below the optical band gap are generally associated with electron–hole recombination mechanisms occurring in the presence of electronic defects [49,50]. In our case, a clear contribution at 2 eV is visible for pure TiO_2 as well as for Au-loaded TiO_2 NPs. This feature can be attributed to interfacial self-trapped electrons [51] which are thus found to be dependent on the local environment of the particles. We observe a slight but significant decrease of this feature for sample Au–TiO_2 compared to pure TiO_2. This observation is consistent with reduced radiative recombination of photo-induced electrons trapped at the TiO_2 particle surface. This indicates that efficient charge transfers to the gold can occur. Such observations suggest that our one step process is highly favorable to achieve efficient electronic interactions between the two components. These analyses show that the synthesized Au–TiO_2 samples exhibit improved physical properties, highly suitable for efficient photocatalysts.

3.3. Photocatalytic activity

3.3.1. Adsorption studies

The pollutant adsorption at the catalyst surface is the initial and primordial step prior to the photocatalytic reaction. Therefore,

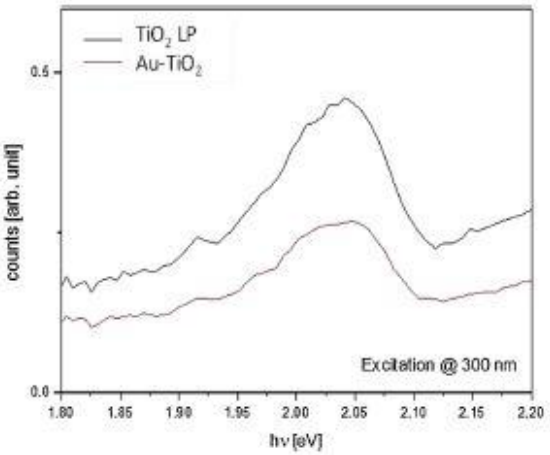


Fig. 5. Photoluminescence (PL) spectra of TiO_2 and Au-TiO_2 nanoparticles.

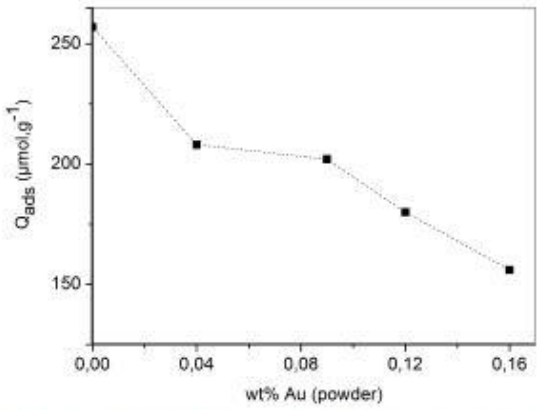


Fig. 6. Adsorbed quantity of FA (Q_{ads}) as a function of different amounts of Au.

the first investigation was the determination of the amount of FA adsorbed on different catalysts under dark condition.

- Reference NPs: TiO_2 LP and P25

The evolution of the amount of formic acid adsorbed in the dark on TiO_2 LP and P25 catalysts is reported in Fig. S5 as a function of time. The maximal FA quantity adsorbed in the dark by TiO_2 LP (257 µmol g^{-1}) is about 3 times higher than this one adsorbed on P25 (87 µmol g^{-1}). This result is directly related to the specific surface area of TiO_2 LP which is three times larger for TiO_2 LP NPs than P25 NPs (see inset Fig. S5).

- X–Au–TiO_2 samples

The amount of formic acid adsorbed in the dark per gram of photocatalyst was also studied on X–Au–TiO_2 samples (Fig. 6). FA adsorption decreases with increasing Au amount. These results may indicate that some adsorption sites are blocked by gold as suggested in the literature [33,35].

3.3.2. *Photocatalytic degradation of FA: effect of gold under UV irradiation*

- Reference NPs: TiO_2 LP and P25

First of all, it was experimentally verified that direct photolysis of the FA is negligible under UV irradiation alone in agreement with its light absorption properties. Secondly, before irradiation, the FA solution containing the photocatalysts was stirred in the dark until reaching adsorption–desorption equilibrium. Taking into account negligible photolysis and the FA adsorbed under dark, the disappearance observed in the presence of TiO_2 nanomaterials under UV-A conditions is only due to the photocatalytic process. Fig. 7 shows the evolution of the concentration of FA under UV light. TiO_2 LP is about three times more efficient than P25 commonly used as reference in the literature. Actually, the disappearance rate is about 58 µmol L^{-1} min^{-1} for TiO_2 LP and 20 µmol L^{-1} min^{-1} for TiO_2 P25 leading to a total disappearance of FA after 30 min for TiO_2 LP and 60 min for TiO_2 P25. From this result the best efficiency is achieved with the TiO_2 samples exhibiting the highest adsorption as discussed previously (see inset of Fig. 7). This relation may indicate easier surface reactions with increasing adsorption leading to faster degradation rates.

- X–Au–TiO2 samples

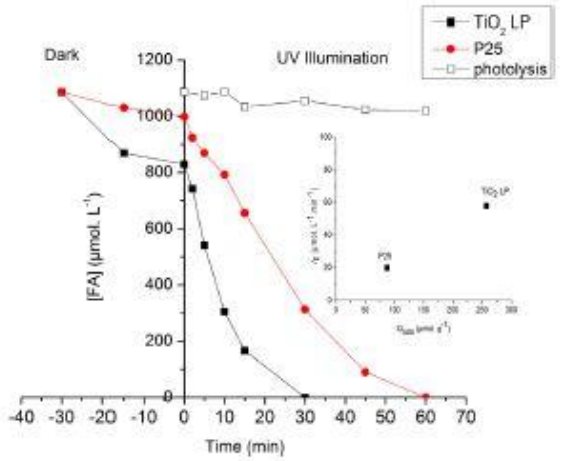


Fig. 7. Photodegradation of formic acid in the presence of TiO_2 LP and P25 under UV illumination. Insert: initial rate disappearance of FA as a function of amount of FA adsorbed.

Fig. 8 shows the photocatalytic disappearance rate of FA as a function of the of Au content. All samples exhibit a higher activity compared to TiO_2 LP (itself more efficient than P25). Contrary to the TiO_2 case, the Au-loaded samples show a decreasing adsorption of FA while the initial disappearance rate slightly increases. This decrease in adsorption is correlated to an increased Au amount as discussed before. The improved efficiency is due to the presence of Au as shown by PL measurements. It indicates that the lowest adsorption is balanced by the improved charge transfer in presence of Au. Dozzi [41] also measures the photocatalytic degradation of FA by Au–TiO_2 photocatalysts with various Au content. He obtained an improved efficiency up to an optimal value of 0.1 to 0.4 wt% followed by a decrease of efficiency when Au is still increased. Our observation of improved efficiency with increasing Au content is in agreement with such results. Moreover, depending on the synthesis method [41], Au NPs were of different sizes. Compared to P25 efficiency, he measured a better activity with the smallest Au NPs, i.e., 2–3 nm in diameter, in good agreement with our results. This improved efficiency is explained by the formation of Schottky barrier at the Au–TiO_2 interface [45], the photogenerated electrons can transfer from CB of TiO_2 to gold NPs leading to an inhibition of electrons holes recombination [52].

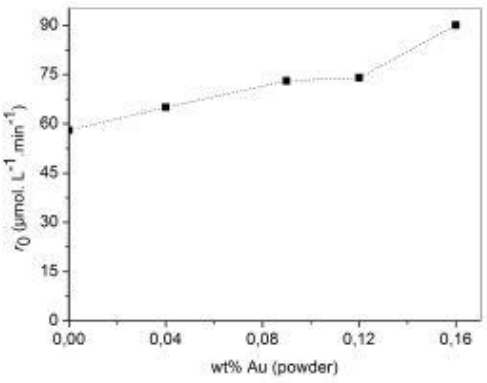


Fig. 8. Evolution of FA initial degradation rate (r_0) as function of different Au amount.

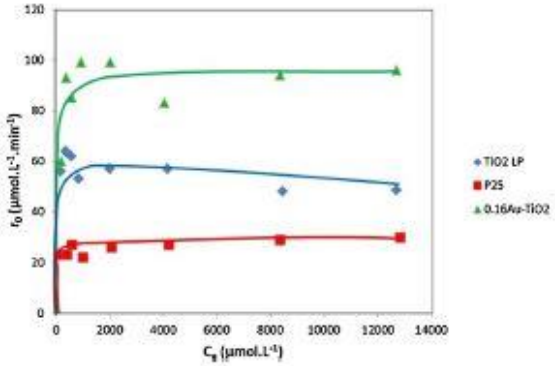


Fig. 9. Initial rates of degradation of FA (r_0) as a function of the concentration of formic acid at the adsorption equilibrium C_e.

• Kinetic study

For a better understanding of the high photocatalytic activity achieved with Au–TiO_2 samples under UV irradiation, the kinetic analysis of the most active sample (0.16-Au–TiO_2) was studied in comparison with TiO_2 P25 and TiO_2 LP. Such study consists of measuring the initial rate of degradation (r_0) as a function of initial formic acid concentration (C_e) for different initial concentrations of FA. Fig. 9 shows that the initial disappearance rates r_0 for FA photodegradation increases rapidly as a function of the C_e concentration, before reaching a plateau. Until a concentration of about 10 ppm ≈ 217 µmol L^{-1} of FA, a first kinetics rate can be suggested (Eq. (1)). Taking into account the increase very important of disappearance rate at low concentration it is not possible to determine K value considering a Langmuir Hinshelwood kinetics. However, it is clear that the rate constant maximal for 0.16-Au–TiO_2 is about twice higher than this one of TiO_2 LP and 4.5 twice higher than this one of TiO_2 P25 for initial concentration higher than 10 ppm.

$$r_0 = kKC_e \quad (1)$$

where r_0 is the initial rate of degradation (µmol L^{-1} min^{-1}), k is the rate constant (µmol L^{-1} min^{-1}), K is the adsorption constant under UV conditions (L µmol^{-1}) and C_e is the FA concentration at the adsorption equilibrium (µmol L^{-1}).

The initial degradation rate of 0.16-Au–TiO_2 is higher than for TiO_2 LP and P25. Whatever FA concentration, Au increases the efficiency.

