



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

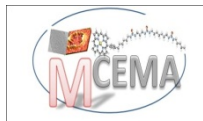
LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Université de Lorraine

Ecole Doctorale RP2E (Science et Ingénierie Ressources Procédés Produit Environnement)

THESE

Génie des procédés et des produits

KASSIR Mounir

**Modification contrôlée des propriétés
cristallochimiques et physico-chimiques de matériaux
nanostructurés à base de TiO_2 pour la maîtrise des
propriétés photocatalytiques**

Soutenu publiquement le 18 novembre 2013 devant la commission d'examen

Mme Sylvie Bégin-Colin, Université de Strasbourg

rapporteur

Mme. Zeinab SAAD, Université Libanaise

rapporteur

Mme. Jocelyne Brendlé, Université de Haute Alsace

Examinatrice

M. Thibault ROQUES-CARMES, Université de Lorraine

Examineur

M. Tayssir HAMIEH, Université Libanaise

Co-directeur de thèse

M. Frédéric VILLIERAS, Université de Lorraine

Co-directeur de thèse

Mme. Joumana TOUFAILY, Université Libanaise

Invité

M. Jean-Luc Blin, Université de Lorraine

Invité

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Fabien Thomas, directeur du Laboratoire interdisciplinaires des Environnements Continentaux, pour m'avoir accueilli durant ma thèse au sein du laboratoire.

Je tiens ensuite à adresser mes remerciements à Mme Sylvie Bégin-Colin et Zeinab Saad pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse. J'associe également à ces remerciements les membres du jury, Jean-Luc Blin et Jocelyne Brendlé qui ont accepté de juger ce travail. Merci pour vos remarques et suggestion pertinents m'ayant permis d'améliorer la qualité de mon travail.

Je souhaite également remercier mes encadrants de thèse. Je remercie sincèrement Tayssir HAMIEH et Joumana TOUFAILY qui m'ont donnés l'occasion de revenir encore une fois dans le domaine de recherche scientifique. Merci pour Frédéric VILLIERAS pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordées tout au long de ma thèse. Merci pour ces échanges constructifs, pour tout le savoir et la joie communicative de voir avancer les choses que tu as su me transmettre. Je remercie chaleureusement, Thibault Roques-Carmes, mon encadrant de thèse. Merci pour toutes ces discussions constructives, ton support continue et ta présence efficace.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Je souhaite ici remercier Odile Barres, Isabelle Bihannic, Tatiana Gorner et Jerome Dval pour leur disponibilité et leur coopération. Je remercie également Halima Alem-Marchand (Institut Jean Lamour-Nancy) pour sa coopération et sa rigueur d'analyse en Microscopie électronique (MET).

Je tiens également à remercier Manuel pelletier et Emmanuelle Montargés-Pelletier, Céline Caillet, Allan Bauer, Delphine Martin et tout particulièrement Renaud Gley et Maxime martin pour leurs disponibilités, leur efficacité et le soutien apporté tout au long de cette thèse.

Et c'est également à l'ensemble de personnel du LIEC et surtout Nicole Magnabosco pour tous ce qu'elle a fait afin de faciliter mon séjour et régler ma situation.

Ensuite, une pensée à une personne qui a fui vers moi plein de soutien et des facilitations afin de poursuivre mes études de recherche, Mme Mariam ATWI, ma directrice dans mon travail au Liban.

Une pensée a des vrais amies, Tarek Arraj, sa femme Bushra et son petit-fils Koumait, avec qui c'est toujours un plaisir de partager une tasse de thé, des bonnes soirées ou tout simplement d'échanger et de partager nos histoires d'avenir. J'associe également un grand Merci à Brenda Ghazalé pour son soutien quotidien et sa disponibilité pendant mon absence du Liban.

Et enfin je n'oublierai pas ma famille, ma mère, mes frères Ali, Hassan, Hassane et Jalal. Mes deux petites anges Jinane et Sara. Mon amour précieux Malak.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I. LE TRAITEMENT PHOTOCATALYTIQUE : CHOIX DES MATERIAUX	19
I. INTRODUCTION :	23
II. CATALYSE HETEROGENE, PHOTOCATALYSE	23
III. LE DIOXYDE DE TITANE	24
III.1. Les principaux types cristallographiques de titane	25
III.2. La chimie de surface de l'oxyde de titane.....	26
III.3. Les propriétés photocatalytiques de dioxyde de titane	30
IV. ARGILES.....	39
IV.1. Introduction.....	39
IV.2. Minéralurgie et cristallographie des argiles	40
IV.3. La Bentonite de Géorgie (BG)	44
V. ORGANOSILANES.....	45
V.1. Définition d'un organosilane	45
V.2. L'interaction des organosilanes dans un milieu aqueux : hydrolyse/condensation....	45
V.3. Fonctionnalisation de la surface d'oxyde de titane par greffage d'organosilane	46
V.4. Mécanisme de greffage d'organochlorosilane sur l'oxyde de titane	46
V.5. Facteurs influençant le greffage des oxydes par des organosilanes.....	48
V.6. Conclusion.....	50
CHAPITRE II ETUDES CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX.....	53
I. INTRODUCTION	57
II. PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUE ET MORPHOLOGIQUE	57
II.1. Diffraction des rayons X	57
II.2. Spectroscopie Infrarouge à transmission de Fourier (FTIR)	59
II.3. Microscopie électronique à transmission (MET).....	60
II.4. Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS, Dynamic Light Scattering)	60
III. METHODES D'ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES ET ENERGETIQUES	61
III.1. Volumétrie d'adsorption point par point	61
III.2. Volumétrie d'adsorption continue	63
III.3. Détermination de l'énergie de surface par montée capillaire (méthode Chibowski)	65

IV. METHODES D'OPTIMISATION ET DE QUANTIFICATION	72
IV.1. Dosage de carbone organique COT	72
IV.2. Spectroscopie UV-Visible.....	73
V. ETUDE DES PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUE	73
V.1. Réacteur photocatalytique.....	73
V.2. Protocole expérimentale.....	75
CHAPITRE III GREFFAGE DES NANOPARTICULES TIO₂ PAR DES AMINOSILANE AHAPS.....	87
TABLE DES MATIERES	89
INTRODUCTION	91
ARTICLE I. SURFACE MODIFICATION OF TIO₂ NANOPARTICLES WITH AHAPS AMINOSILANE: DISTINCTION BETWEEN PHYSISORPTION AND CHEMISORPTION.....	93
1. INTRODUCTION	95
2. MATERIALS AND METHODS	97
2.1 Titania nanoparticles.....	97
2.2 Surface modification of TiO ₂ nanoparticles.....	99
2.3 Surface characterization of modified TiO ₂ nanoparticles.....	100
3 RESULTS AND DISCUSSION	101
3.1 FTIR results and discussion.....	101
3.2 XPS results and discussion	106
3.3 Low-pressure argon and nitrogen adsorption.....	111
4 CONCLUSION.....	117
REFERENCES	119
FIGURE LEGENDS	123
CHAPITRE IV MODIFICATION DE LA SURFACE TIO₂ PAR GREFFAGE DE HTS131	
I. INTRODUCTION	133
II. ETUDE PRELIMINAIRES	136
II.1. Test des filtres.....	136
II.2. Effet des rayons UV sur le ligand HTS	139
III. CONCLUSION.....	141

ARTICLE II. SILANE GRAFTING OF TiO_2 NANOPARTICLES: SURFACE PROPERTIES AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY143

1. THEORY	143
1.1. Van Oss formalism.....	143
1.2. Capillary rise fundamentals.....	144
1.3. Stevens formalism	145
2. MATERIALS AND METHODS	146
2.1. Materials.....	146
2.2. Surface modification.....	146
2.3. Capillary rise procedure and wettability.....	147
2.4. Flotation: wetting surface tension determination.....	148
3. RESULTS AND DISCUSSION	149
3.1. Surface coverage: carbon mass measurement and Infra-Red Spectroscopy FTIR ...	149
3.2. Low pressure argon and nitrogen adsorption	154
3.3. Capillary rise	157
3.4. Zeta potential measurement.....	161
3.5. Particle size measurement	165
3.6. UV-spectrum	168
3.7. Photocatalytic degradation.....	171
3.7.4. Comparison between 2 lamps	177
4. CONCLUSION.....	178
REFERENCES	185
FIGURES LEGENDS	189

CHAPITRE V SYSTEME TiO_2 /ARGILE POUR DES APPLICATIONS PHOTOCATALYTIQUES193

I. INTRODUCTION ET ETUDE PRELIMINAIRE	195
I.1. Coprecipitation.....	197
I.2. Sol/Gel	205
II. CONCLUSION	208

ARTICLE III. BENTONITE IMPREGNATED WITH TiO_2 FOR THE PHOTODEGRADATION OF METHYL ORANGE.....211

1. RIETVELD THEORY	211
--------------------------	-----

1.1. <i>Methods</i>	211
1.2. <i>Application</i>	213
2. MATERIALS	217
3. ADSORPTION AND PHOTODEGRADATION OF MO ON BENTONITE CALY	217
4. COPRECIPITATION	219
4.1. <i>Experimental</i>	219
4.2. <i>Results and discussion</i>	220
5. SOL GEL.....	233
5.1. <i>Experimental</i>	233
5.2. <i>Results and discussion</i>	234
6. CONCLUSION.....	242
REFERENCES	245
FIGURE LEGENDS	247
CONCLUSION GENERALE	251

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement est devenue un enjeu majeur, en même temps que s'imposait l'idée de sa dégradation à la fois globale et locale, à cause des activités industrielles et anthropiques. A l'heure actuelle la contamination se répercute même sur l'eau douce qui se trouve détériorée par divers polluants provenant de diverses sources : industries, agriculture intensive, transport, déchets domestiques, produits de santé, déchets urbains, pollution aérienne soluble dans l'eau, etc... [1]. Les procédés de traitement dans les stations d'épuration ne permettent pas toujours d'éliminer toute la pollution et l'on retrouve des traces de polluants dans les eaux en sortie des stations. La photocatalyse hétérogène apparaît aujourd'hui comme une alternative en pleine expansion pour la décontamination de l'eau [2]. Elle présente une complémentarité intéressante aux techniques habituelles de floculations, précipitations, adsorption sur charbon activé ou osmose inverse en tant que traitements tertiaires de finition. En outre, le rejet de ces polluants pose également des problèmes pour le fonctionnement de l'écosystème. Il devient donc nécessaire de développer des technologies innovantes et de nouveaux procédés de façon à éliminer, à un coût acceptable, les traces de mélanges de nano et micropolluants les plus indésirables tout en préservant l'écosystème.

La photocatalyse hétérogène, technique photochimique d'oxydation avancée, présente l'avantage d'oxyder de très nombreux contaminants de l'eau (engrais, pesticides, colorants, molécules pharmaceutiques) jusqu'à leur destruction complète (minéralisation) [2-6]. La méthode repose sur l'action simultanée de photons et d'une couche de catalyseur. Le catalyseur le plus utilisé est le dioxyde de titane (TiO_2) pour des raisons d'efficacité, stabilité et de faible coût de production [7, 8, 9]. Les propriétés du catalyseur sont liées à celles d'un semi-conducteur qui permet d'activer des sites d'oxydations et de réductions à l'interface liquide/solide où ont lieu les réactions de dégradation du polluant [10]. Soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite dans la gamme des longueurs d'onde UV, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Des paires électron-trou sont alors générées et peuvent soit se recombiner dans le solide, soit être compensées par une lacune ou encore migrer à la surface du matériau en créant des sites oxydants et réducteurs. Dans ce dernier cas, lorsque des groupements accepteurs ou donneurs sont adsorbés à la surface du matériau, des réactions d'oxydo-réduction peuvent alors avoir lieu. Divers travaux sur l'utilisation du TiO_2 standard sont largement développés dans la littérature avec des résultats intéressants dans le domaine de traitement de l'eau résiduaire, mais les applications industrielles sont loin d'être suffisamment optimisées.

Les travaux actuels se concentrent principalement sur les aspects photochimiques [11-19] et de dimensionnement de réacteurs [20-31]. Cependant, la photocatalyse est un phénomène catalytique (catalyse hétérogène) qui repose essentiellement sur l'adsorption des espèces réactives sur les sites à la surface du catalyseur. Les phénomènes de dégradation qui se produisent ensuite sont uniquement des réactions de surface. On comprend donc aisément le rôle considérable des surfaces ou interfaces dans les échanges et les transferts de matières. Souvent négligée, l'influence des processus de dynamiques interfaciales peut se révéler très importante lors de la réaction photocatalytique. La connaissance des sites réactifs de surfaces, résultant souvent de l'hétérogénéité superficielle, est primordiale car ce sont ces sites qui assurent les interactions entre la surface du catalyseur et son environnement. Le TiO_2 a un caractère hydrophile et présente donc une grande affinité avec les polluants polaires. Cependant, la majorité des polluants tels que les engrais, les pesticides et les molécules pharmaceutiques ont plutôt une tendance hydrophobe.

Notre objectif dans cette thèse est de mieux maîtriser les propriétés de surface des photocatalyseurs et de trouver la relation entre les propriétés superficielles et les capacités de dégradation photocatalytique à partir de deux nouveaux concepts. Le premier est basé sur le contrôle du caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface. Le second consiste à utiliser de l'argile comme support du catalyseur ou sous forme de matériau composite.

Une première manière de contrôler la surface consiste à la modifier par greffage de différentes molécules organiques de type organosilanes telles que l'hexadecyltrichlorosilane (HTS, hydrophobe) et le N-(6-aminohexyl)-aminopropyl-triméthoxysilane (AHAPS, hydrophile). Le ligand hydrophile sera pris comme ligand de référence. L'intérêt du greffage d'un ligand hydrophobe est d'accentuer la probabilité de fixation d'un polluant hydrophobe entraînant ainsi une amélioration du rendement photocatalytique pour une telle molécule. Dans notre approche, chaque ligand jouera le rôle d'une sonde spécifique associé à un type de polluant. Cette méthodologie entraînera une modification des propriétés de surfaces et notamment en termes de sites réactifs. Une analyse approfondie de ces nouvelles propriétés doit passer nécessairement par la connaissance de la physico-chimie de surfaces. Cette démarche permet de trouver la relation entre les propriétés superficielles et les capacités de dégradation photocatalytique afin d'optimiser les performances du catalyseur.

Une autre manière de contrôler la surface de titane consiste à l'immobiliser sur un support inerte tel que les tubes ou les fibres de verres [32, 33], les plaques de verres [29] ou d'acier

inoxydable, les parois de micro-canaux hydrophiles ou hydrophobes [31]. Cependant, l'immobilisation du TiO_2 sur de tels supports réduit l'efficacité photocatalytique en raison de la diminution de la surface spécifique du photocatalyseur irradiée, des traitements thermiques favorisant l'accrochage du photocatalyseur sur le support et de l'apparition de limitation de la réaction par le transfert de matière du polluant vers la surface catalytique. Les études actuelles sont donc de plus en plus orientées vers la recherche de nouveaux supports tels que les matériaux poreux et les minéraux argileux. Les argiles apparaissent comme une alternative prometteuse en raison de leurs grands pouvoirs d'adsorption et de rétention des polluants. La méthode sol-gel est généralement utilisée pour préparer les systèmes TiO_2 /argile. En fait, les particules de titane sont synthétisées par la méthode sol-gel en présence d'argile [34,35]. Le point faible de cette méthode réside dans la nature cristalline du TiO_2 « sol-gel » qui est généralement de l'anatase pure [36, 37, 38, 39]. Les dioxydes de titane synthétisés présentent rarement une activité photocatalytique supérieure à celle du TiO_2 standard connu sous le nom commercial P25. Celui-ci est constitué de phases allotropiques anatase (80 %) et rutile (20 %) qui lui confère des propriétés photophysiques particulières [40]. Il reste, à l'heure actuelle, le photocatalyseur le plus efficace sous irradiation UV [7,8,41]. Il semble donc intéressant de trouver un moyen pour contrôler le dépôt des particules de TiO_2 P25 sur la surface de l'argile. La coprécipitation des particules de TiO_2 P25 sur la surface de l'argile apparaît comme la technique la plus efficace. Elle consiste à faire précipiter les nanoparticules de catalyseur sur le support argileux de façon contrôlée grâce aux interactions électrostatiques. Dans cette thèse, le système TiO_2 /Bentonite np a été préparé par deux méthodes différentes : la coprécipitation et la méthode sol-gel. La déposition des particules de TiO_2 à la surface de la bentonite et la modification de la structure de ce support seront confirmés par différentes techniques de caractérisation physico-chimiques. L'approche suivie dans cette étude s'oriente vers la caractérisation des propriétés physico-chimiques de surfaces et des propriétés photocatalytiques des systèmes argile/ TiO_2 . En particulier, l'accent sera porté sur la méthode de préparation du système argile- TiO_2 .

La démarche qui consiste à la fois à aborder les aspects photocatalytiques en lien direct avec la physico-chimie des surfaces reste peu utilisée. Ce travail se situe donc à la rencontre de la physico-chimie des surfaces et de la photophysique, ceci dans le cadre d'une application en traitement des eaux. Les études de photodégradation ont été réalisées avec deux polluants organiques modèles : l'acide salicylique et le méthyl orange.

Le mémoire est divisé en 5 chapitres, succinctement présentés ici :

- La première partie de cet ouvrage est consacrée à une brève présentation du procédé de photocatalyse ainsi qu'à la description des matériaux utilisés lors de ce travail : dioxyde de titane, argile et polluants. Nous détaillerons également le protocole de greffage des molécules d'organosilanes sur du TiO_2 à travers les différentes méthodes et mécanismes décrits dans la littérature.
- Le deuxième chapitre s'attache à présenter les aspects expérimentaux, tant au niveau des montages de photocatalyse mis au point que de la caractérisation physico-chimique des photocatalyseurs.
- Dans le chapitre 3, nous détaillerons le greffage du N-(6-aminohexyl)-aminopropyl-triméthoxysilane (AHAPS) sur la surface de dioxyde de titane. Cette molécule, terminée par une fonction amine, permet d'obtenir des surfaces à caractère hydrophile. Les analyses montreront l'importance des molécules d'AHAPS physisorbées durant le procédé de greffage. Elles jouent un rôle important dans la quantité de AHAPS greffée car elles sont coadsorbées avec les molécules greffées. Pour mieux comprendre le phénomène nous avons voulu quantifier la participation des molécules physisorbées dans la couche d'adsorption.
- Nous nous proposons, dans le chapitre 4, d'étudier l'effet de la modification chimique de la surface à l'aide d'un ligand hydrophobe sur les propriétés physico-chimiques et de les relier ensuite avec l'efficacité de photodégradation du catalyseur. Une attention toute particulière sera portée sur la détermination de la quantité de ligand adsorbée sur la surface de TiO_2 ainsi que sur les composantes de l'énergie de surface. Dans la seconde partie, nous évaluerons les propriétés photocatalytiques des matériaux fonctionnalisés. Cette démarche va nous permettre de mettre en évidence et d'évaluer la relation entre les propriétés superficielles et la capacité de dégradation photocatalytique.
- Dans le dernier chapitre de ce travail, nous analyserons les propriétés photocatalytiques des mélanges TiO_2 /argiles. Les systèmes TiO_2 /Bentonite ont été préparés par deux méthodes différentes : coprécipitation et sol-gel. Une première étude préliminaire a été effectuée afin d'optimiser les conditions de dépôt et de synthèse. Une bonne corrélation entre les propriétés physico-chimiques du système TiO_2 /BG et leurs activité photocatalytique sera obtenue.

Références

- [1] S.D. Richardson, Environmental Mass Spectrometry: Emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry* 84 (2012) 747-778.
- [2] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
- [3] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water research* 44 (2010) 2997-3027.
- [4] D. Bahnemann, Photocatalytic detoxification of polluted waters, *Environmental Photochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [5] J.M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 461-468.
- [6] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Top. Catal.* 34 (2005) 49-65.
- [7] D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann. TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 398-406.
- [8] U.I. Gaya, A.H. Abdullah. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1-12.
- [9] A. Fujishima, T. N. Rao, D.A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1-21.
- [10] A.L. Linsebigler, G. Lu, and John T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results *Chem. Rev.* 1995, 95, 735-758.
- [11] A. Mills, J. Wang, D.F. Ollis, Dependence of the kinetics of liquid-phase photocatalyzed reactions on oxygen concentration and light intensity. *Journal of Catalysis* 243 (2006) 1-6.
- [12] C. Minero, D. Vione, A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 257-269.
- [13] Q. Xiang, J. Yu, Po Keung Wong, Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science* 357 (2011) 163-167.
- [14] R. Chauhan, A. Kumar, R.P. Chaudhary. Structural and optical characterization of Zn doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 585-591.