3.3.3. Photocatalytic degradation of FA: effect of nitrogen and UV and visible irradiation

• Degradation of FA under UV irradiation

The disappearance of formic acid under UV light irradiation in the presence of P25, TiO_2 LP, N-TiO_2, Au–TiO_2, and Au/N-TiO_2 samples are presented in Fig. 10A showing the adsorption under dark of the reference samples TiO_2 LP and P25 samples together with 0.12-Au–TiO_2, N-TiO_2 and co-doped Au/N-TiO_2 NPs. The three latter samples exhibit similar adsorption after reaching adsorption equilibrium. First of all, we can notice that presence of nitrogen does not affect adsorption of FA. All photocatalysts show better photocatalytic activity than P25. After 45 min of irradiation degradation reaches 100% for all the Laser synthesized samples. Compared with TiO_2 LP, N-TiO_2 appears less efficient under UV irradiation. This observed lower photoactivity is often interpreted in terms of recombination centers especially surface states [53] associated to the presence of Nitrogen. However, few studies concern the degradation of organic compounds under UV light using N-TiO_2 materials and the photocatalytic results are rather dispersed related to the very different photocatalysts materials (various elaboration methods, N amount) as well as choice of pollutants (dye or organic molecule such as TNT (trinitrotoluene)) [54] or oxalic acid [35]. The co- doped Au/N sample shows better activity compared to N-TiO_2, illustrating again the beneficial effect of metallic Au introduction in the samples. Our results appear in good agreement with literature although most studies present data related to decoloration of dyes. Deposition of Au on TiO_2 and N-TiO_2 is an effective way to improve photoactivity for the photodegradation of methyl orange and methylene blue under UV irradiation [32,33]. In the same manner, Daous [54] and Iliev [35] show an increased activity under UV for the destruction of TNT and oxalic acid respectively when Au is added to TiO_2 or N-TiO_2 but does not compare their samples to P25.

• Degradation of FA under visible irradiation

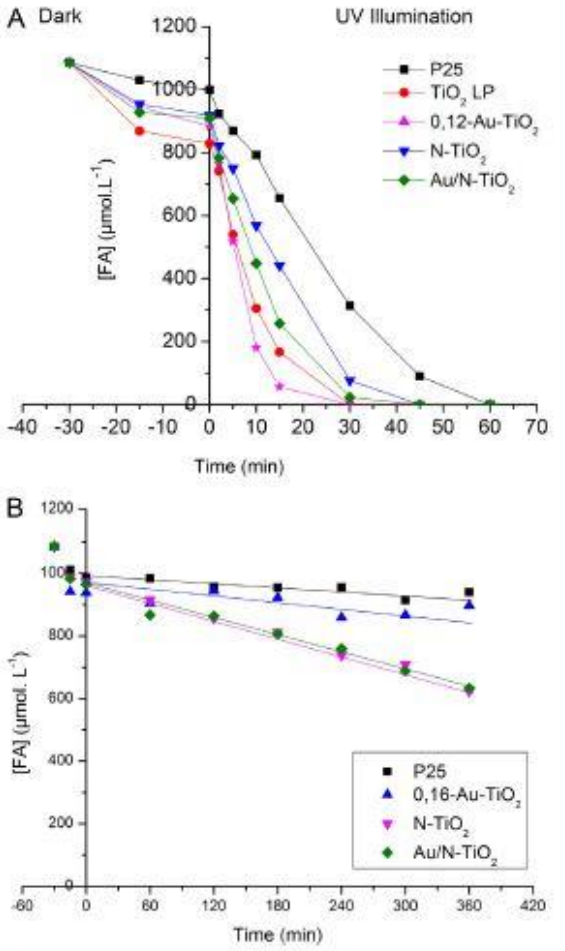


Fig. 10. A. Photodegradation of formic acid with P25, TiO_2 LP, 0.12-Au–TiO_2, N-TiO_2 and Au/N-TiO_2 photocatalysts under UV illumination. B. Evolution of the concentration of formic acid under visible irradiation (400 ≤ λ ≤ 800 nm) over 6 h for P25, 0.16-Au–TiO_2, N-TiO_2 and Au/N-TiO_2.

Fig. 10B shows the results concerning the disappearance of formic acid concentration under visible light irradiation for 6 h over the most active sample (0.16-Au–TiO_2), N-TiO_2 and Au/N-TiO_2 compared to the P25 sample. Results show that 0.16-Au–TiO_2 and P25 are similar and do not show any significant photocatalytic activity under visible irradiation. It indicates that although there is some light absorption from the plasmon resonance, there is no energy transfer from the metal to the titania and therefore no photocatalytic activity under visible range. This is in good agreement with Daous and Iliev who observed no activity of their Au–TiO_2 photocatalysts under visible irradiation [35,54]. On the contrary, both N-TiO_2 and Au/N-TiO_2 samples exhibit significant efficiency under visible light (Fig. 10B). Modification with nitrogen is well-known to be active under visible light because of its absorption in the visible region, and also the incorporation of N in the TiO_2 lattice in the form of N—O—Ti and Ti—O—N confirmed by XPS analysis [28]. It leads to a reduction of its band gap energy (~2.1 eV) by introducing localized states above the valence band [27,28]. Au/N-TiO_2 sample exhibits efficiency very similar to N-TiO_2 in the visible range (Fig. 10B), confirming once again that the efficiency under visible is related only to the N doping. This enhancement of the photocatalytic efficiency has been observed by other authors. Indeed, Daous and Iliev observe an activity under visible light only when their TiO_2 and Au–TiO_2 samples contain Nitrogen. Tian et al. also observed much higher activity under visible light for the degradation of 2,4-dichlorophenol with Au/N-TiO_2 and N-TiO_2 photocatalysts compared with TiO_2 or Au-loaded TiO_2 [32].

A detailed explanation about the Au/N-TiO_2 photoactivity is that under visible light two factors are interacting: the first one is the presence of Au nanoparticles on the surface of TiO_2 creating a Schottky barrier at the interface leading to a shift of Fermi level to negative potential; therefore, increase the interfacial charge transfer process. The second is the effect of the incorporation of N, generating new energy levels which decrease the band gap and make easier the electron transfer from the valence band to the conduction band of TiO_2 thus facilitating the transition to Au nanoparticles where electrons are transferred to adsorbed molecules on the TiO_2 surface. The combination of gold and nitrogen decrease the recombination rate of electron/hole pairs and improve the photocatalytic activity under visible light irradiation.

4. Conclusions

In the present work, TiO_2, *X*–Au–TiO_2 (*X* from 0.04 to 0.16 wt%), N-TiO_2 and Au/N-TiO_2 nanoparticles were successfully prepared in one step using a continuous gas phase method, the laser pyrolysis. Using FA degradation as a photocatalytic test, under UV irradiation, all laser-synthesized photocatalysts, including the N-doped TiO_2 samples, present a significant increased photocatalytic activity compared to P25 sample. The efficiency of Au-modified sample is increased when Au content increases. This improvement is attributed to better charge separation in presence of metallic Au. In the case of Au/N-TiO_2 sample, both Au and N are below the detection limit of ICP but significant effect is observed on its photocatalytic activity compared to TiO_2 LP and N-TiO_2. Only N-doped sample present some activity under visible illumination. However, Au/N-TiO_2 sample presenting a better activity than P25 under UV irradiation and significant activity under visible appears a good candidate for further tests with more realistic pollutants.

Acknowledgments

The authors thank Jocelyne Leroy (CEA/SPCSI) for the XPS measurements. The authors would also like to acknowledge New-Indigo program for french-indian support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.022.

References

[1] N. Serpone, A.V. Emeline, S. Horikoshi, V.N. Kuznetsov, V.K. Ryabchuk, Photochem. Photobiol. Sci. 11 (2012) 1121.
[2] S.J. Teichner, J. Porous Mater. 15 (2008) 311.
[3] X. Chen, S.S. Mao, Chem. Rev. 107 (2007) 2891.
[4] K. Nakata, A. Fujishima, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 13 (2012) 169.
[5] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemannt, Chem. Rev. 95 (1995) 69.
[6] S. Di Mo, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 51 (1995) 23.
[7] D. Chatterjee, S. Dasgupta, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 6 (2005) 186.
[8] S.W. Verbruggen, M. Keulemans, M. Filippousi, D. Flahaut, G. Van Tendeloo, S. Lacombe, J. a. Martens, S. Lenaerts, Appl. Catal. B Environ. 156 (2014) 116.
[9] X. Zhou, G. Liu, J. Yu, W. Fan, J. Mater. Chem. 22 (2012) 21337.
[10] A. Zielińska-Jurek, E. Kowalska, J.W. Sobczak, W. Lisowski, B. Ohtani, A. Zaleska, Appl. Catal. B Environ. 101 (2011) 504.
[11] A. Zielińska-Jurek, J. Hupka, Catal. Today 230 (2014) 181.
[12] P. Wang, B. Huang, Y. Dai, M.-H. Whangbo, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 9813.
[13] S.K. Ghosh, T. Pal, Chem. Rev. 107 (2007) 4797.
[14] E. Kowalska, O.O.P. Mahaney, R. Abe, B. Ohtani, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 2344.
[15] A. Dawson, P.V. Kamat, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 960.
[16] S.I. Naya, A. Inoue, H. Tada, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 6292.
[17] W. Hou, W.H. Hung, P. Pavaskar, A. Goeppert, M. Aykol, S.B. Cronin, ACS Catal. 1 (2011) 929.
[18] C.G. Silva, R. Juarez, M. Tiziana, R. Molinari, H. Garcia, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 595.
[19] V. Jovic, W.-T. Chen, D. Sun-Waterhouse, M.G. Blackford, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, J. Catal. 305 (2013) 307.
[20] J.Z. Zhang, C. Noguez, Plasmonics 3 (2008) 127.
[21] C. Noguez, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 3806.
[22] P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, M. a El-Sayed, Acc. Chem. Res. 41 (2008) 1578.
[23] A. Moores, F. Goettmann, New J. Chem. 30 (2006) 1121.
[24] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 668.
[25] P.A.K. Reddy, P.V.L. Reddy, V.M. Sharma, B. Srinivas, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, J. Water Resour. Prot. 02 (2010) 235.
[26] N.O. Gopal, H.H. Lo, T.F. Ke, C.H. Lee, C.C. Chou, J.D. Wu, S.C. Sheu, S.C. Ke, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 16191.
[27] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science 293 (2001) 269.
[28] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, Chem. Phys. 339 (2007) 44.
[29] S. Sato, R. Nakamura, S. Abe, Appl. Catal. A Gen. 284 (2005) 131.
[30] S. Burby, M.A. Barakat, H. Lin, C. Ni, S.A. Rykov, J.G. Chen, S.I. Shah, J. Vac. Sci. Technol. B 24 (2006) 1210.
[31] G. Shang, H. Fu, S. Yang, T. Xu, Int. J. Photoenergy 2012 (2012) 759306.
[32] B. Tian, C. Li, F. Gu, H. Jiang, Catal. Commun. 10 (2009) 925.
[33] Y. Wu, H. Liu, J.L. Zhang, F. Chen, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 14689.
[34] J. Graciani, A. Nambu, J. Evans, J.A. Rodriguez, J.F. Sanz, J. Am. Chem. Soc 130 (2008) 12056.
[35] V. Iliev, D. Tomova, S. Rakovsky, Desalination 260 (2010) 101.
[36] M. Haruta, J. New Mater. Elechtrochem. Syst. 7 (2004) 163.
[37] A. Ayati, A. Ahmadpour, F.F. Bamoharram, M.M. Heravi, H. Rashidi, Chin. J. Catal. 32 (2011) 978.
[38] B. Pignon, H. Maskrot, V. Guyot Ferreol, Y. Leconte, S. Coste, M. Gervais, T. Pouget, C. Reynaud, J.-F. Tranchant, N. Herlin-Boime, Eur. J. Inorg. Chem. 6 (2008) 883.
[39] E. Figgemeier, W. Kylberg, E. Constable, M. Scarisoreanu, R. Alexandrescu, I. Morjan, I. Soare, R. Birjega, E. Popovici, C. Fleaca, L. Gavrila-Florescu, G. Prodan, Appl. Surf. Sci. 254 (2007) 1037.
[40] L. Davydov, P.G. Smirniotis, J. Catal. 191 (2000) 105.
[41] M.V. Dozzi, L. Prati, P. Canton, E. Selli, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 7171.
[42] A. Ayati, A. Ahmadpour, F.F. Bamoharram, B. Tanhaei, M. Mänttäri, M. Sillanpää, Chemosphere 107 (2014) 163.
[43] E.L. Simmons, App. Opt. 14 (1975) 1380.
[44] C.F. Bohren, D.R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley, 1998.
[45] J. Fang, S.-W. Cao, Z. Wang, M.M. Shahjamali, S.C.J. Loo, J. Barber, C. Xue, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 17853.
[46] Y. Borensztein, L. Delannoy, R.G. Barrera, C. Louis, Eur. Phys. J. D 63 (2011) 235.
[47] P. Simon, B. Pignon, B. Miao, S. Coste-Leconte, Y. Leconte, S. Marguet, P. Jegou, B. Bouchet-Fabre, C. Reynaud, N. Herlin-Boime, Chem. Mater. 22 (2010) 3704.
[48] J.G. Yu, H.G. Yu, B. Cheng, X. Zhao, J.C. Yu, W. Ho, J. Phys. Chem B. 107 (2003) 13871.

[49] L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilka, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin, J. Baran, J. Lumin. 146 (2014) 199.
[50] V. Melnyk, V. Shymanovska, G. Puchkovska, T. Bezrodna, G. Klishevich, J. Mol. Struct. 744 (2005) 573.
[51] K. Fujihara, S. Izumi, T. Ohno, M. Matsumura, J. Photochem. Photobiol. A 132 (2000) 99.
[52] A. Bumajdad, M. Madkour, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 7146.
[53] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, V.R. Cozzi, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 11414.
[54] M. Daous, V. Iliev, L. Petrov, J. Mol. Catal. A 392 (2014) 194.

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure I.1 : Evolution du nombre d'articles publiés sur le TiO_2 [2] 18
Figure I.2 : Les structures cristallines du TiO_2 anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [5] 19
Figure I.3 : Structure de bandes calculées du rutile et de l'anatase (gauche) et illustration des différents types de bandes interdites (droite) [9] 21
Figure I.4 : Spectre de réflectance du TiO_2 [2] 23
Figure I.5 : Gouttelettes d'eau sur la surface d'un matériau avant irradiation UV (gauche) et après irradiation UV (droite) [19] 24
Figure I.6 : Différentes morphologies du TiO_2 [24] 26
Figure I.7 : Représentation schématique de la croissance des nanoparticules en phase gaz [59] 30
Figure I.8 : Spectre de l'énergie solaire reçue sur terre 32
Figure I.9 : Modèle des structures de l'azote en substitution (a) et en interstitiel (b) [98] 36
Figure I.10 : Structure électronique calculée par la méthode Pedrew-Burke-Ernzerhof (PBE) pour les modèles substitutionnel et interstitiel [98] 36
Figure I.11 : Schéma illustrant le processus de sensibilisation par un colorant [107] 38
Figure I.12 : Différentes voies de transfert des porteurs de charges entre deux SC [107] 38
Figure I.13 : Evolution du nombre de publications par an [118] 40
Figure I.14 : Schéma illustrant le principe de la photocatalyse 41
Figure I.15 : Influence des différents paramètres sur la vitesse de réaction [119] 44
Figure I.16 : Position des bande interdite du TiO_2 et le potentiel rédox des couples O_2/H_2O et $O_2/O_2^{\bullet-}$ [123] 46
Figure I.17 : Schéma explicitant le transfert d'électron d'un colorant vers un semi-conducteur (S_0 et S sont respectivement, les états fondamental et excité du colorant)* 50
Figure I.18 : Niveaux d'énergie des particules d'or, du TiO_2 ainsi que de l'O_2 adsorbé [161] 55
Figure I.19 : Evolution des propriétés optiques en fonction de la forme des nanoparticules d'or [163] 56
Figure I.20 : Mécanisme général d'une dégradation d'un acide carboxylique (R = chaine alkyle) [164] 57
Figure I.21 : Adsorption dans le noir des acides carboxyliques (C_1-C_4) à pH 3,7 en présence de TiO_2 (20 g/L) [165] 58
Figure I.22 : Modes d'adsorption de l'acide formique à la surface du TiO_2 59
Figure II.1 : Photo et schéma du montage de pyrolyse laser 65
Figure II.2 : Synoptique du montage expérimental de la pyrolyse laser 66
Figure II.3 : Schéma du système d'injection : pyrosol 68
Figure II.4 : Structure chimique du TTIP 69
Figure II.5: Spectre infrarouge du TTIP 70
Figure II.6 : Spectre IR de l'éthylène 71

Figure II.7 : Spectre IR de l'ammoniac 71
Figure II.8 : Exemple de collecteur de poudre en verre muni d'une barrière filtrante 74
Figure II.9 : Photos de poudre de TiO_2 PL avant (a) et après recuit (b) 76
Figure II.10 : Exemple de cliché MET d'une poudre de TiO_2 PL 78
Figure II.11 : Exemple de cliché MEB obtenue sur une poudre Au/TiO_2 79
Figure II.12 : Principe de la diffraction des rayons X 81
Figure II.13 : Exemple d'exploitation de données de DRX pour une poudre TiO_2 82
Figure II.14 : Exemple de détermination de l'énergie de la bande interdite, dans ce cas Eg = 2.75 eV 84
Figure II.15 : Séparation des niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique et exemple d'un spectre d'absorption et de sa dérivée première 86
Figure II.16 : Dispositif expérimental du test photocatalytique en milieux aqueux 90
Figure II.17 : Spectre d'émission de la lampe LED visible 91
Figure II.18 : Spectre d'émission de la lampe HPK 125 avant (a) et après filtrage (b) 91
Figure II.19 : Radiomètre VLX-3W (sonde CX-365) 92
Figure II.20 : Formule de Lewis de l'acide formique 93
Figure II.21 : Formule de Lewis de l'acide acétique 94
Figure II.22 : Formule de Lewis de l'acide propionique 94
Figure II.23 : Formule de Lewis de l'acide iso-butyrique 94
Figure II.24 : Formule de Lewis de l'acide benzoïque 95
Figure II.25 : Chromatogramme de l'acide formique dégradé par le P25 sous irradiation UV 96
Figure III.1 : Evolution de la quantité d'or dans les poudres Au/TiO_2 102
Figure III.2 : Apparence de la poudre de TiO_2 avant (a) et après recuit (b) 103
Figure III.3 : Apparence d'une poudre typique de TiO_2 modifiée avec des particules d'or après recuit 103
Figure III.4 : Cliché MET et distribution en taille de la poudre TiO_2 PL 104
Figure III.5 : Clichés MET et distribution en taille des différentes poudres Au/TiO_2 : (a) 0,04-Au/TiO_2, (b) 0,09-Au/TiO_2, (c) 0,12-Au/TiO_2 et (d) 0,16-Au/TiO_2 105
Figure III.6 : Clichés HR-MET de la poudre 0,16-Au/TiO_2 106
Figure III.7 : Image MEB d'une poudre typique Au/TiO_2 107
Figure III.8 : Spectre EDX d'une poudre typique Au/TiO_2 107
Figure III.9 : Diffractogrammes de la poudre TiO_2 PL avant et après recuit 108
Figure III.10 : Diffractogrammes des poudres Au/TiO_2 brutes en noir et recuites en rouge .. 109
Figure III.11 : Superposition des spectres XPS complets des poudres TiO_2 et 0,16 -Au/TiO_2 111
Figure III.12 : Spectres d'absorbance des différentes poudres Au/TiO_2 112
Figure III.13 : Evolution de la couleur de la poudre N-TiO_2 avant (a) et après recuit (b), poudre typique Au/N-TiO_2 après recuit (c) 115
Figure III.14: Clichés MET et distribution en taille des poudres (a) N-TiO_2 (1), (b) Au/N-TiO_2 (1), (c) N-TiO_2 (2) et (d) Au/N-TiO_2 (2) 116