- [15] M.P. Seabra, I.M. Miranda Salvado, J.A. Labrincha. Pure and (zinc or iron) doped titania powders prepared by sol–gel and used as photocatalyst. *Ceramics International* 37 (2011) 3317–3322.
- [16] S. Sanchez-Munoz, D. Perez-Quintanilla, S. Gomez-Ruiz. Synthesis and photocatalytic applications of nano-sized zinc-doped mesoporous titanium oxide. *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 250–255.
- [17] J. Yang, X. Zhang, H. Liu, C. Wang, S. Liu, P. Sun, L. Wang, Y. Liu. Heterostructured TiO_2/WO_3 porous microspheres: Preparation, characterization and photocatalytic properties. *Catalysis Today* 201 (2013) 195–202.
- [17] H.R. Pouretedal, A. Norozi, M.H. Keshavarz, A. Semnani. Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 674–681.
- [19] J. Yu, L. Yue, S. Liu, B. Huang, X. Zhang. Hydrothermal preparation and photocatalytic activity of mesoporous Au– TiO_2 nanocomposite microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science* 334 (2009) 58–64.
- [20] M.F.J. Dijkstra, H. Buwalda, A.W.F. de Jong, A. Michorius, J.G.M. Winkelman, A.A.C.M. Beenackers. Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification. *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 547–555.
- [21] R. Gorges, S. Meyer, G. Kreisel, Photocatalysis in microreactors, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 167 (2004) 95–99.
- [22] M. Furman, S. Corbel, G. Wild, O. Zahraa, Photocatalytic reaction intensification using monolithic supports designed by stereolithography, *Chem. Eng. Process.* 49 (2010) 35–41.
- [23] T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz. A review of intensification of photocatalytic processes. *Chemical Engineering and Processing* 46 (2007) 781–789.
- [24] Z. He, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang. Capillary microchannel-based microreactors with highly durable ZnO/TiO_2 nanorod arrays for rapid, high efficiency and continuous-flow photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 93 (2010) 376–382.
- [25] N. Tsuchiya, K. Kuwabara, A. Hidaka, K. Oda, K. Katayama. Reaction kinetics of dye decomposition processes monitored inside a photocatalytic microreactor. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 4734–4741.
- [26] A. Ufer, D. Sudhoff, A. Mescher, D.W. Agar. Suspension catalysis in a liquid–liquid capillary microreactor. *Chemical Engineering Journal* 167 (2011) 468–474.

- [27] P.L. Mills, D.J. Quiram, J.F. Ryley. Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions—A perspective on recent developments and emerging technologies. *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 6992 – 7010.
- [28] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147 (2009) 1–59
- [29] S.M. Ould-Mame, O. Zahraa, M. Bouchy. Photocatalytic degradation of salicylic acid on fixed TiO_2 - kinetic studies. *Int. J. Photoenergy* 2000, 2, 59-66.
- [30] G. Charles, T. Roques-Carmes, N. Becheikh, L. Falk, S. Corbel. Impact of the design and the materials of rectangular micro-channel reactors on the photocatalytic decomposition of organic pollutant. *Green Processing and Synthesis* 1(4), (2012) 363–374.
- [31] G. Charles, T. Roques-Carmes, N. Becheikh, L. Falk, J.-M. Commenge, S. Corbel. Determination of kinetic constants of a photocatalytic reaction in micro-channel reactors in the presence of mass-transfer limitation and axial dispersion. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 223 (2011) 202-211.
- [32] M.C. Hidalgo, D. Bahnemann, Highly photoactive supported TiO_2 prepared by thermal hydrolysis of TiOSO_4 : Optimisation of the method and comparison with other synthetic routes. *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 259–266.
- [33] M.C. Hidalgo, S. Sakthivel, D. Bahnemann, Highly photoactive and stable TiO_2 coatings on sintered glass. *Applied Catalysis A: General* 277 (2004) 183–189.
- [34] E. Rossetto, D.I. Petkowicz, J.H.Z. dos Santos, S.B.C. Pergher, F.G. Penha. Bentonites impregnated with TiO_2 for photodegradation of methylene. *Applied Clay Science* 48 (2010) 602–606.
- [35] C. Ooka, H. Yoshida, M. Horio, K. Suzuki, T. Hattori. Adsorptive and photocatalytic performance of TiO_2 pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity. *Applied Catalysis B: Environmental* 41 (2003) 313–321.
- [36] K. Zimny, T. Roques-Carmes, C. Carteret, M.J. Stébé, J.-L. Blin, Synthesis and Photoactivity of Ordered Mesoporous Titania With Semicrystalline Framework, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 6585–6594.
- [37] B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto. Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3746-3752.

- [38] D.S. Kim, S.-Y. Kwak. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis A: General* 323 (2007) 110–118.
- [39] L.H. Kao, T.C. Hsu, K.K. Cheng. Novel synthesis of high-surface-area ordered mesoporous TiO₂ with anatase framework for photocatalytic applications. *Journal of Colloid and Interface Science* 341 (2010) 359–365.
- [40] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *Journal of Catalysis* **203**, 82–86 (2001).
- [41] J.L. Blin, M.J. Stébé, T. Roques-Carmes. Use of Ordered Mesoporous Titania with Semi-crystalline Framework as Photocatalyst. *Colloids and Surfaces A* 407 (2012) 177-185.

CHAPITRE I
LE TRAITEMENT
PHOTOCATALYTIQUE : CHOIX DES
MATERIAUX

TABLES DES MATIERES

I. INTRODUCTION :	23
II. CATALYSE HETEROGENE, PHOTOCATALYSE	23
III. LE DIOXYDE DE TITANE	24
<i>III.1. Les principaux types cristallographiques de titane</i>	25
III.1.1. TiO ₂ Rutile	25
III.1.2. TiO ₂ Anatase	26
<i>III.2. La chimie de surface de l'oxyde de titane</i>	26
III.2.1. Groupements chimiques à la surface de titane	27
.....	28
III.2.2. Caractérisations des groupements de surface	28
III.2.3. Quantification des tilanols	29
<i>III.3. Les propriétés photocatalytiques de dioxyde de titane</i>	30
III.3.1. Caractéristiques et mécanisme	30
III.3.2. Adsorption et isothermes	33
III.3.3. pH et point de charge nulle (PCN)	38
IV. ARGILES	39
<i>IV.1. Introduction</i>	39
<i>IV.2. Minéralurgie et cristalochimie des argiles</i>	40
IV.2.1. Définition	40
IV.2.2. Eléments structuraux	41
IV.2.3. Critère et classification	42
<i>IV.3. La Bentonite de Géorgie (BG)</i>	44
V. ORGANOSILANES	45
<i>V.1. Définition d'un organosilane</i>	45
<i>V.2. L'interaction des organosilanes dans un milieu aqueux : hydrolyse/condensation</i>	45
<i>V.3. Fonctionnalisation de la surface d'oxyde de titane par greffage d'organosilane</i>	46
<i>V.4. Mécanisme de greffage d'organochlorosilane sur l'oxyde de titane</i>	46
<i>V.5. Facteurs influençant le greffage des oxydes par des organosilanes</i>	48
V.5.1. Influence du solvant	48
V.5.2. Type et concentration des organosilanes	49
V.5.3. Traitement thermique	49

V.5.4. Temps de la réaction et influence de la température.....	50
V.5.5. Prétraitement des oxydes	50
V.6. <i>Conclusion</i>	50

I. Introduction :

Ce chapitre est consacré à une brève présentation du procédé de photocatalyse. Ce procédé repose sur les propriétés oxydantes du dioxyde de titane en présence d'un rayonnement ultra-violet (UV) pour dégrader des polluants organiques. Un bref état de l'art sur les mécanismes de dégradation de polluants par photocatalyse sera présenté.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la description des matériaux utilisés lors de ce travail : dioxyde de titane, argile et polluants. Nous détaillerons également le protocole de greffage de molécules d'organosilanes sur du TiO_2 à travers les différentes méthodes et mécanismes décrits dans la littérature.

II. Catalyse hétérogène, photocatalyse

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est utilisée en très faible quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs par adsorption qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final. Notons qu'un catalyseur, s'il accélère une réaction, ne peut rien contre la thermodynamique. Il ne catalysera aucune réaction thermodynamiquement défavorable.

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel, on parle de catalyse **homogène** ou de catalyse **hétérogène**.

La **photocatalyse** est un cas particulier de catalyse hétérogène initiée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés, etc. adsorbés sur le catalyseur. Le dioxyde de titane TiO_2 est le plus important photocatalyseur utilisé dans les procédures de dépollutions.

III. Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane de formule TiO_2 provient de différents minerais (rutile, anatase, brookite,...). Le dioxyde de titane naturel est rare car il ne représente environ que 0.60 % de la croûte terrestre. De plus, les trois minéraux présentés ci-dessous sont composés d'environ 60% de dioxyde de titane. Appartenant à la catégorie des oxydes, ils contiennent également du fer (jusqu'à 10%), et par petites quantités du quartz, du tantale, et de l'étain....

L'utilisation industrielle première du TiO_2 fût la coloration blanche principalement dans les peintures, puis dans d'autres produits tels que les cosmétiques ou les aliments (colorant E-171). Par ailleurs, le dioxyde de titane absorbe fortement la lumière UV. Cette propriété motive son utilisation actuelle comme éléments entrant dans la constitution des crèmes solaires à haut indice de protection (particules de rutile) [1] [2] [3]. A l'heure actuelle, il sert aussi de catalyseur pour l'industrie chimique [4]. Grâce à son haut indice de réfraction, il est également utilisé dans les revêtements antireflets des cellules solaires en silicium ainsi que dans de nombreux films minces développés pour des dispositifs optiques [5]. Le TiO_2 est utilisé avec succès pour des applications concernant la détection de gaz en raison de la forte dépendance de sa conductivité électrique avec la composition du gaz ambiant, ce qui permet de détecter d'infimes quantités d'éléments gazeux [6]. Sa non toxicité et sa biocompatibilité avec le corps humain font qu'il est également utilisé comme biomatériau pour remplacer et renforcer mécaniquement les implants osseux [7]. Il est toutefois à noter que, comme pour l'ensemble des matériaux, des doutes subsistent sur l'aspect non toxique du TiO_2 lorsque celui-ci est élaboré sous forme de poudres de dimensions nanométriques [8]. Sa stabilité chimique fait qu'il est aussi employé comme matériau de renforcement, voire de remplacement, pour la réalisation des cathodes de pile à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) [9] [10].

Enfin, les nanoparticules de TiO_2 présente des propriétés physiques et mécaniques intéressantes a savoir, une grande dureté (la rutile occupe la position 6.5 dans l'échelle de Mohs pour la dureté), et une grande surface spécifique [11]. En plus, les nanoparticules de TiO_2 possèdent des caractéristiques biologiques particulières : bactéricide et inhibiteur d'odeur [12].

III.1. Les principaux types cristallographiques de titane

III.1.1. TiO_2 Rutile

Le rutile est la forme la plus abondante. Il tire son nom de sa couleur rouge, la plus typique, bien que ce minéral puisse être également représenté par des individus jaunes ou noirs. Le rutile cristallise dans le réseau de Bravais quadratique.

Le rutile est, avec l'anatase, la variété la plus répandue. Sa structure peut être décrite ainsi: chaque octaèdre TiO_6 partage deux arêtes opposées avec des octaèdres adjacents pour former des chaînes se développant selon l'axe c (Fig. 1 (a)). Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun de sommets (Fig. 1 (b)).

Les plans d'oxygène et les plans titane-lacune, se développant suivant les plans (100) et (010), sont séparés par une distance faible de $d(100) = 1,148 \text{ \AA}$, conférant au rutile une densité massique élevée ($d = 4,24$). Les lacunes sur le réseau de titane font apparaître des tunnels à section carrée selon [001]. Le rutile se présente sous la forme de longs prismes alors que l'anatase se trouve sous la forme d'octaèdres. Au-delà de 700°C , l'anatase se transforme en rutile.

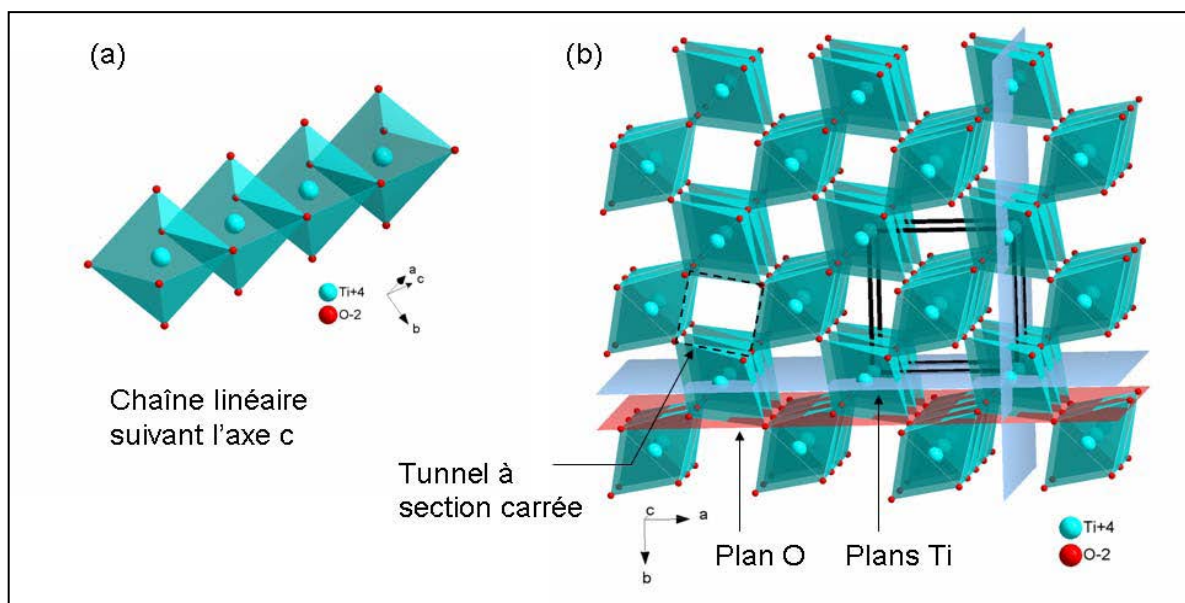


Figure 1: Structure du rutile : (a) chaîne linéaire suivant l'axe c, (b) maille faisant apparaître les plans O et les plans Ti ainsi que les tunnels de section carrée.

III.1.2. TiO_2 Anatase

L'anatase est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique.

Les octaèdres TiO_6 sont reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne selon l'axe a, en zigzag selon l'axe c (Fig. 2 (a)). Ce type de chaîne est aussi rencontré dans la variété TiO_2 et dans certains titanates de sodium. L'association des chaînes par mise en commun de sommets (selon l'axe b) constitue des blocs (Fig. 2 (b)) qui s'associent selon l'axe c par mise en commun d'arêtes pour former un réseau tridimensionnel (Fig. 2 (c)).

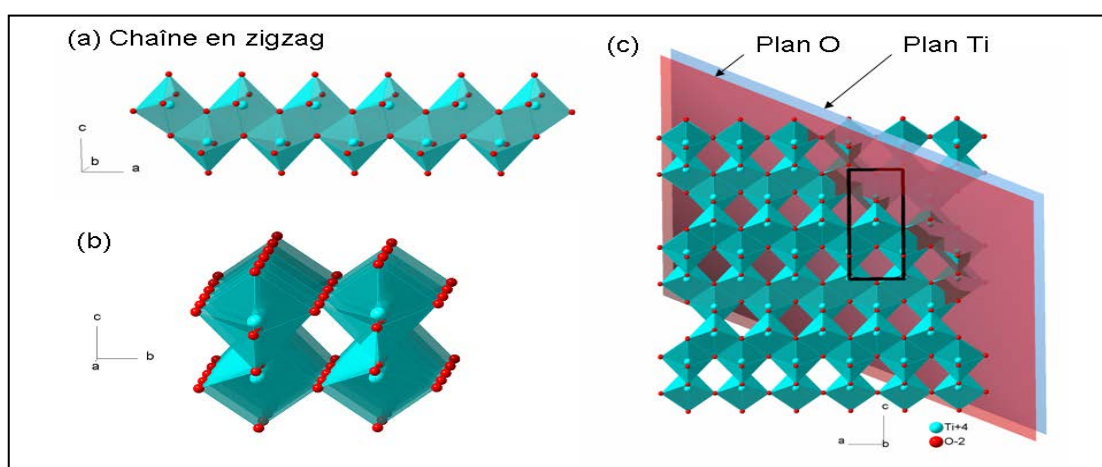


Figure 2: Structure de l'anatase : (a) chaîne en zig-zag, (b) association suivant b de deux chaînes en zig-zag, (c) structure dans le plan [010].

Les plans d'atomes d'oxygène et les plans titane-lacune sont clairement visibles selon l'axe [112]. Ils sont séparés par une distance, d_{11-2} égale à 1,166 Å, supérieure à celle du rutile d'où une densité plus faible ($d = 3,92$). Les lacunes dans les plans cationiques font apparaître des tunnels selon deux directions cristallographiques symétriquement identiques (100) et (010). Par calcination entre 630 et 1050 °C, l'anatase se transforme de manière irréversible en TiO_2 rutile variété thermodynamiquement plus stable [13]. Cette transformation de phase apparaît à une température plus élevée lorsque les cristallites sont de grandes dimensions traduisant la compétition qui existe entre les énergies de surface et de volume [14].

III.2. La chimie de surface de l'oxyde de titane

Deux types d'atome de titane se trouvent à la surface du solide TiO_2 : l'atome lié à un atome d'oxygène dans le pont Ti-O-Ti, et celui lié à un groupe hydroxyle OH, Ti-OH. Ce sont

ces derniers qui pourraient être à l'origine de greffage ou d'une réaction chimique avec une molécule organique qui possède un groupe fonctionnel particulier tel que les organosilanes. Dans des conditions particulières, les ponts Ti-O-Ti peuvent également être actifs ce qui leur confère une certaine réactivité.

De plus, en contact avec l'atmosphère, le TiO_2 adsorbe de l'eau (physisorbée) à sa surface [15]. Ces molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes et constituent un réseau multicouche à la surface du titane. La déshydratation de la surface a lieu à partir de 120°C et se poursuit progressivement jusqu'à 200°C pour les molécules indirectement liées à la surface de titane. Au-delà de 400°C les groupes tilanol (Ti-OH) commencent à se transformer en pont Ti-O-Ti [16].

III.2.1. Groupements chimiques à la surface de titane

L'étude de la surface de titane consiste à évaluer la nature et la répartition des liaisons métal-oxyde (M-O), ainsi que la quantité d'eau physisorbée à la surface.

Dans notre étude le nombre maximum de groupements hydroxydes OH à la surface dépendra non seulement du nombre de Ti en unité de surface, mais également de la susceptibilité des groupements hydroxydes à être porté par un atome de titane.

Les études montrent la présence de plusieurs types des fonctions oxygénées à la surface des oxydes métalliques [16] [17]. Les trois principaux types de fonctions sont (Fig. 3) :

- Les **pont Titoxane**, où deux atomes de titane sont liés entre eux par un atome d'oxygène à la surface.
- Les groupements **Tilanols isolés**, pour lesquels l'atome de titane forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de cœur et une quatrième avec un hydroxyle de surface.
- Les groupements **Tilanols vicinaux**, où deux fonctions hydroxyles liés à deux atomes de titane différents sont suffisamment proches pour interagir par des liaisons hydrogènes [18].

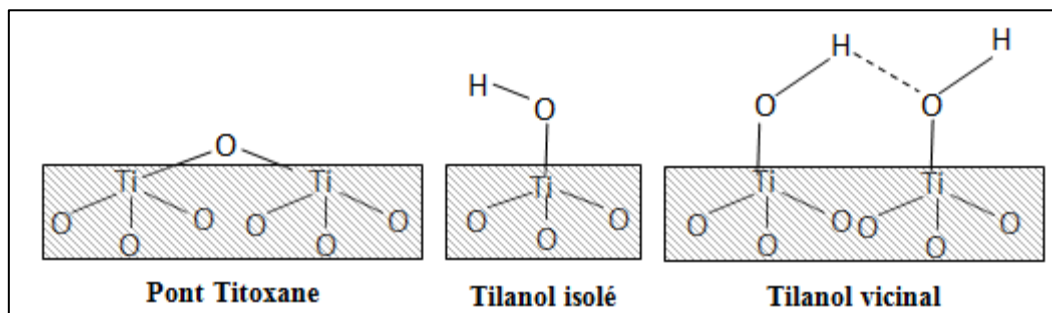


Figure 3: Différents groupements en surface du titane.

III.2.2. Caractérisations des groupements de surface

Il existe différentes techniques spectroscopiques pour caractériser la surface des oxydes métalliques : la spectroscopie infrarouge [19] [4], la spectroscopie RMN [20] [21] à l'état solide et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) [22].

La spectroscopie infrarouge fournit de nombreuses informations sur la surface de titane. La région $3800-3600\text{ cm}^{-1}$ est la plus souvent étudiée car elle contient les vibrations d'élongations des hydroxydes [4] [23].

Le nombre d'onde de la vibration d'élongation d'un hydroxyle à la surface des oxydes est particulièrement sensible aux facteurs suivants [24] [4] :

- Nature cristalline (Anatase, Rutile, Silice....)
- Surface spécifique.
- L'environnement qui entoure la liaison hydroxyle (liaison hydrogène, pollution..).
- Le plan réticulaire de clivage de la surface (001,101...).

Le tableau 1 récapitule les déplacements chimiques en RMN de ^1H [25], les bandes IR caractéristiques des différents types de groupement hydroxydes [4] [23] [26] [27] ainsi que les caractérisation par spectroscopie de photoélectron XPS [22] [25] [28].

Types	Isolés	Vicinaux	Ponts Titoxane
Méthode de détection			
IR	A(001) : 3715-3717 cm ⁻¹	A(001) : 3665-3736 cm ⁻¹	3540 cm ⁻¹
RMN ¹ H		δ = 2.3 ppm	δ = 6.7 ppm
XPS O _{1s}		532.2 eV	531 eV

Tableau 1: Données caractéristiques en IR, RMN ¹H, XPS O_{1s} des différents types de groupements hydroxydes de surface ainsi que les ponts titoxane. A= Anatase, R= Rutile.