Figure III.15 : Diffractogrammes des poudres (a) N-TiO_2 (1) et (b) Au/N-TiO_2 (1) brutes en noir et recuites en rouge 118
Figure III.16 : Superposition des spectres XPS complets des poudres N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1) 119
Figure III.17 : Spectre XPS du niveau de cœur du carbone C 1s des poudres TiO_2, N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1) 120
Figure III.18 : Spectre XPS du niveau de cœur Ti 2p des poudres TiO_2, N-TiO_2 (1) et Au/ N-TiO_2 (1) 121
Figure III.19 : Spectre XPS du niveau de cœur O 1s des poudres TiO_2, N-TiO_2 (1) et Au/N- TiO_2 (1) 122
Figure III.20 : Spectre XPS du niveau de cœur N 1s des poudres N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1) 123
Figure III.21 : Spectres d'absorption des poudres N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1) 124
Figure IV.1: Evolution de la concentration de l'acide formique en absence d'irradiation en fonction du temps, en présence des photocatalyseurs TiO_2 PL et TiO_2 P25 127
Figure IV.2 : Quantité d'acide formique adsorbée en fonction de la surface spécifique des photocatalyseurs TiO_2 PL et TiO_2 P25 127
Figure IV.3 : Suivi de la dégradation de l'acide formique à différentes concentrations en présence de la poudre (a) TiO_2 PL et (b) TiO_2 P25 (ϕ= 4,2 mW/cm²) 129
Figure IV.4 : Evolution de la vitesse de dégradation initiale de l'acide formique en fonction de la concentration à l'équilibre en présence des poudres : TiO2 PL et TiO2 P25 129
Figure IV.5 : Evolution de la vitesse de dégradation initiale en fonction de la concentration d'acide formique en équilibre en présence de la poudre TiO_2 PL 131
Figure IV.6 : Constantes de vitesse de dégradation de l'acide formique en fonction de l'irradiance 131
Figure IV.7 : Suivi de la concentration de l'acide formique sous irradiation UV en fonction du temps et photolyse en présence de TiO_2 PL et TiO_2 P25 132
Figure IV.8 : Quantité d'acide formique adsorbée en fonction de la teneur en or (* correspond au pourcentage déterminé par ICP)* 134
Figure IV.9 : Suivi de la concentration de l'acide formique sous irradiation UV en présence des poudres Au/TiO_2 135
Figure IV.10 : Evolution de la vitesse de dégradation initiale de l'acide formique en fonction de la teneur en or 135
Figure IV.11 : Schémas illustrant le transfert d'électrons [199] 136
Figure IV.12 : Spectres d'émission de photoluminescence, normalisés à 3,15 eV des poudres TiO_2 PL et 0,16-Au/TiO_2 137
Figure IV.13 : Spectres de photoluminescence des poudres TiO_2 PL et 0,16-Au/TiO_2 zoomés autour du pic à 2,04 eV (mesures absolues) 138
Figure IV.14 : Suivi de la concentration de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation UV en présence des poudres TiO_2 P25, TiO_2 PL, N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1) 140
Figure IV.15 : Suivi de la concentration de l'acide formique sous irradiation visible en présence des poudres TiO_2 P25, 0,16-Au/TiO_2, N-TiO_2 (1) et Au/N-TiO_2 (1) 141

Figure IV.16 : Evolution des signaux TRMC des poudres à base de TiO_2 modifiées obtenus après une excitation à λ = 355 nm 144
Figure IV.17 : Evolution de la concentration de l'acide acétique en présence des poudres N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2) en absence de lumière (adsorption) 147
Figure IV.18 : Suivi de la concentration de l'acide acétique en présence des poudres TiO_2 P25 TiO_2 PL, Au/TiO_2 (2), N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2) en fonction du temps d'irradiation UV..... 148
Figure IV.19 : Spectres de RPE des poudres (a) Au/TiO_2 et (b) N-TiO_2 avec l'acide acétique sous irradiation à 365 nm à 77K..... 150
Figure IV.20 : Suivi de l'évolution de la concentration de l'acide acétique en fonction du temps d'irradiation visible en présence des poudres (a) N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2) après 7h et (b) 26h d'irradiation..... 152
Figure IV.21 : Suivi de la concentration de l'acide propionique en présence des poudres TiO_2 P25 TiO_2, Au/TiO_2, N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2) en fonction du temps d'irradiation UV 153
Figure IV.22 : Superposition des chromatogrammes de l'acide acétique et de celui de la dégradation de l'acide propionique 154
Figure IV.23 : Spectres de RPE des poudres (a) Au/TiO_2 et (b) N-TiO_2 avec l'acide propionique sous irradiation à 365 nm à 77K..... 155
Figure IV.24 : Suivi de la concentration de l'acide propionique sous irradiation visible en présence des poudres TiO_2 P25, N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2) 156
Figure IV.25 : Suivi de la concentration de l'acide iso-butyrique sous irradiation UV en présence des poudres TiO_2 P25, TiO_2, Au/TiO_2 (2), N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2) 158
Figure IV.26 : Suivi de la concentration de l'acide benzoïque sous irradiation UV en présence des poudres TiO_2 P25, TiO_2, Au/TiO_2 (2), N-TiO_2 (2) et Au/N-TiO_2 (2)..... 160
Figure IV.27 : Représentation chimique de l'acide benzoïque, des isomères de l'acide hydroxybenzoïque, et du phénol 161
Figure IV.28 : Suivi de l'évolution des acides 3,4-hydroxybenzoique en fonction du temps d'irradiation UV en présence des poudres (a) TiO_2 P25, (b) TiO_2, (c) Au/TiO_2 (2), (d) Au/N-TiO_2 (2) et (e) N-TiO_2 (2) 162

Tableau I. 1 : Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du dioxyde de titane [6]..... 20
Tableau I. 2 : Les propriétés physiques du dioxyde de titane [9]..... 22
Tableau I. 3 : Récapitulatif des applications du TiO_2..... 25
Tableau I. 4 : Quelques résultats du dépôt de métaux nobles sur le TiO_2 [155] 51
Tableau I. 5 : Quelques exemples de molécules dégradées par du TiO_2 modifié avec de l'or [158] 53
Tableau II. 1 : Propriétés du Tétra isopropoxyde de titane (TTIP)..... 69
Tableau II. 2 : Récapitulatif des produits chimiques utilisés..... 72
Tableau II. 3 : Temps de rétention des différents acides carboxyliques..... 96
Tableau III. 1 : Paramètres de synthèse de différentes poudres de TiO_2..... 101
Tableau III. 2 : Teneurs de l'or dans le précurseur et dans les poudres..... 102

Tableau III. 3 : Tailles des cristallites déterminées par DRX, MET et BET 110
Tableau III. 4 : Conditions de synthèse des poudres azotées et co-modifiées et leur référence 114
Tableau III. 5: Tailles des cristallites déterminées par DRX, MET et BET 118
Tableau IV. 1 : Principales caractéristiques des poudres TiO_2 PL et TiO_2 P25 128
Tableau IV. 2 : Tests réalisés sur l'influence de la puissance lumineuse sur la vitesse de dégradation de l'acide formique sur la poudre TiO_2 PL 130
Tableau IV. 3 : Récapitulatif de la surface spécifique et la teneur en or des poudres Au/TiO_2 133
Tableau IV. 4 : Surfaces spécifiques et quantités d'acide formique adsorbées 139
Tableau IV. 5 : Vitesses de dégradation de l'acide formique sous UV 140
Tableau IV. 6 : Paramètres TRMC des poudres de TiO_2 PL et modifiées illuminées sous UV à λ = 355 nm 144
Tableau IV. 7 : pKa des acides carboxyliques linéaires (C_1-C_4) et de l'acide benzoïque 146
Tableau IV. 8 : Quantités adsorbées et vitesses de dégradation de l'acide acétique 148
Tableau IV. 9 : Quantités adsorbées et vitesses de dégradation de l'acide propionique 152
Tableau IV. 10 : Quantités adsorbées et vitesses de dégradation de l'acide iso-butyrique ... 157
Tableau IV. 11 : Quantités adsorbées et vitesses de dégradation de l'acide benzoïque 159

Bibliographie

[1] A. Russell, “The mineralogical magazine,” *Mineral. Mag.*, no. 229, 1955.

[2] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, “Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications,” *Nano Energy*, vol. 2, no. 5, pp. 1031–1045, Sep. 2013.

[3] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical Photolysis of water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, vol. (5358), no. 238, pp. 37–38, 1972.

[4] O. Carp, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.

[5] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O’Shea, M. H. Entezari, and D. D. Dionysiou, “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, Aug. 2012.

[6] M. tripathi Shipra mital Gupta, “A review of TiO2 nanoparticles,” *chinese Sci. Bull.*, vol. 56, no. 16, pp. 1639–1657, 2011.

[7] J. M. H. A. W. Czanderna, C. N. R. Rao, “The anatase-rutile transition. Part 1. Kinetics of the transformation of pure anatase,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 54, pp. 1069–1073, 1958.

[8] K-N P Kumar, “growth of rutile cristallites during the initial stage of anatase to rutile transformation in pure titania and titania-alumina nanocomposites,” *Scr. Metall. Mater.*, vol. 32, no. 6, pp. 873–877, 1995.

[9] S. Di Mo and W. Y. Ching, “electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide,” *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 19, pp. 23–32, 1995.

[10] N. Serpone, D. Dondi, A. Albini, “Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products,” *Inorganica Chem. Acta*, vol. 360, pp. 794–802, 2007.

[11] S. Bonetta, S. Bonetta, F. Motta, A. Strini, and E. Carraro, “Photocatalytic bacterial inactivation by TiO2-coated surfaces.,” *AMB Express*, vol. 3, no. 1, p. 59, Jan. 2013.

[12] P. Maness, S. Smolinski, D. M. Blake, Z. Huang, E. J. Wolfrum, and W. A. Jacoby, “Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO2 Reaction : toward an Understanding of Its Killing Mechanism Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO 2 Reaction : toward an Understanding of Its Killing Mechanism,” 1997.

[13] J. Horie, T. Saito, and T. Iwase, “Mode of photocatalytic bactericidal action of poxdered semiconductor TiO2 on mutans streptococco,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 14, no. 4, pp. 369–379, 1992.

[14] R. Silveyra-Morales, “TEM evidence of ultrastructural alteraction on Pseudomonas aeruginosa by photocatalytic TiO2 thin films,” *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 70, no. 1, pp. 45–50, 2003.

[15] M. S. Dariusz Mitoraj, “Visible light inactivation of bacteria and fungi by modified titanium dioxide,” *J. photocemistry Photobiol. Sci.*, vol. 6, pp. 642–648, 2007.

[16] D. M. Blake, P.-C. Maness, Z. Huang, E. J. Wolfrum, J. Huang, and W. a. Jacoby, “Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells,” *Sep. Purif. Rev.*, vol. 28, no. 1, pp. 1–50, 1999.

[17] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, “Titanium dioxide photocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.

[18] K. koci and L. Obalova, “Photocatalytic reduction of CO2 over TiO2 based catalysts,” *Chem. Pap.*, vol. 62, no. 1, pp. 1–9, 2008.

[19] R. Wang et al., “Light induced amphiphilic surfaces,” *Nature*, vol. 388, pp. 431–432, 1997.

[20] O. Varghese, “Hydrogen sensing using titania nanotubes,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 93, pp. 338–344, 2003.

[21] J. Macak, “TiO2 nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications,” *Curr. Opin. solid stata Mater. Sci.*, vol. 11, pp. 3–18, 2007.

[22] B. O’Regan and M. Gratzel, “A low cost, hight efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films,” *Nature*, vol. 353, pp. 737–740, 1991.

[23] B. Seger and P. V. Kamat, “Fuel Cell Geared inReverse: Photocatalytic hydrogen production using a TiO2/Nafion/Pt Membrane Assembly with no applied bias,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 43, pp. 18946–18952, 2009.

[24] K. Nakata and A. Fujishima, “TiO2 photocatalysis: Design and applications,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, Sep. 2012.

[25] D. H. Kim, H. S. Park, K. S. Lee, “Synthesis of novel TiO2 by mechanical alloying and heat treatment-derived nanocomposite of TiO2 and NiTiO3,” *Catal. Letters*, vol. 106, pp. 22–33, 2006.

[26] T. V. Anuradha and S. Ranganathan, “Nanocrystalline TiO2 by three different synthetic approaches: A comparison,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 3, pp. 263–269, 2007.

[27] Q. Zhang and Lian Gao, “Preparation of oxide nanocrystals with tunable morphologies by the moderate hydrothermal method: Insights from rutile TiO2,” *Langmuir*, vol. 19, no. 3, pp. 967–971, 2003.

[28] S. Yang and L. Gao, “Low temperature Synthesis of crystalline TiO2 nanorods: Mass production assisted by surfactant,” *Chem. Lett.*, vol. 43, pp. 964–964, 2005.

[29] S. Yang and L. Gao, “A facile and one pot synthesis of high aspect ration anatase nanorods based on aqueous solution,” *Chem. Lett.*, vol. 43, pp. 972–973, 2005.

[30] C-S Kim, B. K. Moon, J-H Park, “Synthesis of nanocrystalline TiO2 in toluene by a solvothermal route,” *J. Cryst. Growth*, vol. 254, no. 3–4, pp. 405–410, 2003.

[31] X-L. Li et al., “Near Monodisperse TiO2 naoparticles and nanorods,” *Chem. Eur. J.*, vol. 12, pp. 2383–2391, 2006.

[32] S. Cassaignon, M. KOELSH and J-P Jolivet, “Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles: thermolysis of TiCl4 in aqueous nitric acid,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 6689–6695, 2007.

[33] T. Sugimoto, “Synthesis of uniform anatase TiO2 nanoparticles by sol-gel; formation process and size control,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 259, pp. 43–52, 2003.

[34] T. Sugimoto, “Synthesis of uniform anatase TiO2 nanoparticles by sol-gel; shape control,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 259, pp. 53–61, 2003.

[35] P.D. Cozzoli, “Low temperature synthesis of soluble and processable organic capped anatase TiO2 nanorods,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 47, pp. 14539–14548, 2003.

[36] Y. Lin et al., “Fabrication and optical properties of TiO2 nanowire arrays made by sol-gel electrophoresis into anodic alumina membranes,” *J. Phys. Condens. matter*, vol. 15, pp. 2917–2922, 2003.

[37] D. Zhang et al., “Formation of crystalline nanosized titania in reverse micelles at room temperature,” *J. Mater. Chem.*, vol. 12, pp. 3677–3680, 2002.

[38] R.K. Keswani, H. Ghodke, D. Sarkar, “Room temperature synthesis of titanium dioxide nanoparticles of different phases in water in oil microemulsion,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 369, no. 1–3, pp. 75–81, Oct. 2010.

[39] Y. Lei et al., “Fabrication, characterization and Raman study of TiO2 nanowire arrays prepared by anodic oxidative hydrolysis of TiCl3,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 338, no. 4–6, pp. 231–236, 2001.

[40] S. Liu and K. Huang, “Straightforward fabrication of highly ordered TiO2 nanowire arrays in AAM on aluminium substrate,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 85, no. 1, pp. 125–131, 2005.

[41] J-M. Wu et al., “Porous titania films prepared from interactions of titanium with hydrogen peroxide solution,” *Scr. Mater.*, vol. 46, no. 1, pp. 101–106, 2002.

[42] H. Komiyama, T. Kanai, “Preparation of porous, amorphous, and ultrafine TiO2 particles by chemical vapor deposition,” *Chem. Lett.*, pp. 1283–1286, 1984.

[43] S-C. Jung, B-H. Kim, “Characterization of a TiO2 photocatalysts film deposited by CVD and its photocatalytic activiy,” *Chem. Vap. Depos.*, vol. 11, no. 3, pp. 137–141, 2005.

[44] I. Djerdj, a. M. Tonejc, M. Bijelić, V. Vranes̆a, and a. Turković, “Transmission electron microscopy studies of nanostructured TiO2 films on various substrates,” *Vacuum*, vol. 80, no. 4, pp. 371–378, 2005.

[45] C.H. Bhosale, P.S. Shinde, “Properties of chemical vapour deposited nanocrystalline TiO2 films and their use in dye-sensitized solar cells,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 82, no. 1, pp. 83–88, 2008.

[46] L. Bedikyan, S. Zakhariev, “Titanium dioxide thin films; preparation and optical properties,” *J. Chem. Technol. Metall.*, vol. 48, no. 6, pp. 555–558, 2013.

[47] F. Zhang, S. Jin, “Surface characterization of titanium oxide films synthesized by ion beam enhanced deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 310, no. 1–2, pp. 29–33, 1997.

[48] S. Daviosdottir, R. Shabadi, “Investigation of DC magnetron-sputtered TiO2 coatings; Effect of coating thickness, structure, and morphology on photocatalytic activity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 313, pp. 677–686, 2014.

[49] S.S. Pradhan and S. Sahoo, “Influence of annealing temperature on the structural, mechanical and wetting properties of TiO2 films deposited by RF magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 23, pp. 6904–6908, 2010.

[50] Y. Matsumoto, M. Murakami, “Structural control and combinatorial doping of titanium dioxide thin films by laser molecular beam epitaxy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 189, no. 3–4, pp. 344–348, 2002.

[51] P.J. Hansen and Y. Wu, “Rutile films grown by molecular beam epitaxy on GaN and AlGaN/GaN,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 23, no. 2, pp. 499–506, 2005.

[52] Y. Kitamura, N. Okinaka, “Combustion synthesis of TiO2 nanoparticles as photocatalyst,” *Powder Technol.*, vol. 176, no. 2–3, pp. 93–98, 2007.

[53] H. H. Nersisyan et al., “Combustion synthesis of porous titanium microspheres,” *Mater. chermistry Phys.*, vol. 141, no. 1, pp. 283–288, 2013.

[54] S. E. Pratsinis, “Flame aerosol synthesis of ceramic powders,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 24, no. 3, pp. 197–219, 1998.

[55] K. Wegner and S. E. Pratsinis, “Nozzle quenching process for controlled flame synthesis of titania nanoparticles,” *Part. Technol. Fluid.*, vol. 49, no. 7, pp. 1667–1675, 2003.

[56] K. R. Zhu, M. S. Zhang, “Size effect on phase transition sequence of TiO2 nanocrystal,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 403, no. 1–2, pp. 87–93, 2005.

[57] a. Daya Mani, B. Rama Raju, N. Xanthopoulos, P. Ghosal, B. Sreedhar, and C. Subrahmanyam, “Effect of fuels on combustion synthesis of TiO2 – Towards efficient photocatalysts for methylene blue oxidation and Cr (VI) reduction under natural sunlight,” *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 545–553, Jul. 2013.

[58] G. D. Park, S. H. Choi, and Y. C. Kang, “Electrochemical properties of ultrafine TiO2-doped MoO3 nanoplates prepared by one-pot flame spray pyrolysis,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 33, p. 17382, 2014.

[59] T. Karhunen, a. Lähde, J. Leskinen, R. Büchel, O. Waser, U. Tapper, and J. Jokiniemi, “Transition Metal-Doped Lithium Titanium Oxide Nanoparticles Made Using Flame Spray Pyrolysis,” *ISRN Nanotechnol.*, vol. 2011, pp. 1–6, 2011.

[60] W. R. Canon, S. C. Danforth, J. H. Flint, J. S. Haggerty, “Sinterable ceramic powders from laser-driven reactions: process, description and modeling,” *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 324–330, 1981.

[61] M. Cauchetier, O. Croix, M. Luce, “Laser synthesis of ultrafine powders,” *Ceram. Int.*, vol. 13, no. 1, pp. 13–17, 198AD.

[62] C. Grimes, D. Qian, E.C. Dickey, “Laser pyrolysis fabrication of ferromagnetic gamma Fe4N and FeC nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 9, pp. 5642–4, 2000.

[63] H. Maskrot, N. Herlin-Boime, Y. Leconte, “Blue TiO2 -xSiO2 nanoparticles by laser pyrolysis,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 351–360, 2006.

[64] J. D. Casey and J. S. Haggerty, “Laser induced vapour-phase synthesis of titanium dioxide,” *J. Mater. Sci.*, vol. 2, no. 8, pp. 1324–47, 1987.

[65] F. Curcio, M. Musci, N. Notaro, “Synthesis of ultrafine TiO2 powders by a CW CO2 laser,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 46, no. 1–4, pp. 225–229, 1990.

[66] R. Alexandrescu, “TiO2 nanosized powders by TiCl4 laser pyrolysis,” *Nanotechnology*, vol. 15, pp. 537–545, 2004.

[67] J. Wang, Y. Lin, M. Pinault, A. Filoramo, M. Fabert, B. Ratier, J. Bouclé, and N. Herlin-Boime, “Single-Step Preparation of TiO2/MWCNT Nanohybrid Materials by Laser Pyrolysis and Application to Efficient Photovoltaic Energy Conversion,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 51–56, 2015.

[68] J. Sourice, A. Quinsac, Y. Leconte, O. Sublemontier, W. Porcher, C. Haon, A. Bordes, E. De Vito, A. Boulineau, S. Jouanneau Si Larbi, N. Herlin-Boime, and C. Reynaud, “One-

Step Synthesis of Si@C Nanoparticles by Laser Pyrolysis: High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. 150319152237002, 2015.

[69] Z. . El-Bahy, A. Ismail, and R. . Mohamed, "Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue).," *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 138–43, Jul. 2009.

[70] V. Štengl, S. Bakardjieva, and N. Murafa, "Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO2 nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 1, pp. 217–226, Mar. 2009.

[71] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai, "Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO 2 based on band calculations," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 63, pp. 1909–1920, 2002.

[72] M. Asiltürk, F. Sayılkan, and E. Arpaç, "Effect of Fe3+ ion doping to TiO2 on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 203, no. 1, pp. 64–71, Mar. 2009.

[73] B. Tian, C. Li, F. Gu, H. Jiang, Y. Hu, and J. Zhang, "Flame sprayed V-doped TiO2 nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation," *Chem. Eng. J.*, vol. 151, no. 1–3, pp. 220–227, Aug. 2009.

[74] S. G. Kumar and L. G. Devi, "Review on modified TiO2 photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics.," *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 46, pp. 13211–41, Nov. 2011.

[75] S. Rengaraj and X. Z. Li, "Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi(3+)-TiO(2) nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger.," *Chemosphere*, vol. 66, no. 5, pp. 930–8, Jan. 2007.

[76] Y. Hu, Y. Cao, P. Wang, D. Li, W. Chen, Y. He, X. Fu, Y. Shao, and Y. Zheng, "A new perspective for effect of Bi on the photocatalytic activity of Bi-doped TiO2," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 294–303, Aug. 2012.