On remarque que la spectroscopie infrarouge permet de différencier les différents types de groupements hydroxydes. Cependant, les valeurs de longueur d'ondes ne sont pas définitives car elles peuvent varier selon différents facteurs. On note également que les molécules d'eau physisorbées à la surface peuvent apparaître en IR à $\nu \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ ainsi qu'en XPS avec un pic vers 533,5 eV.

III.2.3. Quantification des tilanols

Comme nous l'avons dit précédemment, l'interaction entre les composés organiques et la surface de titane se fait par l'intermédiaire des groupements tilanols de surface. Il est donc important de pouvoir les quantifier. Les différentes techniques utilisées peuvent être classées en trois grandes catégories : calculs théoriques, méthodes physiques et méthodes chimiques. Chacune présente certaines difficultés, ce qui implique que les résultats doivent être considérés avec précautions.

De nombreuses études théoriques ont été consacrées à la phase rutile de TiO₂, mais beaucoup moins sur la phase anatase [29], car c'est la phase stable dans des conditions du traitement thermique. La plus récente est la méthode DFT (density functional theory) [30] [31] [32] [33] qui a prouvé une efficacité pour déterminer l'énergie de surface et la morphologie des particules. L'inconvénient principal de cette méthode est qu'elle est limitée à des structures cristallines bien définies. Pour une surface de titane métastable-anatase contenant 80% de face (001) et de 20% de face (101) à une température de 400 K, le taux d'hydroxyle estimé par DFT est de l'ordre de 9,6 OH/nm² [23].

La méthode physique la plus utilisée est la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier. Elle est utilisée dans la zone du proche infrarouge ($4000-8000\text{ cm}^{-1}$) ou bien en mode transmission sous vide afin d'éliminer la superposition entre les bandes de l'eau physisorbée sur les titanols et les bandes des titanols liés à la surface qui se situent dans la zone de moyen infrarouge ($3800-3400\text{ cm}^{-1}$). La spectroscopie Raman [34] est une technique qui permet également de caractériser les groupements hydroxydes à la surface des oxydes. Elle est principalement utilisée avec des silices amorphes [35][36]. L'analyse thermogravimétrique [37] [38] est également employée pour estimer la densité de groupements hydroxydes sur la surface des oxydes métalliques. Elle est basée sur la déconvolution de la courbe de thermogravimétrie différentielle qui permet de distinguer entre les deux phénomènes : « deshydratation : deshydroxilation ».

Enfin les méthodes chimiques [39] consistent à faire réagir les hydroxydes des surfaces avec des composés chimiques et ensuite de doser la quantité fixée à la surface. Parmi les méthodes chimiques on cite : le titrage Karl Fisher, méthode de Sears, la deutération [18].

III.3. Les propriétés photocatalytiques de dioxyde de titane

III.3.1. Caractéristiques et mécanisme

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que semi-conducteur de type-n depuis que Fujishima et Honda ont établi en 1972 qu'une électrode de TiO_2 sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène [40].

Un semi-conducteur est un cristal non métallique dont le phénomène d'interférence entre les ondes des électrons (longueur d'onde liée au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation de deux bandes (valence et conduction) séparées par une troisième qui s'appelle le band gap ou bande interdite (Fig. 4) [41].

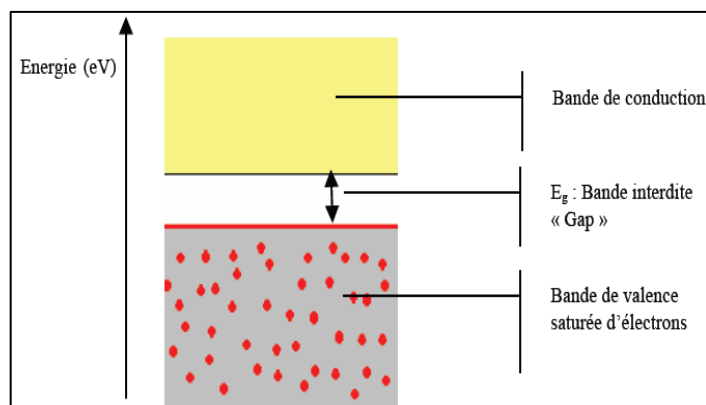


Figure 4: Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.

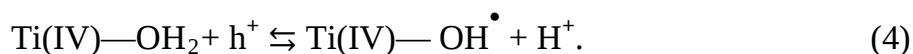
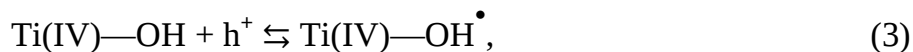
La bande de valence est remplie d'électrons (saturée) tandis que la bande de conduction reste totalement vide. L'application d'une certaine forme d'énergie (thermique, magnétique et/ou lumineuse) supérieure ou égale à la largeur du bande gap fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce dernier devient donc un électron de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a donc formation d'une paire électron/trou. Si l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence on parle de recombinaison directe électron/trou.

La longueur d'onde d'un rayonnement lumineux utilisée pour la création des électrons conducteurs passant par la bande interdite E_g est déterminée par la loi de la Planck $E_g = h \frac{c}{\lambda}$, où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, c est la vitesse de la lumière et h la constante de Planck.

Il apparaît donc que la longueur d'onde du rayonnement incident λ , doit être supérieure ou égale à $\frac{hc}{E_g}$ ($\lambda \geq \frac{hc}{E_g}$) pour former une paire electron/trou [42].

L'activité photocatalytique du TiO_2 est généralement employée, pour dégrader des substances organiques en espèces moins nocives pour l'environnement ou la santé. Il est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse car il est un des matériaux les plus actif pour la dégradation de polluants. De plus, il présente de nombreux avantages car il est non toxique, stable et peu coûteux.

Pellizetti et al. [43] ont proposé que le procédé d'activation photocatalytique du TiO_2 par la lumière peut être défini par les équations suivantes :



Après la première étape (1), les charges produites (paire électron-trou) vont soit migrer à la surface du solide pour initier des réaction d'oxydo-réduction (2,3,4), soit se recombiner et donc désactiver la réaction photocatalytique .

On voit donc que les paires électron-trou menant à la formation d'espèces radicalaires réactives $\text{OH}^\cdot$ sont, entre autres, capables d'oxyder les polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité [44], voire en solution [45]. Cependant, la faible durée de vie des radicaux $\text{OH}^\cdot$ due à leurs très forte réactivités incite la majorité des auteurs à penser que ces oxydations par les $\text{OH}^\cdot$ ont lieu principalement en surface du TiO_2 . Les mécanismes possibles d'élimination des polluants sont donc multiples :

- Oxydation directe par les trous.
- Réduction par les e^- libres de la bande de conduction.
- Oxydation par les espèces radicalaires formées à la surface du catalyseur par les mécanismes illustrés par les équations 3 et 4.

La Fig. 5 représente schématiquement le mécanisme de la photocatalyse à la surface de TiO_2 .

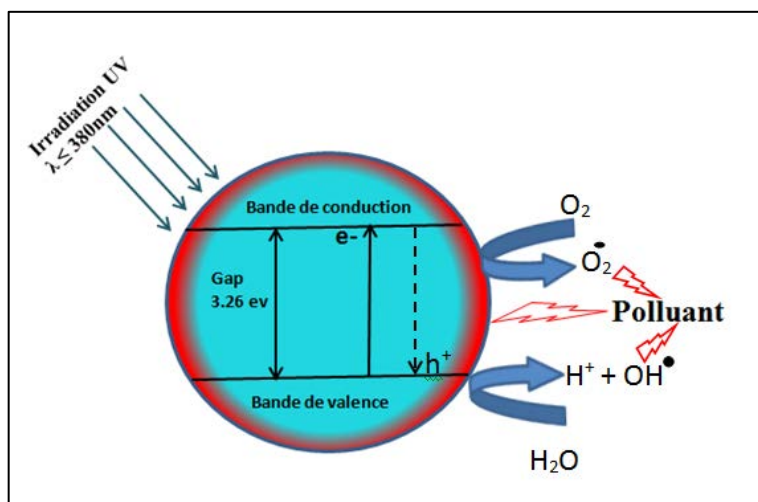


Figure 5: Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de TiO_2 .

III.3.2. Adsorption et isothermes

L'adsorption du polluant à la surface du catalyseur est l'étape initiale indispensable à la photocatalyse qui est un procédé hétérogène nécessitant un contact entre la molécule à dégrader et le catalyseur. Les interactions entre le photocatalyseur solide et les molécules organiques en phase liquide jouent donc un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique. Expérimentalement, l'étude de l'adsorption est déterminée en mesurant la quantité d'adsorbat (polluant) pouvant être adsorbée par un adsorbant donné (catalyseur). La mise en contact d'un solide et d'une solution contenant des molécules adsorbables, de concentration initiale C_0 , va induire un transfert d'une certaine quantité de ces molécules vers la surface du solide (Fig. 6, zone A) et ensuite la solution va atteindre un équilibre thermodynamique (concentration d'équilibre C_e) avec la phase adsorbée (Fig. 6, zone B).

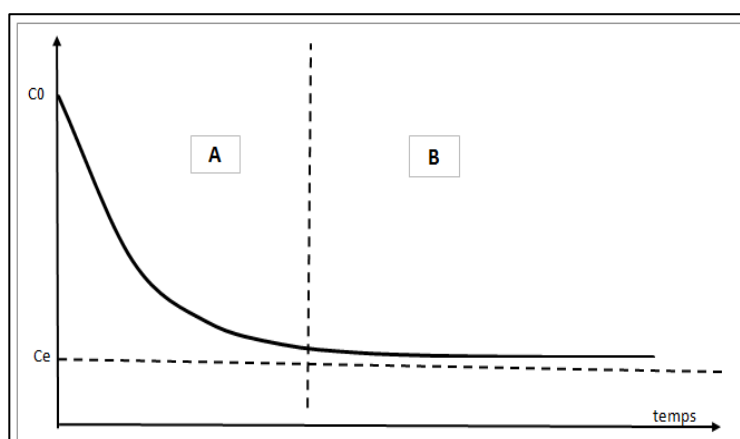


Figure 6: Cinétique d'adsorption d'un adsorbat sur un adsorbant.

Pour compléter l'étude de l'adsorption on détermine, par simple calcul, la quantité de matière adsorbée à l'équilibre, notée Q_e , exprimée soit en milligramme d'adsorbat par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}), soit en moles par mètre carré de catalyseur (mol m^{-2}), voire en molécules adsorbées par nanomètre carré de surface (molécules nm^{-2}). Finalement la relation, à une température donnée, entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau s'appelle l'isotherme d'adsorption. Une isotherme d'adsorption représente la quantité Q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbable à une température donnée ($Q_e = f(C_e)$).

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés. Le modèle de Langmuir (Fig. 7) reste cependant le modèle cinétique le plus répandu en photocatalyse hétérogène car il permet de modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dégradation photocatalytique de nombreux composés.

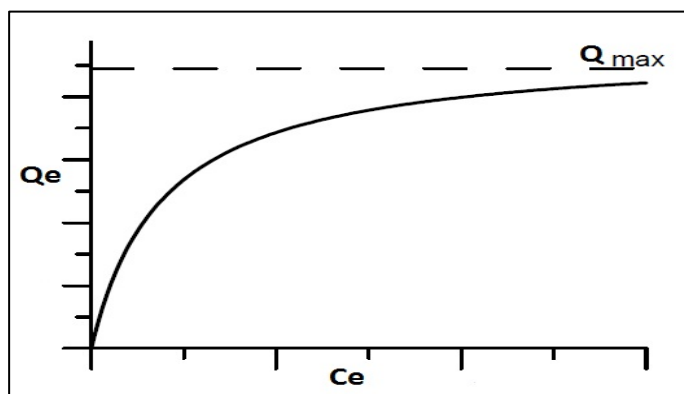


Figure 7: Isotherme Langmuir.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- L'adsorption est limitée à la première couche.
- Un site d'adsorption est destiné pour chaque molécule adsorbée (Adsorption localisée).
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- Les molécules sont indispensables.
- Les liaisons latérales sont nulles.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbée à la surface du catalyseur (Q_e), ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat (θ).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{ads}\theta = \frac{k_{ads}Q_e}{Q_{max}} \quad (5)$$

Or θ représente le rapport du nombre de sites d'adsorption effectivement occupés par des adsorbats N_i au nombre de sites total N_0 .

On suppose que la vitesse d'adsorption de l'espèce 'i' considérée est proportionnelle à sa concentration en solution et à la fraction de sites d'adsorption non occupées. Il vient :

$$r_{ads} = k_{ads}(1 - \theta_i)C_i \quad (6)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés :

$$V_{des} = k_{des}\theta_i \quad (7)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$k_{ads}(1 - \theta_i)C_i = k_{des}\theta_i \quad (8)$$

Soit :

$$\theta_i = \frac{KC_i}{1 + KC_i} \quad (9)$$

Avec $K = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$

Il vient donc directement l'expression suivante de la vitesse initiale r_{LH} (langmuir-Hinshelwood) et qui est considérée identique à la vitesse de dégradation photocatalytique :

$$r_{LH} = k \frac{KC_i}{1 + KC_i} \quad (10)$$

Avec k est la constante apparente de vitesse du processus de photodégradation ($\text{mmol/m}^2/\text{s}$)

La représentation graphique de la vitesse en fonction de la concentration à l'équilibre est donnée sur la Fig. 8.

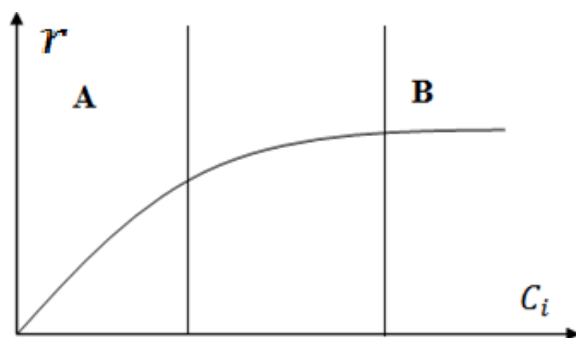


Figure 8: Vitesse de la dégradation photocatalytique en fonction de la concentration de polluant en équilibre.

On peut analyser dans cette figure 2 parties essentielles :

Partie A où $C_i < 10^{-3} \text{ M}$:

D'après la formule (10), $KC_i \ll 1$, on a $r_{\text{LH}} = kKC_i$. L'équation obéit à une loi de cinétique de premier ordre de type $r = -\frac{dC}{dt} = kC$ avec k la constante cinétique de la réaction et C_t la concentration du réactif à l'instant t .

En séparant les variables et en intégrant entre $t = 0$ et t , on obtient:

$$\int_0^t \frac{1}{C} dC = -k \int_0^t dt = -kt \quad (11)$$

Comme la primitive $\int \frac{1}{x} = \ln|x|$, on aura finalement :

$$\ln C_t - \ln C_0 = \ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = k t \quad (12)$$

La représentation graphique de cette équation nous permet de déterminer la constante de vitesse

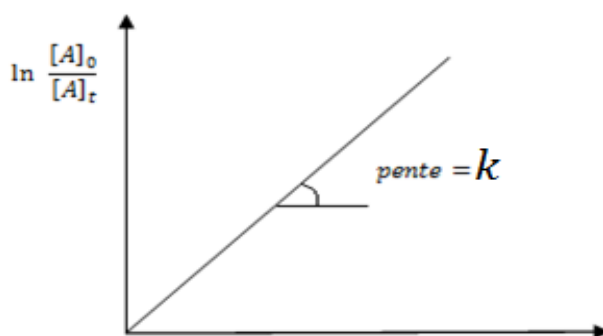


Figure 9: Représentation graphique d'une équation cinétique du premier ordre.

de la réaction comme la montre la Fig. 9 :

Par définition, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ par rapport à un réactif donné est le temps pour lequel la concentration de ce réactif a diminué de moitié. Donc, au temps $t_{1/2}$

$$C_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} C_0 \quad (13)$$

Pour une réaction du premier ordre le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est obtenu à partir :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,693}{k} \quad (14)$$

Partie B où $C_i \gg 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$:

Dans cette partie on peut considérer que le catalyseur est saturé. On a donc $K C_i \gg 1$ et l'Eq.

(10) donne $k = -\frac{dC}{dt}$. De ce fait :

$$C = -kt + C_0 \quad (15)$$

La vitesse est constante et indépendante de la concentration initiale du réactif. La variation de la concentration du réactif suit une droite de pente négative. Donc on est dans un système cinétique d'ordre zéro.

Pour le temps de demi-réaction $t_{1/2}$, on obtient:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{C_0}{2k} \quad (16)$$

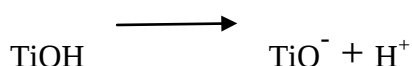
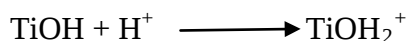
Au cours de ce travail de thèse toutes les manipulations de photocatalyses ont été réalisées avec de très faibles concentrations de polluant. Des cinétiques d'ordre 0 ou 1 ont été obtenues selon la présence ou non d'agitation ou non dans le réacteur photocatalytique.

III.3.3. pH et point de charge nulle (PCN)

La relation entre le pH et le PCN est un des facteurs les plus importants pour l'efficacité photocatalytique car elle détermine la vitesse d'adsorption du polluant sur le catalyseur et la stabilité colloïdale de la suspension.

Le pH de la solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du photocatalyseur. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le point de charge nulle (PCN). On observe généralement une forte agrégation des nanoparticules à ce pH (PCN). Le PCN de TiO_2 est situé autour de 6 - 7 (en unités de pH) [46].

De part et d'autre du PCN, les groupements hydroxyles de la surface portent une charge. Les deux équilibres suivants contrôlent le pH de la solution.



Les constantes d'équilibres de ces deux réactions sont: $\text{pK}_{\text{TiOH}_2^+} = 2,4$ et $\text{pK}_{\text{TiOH}} = 8$ [47].

La Fig. 11 représente, de façon schématique, la variation de la charge de surface de TiO_2 en fonction du pH.

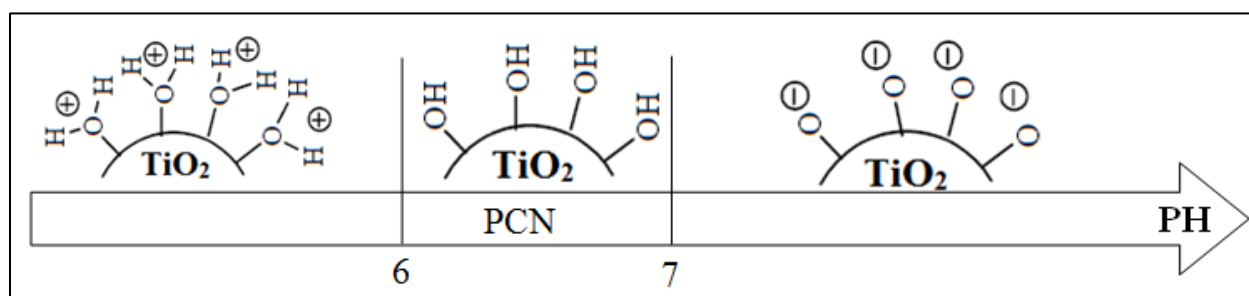


Figure 10: Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH.

D'autre part, le pH de la solution détermine la nature des espèces chimiques dominantes dans la solution pour des molécules partiellement dissociées dans l'eau. Deux molécules organiques ont été choisies pour ce travail comme des polluants tests, l'acide salicylique de $\text{pK}_a = 2,98$ et le méthyl orange de $\text{pK}_a = 3,39$. Ces deux espèces se dissocient partiellement dans l'eau comme un couple acido-basique ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3/\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$) pour l'acide salicylique et ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{S-OH}/\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{S-O}^-$) pour le méthyle orange. Les Figs.11 et Fig. 12 montrent

la nature des espèces chimiques dominantes pour des valeurs de pH plus petites ou plus grandes que celle du pKa pour l'acide salicylique et le méthyl orange.

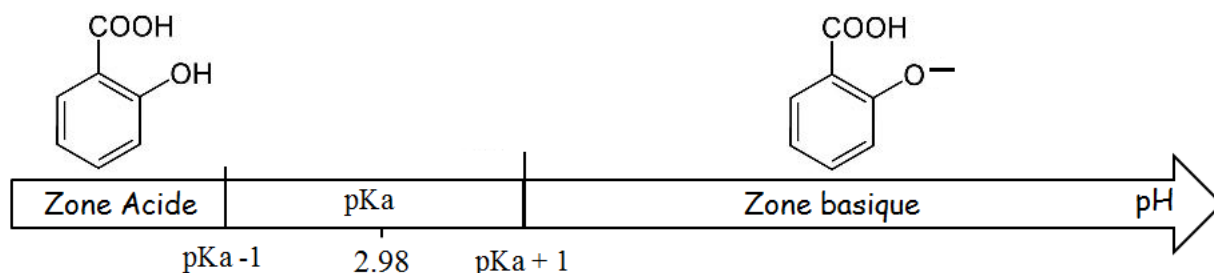


Figure 11: Zone de prédominance de l'acide salicylique et de sa base conjuguée en fonction du pH.

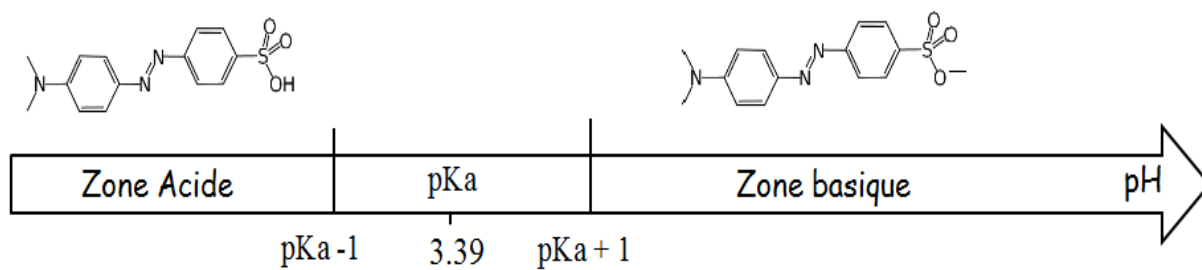


Figure 12: Zone de prédominance de l'acide salicylique et de sa base conjuguée en fonction du pH.

Il sera donc nécessaire pour mieux favoriser le phénomène d'adsorption des polluants sur la surface des photocatalyseurs, et pour mieux disperser les nanoparticules de TiO_2 dans la solution, d'ajuster et d'optimiser la valeur du pH. Celle-ci fournit, d'une part, la meilleure attraction polluant/photocatalyseur, en évitant les répulsions électrostatiques, et d'autre part, les charges nécessaires à la surface des nanoparticules pour faciliter leurs dispersions.

IV. Argiles

IV.1. Introduction

La disponibilité des argiles et leurs abondances dans la nature ainsi que l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur ces surfaces et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires leurs ont donnés un grand intérêt.

Les argiles présentent des propriétés physico-chimiques variées telles que le gonflement, l'adsorption, la capacité d'échanges des ions, les propriétés catalytiques, l'acidité de surface, la faible perméabilité.... Elles trouvent donc des applications extrêmement nombreuses : liant, céramique, décolorant, dépolluant (des eaux), stockage des déchets radioactifs, cosmétique, médicament, catalyse hétérogène....

IV.2. Minéralurgie et cristallographie des argiles

IV.2.1. Définition

Les roches argileuses sont des roches sédimentaires silicoalumineuses, constituées principalement de phyllosilicates accompagnées de divers autres composés tels que le quartz, les carbonates, les oxydes de fer d'aluminium [48].

La Fig. 13 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles [49]. On distingue 4 niveaux d'organisation: minéraux argileux ou phyllosilicates

- les plans (planes) sont constitués par les atomes.
- les couches (sheet), tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans.
- les feuillets (layer) correspondent à des combinaisons des couches.
- le cristal (crystal) résulte de l'empilement de plusieurs feuillets.

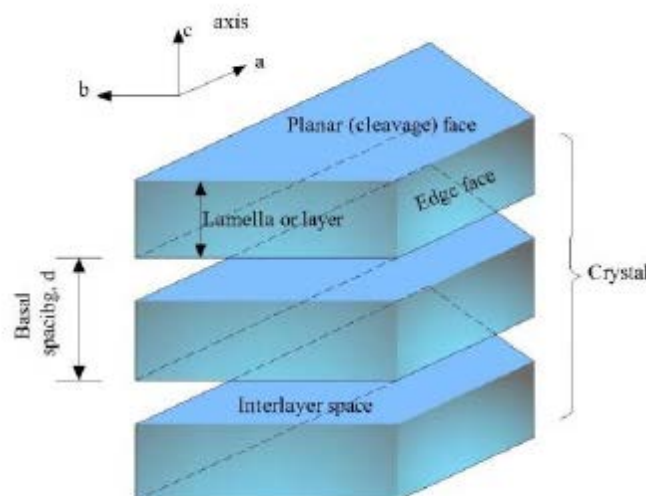


Figure 13: : Structure générale des phyllosilicates.

IV.2.2. Eléments structuraux

Les argiles lamellaires sont des phyllosilicates dont l'unité de base est le feuillet (Figure 14). Chaque feuillet est constitué par un empilement de couches tétraédriques (T) et de couches octaédriques (O). Ces couches sont formées par la superposition de plans d'oxygènes délimitant des cavités de formes tétraédriques ou octaédriques. La présence de cations à l'intérieur des cavités permet d'assurer la stabilité du feuillet. Les cavités tétraédriques sont occupées par des ions Si^{4+} et les cavités octaédriques par des ions $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$. Ces cations peuvent être substitués par des cations de nature différente mais de taille voisine (Al^{3+} et Fe^{3+} pour les tétraèdres et Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Li^{+} pour les octaèdres). Les substitutions hétérovalentes (remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} ou de Al^{3+} par Fe^{2+} par exemple) créent des déficits de charge généralement compensés par des cations, hydratés ou non, et localisés dans l'espace interfoliaire.

Il y a différents types d'argiles selon le type de feuillet. La Fig. 14 montre la structure de base de quelques types d'argile.

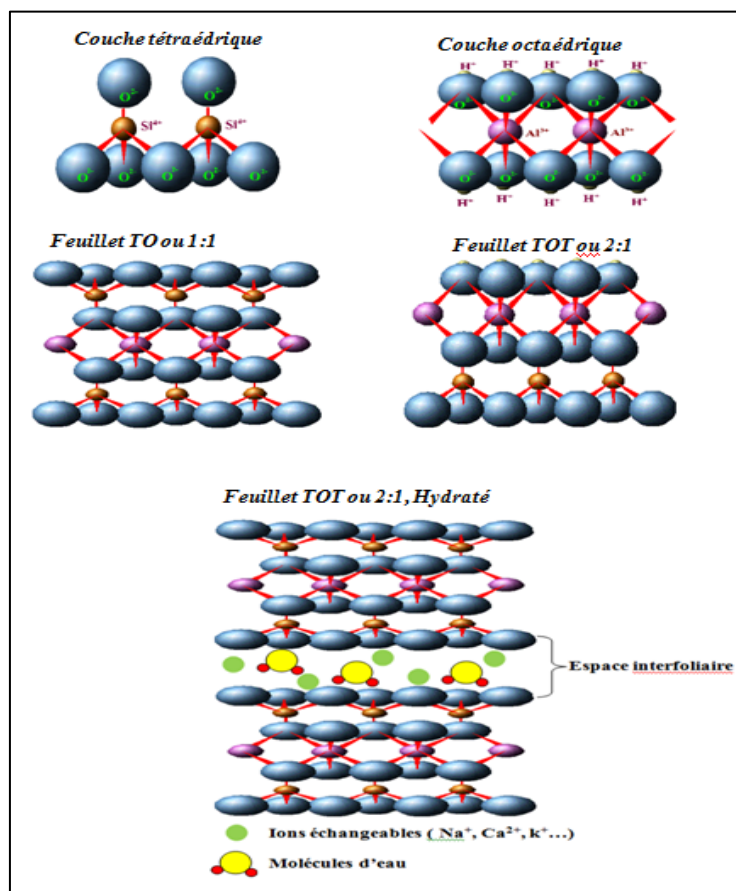


Figure 14: Structure de l'argile.

IV.2.3. Critère et classification

Les principaux critères de classification des argiles sont basés sur les paramètres suivants :

- la combinaison de feuillets (T/O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1).
- le type de cations dans l'octaèdre.
- la charge de la couche.
- le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...).

Les deux principaux types de feuillets sont les TO (ou 1/1), formés par l'assemblage d'une couche T et d'une couche O, et les TOT (ou 2 /1), formés par l'assemblage d'une couche O entre deux couches T.

Le tableau 1 montre les différents types de feuillets avec leurs caractéristiques.

Type de feuillet	Remplissage interfoliaire	Charge du feuillet pour $O_{10}(OH)_2$	Groupe	Sous-groupe (fonction de la nature octaédrique)	Exemple
1:1	Vide ou H_2O	$x \approx 0$	Serpentine-kaolinite	serpentine (triocta)	berthierine odinite cronstedite
				kaolinite (diocta)	Kaolinite
2:1	Vide	$x \approx 0$	Talc-pyrophyllite	talc (triocta)	
				pyrophyllite (diocta)	

Type de feuillet	Remplissage interfoliaire	Charge du feuillet pour $O_{10}(OH)_2$	Groupe	Sous-groupe (fonction de la nature octaédrique)	Exemple
2 : 1	Cations échangeables hydrates	$x \approx 0,2$ a $0,6$ tétra ou octa	Smectite	saponite (triocta)	
				montmorillonite (diocta)	Montmorillonite*
		$x \approx 0,2$ a $0,9$ tetra ou octa	Vermiculite	trioctaédrique	
				dioctaédrique	
	Cations non hydratés	$x \approx 0,5$ a 1 tetra	mica	trioctaédrique	
				dioctaédrique	muscovite, illite*
		$x \approx 0,2$ tetra	mica dur	trioctaédrique	
				dioctaédrique	
2:1:1	Hydroxydes	x variables, tétra + excès dans le feuillet hydroxyde	chlorite	trioctaédrique	chamosite
				dioctaédrique	

Tableau 2: Classification des phyllosilicates recommandée par l'AIPEA. *Exemple d'espèces intervenants dans cette thèse. Le matériau argileux intervenant dans cette thèse est la Bentonite de Géorgie, (BG) qui est riche en montmorillonite.

IV.3. La Bentonite de Géorgie (BG)

Les bentonites sont des matériaux argileux issus de l'altération de basaltes et riches en smectites. Les bentonites contiennent plus de 70 % d'argile gonflante (smectite) de type montmorillonite et d'autres minéraux argileux non gonflants tels que l'illite/muscovite et la kaolinite, ainsi qu'une quantité variable de minéraux détritiques (quartz et carbonates).

La caractérisation de la bentonite de Géorgie (Europe) est présentée dans le rapport ANDRA C.RP.1ENG.05.1 [50]. La BG est fournie par la société IKO (IBECO, S&B industrial Minerals GmbH). Du gypse et des oxydes de fer sont associés au gisement de bentonite. La DRX sur poudre révèle la présence de traces de quartz, de calcite, de sillimanite (SiAl_2O_5) et de pyrite. Le cliché MET (Fig. 15) montre la morphologie des couches des argiles [51]. Les analyses chimiques sont présentées dans le Tableau 3 [50]. La CEC, déterminée par échange à la cobaltihexamine, est de 104 meq/100 g de matière sèche par dosage chimique et de 97 meq/100 g par dosage UV. Cette différence est liée à la présence de phases solubles de type carbonate ou sulfate.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	MgO	CaO	Na_2O	perte de feu	Total
51.9	16.08	3.68	0.44	0.08	3.89	2.33	2.83		
FeO	$\text{CO}_2 \text{ tot}$	C_{org}	S_{tot}	H_2O^+	H_2O^-	K_2O	P_2O_5		
1	2.91	0.27	0.2	4.6	10.2	1.23	0.13	17.5	100.1

Tableau 3: Analyse chimique de la bentonite de Georgie (BG) en pourcentage massique [52].

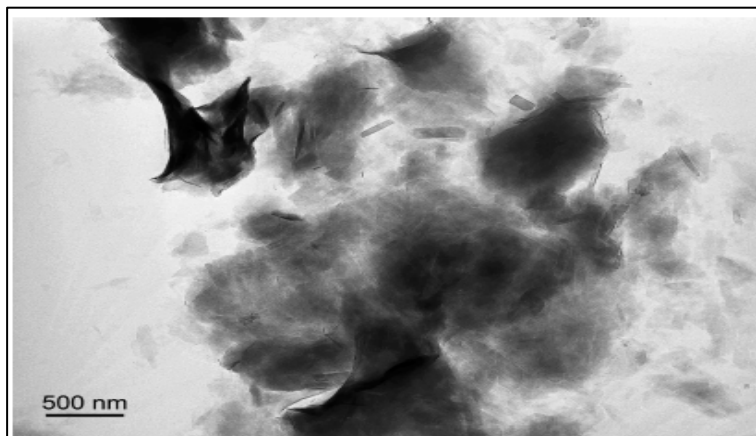


Figure 15: Cliché MET de particules de Montmorillonite (BG).

V. Organosilanes

V.1. Définition d'un organosilane

Un organosilane est un composé organique fonctionnalisé de formule générale $R_nSiX_{(4-n)}$ ($n=1,2,3$) où X représente une fonction ou un groupe hydrolysable (alcoxy, halogénure...) [18], et R un groupement organique non hydrolysable pouvant être porteur de fonctions chimiques intéressantes pour interagir avec le milieu d'application. Le terme fonctionnalité de l'organosilane désigne le nombre de groupement hydrolysables présents sur la molécule. Dans notre travail on a choisi le n-hexadecyltrichlorosilane (HTS), ($C_{16}H_{33}Cl_3Si$), avec trois chlores hydrolysables et le n-(6-aminohexyl)aminopropyltrimethoxysilane (AHAPS), ($C_{12}H_{30}N_2O_3Si$).

V.2. L'interaction des organosilanes dans un milieu aqueux :

hydrolyse/condensation

L'organosilane interagit fortement dans un milieu aqueux. Ces interactions ont été largement décrites dans la littérature [52] [53].

La première réaction qui a lieu est l'hydrolyse des groupements halogénure en silanol. Le silane peut condenser sur lui-même (homo-condensation) pour former des oligomères (Fig. 16), ou sur une surface d'oxyde (greffage).

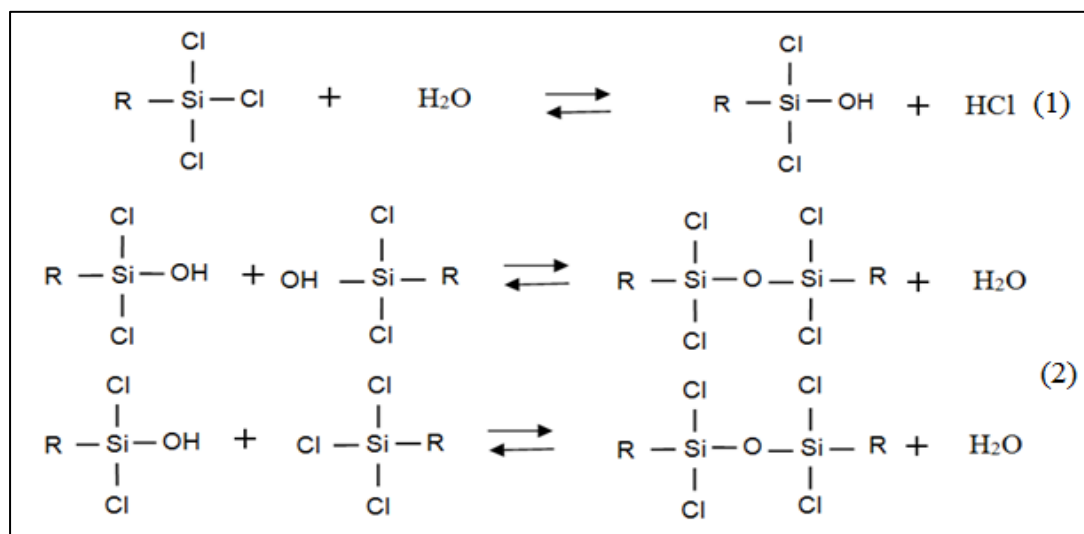


Figure 16: Hydrolyse (1) et condensation (2) d'un organochlorosilane.

On notera que la réaction de condensation conduira à la formation d'un réseau tridimensionnel en présence d'une quantité suffisante d'eau dans le milieu réactionnel [18].

Afin d'utiliser au mieux ces silanes comme agent de greffage sur un oxyde métallique, il est nécessaire de pouvoir contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation dans la solution et à la surface de l'oxyde.

V.3. Fonctionnalisation de la surface d'oxyde de titane par greffage d'organosilane

Le greffage des organosilanes sur une surface d'oxyde est généralement effectuée par deux principales méthodes [54] [55] :

- Une réaction entre un organosilane et les fonctions de surface de l'oxyde.
- La chloration de la surface d'oxyde métallique suivie, par la modification de la liaison metal-chlore (Me-Cl) par un réactif fonctionnel approprié.

Dans ce travail nous utiliserons la première de ces méthodes qui repose sur la réaction directe entre un organosilane, dissout dans un solvant organique, et les fonctions de la surface d'oxyde de titane en suspension dans ce solvant.

V.4. Mécanisme de greffage d'organochlorosilane sur l'oxyde de titane

Les applications visées après le greffage déterminent la méthode et le type de fonctionnalisation, notamment en ce qui concerne la nature des fonctions à immobiliser sur la

surface. Dans la plupart des cas, un recouvrement optimal, c'est-à-dire maximal et homogène, est recherché (monocouche).

Cependant peu d'études ont été consacrées aux mécanismes de greffage des organosilanes sur l'oxyde de titane car la plupart des travaux traitent du greffage sur la surface de silice [56]. Il est généralement admis que le greffage d'une molécule organique sur le titane a lieu via son interaction avec les tilanols de la surface ou bien, mais plus rarement et sous certaines conditions, via une interaction avec le pont titoxane.

La première étape du mécanisme de greffage sur TiO_2 consiste à hydrolyser le groupe halogénure (Fig. 17).

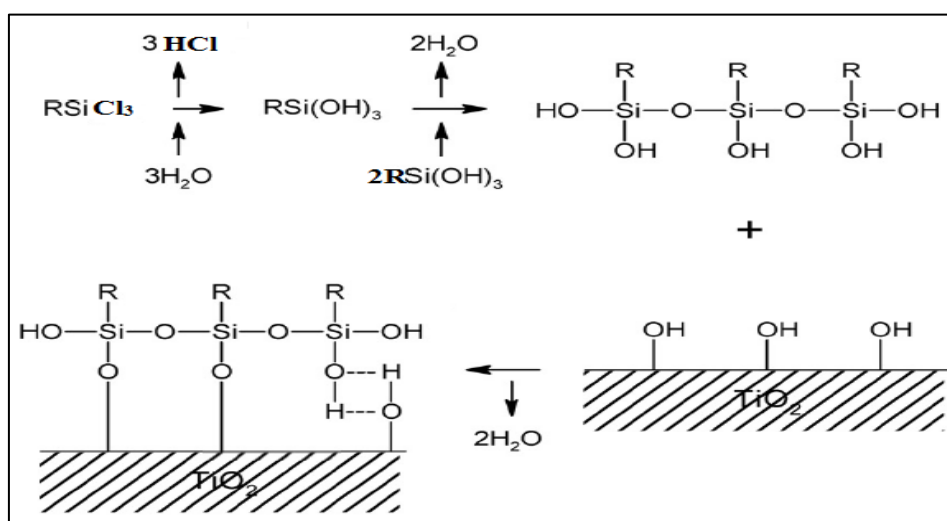


Figure 17 : Greffage chimique des organosilanes sur la surface des nanoparticules TiO_2 .

En présence d'eau, le silane hydrolysé commence une réaction d'homopolymerisation qui peut se produire simultanément avec une adsorption à la surface de titane par une liaison hydrogène. Cette adsorption est suivie d'une condensation de silane hydrolysée avec le tilanol de la surface avec élimination d'une molécule d'eau [57] [58] [59] [60].

Il faut noter que cette représentation reste théorique et certainement non représentative de la complexité des réactions possibles.

Après l'étape d'hydrolyse, les silanes hydrolysés s'accrochent non seulement à la surface mais peuvent également se réticuler de façon « horizontale », comme représenté dans la Fig. 18, ou bien ils forment une structure anarchique de couches tridimensionnelles liées à la surface de titane. Les types de liaisons et la forme de structure sont toujours déterminés par les conditions

expérimentales de greffage [61] [62]. La présence d'eau dans le milieu favorise l'hydrolyse des silanes et l'homo-condensation, ce qui rend plus difficile le contrôle de la monocouche [18].

Finalement, la réaction avec des silanes multifonctionnels ouvre la possibilité à un grand nombre d'interconnexion. Les différentes techniques montrent que les molécules interagissent entre elles et avec les groupements hydroxyles de surface de différentes manières [63]. Dans la plupart des cas, la proportion de molécules réellement liées à la surface n'est pas connue et une forte saturation de recouvrement peut être due, soit à l'adsorption compacte d'une monocouche d'organosilane soit à la polymérisation verticale des molécules. La Fig. 18 illustre les différentes possibilités de dépositions des molécules d'organosilanes à la surface des oxydes [18].

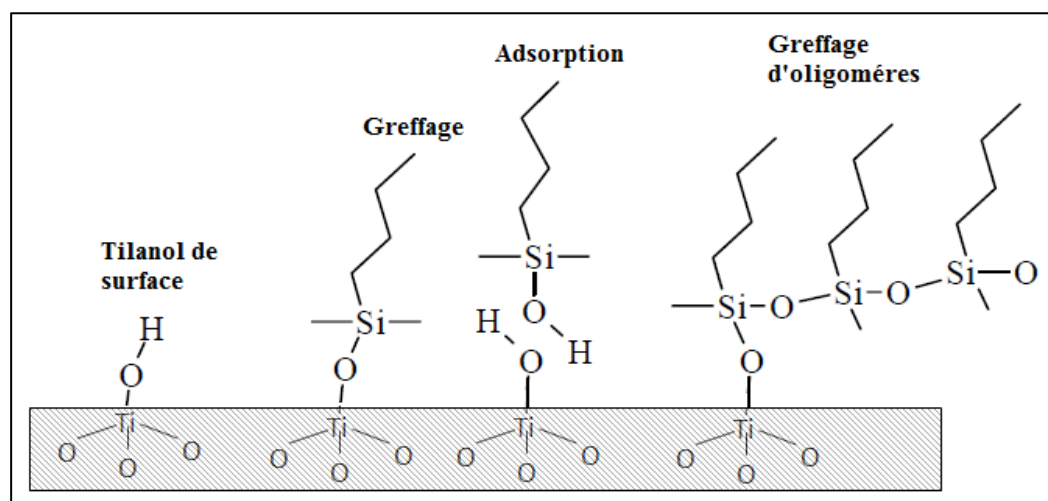


Figure 18: Possibilités d'interactions entre les organosilanes et la surface des oxydes.