[77] R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, and T. Ohwaki, "Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects.," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9824–52, Oct. 2014.

[78] C. M. Teh and A. R. Mohamed, "Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 5, pp. 1648–1660, Feb. 2011.

[79] S. In, A. Orlov, R. Berg, "Effective visible light activated B-doped and B,N-codoped TiO2 photocatalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 45, pp. 13790–13791, 2007.

[80] S. Sakthivel and H. Kisch, "Daylight photocatalysis by carbon modified titanium dioxide," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 42, no. 40, pp. 4908–4911, 2003.

[81] H. Irie, Y. Watanabe, “Carbon doped anatase TiO2 powders as a visible light sensitive photocatalyst,” *Chem. Lett.*, vol. 34, pp. 772–773, 2003.

[82] Z. Jiang et al., “Effect of F doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO2 powders,” *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 9, pp. 3808–3816, 2002.

[83] S. C. Padmanabhan and S. C. Pillai, “A simple sol-gel processing for the development of high temperature stable photoactive anatase titania,” *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 18, pp. 4474–4481, 2007.

[84] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai, “Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 3, p. 454, 2002.

[85] M. Hamadanian, A. Majedi, “Preparation and characterization of S doped TiO2 nanoparticles, effect of calcination temperature and evaluation of photocatalytic activity,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 2–3, pp. 376–382, 2009.

[86] X. Hong, “Visible light activated nanoparticle photocatalyst of Iodine-doped titanium dioxude,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 6, pp. 1548–1552, 2005.

[87] L. Lin, W. Lin, “Phosphor-doped titania-a novel photocatalyst active in visible light,” *Chem. Lett.*, vol. 34, pp. 284–285, 2005.

[88] M.V. Dozzi et al., “Fluorine doped TiO2 materials: photocatalytic activity vs Time-resolved photoluminescence,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 48, pp. 25586–25595, 2013.

[89] F-T. Li, X-J. Wang, “Ionic-liquid-assisted synthesis of high visible light activated N-B-F tri-doped mesoporous TiO2 via microwave route,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 144, pp. 442–453, 2014.

[90] Z. Wu, F. Dong, “Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO2 nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 1, pp. 57–63, 2008.

[91] A. Ghicov, J. M. Macak, “Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO2 nanotubes,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 1080–1082, 2006.

[92] W. Balcerski, S. Y. Ryu, and M. R. Hoffmann, “Visible-Light Photoactivity of Nitrogen-Doped TiO 2 : Photo-oxidation of HCO 2 H to CO 2 and,” pp. 15357–15362, 2007.

[93] Y. Ku, W. Chen, and W. Hou, “Photocatalytic decomposition of Methylene Blue with nitrogen- doped TiO 2 under visible light irradiation,” vol. 23, no. 1, pp. 15–21, 2013.

[94] S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. Di Valentin, and G. Pacchioni, “Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 49, pp. 15666–71, Dec. 2006.

[95] R. Amadelli, L. Samiolo, M. Borsa, M. Bellardita, and L. Palmisano, “N-TiO2 Photocatalysts highly active under visible irradiation for NOX abatement and 2-propanol oxidation,” *Catal. Today*, vol. 206, no. 2, pp. 19–25, May 2013.

[96] S. Sato, “Photocatalytic activity of NOx-doped TiO2 in the visible light region,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 123, no. 1, pp. 126–128, 1986.

[97] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, “Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides.,” *Science*, vol. 293, no. 5528, pp. 269–71, Jul. 2001.

[98] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, and E. Giamello, “N-doped TiO2: Theory and experiment,” *Chem. Phys.*, vol. 339, no. 1–3, pp. 44–56, Oct. 2007.

[99] S. W. Lam, K. Chiang, T. M. Lim, R. Amal, and G. K.-C. Low, “The effect of platinum and silver deposits in the photocatalytic oxidation of resorcinol,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 72, no. 3–4, pp. 363–372, Mar. 2007.

[100] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, “Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO2 during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 291, no. 1–2, pp. 62–72, 2005.

[101] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, and M. Haruta, “The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO 2 for CO oxidation,” vol. 44, pp. 83–87, 1997.

[102] X. Lin, F. Rong, D. Fu, and C. Yuan, “Enhanced photocatalytic activity of fluorine doped TiO2 by loaded with Ag for degradation of organic pollutants,” *Powder Technol.*, vol. 219, pp. 173–178, Mar. 2012.

[103] E. Grabowska, A. Zaleska, and H. Remita, “Modification of titanium (IV) dioxide with small silver nanoparticles: application in photocatalysis,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 4, pp. 1955–1962, 2013.

[104] V. Tiwari, J. Jiang, V. Sethi, and P. Biswas, “One-step synthesis of noble metal–titanium dioxide nanocomposites in a flame aerosol reactor,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 345, no. 2, pp. 241–246, Aug. 2008.

[105] A. Zielińska-Jurek, E. Kowalska, J. W. Sobczak, W. Lisowski, B. Ohtani, and A. Zaleska, “Preparation and characterization of monometallic (Au) and bimetallic (Ag/Au) modified-titania photocatalysts activated by visible light,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 101, no. 3–4, pp. 504–514, Jan. 2011.

[106] E. Kowalska, S. Rau, and B. Ohtani, “Plasmonic Titania Photocatalysts Active under UV and Visible-Light Irradiation: Influence of Gold Amount, Size, and Shape,” *J. Nanotechnol.*, vol. 2012, pp. 1–11, 2012.

[107] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, and C. Li, “Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations.,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9987–10043, Oct. 2014.

[108] S. Ikeda, C. Abe, T. Torimoto, “Photochemical hydrogen evolution from aqueous triethanolamine solutions sensitized by binaphthol-modified titanium(IV) oxide under visible light irradiation,” *J. Photochem. Photobiol. A*, vol. 160, no. 1–2, pp. 61–67, 2003.

[109] Baur. E and A. Perret, “The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide,” *Helv. Chem. acta*, vol. 7, pp. 910–915, 1924.

[110] S. Kato, F. Mashio, “No Title,” *Abtr. B. Annu. Meet. Chem. Soc. Japan*, p. 223, 1956.

[111] M. Landau, “Action of ultraviolet rays on lactic acid,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 152, pp. 1308–1309, 1912.

[112] M. Landau, “Le phénomène de la photocatalyse,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 156, pp. 1894–1896, 1913.

[113] Formenti. M and Teichner. S.J, “Partial oxidation of paraffins and olefins by heterogeneous photocatalysis,” vol. 2, pp. 1011–1023, 1973.

[114] Walker. A, Teichner. S. J, “Heterogeneous photocatalysis: Photooxidation of methyl butanol,” *J. Catal.*, vol. 50, pp. 237–243, 1977.

[115] Djeghri. N, Teichner. J. S, “Heterogeneous photocatalysis: the photooxidation of 2-methyl butane,” *J. Catal.*, vol. 62, pp. 99–106, 1980.

[116] N. Serpone, a V Emeline, S. Horikoshi, V. N. Kuznetsov, and V. K. Ryabchuk, “On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s.,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 11, no. 7, pp. 1121–50, Jul. 2012.

[117] S. N. Frank and A. J. Bard, “Heterogenous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at tianium dioxide powder,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 1, pp. 303–304, 1977.

[118] A. Machulek Jr., S. C. Oliveira, M. E. Osugi, V. S. Ferreira, F. H. Quina, R. F. Dantas, S. L. Oliveira, G. a Casagrande, F. J. Anaissi, V. O. Silva, R. P. Cavalcante, F. Gozzi, D. D. Ramos, A. P. P. Da Rosa, A. P. F. Santos, D. C. De Castro, and J. a Nogueira, “Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants,” *Org. Pollut. - Monit. Risk Treat.*, 2013.

[119] J. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,” *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, Oct. 1999.

[120] B. Kraeutler, C. D. Jaeger, and A. J. Bard, “Direct observation of radical intermediates in the photo-Kolbe reaction - heterogeneous photocatalytic radical formation by electron spin resonance,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, no. 15, pp. 4903–4905, Jul. 1978.

[121] A. Mills, R. H. Davies, and D. Worsley, “Water Purification by Semiconductor Photocatalysis,” *Chem. Soc. Rev.*, 1993.

[122] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemannt, “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis,” *Am. Chem. Soc.*, vol. 95, pp. 69–96, 1995.

[123] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, Mar. 2008.

[124] C. B. Almquist and P. Biswas, “Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO2 on Its Photoactivity,” *J. Catal.*, vol. 212, no. 2, pp. 145–156, Dec. 2002.

[125] N. Xu, “Effect of particle size of TiO2 on photocatalytic degradation of methylene blue un aqueous suspensions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 373–379, 1999.

[126] H. D. Jang, S. Kim, and S. Kim, “Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties,” pp. 141–147, 2001.

[127] H. Lin, C. Huang, W. Li, C. Ni, S. Shah, and Y. Tseng, “Size dependency of nanocrystalline TiO2 on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 68, no. 1–2, pp. 1–11, Oct. 2006.

[128] W. C. Hao, “Comparison of the photocatalytic activity of TiO2 powder with different particle size,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 21, no. 20, pp. 1627–1629, 2002.

[129] A. J. Maira, “Size effects in gas phase photoaxidation of trichloroethylene using nanometer sized TiO2 catalysts,” *J. Catal.*, vol. 192, no. 1, pp. 185–196, 2000.

[130] R. K. Wahi, “Photodegradation of Congo Re catalyzed by nanosized TiO2,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 242, no. 1–2, pp. 48–56, 2005.

[131] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, “New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO2.,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 38, pp. 20382–6, Oct. 2014.

[132] S. Bakardjieva, J. Šubrt, V. Štengl, M. J. Dianez, and M. J. Sayagues, “Photoactivity of anatase–rutile TiO2 nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 58, no. 3–4, pp. 193–202, Jun. 2005.

[133] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, “Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO 2 Using EPR,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 4545–4549, 2003.

[134] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, and M. Matsumura, “Morphology of a TiO2 Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases,” *J. Catal.*, vol. 203, no. 1, pp. 82–86, Oct. 2001.

[135] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. a Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. a Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, and A. a Sokol, “Band alignment of rutile and anatase TiO_2.,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 9, pp. 798–801, Sep. 2013.

[136] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe, “What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 216, no. 2–3, pp. 179–182, Dec. 2010.

[137] T. Ohno, K. Sarukawa, “Crystal faces of rutile and anatase TiO2 particles and their roles in photocatalytic reactions,” *New J. Chem.*, vol. 26, pp. 1167–1170, 2002.

[138] A. Y. Ahmed, T. A. Kandiel, T. Oekermann, and D. Bahnemann, “Photocatalytic Activities of Different Well-defined Single Crystal,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, pp. 2461–2465, 2011.