Le type de l'oxyde et les propriétés physico-chimiques des oxydes (structure chimique, densité des hydroxydes OH^-) sont les éléments de base dans le mécanisme qui contrôlent la densité de greffage et l'orientation des molécules greffées en surface des oxydes. Toutefois, on trouve dans la littérature plusieurs paramètres facilement modifiables qui influencent fortement les réactions de greffage d'organosilane.

V.5.1. Influence du solvant

La nature du solvant joue un rôle très important sur le rendement et la structure du greffage. Les propriétés physiques du solvant (constante diélectrique et encombrement stérique) influencent les réactions d'hydrolyse-condensation de l'organosilane et la solubilité des espèces

hydrolysées. Lorsque la constante diélectrique diminue, la solubilité des espèces hydrolysées diminue. Behringer et Blumel [64] ont montré que l'utilisation de solvant apolaire lors du greffage conduit à un fort taux de recouvrement de la surface. Ils ont également montré qu'en augmentant la polarité du solvant le taux de recouvrement diminue jusqu'à une inhibition complète du greffage.

Le taux du greffage est également fortement lié à la présence d'eau dans la solution de greffage ou à la surface des oxydes. L'eau présente dans la solution favorise l'homo-condensation du silane par rapport à la réaction de greffage sur la surface et aboutit au greffage des oligomères [65]. De plus, l'eau surfacique catalyse la réaction de greffage et la formation des liaisons Me-O-Si à la surface des oxydes [66] [67]. Donc, la teneur en eau dans le milieu de greffage est un facteur essentiel pour contrôler le degré de polycondensation des organosilanes.

V.5.2. Type et concentration des organosilanes

Le taux de greffage (molécule/nm² ou molécule/g) est déterminé par la réactivité des organosilanes qui est liée à la nature et au nombre de groupement R et R' des organosilanes (R_nSi(OR')_{4n-n}). Par exemple, les organosilanes multifonctionnelles produisent une diversité de mode d'encrage d'alkysilanols et augmentent la tendance à l'homo-condensation aboutissant à un recouvrement plus dense ou multicouche [67] [18].

D'autre part, le groupement R a une grande influence sur la cinétique de condensation. L'encombrement stérique et la présence d'un ou de plusieurs groupes fonctionnels dans ce groupement modifient fortement sa réactivité [68] [69].

La formation des couches dépend évidemment de la concentration de silane en solution [70]. L'augmentation de la concentration en organosilanes dans la solution permet d'augmenter le taux de greffage sur la surface jusqu'à une valeur maximale correspondante à une concentration optimale au-delà de laquelle le taux de recouvrement ne varie plus (plateau) [71].

V.5.3. Traitement thermique

Le traitement thermique après le greffage favorise la condensation et la formation des liaisons chimiques entre les molécules des organosilanes et la surface des oxydes. Cette dernière étape peut comporter une période de chauffage des poudres greffées à des températures comprises entre 80 °C et 200 °C [72]. Ce traitement permet d'activer la chimisorption des molécules

physisorbées à la surface des oxydes à partir de la condensation avec les groupements hydroxyles.

V.5.4. Temps de la réaction et influence de la température

Le temps de la réaction est un facteur essentiel. Il est fortement lié à la nature de la surface et à la réactivité des organosilanes choisis. A son tour cette réactivité dépend de nombreux autres facteurs tels que l'hydratation de la surface en milieu organique ou bien la température du milieu qui peut jouer un rôle cinétique en favorisant à la fois les réactions d'hydrolyse et de condensation [18].

V.5.5. Prétraitement des oxydes

Comme déjà mentionné, la présence de l'eau dans le milieu réactionnel favorise l'homocondensation du silane et aboutit à la formation de multicouches. Pour cette raison le prétraitement du solide, à une température comprise entre 100 °C et 150 °C, avant le greffage permet de diminuer la teneur de la surface en eau physisorbée. Il devient donc possible de contrôler la formation de la monocouche et ainsi de favoriser la chimisorption à la surface [18].

V.6. Conclusion

Le greffage des organosilanes sur les oxydes métalliques est relié à de très nombreux paramètres tels que la température du milieu réactionnel, la quantité d'eau dans la solution, la nature et la concentration des organosilanes, et la nature de la surface. L'optimisation de tous ces paramètres aboutit à un protocole de greffage qui convient le mieux au besoin de chaque travail. Fig. 19 résume les différents paramètres dont il faut tenir compte lors de la fonctionnalisation d'une surface d'oxydes métallique [18].

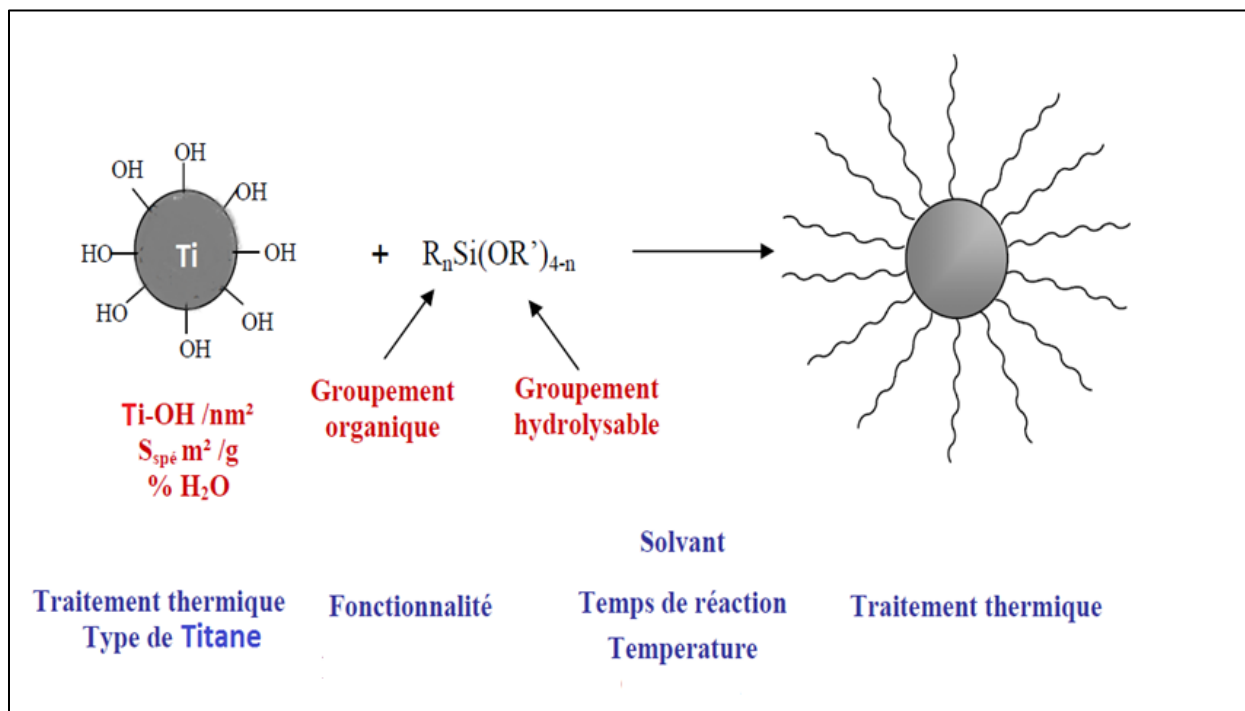


Figure 19: Principaux paramètres qui contrôlent la fonctionnalisation des particules d'oxyde par un organosilane.

CHAPITRE II
ETUDES CARACTERISTIQUES DES
MATERIAUX

Table des matières

I. INTRODUCTION	57
II. PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUE ET MORPHOLOGIQUE	57
II.1. Diffraction des rayons X	57
II.2. Spectroscopie Infrarouge à transmission de Fourier (FTIR)	59
II.3. Microscopie électronique à transmission (MET).....	60
II.4. Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS, Dynamic Light Scattering)	60
III. METHODES D'ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES ET ENERGETIQUES	61
III.1. Volumétrie d'adsorption point par point	61
III.2. Volumétrie d'adsorption continue	63
Principe de la modélisation.....	63
III.3. Détermination de l'énergie de surface par montée capillaire (méthode Chibowski) 65	
III.3.1. Montée capillaire	66
III.3.2. Approche théorique de Van Oss	68
III.3.1. Application et technique expérimentale.....	69
IV. METHODES D'OPTIMISATION ET DE QUANTIFICATION	72
IV.1. Dosage de carbone organique COT	72
IV.2. Spectroscopie UV-Visible.....	73
V. ETUDE DES PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUE	73
V.1. Réacteur photocatalytique.....	73
V.2. Protocole expérimentale.....	75

I. Introduction

Nous nous proposons dans ce chapitre de présenter les aspects expérimentaux, tant au niveau des montages de photocatalyse mis au point que de la caractérisation des photocatalyseurs.

Il débute par la présentation des méthodes expérimentales permettant la caractérisation des matériaux solides utilisés comme photocatalyseurs. Les différentes méthodes sont classées en trois grandes catégories. La première est l'analyse des propriétés chimiques et morphologiques. Elle est constituée de l'infrarouge en réflexion diffuse et en transmission, la détermination de la quantité totale du carbone organique avec un analyseur TOC, l'analyse de la composition chimique, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission et la volumétrie d'adsorption point par point d'azote (BET). La deuxième concerne l'analyse de propriétés énergétiques superficielles. Elle est composée de la volumétrie d'adsorption continue d'azote et d'argon et de la montée capillaire. Cette étude nécessite également de connaître la charge et la stabilité des suspensions de dioxyde de titane en déterminant le potentiel zêta et la taille des particules.

Ce chapitre se poursuivra par la présentation des montages de photocatalyse développés et des techniques analytiques employées pour suivre les réactions photocatalytiques.

II. Propriétés cristallographique et morphologique

II.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X constitue l'outil principal pour déterminer la nature des phases cristallisées, leur structure et éventuellement leur degré de cristallinité.

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes formant ainsi des mailles. Ces mailles ont des longueurs d'arêtes et des angles qui leurs sont propres. On peut donc identifier les éléments selon leurs mailles. On peut aussi associer une famille de plans (appelés réticulaires) à différents cristaux. Ces plans sont caractérisés par leur orientation, leur distance interplanare (d), la densité des points dans chacun d'eux et le nombre de plans équivalents.

Sur la Fig. 20, on voit différentes distances interplanaires associées à la même organisation d'atomes.

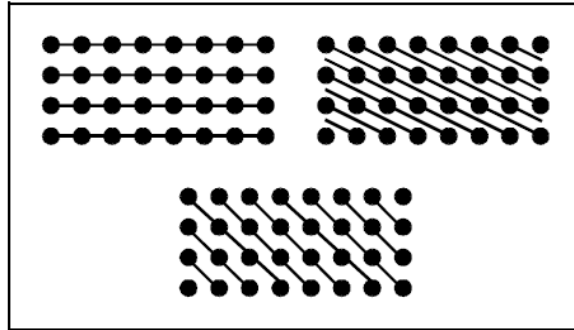


Figure 20: Distance interplanaire.

Exposé à un faisceau monochromatique de rayons X, ces plans agiront comme des surfaces réfléchissantes. On aura interférence constructive si la différence de chemin optique des rayons réfléchis provenant des différents plans, est un multiple entier de la longueur d'onde λ (Fig. 21). Pour une certaine λ , cette condition est liée à d et θ selon la loi de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

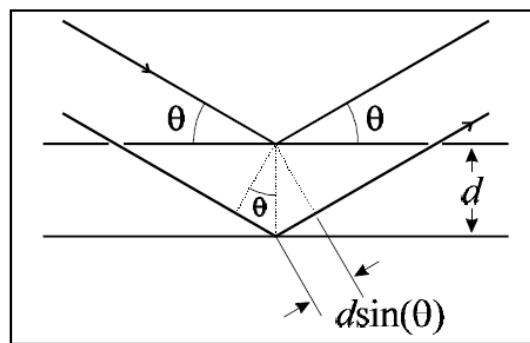


Figure 21: Loi de Bragg.

Cette formule permet de déterminer les équidistances caractéristiques de l'objet périodique analysé. L'intensité et la forme des raies obtenues (largeur à mi-hauteur) sont influencées par l'extension du domaine d'interaction élastique selon la direction normale au plan considéré. Cette extension est limitée par la présence de défauts, de changement d'orientation... Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent. Il peut être mesuré à partir de la formule de Scherrer :

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta_0} \quad (2)$$

Avec $\Delta(2\theta)$ la largeur à mi-hauteur de la raie de la réflexion considérée (en radians) et L la longueur du domaine cohérent selon l'angle θ .

La diffraction des rayons X a été utilisée ici pour caractériser les espèces minérales et évaluer le comportement de l'argile utilisé. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés sur deux appareils BRUKER D8, l'un opérant avec la raie $K\alpha$ du cobalt Co (1.7889 Å) et l'autre avec la raie $K\alpha$ de cuivre Cu. Afin de s'affranchir de l'effet de fluorescence et de la radiation $K\beta$, un monochromateur en graphite est associé à un détecteur SolX. Le pas, le temps de comptage ainsi que le domaine de diffraction $2(\theta)$, varient selon le but de travail. Les échantillons en poudre sont répandus sur des portes échantillons en plastique.

II.2. Spectroscopie Infrarouge à transmission de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Cette méthode va nous permettre, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau et de nous renseigner sur la présence éventuelle de phases superficielles (impuretés de surface, nature des liaisons au niveau de la surface après greffage, développement de greffage avec la concentration, etc).

Les spectres de la réflexion diffuse sont enregistrés en utilisant un interféromètre à transformée de Fourier BRUKER IFS 55 équipé d'un détecteur MCT (Mercure, Cadmium, Telluride), refroidie à 77 K et associé par un attachement de réflexion diffuse (Harrik Coporation). Les échantillons à mesurer sont dilués avec le KBr (70 mg de l'échantillon pour 370 mg de KBr). Chaque échantillon est scanné 200 fois et l'influence de l'eau et du dioxyde de carbone atmosphérique sont éliminés.

Pour mieux suivre l'évolution de certaines bandes, principalement celles des groupements hydroxydes, qui sont influencées par la présence de l'eau physisorbé à la surface, la spectroscopie Infrarouge est utilisée en mode transmission sur des pastilles en KBr. Les spectres sont enregistrés sous vide en utilisant un spectrophotomètre Infrarouge à transformer

de Fourier (JASCO TF/IR 6300 type A). En ce qui concerne la préparation des échantillons, les conditions expérimentales sont : 1 mg de l'échantillon dilué dans 200 mg de KBr.

II.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les observations des particules élémentaires ainsi que les différentes phases des systèmes préparés, ont été effectuées au Service Commun de Microscopie Électronique par Transmission de l'université de lorraine de Nancy à l'Institut de Jean Lamour. Le microscope utilisé (Philips CM20) opère sous une tension d'accélération de 200 kV. Il est muni d'un canon à filament d'hexa-borure de lanthane et dispose d'un pouvoir séparateur de 0.3 nm. Les observations sont effectuées sur des échantillons ultra-minces de quelques micromètres. La préparation des échantillons a été faite en dispersant la poudre de l'échantillon dans l'éthanol. Après ultrasonication, une goutte de suspension est prélevée puis déposée sur un film de carbone supporté par une grille de cuivre rhodié (diamètre 3 mm).

II.4. Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS, Dynamic Light Scattering)

L'appareil utilisé est le Zetasizer NanoZS. Pour la mesure de taille il fonctionne en rétrodiffusion, par observation de la lumière diffusée à un angle de 173° . Ceci permet de limiter les risques de diffusions multiples et de minimiser la présence de poussière. Cette technique mesure la diffusion quasi-élastique de la lumière par des particules en mouvement brownien, et en déduit une distribution de taille en utilisant la relation de Stokes-Einstein. Expérimentalement l'appareil utilise un faisceau lumineux cohérent et monochromatique provenant d'un laser Ne-Ar émettant dans le rouge à une longueur d'onde de 633 nm. Lorsque la lumière incidente frappe les particules sphériques en mouvement brownien, il se produit une diffusion de cette lumière avec changement de la longueur d'onde. Ce changement est lié à la taille de la particule et s'appelle le décalage Doppler. Le mode de détection utilisé par le Zetasizer NanoZS associe la vélocimétrie laser à effet Doppler et l'analyse de phase de la lumière diffusée (APLD)

La mesure donne accès à la valeur du diamètre hydrodynamique qui comprend à la fois la taille de la particule et l'épaisseur de la couche de solvation et de greffage.

Cette technique a été utilisée pour mesurer la taille des particules de TiO_2 dans différentes solutions ainsi que les tailles des particules des systèmes préparés (TiO_2 greffés, TiO_2/BG ).

Le même appareil est équipé d'un analyseur de potentiel Zeta. Il est donc utilisé pour déterminer le potentiel zêta et d'en déduire le point de charge nulle des différentes particules. Cette information sera nécessaire afin de mieux optimiser les conditions de travail.

La détermination du potentiel Zêta fait appel à la technique d'électrophorèse qui permet d'obtenir la vitesse de déplacement de particules chargées dans un liquide lorsqu'un champ électrique est appliqué. On parle de mobilité électrophorétique. Des mesures de mobilités électrophorétiques ont également été réalisées sur le zétaphorémètre ZIII de la société SEPHY-CAD Instrumentations. L'appareil est composé d'un microscope optique muni d'un laser surmonté d'une caméra vidéo CCD (MINTRON) qui transmet à l'ordinateur les images des taches de diffusion des particules et d'une cellule de mesure en quartz fixée sur le microscope dans laquelle est placée la suspension colloïdale. La vitesse de déplacement des particules est déterminée par analyse d'images à partir des clichés instantanés pris lors de leurs mouvements. Le potentiel au plan de coupure hydrodynamique (potentiel zêta) est ensuite calculé d'après les équations de Henry ou de Helmholtz-Smoluchowski pour des particules dures.

III. Méthodes d'étude des propriétés texturales et énergétiques

Une revue des différentes méthodes conventionnelles (BET, BJH, t-plot....) permettant la caractérisation des propriétés texturales des solides pulvérisés (surface spécifique et porosité) est effectuée. L'étude des caractéristiques énergétiques des particules solides n'est pas accessible par les méthodes de spectrométrie des électrons (AFM, STM...), d'où l'importance de l'utilisation de la technique d'adsorption de gaz qui nous permet d'accéder à des propriétés énergétiques et de comprendre leur distribution à la surface (hétérogénéité). Ces informations sont obtenues à partir de la construction de l'isotherme sur le domaine de la monocouche et de leur traitement selon la méthode DIS (dérivée isotherm summation) [73].

III.1. Volumétrie d'adsorption point par point

Les mesures de surface spécifique sont faites à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues à partir de l'appareil BET 2000 qui a été conçue et réalisée au LIEC (Fig. 22).

Cet appareil est un adsorbomètre automatique qui permet de réaliser, point par point (jusqu'à 100 points), par incréments successifs, des isothermes d'adsorption et de désorption complètes. Il est équipé d'un volume de référence, dont le volume est connu, et d'un système de pompage

qui assure le vide. La mesure est réalisée à l'aide de deux capteurs 0-103 et 0-105 Pa Edward. Parallèlement on mesure la pression de vapeur saturante de l'azote à 77,4 K par un capteur indépendant 0-105 Pa.

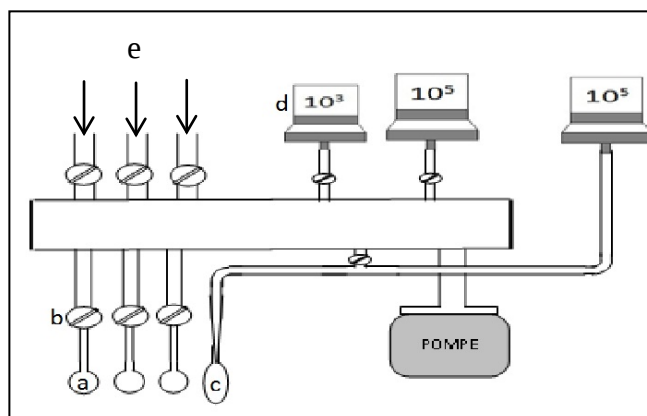


Figure 22: schéma d'un appareil de volumétrie d'adsorption point par point.

a : échantillon, b: vanne, c: cellule, d: capteur de pression

La méthode BET est la plus couramment utilisée pour la détermination des surfaces spécifiques d'un matériau pulvérulent. Celle-ci est obtenue à partir du volume à la monocouche V_m . En linéarisation l'équation de la transformation BET pour des pressions relatives P/P_0 , comprises entre 0.05 et 0.3 (valeur de pressions où se situe le remplissage de la 1^{ère} couche).

L'équation linéarisée est de la forme [74] :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C}\right] \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3)$$

Avec P est la pression d'équilibre, P_0 est la pression de vapeur saturante, V_{ads} est le volume de gaz adsorbé à $\frac{P}{P_0}$, C est une constante énergétique fonction exponentielle de l'énergie d'adsorption de la première couche adsorbée et V_m le volume à la monocouche

Lorsque la transformation BET est une droite (condition vérifiée) on détermine V_m et on calcule la surface spécifique avec la formule suivante [74] :

$$SS = 0.2688 \sigma V_m^a \quad (4)$$

Avec V_m^a le volume à la monocouche pour 1 g de solide et σ l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire.