[139] H. G. Yang, C. H. Sun, “Anatase TiO2 single crystals with a large percentage of reactive facets,” *Nature*, vol. 453, pp. 638–642, 2008.

[140] S. Liu, J. Yu, M. Jaroniec, “Anatase TiO2 with dominant high energy (001) facets: Synthesis, properties, and applications,” *Chem. Mater.*, vol. 23, pp. 4085–4093, 2011.

[141] X. Zhao, W. Jin, “Shape and size controlled synthesis of uniform anatase TiO2 nanocuboids enclosed by active (100) and (001) facets,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, pp. 3554–3563, 2011.

[142] J. Pan, G. Liu, G. Q. Lu, and H. M. Cheng, “On the true photoreactivity order of {001}, {010}, and {101} facets of anatase TiO2 crystals,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 9, pp. 2133–2137, 2011.

[143] B. Viswanathan and K. R. Krishanmurthy, “Nitrogen Incorporation in TiO2: Does It Make a Visible Light Photo-Active Material?,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1–10, 2012.

[144] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, “Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides.,” *Science*, vol. 293, no. 5528, pp. 269–71, Jul. 2001.

[145] L. Zeng, W. Song, M. Li, X. Jie, D. Zeng, and C. Xie, “Comparative study on the visible light driven photocatalytic activity between substitutional nitrogen doped and

interstitial nitrogen doped TiO2," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 488, pp. 239–247, Nov. 2014.

[146] M. Sathish, B. Viswanathan, R. P. Viswanath, and C. S. Gopinath, "Synthesis , Characterization , Electronic Structure , and Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO 2 Nanocatalyst," *Chem. Mater.*, vol. 17, pp. 6349–6353, 2005.

[147] F. Peng, L. Cai, H. Yu, H. Wang, and J. Yang, "Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity," *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 1, pp. 130–136, Jan. 2008.

[148] H. M. Yates, M. G. Nolan, D. W. Sheel, and M. E. Pemble, "The role of nitrogen doping on the development of visible light-induced photocatalytic activity in thin TiO2 films grown on glass by chemical vapour deposition," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 179, no. 1–2, pp. 213–223, Apr. 2006.

[149] A. Mills and J. Wang, "Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO 2 : an ambiguous system ?," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 127, pp. 123–134, 1999.

[150] X. Yan, T. Ohno, K. Nishijima, R. Abe, and B. Ohtani, "Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 429, no. 4–6, pp. 606–610, Oct. 2006.

[151] A. Moores and F. Goettmann, "The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications," *New J. Chem.*, vol. 30, no. 8, p. 1121, 2006.

[152] S. Link and M. a. El-Sayed, "Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 21, pp. 4212–4217, May 1999.

[153] C. Noguez, "Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 10, pp. 3806–3819, Mar. 2007.

[154] H. Park, Y. Park, W. Kim, and W. Choi, "Surface modification of TiO2 photocatalyst for environmental applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 15, pp. 1–20, Jun. 2013.

[155] A. Bumajdad and M. Madkour, "Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 16, pp. 7146–58, Apr. 2014.

[156] V. Jovic, W.-T. Chen, D. Sun-Waterhouse, M. G. Blackford, H. Idriss, and G. I. N. Waterhouse, "Effect of gold loading and TiO2 support composition on the activity of Au/TiO2 photocatalysts for H2 production from ethanol–water mixtures," *J. Catal.*, vol. 305, pp. 307–317, Sep. 2013.

[157] M. V. Dozzi, L. Prati, P. Canton, and E. Selli, "Effects of gold nanoparticles deposition on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 33, pp. 7171–80, Sep. 2009.

[158] A. Ayati, A. Ahmadpour, F. F. Bamoharram, B. Tanhaei, M. Mänttäri, and M. Sillanpää, “A review on catalytic applications of Au/TiO2 nanoparticles in the removal of water pollutant.,” *Chemosphere*, vol. 107, pp. 163–174, Feb. 2014.

[159] S. Oros-Ruiz, J. a. Pedraza-Avella, C. Guzmán, M. Quintana, E. Moctezuma, G. del Angel, R. Gómez, and E. Pérez, “Effect of Gold Particle Size and Deposition Method on the Photodegradation of 4-Chlorophenol by Au/TiO2,” *Top. Catal.*, vol. 54, no. 8–9, pp. 519–526, Jan. 2011.

[160] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, and G. Tyuliev, “Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO2 upon the photocatalytic destruction of oxalic acid,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 263, no. 1–2, pp. 32–38, Feb. 2007.

[161] B. Tian, J. Zhang, T. Tong, and F. Chen, “Preparation of Au/TiO2 catalysts from Au(I)–thiosulfate complex and study of their photocatalytic activity for the degradation of methyl orange,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 79, no. 4, pp. 394–401, Mar. 2008.

[162] Z. Pap, Z. Tóth, V. Danciu, L. Baia, and G. Kovács, “Differently Shaped Au Nanoparticles: A Case Study on the Enhancement of the Photocatalytic Activity of Commercial TiO2,” *Materials (Basel).*, vol. 8, no. 1, pp. 162–180, Dec. 2014.

[163] E. Boisselier and D. Astruc, “Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 6, pp. 1759–82, Jun. 2009.

[164] V. Gandhi, M. Mishra, and P. a. Joshi, “Titanium Dioxide Catalyzed Photocatalytic Degradation of Carboxylic Acids from Waste Water: A Review,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 712, pp. 175–189, Feb. 2012.

[165] N. Serpone, J. Martin, S. Horikoshi, and H. Hidaka, “Photocatalyzed oxidation and mineralization of C1–C5 linear aliphatic acids in UV-irradiated aqueous titania dispersions—kinetics, identification of intermediates and quantum yields,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 169, no. 3, pp. 235–251, Feb. 2005.

[166] P. R. McGill and H. Idriss, “DFT study of carboxylic acids modes of adsorption on rutile TiO2(011) surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 602, no. 24, pp. 3688–3695, Dec. 2008.

[167] L. Ojamäe, C. Aulin, H. Pedersen, and P.-O. Käll, “IR and quantum-chemical studies of carboxylic acid and glycine adsorption on rutile TiO2 nanoparticles.,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 296, no. 1, pp. 71–8, Apr. 2006.

[168] S. P. Bates, G. Kresse, and M. J. Gillan, “The adsorption and dissociation of ROH molecules on TiO (110),” *Surf. Sci.*, vol. 409, pp. 336–349, 1998.

[169] J. M. R. Muir and H. Idriss, “Study of the interaction of formic acid, formaldehyde and formamide with the bulk terminated (1×1) and reconstructed (2×1) surfaces of rutile TiO2(011),” *Surf. Sci.*, vol. 607, pp. 187–196, Jan. 2013.

[170] R. Luschtinetz, S. Gemming, and G. Seifert, “Anchoring functional molecules on TiO2 surfaces: A comparison between the carboxylic and the phosphonic acid group,” *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 126, no. 10, p. 98, Oct. 2011.

[171] B. Bigot and M.A. Enriquez, “Ab lnitio SCF Study of HCOBH, HCOzH-, and HC02H+. Application the Decomposition of Formic Acid on Titanium Dioxide,” *J. Catal.*, vol. 74, pp. 84–88, 1982.

[172] M. Mrowetz and E. Selli, “Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO2 and ZnO water suspensions,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 180, no. 1–2, pp. 15–22, May 2006.

[173] Y. Ogata, K. Tomizawa, and K. Takagi, “Photo-oxidation of formic, acetic, and propionic acids with aqueous hydrogen peroxidei,” *Candian J. Chem.*, vol. 590, pp. 14–18, 1981.

[174] Z. Sayyar, A. Akbar Babaluo, and J. R. Shahrouzi, “Kinetic study of formic acid degradation by Fe3+ doped TiO2 self-cleaning nanostructure surfaces prepared by cold spray,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 335, pp. 1–10, Apr. 2015.

[175] J. Krýsa, G. Waldner, H. Měšťánková, J. Jirkovský, and G. Grabner, “Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate TiO2 layer,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 64, no. 3–4, pp. 290–301, May 2006.

[176] M. F. J. Dijkstra, H. J. Panneman, J. G. M. Winkelman, and J. J. Kelly, “Modeling the photocatalytic degradation of formic acid in a reactor with immobilized catalyst,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, no. 22–23, pp. 4895–4907, Nov. 2002.

[177] H. Uetsuka, M. A. Henderson, “Formate adsorption on the (111) surface of rutile TiO2,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 36, pp. 13706–13710, 2004.

[178] B. Loges, A. Boddien, F. Gärtner, H. Junge, and M. Beller, “Catalytic Generation of Hydrogen from Formic acid and its Derivatives: Useful Hydrogen Storage Materials,” *Top. Catal.*, vol. 53, no. 13–14, pp. 902–914, May 2010.

[179] Y. Nosaka, K. Koenuma, K. Ushida, and A. Kira, “Reaction Mechanism of the Decomposition of Acetic Acid on Illuminated TiO 2 Powder Studied by Means of in Situ Electron Spin Resonance Measurements,” *Langmuir*, vol. 12, pp. 736–738, 1996.

[180] C. Guillard, “Photocatalytic degradation of butanoic acid Influence of its ionisation state on the degradation pathway : comparison with O 3 / UV process,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 135, pp. 65–75, 2000.

[181] P. Simon, B. Pignon, Y. Leconte, N. Herlin-boime, “N doped titanium nanoparticles with TiO rock salt structure, low energy band gap and visible light activity,” *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 3704–3711, 2010.

[182] R. A. Spurr and H. Meyers, “Quantitative analysis of anatase rutile mixture with an X-ray diffractometer,” *Anal. Chem.*, vol. 29, pp. 760–762, 1957.

[183] E. L. Simmons, “Diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories.,” *Appl. Opt.*, vol. 14, no. 6, pp. 1380–6, Jun. 1975.

[184] C. Colbeau-Justin, M. Kunst, and D. Huguenin, “Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO2 powders studied by microwave absorption,” *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 11, pp. 2429–2437, 2003.

[185] O. Tahiri Alaoui, A. Herissan, C. Le Quoc, M. E. M. Zekri, S. Sorgues, H. Remita, and C. Colbeau-Justin, “Elaboration, charge-carrier lifetimes and activity of Pd-TiO2 photocatalysts obtained by gamma radiolysis,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 242, pp. 34–43, 2012.

[186] V. Iliev, D. Tomova, R. Todorovska, D. Oliver, L. Petrov, D. Todorovsky, and M. Uzunova-Bujnova, “Photocatalytic properties of TiO2 modified with gold nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 313, no. 2, pp. 115–121, Oct. 2006.