III.2. Volumétrie d'adsorption continue

L'acquisition d'isothermes précises dans une large gamme d'énergies d'adsorption est obtenue par l'emploi de la volumétrie continue haute résolution. L'utilisation d'une microfuite de très faible débit et de capteurs de pression de haute précision permet d'acquérir, dans des conditions de quasi équilibre, jusqu'à 2000 à 3000 points expérimentaux. Les isothermes d'adsorption d'argon ou d'azote haute résolution sont réalisées pour des pressions relatives inférieures à 0,15, c'est-à-dire dans le domaine de remplissage de la monocouche.

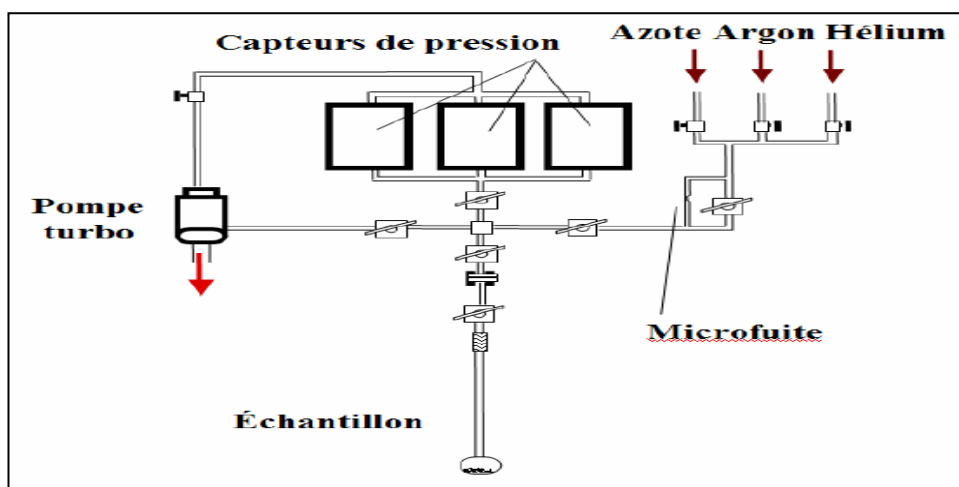


Figure 23: Appareil de volumétrie d'adsorption continue.

L'appareil utilisé et construit au LIEC (Fig. 23) possède trois capteurs $0-1,3 \cdot 10^1$ Pa, $0-1,3 \cdot 10^3$ Pa et $0-1,3 \cdot 10^5$ Pa (Baratron type 698). La précision sur la pression lue est de l'ordre de 0,05 %. Le vide secondaire (10^{-7} Pa) est assuré par une pompe turbomoléculaire Balzers.

Les mesures sont réalisées à la température de l'azote liquide (77 K). La quantité de solide placée dans l'ampoule dépend de la surface BET à l'azote. Pour nos échantillons, elle varie de 100 mg à 200 mg. Les conditions de dégazage sont propres à chaque échantillon.

Principe de la modélisation

La Fig. 24 représente l'isotherme d'adsorption d'argon à 77 K dans le plan habituel (volume adsorbé-pression relative) et dans le plan (volume adsorbé- $\ln P/P_0$).

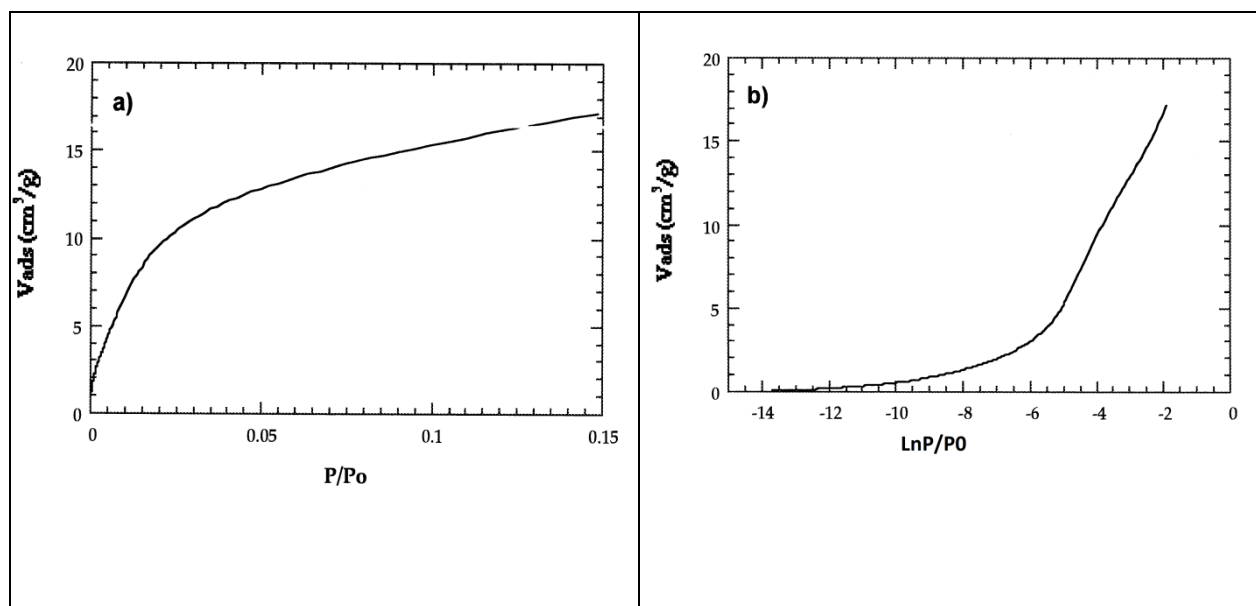


Figure 24: Isothermes d'adsorption d'argon à 77 K obtenu par volumétrie d'adsorption de quasi-équilibre : a) dans le plan (volume adsorbé– pression relative, où P_0 est la pression de saturation du gaz à la température utilisée, ou b) dans le plan (volume adsorbé- $\ln P/P_0$)

Le très grand nombre de points expérimentaux obtenus avec la volumétrie continue basse pression autorise le calcul de la dérivée expérimentale de l'isotherme d'adsorption par rapport au logarithme de la pression relative (Fig. 25). Le logarithme ($\ln P/P_0$) est proportionnel à un axe d'énergie gradué en unité kT . Cette nouvelle représentation permet de mettre en évidence, en termes d'énergie, les étapes successives de l'adsorption et permet d'augmenter considérablement la résolution sur l'observation des différents phénomènes. Les isothermes dérivées expérimentales présentent alors des pics d'énergie d'adsorption (Fig. 25). Dans le cas de l'adsorption de gaz, il est possible d'utiliser pour chaque pic des isothermes théoriques. Les isothermes théoriques locales utilisées dans ce travail sont celles du modèle BET avec liaisons latérales ou celles du modèle de Dubinin-Asthakov modifié. Cette méthode appelée DIS (Derivative Isotherm Summation [73] [75]) consiste alors à recomposer l'isotherme dérivée expérimentale à partir d'isothermes dérivées théoriques locales.

Par la suite et afin de ne faire apparaître que la distribution relative à la première couche, les résultats seront présentés après élimination des multicouches.

La Fig. 25 montre les dérivés de l'isotherme d'adsorption d'argon par rapport au logarithme népérien de la pression relative ou de la sous-saturation/ KT .

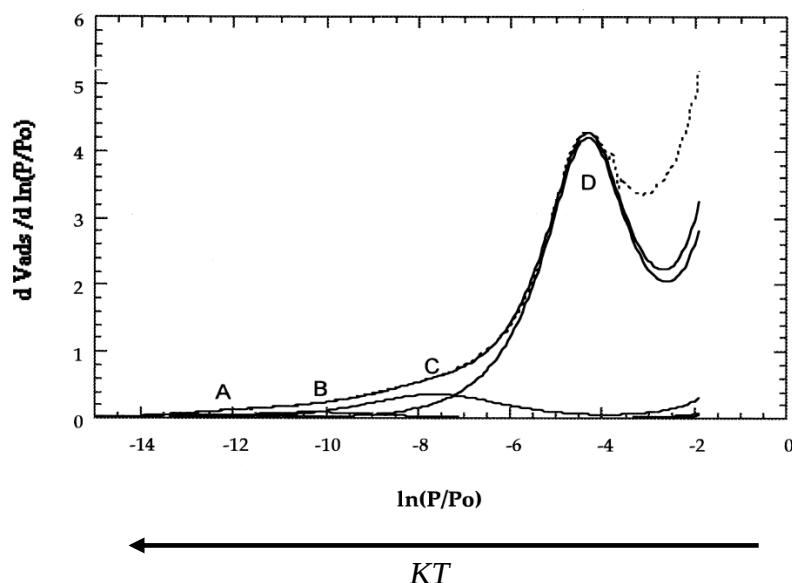


Figure 25: Analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle à l'aide de la méthode DIS et à partir de la dérivée de l'isotherme de volumétrie d'adsorption d'argon de quasi-équilibre.

Le nombre d'isothermes dérivées et leur énergie d'interaction avec l'adsorbant sont liés à la nature de l'adsorbat. Il est nécessaire de réaliser cette expérience avec des adsorbats différents pour obtenir des informations complémentaires sur l'hétérogénéité énergétique superficielle des matériaux. L'argon et l'azote ont été employés dans ce but. L'argon est un gaz inerte qui ne présente aucune affinité spécifique vis-à-vis de la surface (interactions de London). Les classes d'énergie d'interaction avec l'argon sont traduites en termes de domaines physiques tels que les défauts cristallins (marches) et les différentes faces cristallines. En revanche, grâce à son moment quadripolaire et à sa polarisabilité, la molécule d'azote peut présenter une affinité chimique spécifique avec certains sites de la surface (interactions de Debye qui s'ajoutent à celles de London). Son utilisation apporte des informations et renseigne alors sur les différents sites réactifs de la surface. La volumétrie continue basse pression relative associée à la méthode DIS permet de déterminer la distribution des énergies d'adsorption pour chaque couple adsorbat/adsorbant. On connaît donc pour chaque domaine, la position du pic, le volume adsorbé à la monocouche et les paramètres relatifs au modèle théorique utilisé.

III.3. Détermination de l'énergie de surface par montée capillaire (méthode Chibowski)

Il s'agit d'une nouvelle méthode développée par Chibowski et al. [76] pour quantifier l'énergie de surface des solides sous forme de poudres. Elle est basée sur la théorie de la montée

capillaire [77] combinée avec les calculs théoriques de la méthode « thin layer wicking method » développée par van Oss et al. [78][79].

La capillarité s'effectue à travers un lit de poudre formant la colonne de la montée capillaire. Les masses de liquide retenues par la colonne en mode avançant et retrait permettent de calculer le travail d'adhésion entre le liquide et les particules solide. Cette valeur nous permet ensuite de calculer les différentes composantes de l'énergie de surface de la poudre selon le formalisme de van Oss.

III.3.1. Montée capillaire

La montée capillaire ou l'ascension capillaire est un prolongement du phénomène de mouillage entre un liquide et la paroi d'un solide.

Lorsque l'on plonge un tube de verre de faible diamètre intérieur (capillaire) dans un liquide, on observe les comportements suivants :

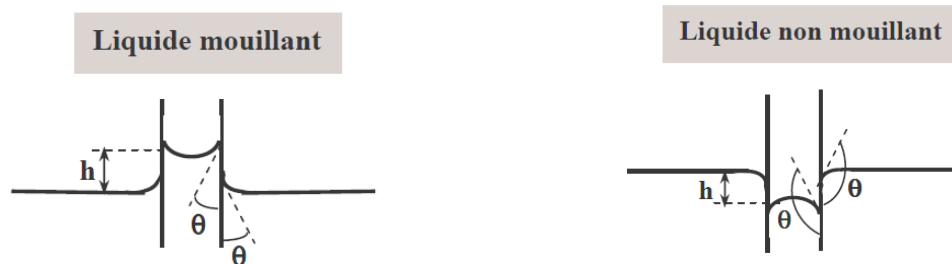


Figure 26: Comportement du liquide dans un tube de faible diamètre selon ses propriétés de mouillage.

On observe une ascension ou une descente du liquide dans le capillaire d'une hauteur h d'autant plus élevée que le tube est étroit. Il y a apparition d'un ménisque concave dans le cas d'un liquide mouillant et convexe dans le cas contraire.

Considérons, par exemple, un liquide mouillant. Le poids W du liquide soulevé est équilibré par la force de tension superficielle exercée par le fluide sur les parois du tube est donné par l'égalité suivante :

$$W = mg = 2\pi r \gamma_l \cos\theta \quad (5)$$

La Fig. 27 représente les forces appliquées sur un liquide dans un tube lors de la montée capillaire.

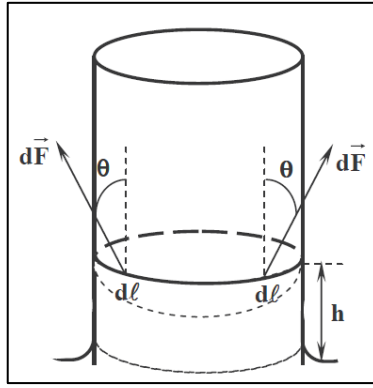


Figure 27: principe de la montée capillaire.

Avec $dF = \gamma dl$, m la masse du liquide dans la colonne, g l'accélération de la pesanteur, r le rayon capillaire et θ l'angle de contact entre la tangente et la colonne au niveau du ménisque.

Dans la méthode de Chibowski, la colonne capillaire est remplacée par un lit de poudre de solides. Dans le cas où le liquide mouille complètement la colonne ($\theta=0$), on peut écrire :

$$W = mg = 2\pi r \gamma_l \quad (6)$$

Si la tension de surface du liquide est connue, l'équation précédente permet d'estimer le rayon capillaire effectif à partir de la masse du liquide retenue par les solides.

Dans le cas où le liquide ne mouille pas complètement la colonne, le liquide y avance avec un angle de contact dynamique θ_a . A la fin de la montée capillaire, on peut écrire :

$$m_a g = 2\pi r \gamma_l \cos \theta_a = 2\pi r \Delta G_a \quad (7)$$

où m_a est la masse de liquide avançant dans la colonne et ΔG_a l'énergie libre spécifique de l'imbibition.

Au retrait, où le liquide est versé par-dessus de la colonne, l'Eq (5) est appliquée après le drainage du liquide de la façon suivante :

$$m_r g = 2\pi r \gamma_l \cos \theta_r = 2\pi r \Delta G_r \quad (8)$$

avec m_r est la masse du liquide retenue dans la colonne après le drainage et ΔG_r l'énergie libre spécifiques du drainage.

Par suite et d'après l'équation de Young pour une goutte de liquide (l) sur une surface solide, la relation suivante est obtenue :

$$\gamma_l \cos \theta = \gamma_{sf} - \gamma_{sl} \quad (9)$$

L'indice sf représente la surface solide recouverte d'un film étalé (duplex). En présence d'un tel film la relation devient :

$$\gamma_{sf} = \gamma_s - \pi = \gamma_s - W_s = \gamma_s - (W_a - W_c) \quad (10)$$

où W_s est le travail d'étalement, W_a est le travail d'adhésion et W_c est son travail de cohésion. Avec :

$$W_c = 2 \gamma_l \quad (11)$$

Rappelant l'équation de Young

$$\gamma_s = \gamma_l \cos \theta + \gamma_{sl} \quad (12)$$

En insérant l'Eq (10) dans l'équation (9) et en soustrayant de l'équation de Young (12) on obtient l'équation suivante :

$$\gamma_l (\cos \theta_a - \cos \theta_r) = W_a - W_c \quad (13)$$

Chibowski et al. ont démontré que cette relation est applicable dans le cas des systèmes capillaires [80]. Par suite, elle peut être utilisée pour la détermination du travail d'adhésion du liquide qui a avancé et reculé dans le capillaire.

En utilisant les Eqs (7) et (8), l'Eq (13) peut être écrite selon :

$$\Delta G_a - \Delta G_r = W_a - W_c \Rightarrow W_a = \Delta G_a - \Delta G_r + W_c \quad (14)$$

La valeur de W_a sera utilisée pour calculer l'énergie de surface des poudres selon l'approche de Van Oss.

III.3.2. Approche théorique de Van Oss

A la fin des années 80, Van Oss et al. [78] [79] ont proposé un nouveau formalisme pour exprimer l'énergie libre de surface et de ses composantes à partir de l'angle de contact. La méthode s'appelait « thin-layer wicking method ». Ces auteurs ont donné une expression pour les interactions acide-base de Lewis (AB), c'est à dire les interactions donneuses d'électrons et accepteurs d'électrons dont l'origine est due dans la plupart des cas à des liaisons hydrogène. L'énergie de surface est exprimée de la façon suivante :

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + 2(\gamma_s^+ + \gamma_s^-)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

où γ_s^{LW} est l'interaction apolaire de Lifshitz-van der waals, γ^+ et γ^- sont les interactions accepteur et donneur d'électrons.

En se basant sur l'Eq. (15), les interactions interfaciales entre un liquide et un solide peuvent être écrites de la façon suivante :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2[(\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^+\gamma_l^-)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^-\gamma_l^+)^{\frac{1}{2}}] \quad (16)$$

En appliquant l'équation de Young :

$$\gamma_s = \gamma_l \cos\theta + \gamma_{sl} \quad (17)$$

Où θ est l'angle de contact solide/liquide

Sachant que :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - W_a \quad (18)$$

avec W_a est travail d'adhésion du liquide a la surface du solide.

Les équations (16) et (17) donnent finalement :

$$W_a = \gamma_l(1 + \cos\theta) = 2[(\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^+\gamma_l^-)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^-\gamma_l^+)^{\frac{1}{2}}] \quad (19)$$

La valeur de W_a déterminée par les expériences de montée capillaire nous permet, en utilisant l'Eq (19), de déterminer les différentes composantes énergétiques des solides en poudres.

III.3.1. Application et technique expérimentale

La technique de Chibowski a été précédemment développée dans le laboratoire pour mesurer les composantes de l'énergie de surface de poudres de silice fonctionnalisées [81]. Dans notre travail elle a été utilisée pour mesurer l'énergie de surface des poudres de dioxyde de titane greffées.

Les poudres de TiO_2 sont placées dans un cône de pipette en plastique utilisé avec les micropipettes automatiques (2 mL, Sigma Aldrich). La masse pesée varie entre 100 et 80 mg $\pm$ 2 mg.

Le cône est bouché du côté inférieur avec du parafilm afin d'éviter l'écoulement de la poudre au cours de la pesée. Le cône est frappé contre la paillasse 5 fois d'une hauteur de 10 cm afin d'obtenir un lit homogène de poudre. Cette étape nécessite une optimisation selon la densité de la poudre afin d'éviter le risque de boucher les pores entre les particules.

La Fig. 28 résume les étapes successives lors de la préparation de lit de poudres.



Figure 28: Etapes de préparation de lit de poudres pour la montée capillaire.

Après la préparation du lit, le rayon capillaire est déterminé en utilisant un alcane (octane) car ce liquide mouille complètement la surface du solide. Pour cela le cône contenant le lit de poudre est plongé dans un récipient contenant l'alcane. L'alcane monte dans la colonne capillaire (mode avançant, Fig. 29). La masse du liquide avançant est obtenue en pesant le cône avant et après le processus.

Ensuite, quelques gouttes de l'alcane sont déversées en haut de la colonne mouillée. Une fois que les gouttes ajoutées sont passées au travers du lit, la masse du cône est prise directement pour déterminer la masse d'alcane conservée dans la colonne après le drainage du liquide (mode retrait, Fig. 30).



Figure 29: Monté du liquide dans le cône capillaire (mode avançant).



Figure 30: Drainage du liquide dans le cône capillaire (mode retrait).

La masse en mode retrait est utilisée pour déterminer le rayon effectif du capillaire selon l'équation (6) :

$$r_{eff} = \frac{mg}{2\pi\gamma_l} \quad (20)$$

La même procédure expérimentale (mode avançant et retrait) est appliquée en utilisant des autres liquides tels que le 1-bromonaphtalene, le diiodométhane, le formamide et l'eau.

A chaque fois les masses m_a et m_r nous permettent de calculer les énergies libres ΔG_a et ΔG_r selon les équations (7 et 8). Ensuite on détermine W_a , le travail d'adhésion pour chaque solvant selon l'équation (14). Finalement les différentes composantes de l'énergie de surface sont obtenues en appliquant l'Eq. (19)

Le diiodomethane et le 1-bromonaphtalene sont des solvants apolaires ($\gamma_l^+ = \gamma_l^- = 0$). Cela simplifie l'Eq (19) et nous permet de déterminer directement la valeur γ_s^{LW} . Par conséquent l'utilisation de deux autres solvants polaires permet la détermination de deux composantes polaires (γ_s^+ et γ_s^-) à partir de la résolution de deux Eq (19).

Le Tableau 4 montre les composantes de la tension superficielle pour chaque liquide utilisé [76][82].

Liquide	γ_l (mJ/m ²)	γ_l^{LW} (mJ/m ²)	γ_l^+ (mJ/m ²)	γ_l^- (mJ/m ²)
Octane	21.6	21.6	0	0
Décane	22.9	22.9	0	0
Diiodomethane	50.8	50.8	0	0
1-Bromonaphtalene	44.4	44.4	0	0
Eau	72.8	21.8	25.5	25.5
Formamide	58.0	39.0	2.28	39.0

Tableau 4: Les composantes de la tension de surface des liquides.

IV. Méthodes d'optimisation et de quantification

IV.1. Dosage de carbone organique COT

Le carbone total et le carbone inorganique à la surface de TiO_2 ont été déterminés à l'aide d'un COT-mètre (Shimadzu® TOC 5000A). Cet appareil a été utilisé pour estimer la quantité de HTS greffée sur la surface de TiO_2 . Le carbone organique représente donc les molécules d'organosilanes greffées. Il est obtenu par différence entre le carbone total et le carbone inorganique.

La concentration en carbone total à la surface (CT) est tout d'abord déterminée en minéralisant la totalité du carbone de l'échantillon en dioxyde de carbone. Pour cela, l'échantillon est chauffé à 900°C , afin de transformer le carbone total présent en dioxyde de carbone. Le CO_2 ainsi formé est entraîné par de l'oxygène pur et dosé à l'aide d'un détecteur infrarouge. La réponse du détecteur est visualisée sous forme d'un pic dont la surface est proportionnelle à la concentration en carbone total (CT) de l'échantillon. Pour l'analyse du carbone inorganique (CI), une deuxième prise d'échantillon est effectuée et envoyée directement dans le réacteur CI contenant de l'acide phosphorique en excès. L'acide phosphorique oxyde le carbone organique. Le carbone inorganique est alors transformé en CO_2 , lequel est envoyé vers le détecteur infrarouge. Le détecteur intègre l'aire sous le pic qui est proportionnelle à la concentration en carbone inorganique (CI) de l'échantillon. Le carbone organique (CO) est alors déterminé par différence entre le carbone total (CT) et le carbone inorganique (CI).

La quantité de molécules organiques à la surface (Q_{ads} en μmole d'organosilane par m^2 de TiO_2) est déterminée à partir du pourcentage de carbone organique (%CO), la surface spécifique de TiO_2 (déterminée à partir de l'adsorption d'azote, BET) et les caractéristiques de la molécule d'organosilane attachée (masse molaire et nombre de carbone). La quantité de HTS greffée (Q_{ads}) est donnée par [83] :

$$Q_{\text{ads}}(\mu\text{mol}\backslash\text{m}^2) = \frac{10^4\%CO}{12 C S_0} \quad (21)$$

avec %CO le pourcentage de carbone organique déterminé par COT, C le nombre d'atome de carbone dans la molécule de HTS ($C = 12$) et S_0 la surface spécifique.

Le nombre de molécule de HTS par nm^2 de surface sera :

$$N \text{ molécules/nm}^2 = \frac{Q_{ads} N_A}{10^{18}} \quad (22)$$

IV.2. Spectroscopie UV-Visible

L'absorption des rayons UV est un facteur essentiel pour la procédure de la photocatalyse. Pour cette raison il semblait évident de mesurer l'absorbance dans le domaine UV-visible des différents échantillons préparés (TiO₂, TiO₂/HTS, TiO₂/argile). D'autre part, la spectroscopie UV servait à suivre la cinétique de photodégradation des polluants tests, l'acide salicylique (AS) et le méthyle orange (MeO), à partir de la détermination de leur concentration restante durant la réaction photocatalytique.

Les spectres UV-Visible des échantillons dispersés dans l'eau ont été effectués avec un spectrophotomètre SHIMADZU UV-2501PC en mode transmission pour une concentration de 10 mg/L de poudre. Le mode réflexion diffuse de cet appareil a été utilisé pour tester l'absorbance des échantillons solides dilués dans BaSO₄ à 10 %.

Le suivi de la concentration de l'acide salicylique et du méthyle orange a été obtenu en évaluant la surface du pic d'absorbance sur un intervalle de λ fixé :

Acide salicylique (285 nm – 320 nm) ; méthyle orange en milieu acide (420 nm – 560 nm) et en milieu basique (350 nm – 540 nm). La concentration est déterminée en utilisant une droite d'étalonnage.

V. Etude des propriétés photocatalytique

V.1. Réacteur photocatalytique

L'étude de l'efficacité photocatalytique de TiO₂ (modifié ou traité avec l'argile) constitue une partie essentielle dans ce travail.

Pour cette raison deux montages photocatalytiques ont été mis en place.

Montage 1 : Appelé également le montage LRGP, est un montage qui a été développé au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés. Il est constitué de trois parties :

- La lampe à mercure d'une intensité égale à $I = 10^{-5}$ Einstein $L^{-1}.s^{-1}$ et éclairant à une longueur d'onde de 326 nm. Cette lampe a été fixée verticalement à une distance de 16 cm du réacteur contenant l'échantillon (Fig. 31 (1)).
- Le réacteur est un tube en verre de 24.5 cm de longueur et de volume 80 mL (Fig. 31 (2)). Dans ce tube on met l'échantillon destiné à la réaction photocatalytique.
- Le support métallique qui contient le réacteur et la lampe (Fig. 31 (3)). Sa forme elliptique permet l'éclairage maximal du réacteur grâce à la réflexion de la lumière sur le métal.



Figure 31: Montage réacteur LRGP : 1) lampe ; 2) réacteur ; 3) support métallique.

Le point faible de ce premier montage réside dans le fait qu'il est impossible de faire les manipulations de photocatalyse sous agitation. Par contre, l'intensité de la lampe est très élevée.

Nous avons donc décidé de développer un nouveau montage permettant une agitation des suspensions de TiO_2 au cours de l'irradiation. Ce type de réacteur a été choisi afin d'avoir une grande surface de contact catalyseur/lumière, donc une grande surface illuminée, et surtout une faible profondeur de liquide afin de limiter le trajet optique dans la solution.

Montage 2 : ou également le montage LIEC, un montage qui est le fruit d'une collaboration entre le LIEC et le LRGP. La mise en place et l'optimisation de ce montage faisait partie de ce travail de thèse. Le montage est constitué d'une lampe UV de 25 cm éclairant à une λ de 365 nm (Fig. 32 (1)). L'intensité de la lampe est égale à $I = 10^{-6}$ Einstein $L^{-1} s^{-1}$. L'intensité lumineuse de cette lampe est plus faible que celle de la lampe du montage LRGP. Cependant le deuxième montage a l'avantage d'être équipé d'un agitateur magnétique qui permet une

agitation du mélange réactionnel au cours de la mesure photocatalytique (Fig. 32 (2)). Le mélange réactionnel est mis dans une boîte de pétri de 5.8 cm de diamètre et de volume 80 mL (Fig. 32 (3)). L'échantillon est à distance de 5 cm de la lampe UV.



Figure 32: Montage LIEC : 1) lampe ; 2) réacteur ; 3) agitateur magnétique.

V.2. Protocole expérimentale

Les polluants organiques sont l'acide salicylique $C_7H_6O_3$ (AS) et le méthyle orange $C_{14}H_{14}N_3O_2S-OH$ (MeO).

L'acide salicylique est incolore et son domaine d'absorbance se situe dans le domaine UV. Le méthyle orange est un indicateur coloré, sa couleur change selon la nature acido-basique de la solution. La longueur d'onde maximale d'absorbance dépend donc du pH de la solution.

La Fig. 33 montre les spectres UV-visible de l'acide salicylique à pH 3 et 10.

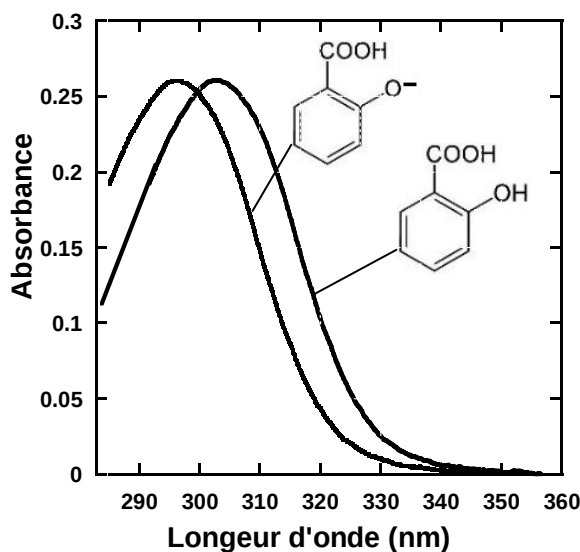


Figure 33: Spectre UV de l'acide salicylique (10 mg/L) à pH = 3 et 10.

Le spectre UV-VIS de l'acide salicylique est faiblement affecté par la variation du pH. L'acide salicylique et sa base conjuguée absorbent dans le domaine UV à partir de 340 nm jusqu'à un maximum obtenue vers 300 nm. L'étalonnage de la concentration en acide salicylique a été déterminé à partir de la valeur de l'aire du pic d'absorbance entre 285 nm et 320 nm.

La Fig. 34 présente le spectre UV-VIS du méthyle orange à pH 10 et 3.

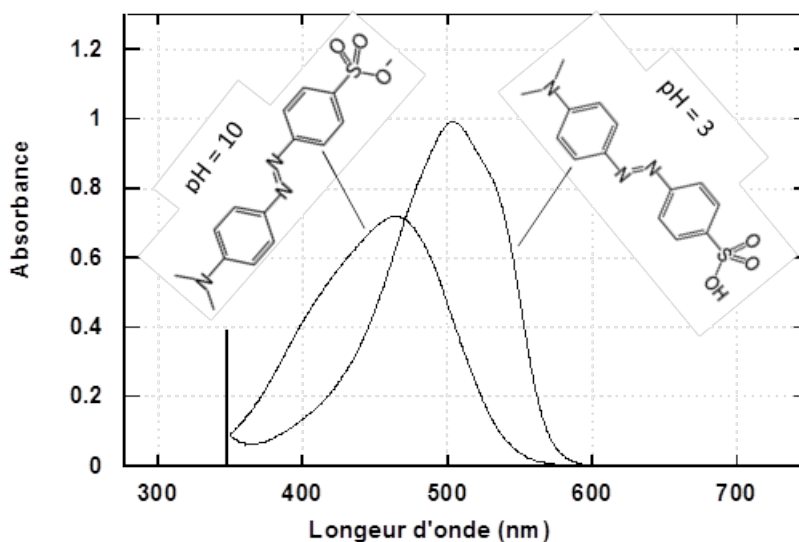


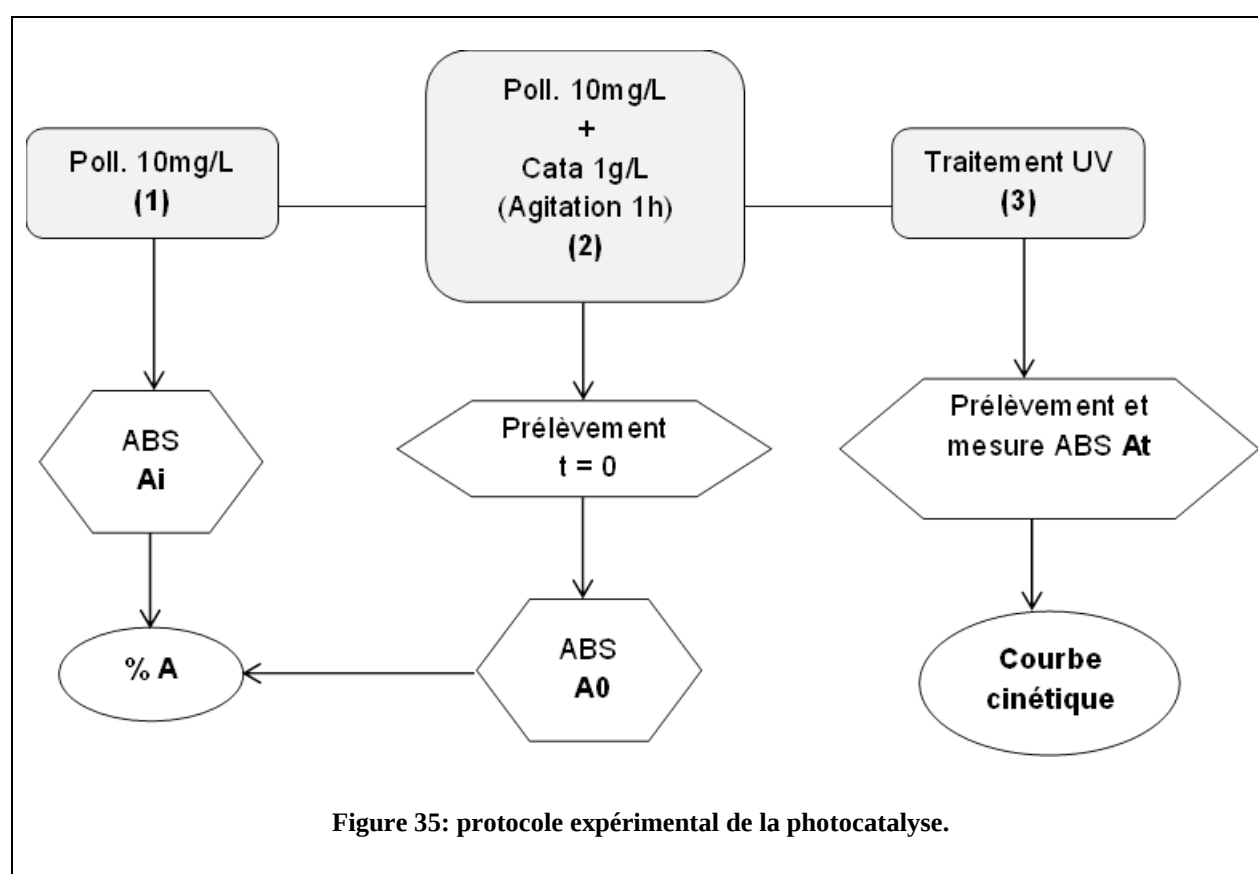
Figure 34: Spectre UV-Visible de solution de méthyle orange (10 mg/L) à pH = 3 et pH=10.

La couleur du méthyle orange lui permet d'absorber de la lumière dans le domaine visible. A pH 3, la couleur du méthyle orange est rouge brique. L'espèce acide du couple acido-basique du méthyle orange ($C_{14}H_{14}N_3O_2S-OH$) absorbe à partir de 600 nm jusqu'à un maximum vers 500

nm, puis elle descend pour un minimum observé vers 400 nm. A pH 10, la couleur de la solution change (jaune claire). L'espèce basique du couple acido-basique du méthyle orange porte une charge négative ($C_{14}H_{14}N_3O_2S-O^-$). L'absorbance dans le domaine visible subit une translation vers des longueurs d'ondes plus faibles. L'absorbance commence à partir de 580 nm, augmente jusqu'à un maximum vers 460 nm puis elle diminue au minimum.

L'étalonnage du méthyle orange a été fait séparément selon le pH. La concentration a été déterminée à partir de la surface du pic d'absorbance : entre 350 nm – 540 nm à pH 10 et 420 nm – 560 nm à pH = 3.

La procédure expérimentale adaptée pour la photocatalyse (Fig. 35) est divisée en trois parties. Elle reste identique pour les deux réacteurs utilisés.



Partie (1) : Préparation d'une solution de polluant test (AS ou MeO) à une concentration de 10 mg/L. Une mesure d'absorbance est effectuée (**A_i**) pour connaître la concentration initiale de la solution de départ.

Partie (2) : La solution de polluant est mélangée avec une dispersion du catalyseur à 1 g/L. (80 mL de la solution de polluant avec 80 mg de catalyseur). Le mélange est agité pendant une heure à l'obscurité pour favoriser l'adsorption du polluant sur la surface du catalyseur. Une mesure d'absorbance est prise (**A₀**) juste après le période d'obscurité. Cette valeur s'appelle l'absorbance à $t = 0$ avant la photocatalyse. La différence entre **A_i** et **A₀** nous permet d'estimer la quantité du polluant adsorbée à la surface du catalyseur dans le période d'obscurité.

Partie (3) : Le traitement photocatalytique où le mélange réactionnel est exposé à la lumière UV dans le réacteur. L'expérience a été effectuée à température ambiante. Un prélèvement toute les 15 mins a été effectué pendant environ 120 mins afin de déterminer la concentration restante en polluant. Les prélèvements sont filtrés et analysés par spectroscopie UV-VIS (**A_t**). La variation de la concentration de polluant en fonction du temps constitue finalement le courbe de cinétique de dégradation.

Les filtres utilisés sont des filtres seringue de 0,1 μm et de 0,2 μm selon le type de catalyseur utilisé (TiO_2/HTS et $\text{TiO}_2/\text{argile}$, respectivement). Une étude de l'efficacité des filtres 0,1 μm sera détaillée dans le chapitre IV.

References

- [1] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [2] V. A. Schwarz, S. D. Klein, R. Hornung, R. Knochenmuss, P. Wyss, D. Fink, U. Haller, and H. Walt, "Skin protection for photosensitized patients," *Lasers in Surgery and Medicine*, vol. 29, no. 3, pp. 252–259, 2001.
- [3] E. John, "Nature's building blocks: an A-Z Guide to the elements.," *Oxford University Press*, p. p. 412., 2001.
- [4] K. I. Hadjiivanov and D. G. Klissurski, "Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 25, no. 1, pp. 61–69, 1996.
- [5] H.A. Macleod, *Thin-film optical filters*. Bristol, 1986.
- [6] N. Kumazawa, M. Rafiqul Islam, and M. Takeuchi, "Photoresponse of a titanium dioxide chemical sensor," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 472, no. 2, pp. 137–141, Aug. 1999.
- [7] Y. . Leng, N. Huang, P. Yang, J. . Chen, H. Sun, J. Wang, G. . Wan, X. . Tian, R. K. . Fu, L. . Wang, and P. . Chu, "Structure and properties of biomedical TiO₂ films synthesized by dual plasma deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 156, no. 1–3, pp. 295–300, Jul. 2002.
- [8] M. Auffan, J. Rose, J.-Y. Bottero, G. V. Lowry, J.-P. Jolivet, and M. R. Wiesner, "Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective," *Nature Nanotechnology*, vol. 4, no. 10, pp. 634–641, Sep. 2009.
- [9] M. Gustavsson, H. Ekström, P. Hanarp, L. Eurenus, G. Lindbergh, E. Olsson, and B. Kasemo, "Thin film Pt/TiO₂ catalysts for the polymer electrolyte fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 163, no. 2, pp. 671–678, Jan. 2007.
- [10] S. von Kraemer, K. Wikander, G. Lindbergh, A. Lundblad, and A. E. C. Palmqvist, "Evaluation of TiO₂ as catalyst support in Pt-TiO₂/C composite cathodes for the proton exchange membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 180, no. 1, pp. 185–190, May 2008.
- [11] V. G. Gopienko, O. D. Neikov, "Handbook of Non-Ferrous Metal Powder.," *John Wiley & Son.*, p. p.314., 2003.
- [12] C.M. Close, A. B. Godfrey, S. R. Thomson, "Metal Powder Report.," vol. 60, p. 20, 2005.
- [13] A. Orendorz, A. Brodyanski, J. Lösch, L. H. Bai, Z. H. Chen, Y. K. Le, C. Ziegler, and H. Gnaser, "Structural transformations in nanocrystalline anatase TiO₂ films upon annealing in air," *Surface Science*, vol. 600, no. 18, pp. 4347–4351, Sep. 2006.
- [14] K.-R. Zhu, M.-S. Zhang, J.-M. Hong, and Z. Yin, "Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystal," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 403, no. 1–2, pp. 87–93, Aug. 2005.
- [15] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," *Surface Science Reports*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, Dec. 2008.
- [16] L. T. Zhuravlev, "The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 173, no. 1–3, pp. 1–38, Nov. 2000.
- [17] Mouhamad ALI AHMAD, "Energie de surface de nanoparticules de TiO₂-anatase. Mesures des effets de taille, morphologie et cristallinité par molecules sondes," SCINCES CHIMIQUES, UNIVERSITE MONTPELLIER II, 2011.
- [18] Sophie de Monredon-Senani, "Interaction Organosilane/Silice de précipitation du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux," UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, 2004.
- [19] G. Busca, H. Saussey, O. Saur, J. C. Lavalley, and V. Lorenzelli, "FT-IR characterization of the surface acidity of different titanium dioxide anatase preparations," *Applied Catalysis*, vol. 14, no. 0, pp. 245–260, 1985.