[187] M.-C. Daniel and D. Astruc, “Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology.,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 1, pp. 293–346, Jan. 2004.

[188] G. L. Nealon, B. Donnio, R. Greget, J.-P. Kappler, E. Terazzi, and J.-L. Gallani, “Magnetism in gold nanoparticles,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 17, p. 5244, 2012.

[189] C. F. Bohren, D. R. Huffman, “Absorption and scattering of light by small particles,” 1998.

[190] M. Daous, V. Iliev, and L. Petrov, “Gold-modified N-doped TiO2 and N-doped WO3/TiO2 semiconductors as photocatalysts for UV–visible light destruction of aqueous 2,4,6-trinitrotoluene solution,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 392, pp. 194–201, Oct. 2014.

[191] L. Duta, C. Popescu, a. Popescu, M. Motoc, C. Logofatu, a. Enesca, a. Duta, and E. Gyorgy, “Nitrogen-doped and gold-loaded TiO2 photocatalysts synthesized by sequential reactive pulsed laser deposition,” *Appl. Phys. A*, pp. 11–15, Jan. 2014.

[192] A. Gazsi, G. Schubert, P. Pusztai, and F. Solymosi, “Photocatalytic decomposition of formic acid and methyl formate on TiO2 doped with N and promoted with Au. Production of H2,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 19, pp. 7756–7766, Jun. 2013.

[193] V. Iliev, D. Tomova, and S. Rakovsky, “Nanosized N-doped TiO2 and gold modified semiconductors — photocatalysts for combined UV–visible light destruction of oxalic acid in aqueous solution,” *Desalination*, vol. 260, no. 1–3, pp. 101–106, Sep. 2010.

[194] B. Tian, C. Li, F. Gu, and H. Jiang, “Synergetic effects of nitrogen doping and Au loading on enhancing the visible-light photocatalytic activity of nano-TiO2,” *Catal. Commun.*, vol. 10, no. 6, pp. 925–929, Feb. 2009.

[195] Y. Wu, H. Liu, J. Zhang, and F. Chen, “Enhanced Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped Titania by Deposited with Gold,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 33, pp. 14689–14695, Aug. 2009.

[196] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, “Handbool of X-ray Photoelectron Spectroscopy.” p. 255, 1995.

[197] G. M. Veith, A. R. Lupini, and N. J. Dudney, “Role of pH in the formation of structurally stable and catalytically active TiO 2-supported gold catalysts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 1, pp. 269–280, 2009.

[198] X. Chen and C. Burda, “Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 15446–15449, 2004.

[199] J. Wang, “Nanoparticules à base d’oxyde de titane par pyrolyse laser: synthèse, proprietés et application au photovotaïque.” Paris 11, 2014.

[200] H. Zhu, X. Chen, Z. Zheng, X. Ke, E. Jaatinen, J. Zhao, C. Guo, T. Xie, and D. Wang, “Mechanism of supported gold nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation.,” *Chem. Commun. (Camb).*, no. 48, pp. 7524–6, Dec. 2009.

[201] M. Jakob and H. Levanon, “Charge Distribution between UV-Irradiated TiO2 and Gold Nanoparticles : Determination of Shift in the Fermi Level,” *Nano Lett.*, 2003.

[202] L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin, and J. Baran, “Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO2 powders,” *J. Lumin.*, vol. 146, pp. 199–204, 2014.

[203] E. Grabowska, H. Remita, and A. Zaleska, “Photocatalytic activity of TiO2 loaded with metal clusters,” *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 45, pp. 29–38, 2010.

[204] S. Boujday, F. Wünsch, P. Portes, J.-F. Bocquet, and C. Colbeau-Justin, “Photocatalytic and electronic properties of TiO2 powders elaborated by sol–gel route and supercritical drying,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 83, no. 4, pp. 421–433, Jul. 2004.

[205] C. A. Emilio, M. I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, and C. Colbeau-Justin, “Phenol photodegradation on platinized-TiO2 photocatalysts related to charge-carrier dynamics,” *Langmuir*, vol. 22, no. 8, pp. 3606–3613, 2006.

[206] G. V Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and a B. Ross, “Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals (.OH/.O-) in aqueous-solution,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 17, no. 2. pp. 513–886, 1988.

[207] M. Kaise, H. Nagai, K. Tokuhashi, S. Kondo, S. Nimura, and O. Kikuchi, “Electron Spin Resonance Studies of Photocatalytic Interface Reactions of Suspended M/Ti02 (M = Pt, Pd, Ir, Rh, Os, or Ru) with Alcohol and Acetic Acid in Aqueous Media,” *Langmuir*, vol. 02, no. 1, pp. 1345–1347, 1994.

[208] E. Kowalska, O. O. P. Mahaney, R. Abe, and B. Ohtani, “Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces.,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 10, pp. 2344–55, Mar. 2010.

[209] I. A. Shkrob and S. D. Chemerisov, “Light induced fragmentation of polyfunctional carboxylated compounds on hydrated metal oxide particles: From simple organic acids to peptides,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 39, pp. 17138–17150, 2009.

[210] T. Sakata, T. Kawai, and K. Hashimoto, “Heterogeneous Photocatalytic Reactions of Organic Acids and Water. New Reaction Paths besides the Photo-Kolbe Reaction,” *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 22, pp. 2344–2350, 1984.

[211] A. A. Ajmera, S. B. Sawant, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, “Solar-Assisted Photocatalytic Degradation of Benzoic Acid Using Titanium Dioxide as a Photocatalyst,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 25, no. 2, pp. 173–180, 2002.

[212] Matthews R. W, “Hydroxylation reactions induced by near ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, vol. 80, pp. 457–471, 1984.

[213] I. Izumi, F. Fan, A. J. Bard, “Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzoic acid and adipic acid on platinized TiO2 powder. The photo-Kolbe decarboxylative route to the breakdown of the benzene ring and to the production of butane,” *J. Phys. Chem.*, vol. 85, no. 3, pp. 218–223, 1981.

[214] T. Velegraki and D. Mantzavinos, “Conversion of benzoic acid during TiO2-mediated photocatalytic degradation in water,” *Chem. Eng. J.*, vol. 140, no. 1–3, pp. 15–21, 2008.

[215] S. Bagwasi, Y. Niu, M. Nasir, B. Tian, and J. Zhang, “The study of visible light active bismuth modified nitrogen doped titanium dioxide photocatlysts: Role of bismuth,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 264, pp. 139–147, Jan. 2013.

[216] J. Henych, V. Štengl, M. Kormunda, A. Mattsson, and L. Österlund, “Role of bismuth in nano-structured doped TiO2 photocatalyst prepared by environmentally benign soft synthesis,” *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 9, pp. 3560–3571, Feb. 2014.

[217] H. Li, J. Liu, J. Qian, Q. Li, and J. Yang, “Preparation of Bi-doped TiO2 nanoparticles and their visible light photocatalytic performance,” *Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 9, pp. 1578–1589, Sep. 2014.

[218] M. Okumura, J. M. Coronado, J. Soria, M. Haruta, and J. C. Conesa, “EPR Study of CO and O2 Interaction with Supported Au Catalysts,” *J. Catal.*, vol. 203, no. 1, pp. 168–174, Oct. 2001.

[219] C. P. Kumar, N. O. Gopal, and T. C. Wang, “EPR Investigation of TiO 2 Nanoparticles with Temperature-Dependent Properties,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 5223–5229, 2006.

université PARIS-SACLAY
ÉCOLE DOCTORALE
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Titre Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse

Mots clés : Pyrolyse laser, dioxyde de titane, or et azote, photocatalyse

Résumé : Le dioxyde de titane suscite un grand intérêt dans le domaine de la photocatalyse. Cependant, il n'utilise que la composante UV du flux solaire soit 4-5 % de l'énergie disponible. Un objectif de cette thèse est d'élaborer un matériau capable d'absorber dans le visible tout en restant actif sous lumière UV. Des nanoparticules de dioxyde de titane modifiées avec de l'or et/ou de l'azote ont été synthétisées par pyrolyse laser. Les poudres obtenues ont été caractérisées systématiquement par différentes techniques physico-chimiques (analyse ICP-AES), structurales (DRX), morphologiques et texturales (MET, MEB, BET), optiques (Spectroscopie UV-Visible) et électroniques (XPS, RPE et TRMC). Les particules présentent une structure cristalline majoritairement anatase, avec une taille moyenne de l'ordre de 7-10 nm. Leur efficacité photocatalytique a été évaluée par HPLC vis-à-vis de la dégradation d'acides carboxyliques (C1-C4) sous lumière UV et Visible. Les résultats photocatalytiques obtenus sur un polluant modèle (l'acide formique) révèlent que sous UV le TiO2 préparé par pyrolyse laser est nettement plus actif que la référence commerciale.La modification à l'or améliore encore l'efficacité en facilitant le transfert de charge, alors que le dopage à l'azote introduit des sites de recombinaison provoquant donc un effet négatif. Ces résultats ont été corrélés à la dynamique des porteurs de charge étudiée par TRMC (Time Resolved Microwave Conductivity). La combinaison des deux élèments Au et N montre une efficacité proche de la référence commerciale, tout en introduisant une activité dans le visible. Dans le cas des acides à plus longue chaîne, la photoactivité des différents photocatalyseurs est proche de la référence commerciale sous lumière UV, mais reste très limitée dans le visible. La compréhension des mécanismes de dégradation a été abordée par la RPE.

Title : Synthesis of titanium dioxide nanoparticles by laser pyrolysis, Application in photocatalysis

Keywords : laser pyrolysis, titanium dioxide, gold and nitrogen, photocaalysis

Abstract : Titanium dioxide is the most widely used photocatalyst due to its amazing properties. However, TiO_2 is activated by UV radiation which represent about 4-5 % of solar light. One aim of this work is to shift the adsorption of TiO_2 to the visible range while maintaining photoactivity under UV. Therefore N-doped and gold modified TiO_2 nanoparticles have been synthesized in one step by laser pyrolysis. The materials have been characterized; their photocatalytic activity was evaluated by the degradation of carboxylic acids (C1-C4) under both UV and Visible irradiation. When dealing with the decomposition of formic acid under UV light, all samples exhibit a higher activity compared to commercial P25. Modification with Au increases the reaction rate by enhancing charge separation, while N-doped sample are less efficient due to recombination centers induced by Nitrogen. These results were correlated to the dynamic of electron/hole pairs studied by TRMC (Time Resolved Microwave Conductivity). Moreover, the combination of Au and N showed an efficiency similar to commercial P25 under UV irradiation associated to photoactivity in the visible range. In the case of C2-C4 acids, photocatalytic performances of all photocatalysts are similar to commercial P25 under UV, but very weak under visible light. Degradation mechanisms were investigated by ESR.