- [20] G. E. Maciel and D. W. Sindorf, "Silicon-29 NMR study of the surface of silica gel by cross polarization and magic-angle spinning," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, no. 25, pp. 7606–7607, Dec. 1980.
- [21] D. W. Sindorf and G. E. Maciel, "Silicon-29 nuclear magnetic resonance study of hydroxyl sites on dehydrated silica gel surfaces, using silylation as a probe," *J. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 26, pp. 5516–5521, Dec. 1983.
- [22] T. Kubo and A. Nakahira, "Local Structure of TiO₂-Derived Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Process," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 5, pp. 1658–1662, Jan. 2008.
- [23] C. Arrouvel, M. Digne, M. Breyse, H. Toulhoat, and P. Raybaud, "Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase-TiO₂ and γ -alumina catalytic supports," *Journal of Catalysis*, vol. 222, no. 1, pp. 152–166, Feb. 2004.
- [24] S. Migliorini, "Agent de couplage et surfaces modeles de silice suivi en infrarouge ATR du greffage d'organosilane sur un oxyde de silice," UNIVERSITE MONTPELLIER II, 2000.
- [25] M. Crocker, R. H. M. Herold, A. E. Wilson, M. Mackay, C. A. Emeis, and A. M. Hoogendoorn, "1H NMR spectroscopy of titania. Chemical shift assignments for hydroxy groups in crystalline and amorphous forms of TiO₂," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 92, no. 15, pp. 2791–2798, 1996.
- [26] S. Dzwigaj, C. Arrouvel, M. Breyse, C. Geantet, S. Inoue, H. Toulhoat, and P. Raybaud, "DFT makes the morphologies of anatase-TiO₂ nanoparticles visible to IR spectroscopy," *Journal of Catalysis*, vol. 236, no. 2, pp. 245–250, Dec. 2005.
- [27] M. Primet, P. Pichat, and M. V. Mathieu, "Infrared study of the surface of titanium dioxides," *J. Phys. Chem.*, vol. 75, no. 9, pp. 1216–1220, Apr. 1971.
- [28] H. Perron, J. Vandenberg, C. Domain, R. Drot, J. Roques, E. Simoni, J.-J. Ehrhardt, and H. Catalette, "Combined investigation of water sorption on TiO₂ rutile (1 1 0) single crystal face: XPS vs. periodic DFT," *Surface Science*, vol. 601, no. 2, pp. 518–527, Jan. 2007.
- [29] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, Jan. 2003.
- [30] A. Beltrán, J. . Sambrano, M. Calatayud, F. . Sensato, and J. Andrés, "Static simulation of bulk and selected surfaces of anatase TiO₂," *Surface Science*, vol. 490, no. 1–2, pp. 116–124, Sep. 2001.
- [31] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, and M. Grätzel, "Structure and Energetics of Water Adsorbed at TiO₂ Anatase (101) and (001) Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 14, pp. 2954–2957, Oct. 1998.
- [32] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H. Toulhoat, "Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces," *Journal of Catalysis*, vol. 226, no. 1, pp. 54–68, Aug. 2004.
- [33] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H. Toulhoat, "Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces: A DFT Study," *Journal of Catalysis*, vol. 211, no. 1, pp. 1–5, Oct. 2002.
- [34] F. D. Hardcastle, H. Ishihara, R. Sharma, and A. S. Biris, "Photoelectroactivity and Raman spectroscopy of anodized titania (TiO₂) photoactive water-splitting catalysts as a function of oxygen-annealing temperature," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 17, pp. 6337–6345, 2011.
- [35] B. Humbert, "Estimation of hydroxyl density at the surface of pyrogenic silicas by complementary NMR and raman experiments," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 191, no. 1–2, pp. 29–37, Nov. 1995.
- [36] T. Czuryzkiewicz, J. Ahvenlammi, P. Korteso, M. Ahola, F. Kleitz, M. Jokinen, M. Lindén, and J. B. Rosenholm, "Drug release from biodegradable silica fibers," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 306, no. 1, pp. 1–10, Jul. 2002.

- [37] "OH Surface Density of SiO₂ and TiO₂ by Thermogravimetric Analysis," *Langmuir*, vol. 19, pp. 160–165, 2003.
- [38] A. P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H. Van Damme, J. P. Gallas, J. F. Hemidy, J. C. Lavalley, O. Barres, A. Burneau, and Y. Grillet, "Hydroxyls of silica powders," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 33, no. 2–4, pp. 91–330, Oct. 1990.
- [39] C. G. Armistead, A. J. Tyler, F. H. Hambleton, S. A. Mitchell, and J. A. Hockey, "Surface hydroxylation of silica," *J. Phys. Chem.*, vol. 73, no. 11, pp. 3947–3953, Nov. 1969.
- [40] David RIASSETTO, "Fonctionnalisation de surface par chimie douce en solution liquide Nanoparticules métalliques (platine, or, argent) et revêtements TiO₂," Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [41] Raphaël Huchon, "ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DE CATALYSEURS DEPOSES SUR DIFFERENTS SUPPORTS (« MEDIAS ») APPLICATION A LA CONCEPTION D'UN PHOTOREACTEUR PILOTE," l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1, 2006.
- [42] N. Doucet, F. Bocquillon, O. Zahraa, and M. Bouchy, "Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor," *Chemosphere*, vol. 65, no. 7, pp. 1188–1196, 2006.
- [43] E. Pelizzetti, C. Minero, P. Piccinini, and M. Vincenti, "Phototransformations of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides: Nitrobenzene and Atrazine over TiO₂ and ZnO," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 125, no. 1–2, pp. 183–193, May 1993.
- [44] J.-M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catalysis Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, Oct. 1999.
- [45] S. Kim and W. Choi, "Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of (CH₃)_nNH₄ⁿ⁺ ($0 \leq n \leq 4$) in TiO₂ Suspension: The Role of OH Radicals," *Environmental Science & Technology*, vol. 36, no. 9, pp. 2019–2025, 2002.
- [46] J.-C. Chou and L. P. Liao, "Study on pH at the point of zero charge of TiO₂ pH ion-sensitive field effect transistor made by the sputtering method," *Thin Solid Films*, vol. 476, no. 1, pp. 157–161, Apr. 2005.
- [47] C. Kormann, D. W. Bahnemann, and M. R. Hoffmann, "Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 3, pp. 494–500, Mar. 1991.
- [48] Scrano LAURA, "Transformation photochimique des diphenylethers en phase liquide et sur support solide," Université de Lyon 1, 1997.
- [49] Robert E. WHITE, *principle and practice of soil science. the soil as a natural resource*. BLACKWELL SCIENCE, 1999.
- [50] Devineau K., Bihannic I., Villiéras F., Montargès-Pelletier E., Maddi S., Barrés O., Pelletier M., Razafitianamaharavo A., Michot L., Jdid E.A., "Compréhension du comportement à long terme d'une barrière ouvragée en argile pour le stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde," Rapport ANDRA C.RP.1ENG.05.1., 2005.
- [51] Camille RIVARD, "Contribution à l'étude de la stabilité des minéraux constitutifs de l'argilite du Callovo-Oxfordien en présence de fer à 90°C," Institut National Polytechnique de Lorraine Ecole Doctorale RP2E (Sciences et Ingénierie Ressources Procédés Produits Environnement), Nancy, 2011.
- [52] C. R. Kessel and S. Granick, "Formation and characterization of a highly ordered and well-anchored alkylsilane monolayer on mica by self-assembly," *Langmuir*, vol. 7, no. 3, pp. 532–538, Mar. 1991.

- [53] E.P. Plueddemann, "Interfaces in polymer matrix composites," *Academic Press*, New-York, 1974.
- [54] P. M. Price, J. H. Clark, and D. J. Macquarrie, "Modified silicas for clean technology," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, no. 2, pp. 101–110, Jan. 2000.
- [55] A. Stein, B. J. Melde, and R. C. Schroden, "Hybrid Inorganic–Organic Mesoporous Silicates—Nanosopic Reactors Coming of Age," *Advanced Materials*, vol. 12, no. 19, pp. 1403–1419, 2000.
- [56] P. Sutra, F. Fajula, D. Brunel, P. Lentz, G. Daelen, and J. B. Nagy, "29Si and 13C MAS-NMR characterization of surface modification of micelle-templated silicas during the grafting of organic moieties and end-capping," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 158, no. 1–2, pp. 21–27, Nov. 1999.
- [57] Q. Chen and N. L. Yakovlev, "Adsorption and interaction of organosilanes on TiO2 nanoparticles," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 5, pp. 1395–1400, Dec. 2010.
- [58] J. Zhao, M. Milanova, M. M. C. G. Warmoeskerken, and V. Dutschk, "Surface modification of TiO2 nanoparticles with silane coupling agents," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, no. 0.
- [59] J. A. Howarter and J. P. Youngblood, "Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane," *Langmuir*, vol. 22, no. 26, pp. 11142–11147, Dec. 2006.
- [60] A. S. Maria Chong and X. S. Zhao, "Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 46, pp. 12650–12657, Nov. 2003.
- [61] A. . Philipse and A. Vrij, "Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 128, no. 1, pp. 121–136, Mar. 1989.
- [62] R. Franking and R. J. Hamers, "Ultraviolet-Induced Grafting of Alkenes to TiO2 Surfaces: Controlling Multilayer Formation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 34, pp. 17102–17110, Sep. 2011.
- [63] M. W. Daniels and L. F. Francis, "Silane Adsorption Behavior, Microstructure, and Properties of Glycidoxypentyltrimethoxysilane-Modified Colloidal Silica Coatings," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 205, no. 1, pp. 191–200, Sep. 1998.
- [64] K. D. Behringer and J. Blümel, "Reactions of Ethoxysilanes with Silica: A Solid-State NMR Study," *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, vol. 19, no. 17–18, pp. 2753–2765, 1996.
- [65] M. W. Daniels, J. Sefcik, L. F. Francis, and A. V. McCormick, "Reactions of a Trifunctional Silane Coupling Agent in the Presence of Colloidal Silica Sols in Polar Media," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 219, no. 2, pp. 351–356, Nov. 1999.
- [66] R. Denoyel and P. Trens, "Influence of Water on Adsorption of Triethylsilanol onto Silica," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 11, pp. 3711–3714, Mar. 1995.
- [67] C. P. Tripp and M. L. Hair, "Reaction of Methylsilanols with Hydrated Silica Surfaces: The Hydrolysis of Trichloro-, Dichloro-, and Monochloromethylsilanes and the Effects of Curing," *Langmuir*, vol. 11, no. 1, pp. 149–155, Jan. 1995.
- [68] H. Schmidt, H. Scholze, and A. Kaiser, "Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 63, no. 1–2, pp. 1–11, Feb. 1984.
- [69] G. Tesoro and Y. Wu, "Silane coupling agents: the role of the organofunctional group," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 5, no. 10, pp. 771–784, 1991.
- [70] A. Teleki, N. Bjelobrk, and S. E. Pratsinis, "Continuous Surface Functionalization of Flame-Made TiO2 Nanoparticles," *Langmuir*, vol. 26, no. 8, pp. 5815–5822, Apr. 2010.

- [71] P. Trens, R. Denoyel, and J. C. Glez, "Comparative adsorption of argon and nitrogen for the characterisation of hydrophobized surfaces," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 245, no. 1–3, pp. 93–98, Sep. 2004.
- [72] Q. Cheng, C. Li, V. Pavlinek, P. Saha, and H. Wang, "Surface-modified antibacterial TiO₂/Ag⁺ nanoparticles: Preparation and properties," *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 12, pp. 4154–4160, Apr. 2006.
- [73] F. Villieras, L.J. Micht, F. Bardot, J.M. Cases, M. Francois, and W. Rudzinski, "An improved Derivative Isotherm Summation Method To Study Surface Heterogeneity of clay minerals. -," *Langmuir*, vol. 13, pp. 1104–1117, 1997.
- [74] Francois ROUQUEROL, Laurent LUCIANI, Philip LLEWELLYN, Renaud DENOYEL, Jean ROUQUEROL,., *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. - Group des solides divisés du MADIREL*, Centre national de la recherche scientifique, université de Provence.
- [75] Jean-Maurice Cases*, Frédéric Villiéras, Laurent Michot, "Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides," *Earth and Planetary Sciences*, vol. 331, pp. 763–773, 2000.
- [76] Emil Chibowski¹ and Rafael Perea-Carpio, "A Novel Method for Surface Free-Energy Determination of Powdered Solids," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 240, pp. 473–479, 2001.
- [77] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*. Wiley, 1997.
- [78] C. J. Van Oss, R. J. Good, and M. K. Chaudhury, "Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles," *Langmuir*, vol. 4, no. 4, pp. 884–891, Jul. 1988.
- [79] C. . Van Oss, L. Ju, M. . Chaudhury, and R. . Good, "Estimation of the polar parameters of the surface tension of liquids by contact angle measurements on gels," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 128, no. 2, pp. 313–319, Mar. 1989.
- [80] E. Chibowski and L. Hołysz, "On the use of Washburn's equation for contact angle determination," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 11, no. 10, pp. 1289–1301, 1997.
- [81] H. Alloul, T. Roques-Carmes, T. Hamieh, A. Razafitianamaharavo, O. Barres, J. Toufaily, and F. Villiéras, "Effect of chemical modification on surface free energy components of Aerosil silica powders determined with capillary rise technique," *Powder Technology*, vol. 246, pp. 575–582, Sep. 2013.
- [82] B. Jańczuk, T. Białopiotrowicz, and W. Wójcik, "The surface tension components of aqueous alcohol solutions," *Colloids and Surfaces*, vol. 36, no. 3, pp. 391–403, 1989.
- [83] G.E. Beredensen, L. de Galan,., "Preparation and chromatographic properties of some chemically bonded phases for reversed-phase liquid chromatography," vol. 1, pp. 561–586, 1978.

Listes des Figures

Figure 1: Structure du rutile : (a) chaîne linéaire suivant l'axe c, (b) maille faisant apparaître les plans O et les plans Ti ainsi que les tunnels de section carrée.

Figure 2: Structure de l'anatase : (a) chaîne en zig-zag, (b) association suivant b de deux chaînes en zig-zag, (c) structure dans le plan [010].

Figure 3: Différence groupement en surface du titane.

Figure 4: Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.

Figure 5: Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de TiO_2 .

Figure 6: Cinétique d'adsorption d'un adsorbat sur un adsorbant.

Figure 7: Isotherme Langmuir.

Figure 8: Vitesse de la dégradation photocatalytique en fonction de la concentration de polluant en équilibre.

Figure 9: Représentation graphique d'une équation cinétique du premier ordre.

Figure 10: Zone de prédominance de l'acide salicylique et de sa base conjuguée en fonction du pH.

Figure 11: Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH.

Figure 12: Zone de prédominance de l'acide salicylique et de sa base conjuguée en fonction du pH.

Figure 13: : Structure générale des phyllosilicates.

Figure 14: Structure de l'argile.

Figure 15: Clichet MET de particules de Montmorillonite (BG).

Figure 16: Hydrolyse (1) et condensation (2) d'un organochlorosilane.

Figure 17: Greffage chimique des organosilanes sur la surface des nanoparticules TiO_2 .

Figure 18: Possibilités d'interactions entre les organosilanes et la surface des oxydes.

Figure 19: principaux paramètres qui contrôlent la fonctionnalisation des particules des oxydes par un organosilane.

Figure 20: Distance interplanaire.

Figure 21: Loi de BRAGG.

Figure 22: schéma d'un appareil de volumétrie d'adsorption point par point.

Figure 23: Appareil volumétrie d'adsorption continue

Figure 24: Isothermes d'adsorption d'argon à 77 K obtenu par volumétrie d'adsorption de quasi-équilibre : a) dans le plan (volume adsorbé– pression relative, où P_0 est la pression de saturation du gaz à la température utilisée, ou b) dans le plan (volume adsorbé– $\ln P/P_0$)

Figure 25: Analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle à l'aide de la méthode DIS et à partir de la dérivée de l'isotherme de volumétrie d'adsorption d'argon de quasi-équilibre.

Figure 26: Comportement du liquide dans un tube de faible diamètre selon ses propriétés de mouillage.

Figure 27: principe de la montée capillaire.

Figure 28: Etapes de préparation de lit de poudres pour la montée capillaire.

Figure 29: le monté du liquide dans le cône capillaire, (mode avançant).

Figure 30: Drainage du liquide dans le cône capillaire, (mode retrait).

Figure 31: Montage réacteur LRGP : 1) lampe ; 2) réacteur ; 3) support métallique

Figure 32: Montage LIEC : 1) lampe ; 2) réacteur ; 3) agitateur magnétique

Figure 33: Spectre UV de l'acide salicylique (10 mg/L), à pH = 3 et pH 10.

Figure 34: Spectre UV-Visible de solution de méthyle orange (10 mg/L) à pH = 3 et pH =10.

Figure 35: protocole expérimental de la photocatalyse.

CHAPITRE III

GREFFAGE DES NANOPARTICULES

TiO₂ PAR DES AMINOSILANE AHAPS

Table des matières

INTRODUCTION	91
ARTICLE I. SURFACE MODIFICATION OF TiO₂ NANOPARTICLES WITH AHAPS AMINOSILANE: DISTINCTION BETWEEN PHYSISORPTION AND CHEMISORPTION.....	93
1. INTRODUCTION	95
2. MATERIALS AND METHODS	97
2.1 <i>Titania nanoparticles</i>	97
2.2 <i>Surface modification of TiO₂ nanoparticles</i>	99
2.3 <i>Surface characterization of modified TiO₂ nanoparticles</i>	100
3 RESULTS AND DISCUSSION	101
3.1 <i>FTIR results and discussion</i>	101
3.2 <i>XPS results and discussion</i>	106
3.3 <i>Low-pressure argon and nitrogen adsorption</i>	111
4 CONCLUSION.....	117
REFERENCES	119
FIGURE LEGENDS	123

Introduction

Notre objectif vise à développer des photocatalyseurs de grandes performances à partir d'un nouveau concept basé sur le contrôle du caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface. Une manière de contrôler la surface consiste à la modifier par greffage de différentes molécules organiques de type organosilanes. Dans un premier temps, les surfaces auto-assemblées hydrophiles seront élaborées par greffage du N-(6-aminohexyl)-aminopropyl-triméthoxysilane (AHAPS) sur la surface de dioxyde de titane. Cette molécule, terminée par une fonction amine, permet d'obtenir des surfaces à caractère hydrophile.

Nous nous proposons dans ce chapitre d'étudier le greffage de l'aminosilane AHAPS sur les particules de TiO_2 . Notre étude permettra de mettre en évidence l'importance de la physisorption durant le procédé de greffage. En effectuant des analyses poussées, nous allons évaluer la quantité de molécules physisorbées et chimisorbées dans la couche adsorbée.

Cette étude est l'objet de l'article scientifique « Surface modification of TiO_2 nanoparticles with AHAPS aminosilane: distinction between physisorption and chemisorption » qui a été publié en juin 2013 dans le journal Adsorption. Cette publication constitue le chapitre suivant.

ARTICLE I

Surface modification of TiO₂ nanoparticles with AHAPS aminosilane: Distinction between physisorption and chemisorption

Mounir Kassir, Thibault Roques-Carmes, Tayssir Hamieh, Angelina Razafitianamaharavo,
Odile Barres, Joumana Toufaily, Frédéric Villières

Postal address :

M. Kassir, A. Razafitianamaharavo, O. Barres, F. Villières

Université de Lorraine, Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR
7360 CNRS, 15 avenue du Charmois, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

M. Kassir, T. Hamieh, J. Toufaily

Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences
I, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beyrouth, Lebanon

O. Barres

Université de Lorraine, Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques, UMR
7566 CNRS, F-54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

T. Roques-Carmes*

Université de Lorraine, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UPR 3349 CNRS, 1 rue
Grandville, 54001 Nancy Cedex, France

E-mailaddress:thibault.roques-carmes@univ-lorraine.fr,

Abstract

This paper addresses the surface modification of TiO_2 nanoparticles with *n*-(6-aminohexyl)aminopropyltrimethoxysilane (AHAPS) using various initial aminosilane concentrations. The main objective of this article is to show experimentally the importance of the physisorption during the grafting process. The distinction between chemisorbed and physisorbed aminosilane molecules on TiO_2 is thoroughly analyzed. The surface of bare and modified TiO_2 particles has been characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to gain a better understanding of the adsorption mechanism of AHAPS on TiO_2 . Quantitative information on surface energy of TiO_2 , in terms of adsorption energy sites and heterogeneity, has been investigated by quasi-equilibrium low-pressure adsorption technique using nitrogen and argon as probe molecules. The FTIR and XPS data are combined to estimate and discuss the chemisorbed and physisorbed contribution. The results demonstrate that both physisorption and chemisorption occurs but they display a different behavior. The physisorbed amounts are much higher than the chemisorbed amounts. This shows that the main part of the adsorbed layer is composed of physisorbed molecules. The physisorbed uptake depends highly on the AHAPS concentration while the chemisorbed amount remains constant. Quasi-equilibrium Ar derivative adsorption isotherms reveal that the AHAPS molecules are mostly located on the {101} and {001} faces of titania and that the 2 faces display the same reactivity toward AHAPS sorption. Nitrogen adsorption experiments show that the sorption takes place on the 3 polar surface sites of high energy. The molecules are chemisorbed onto the site displaying the highest energy while they are physisorbed on the 2 lower energy sites.

Keywords: Aminosilane coupling agent, Surface modification, TiO_2 nanoparticles, Low-pressure argon and nitrogen adsorption, Physisorption, Chemisorption

1. Introduction

Titanium dioxide is a very important semiconductor with a high potential for applications in solar cells (Grätzel 2001), photocatalysis (Herrmann 2010; Blin et al. 2012), biomedical devices (Brunette et al. 2001), sensing, and various other areas of nanotechnology. Over the last decades, increasing attention has been focused on the modification of the TiO_2 surface with organosilane molecules. Grafting active functional groups onto particle surface can increase the possibility of chemical bonds formation between modified particles and fabrics in order to

assemble various molecules and materials thereby improving their adhesion strength. Amino-terminated organosilane molecules are of particular interest due to their chemical reactivities. They have been applied to anchor metal catalysts (Brandow et al. 1999), polymers (Petri et al. 1999), biomolecules such as enzymes (Harnett et al. 2001; Oh et al. 2002), proteins (Lee et al. 2009; Aldeek et al. 2011) and DNA (Kneuer et al. 2000; Wu et al. 2011) onto TiO_2 . The chemical selectivity of an amino-terminated grafted monolayer is based on the formation of specific chemical bonds or electrostatic attractive forces between the terminal amino groups of the grafted layer and the functional groups of the adsorbate (biomolecules, DNA). For instance, carboxyl, aldehyde and sulfonic acid groups interact strongly with amino groups.

A particular problem related to aminosilane attachment on TiO_2 is the tendency to form multilayers instead of the desired monolayer (Zheng et al. 2000). The first layer is generally composed of chemisorbed silane adsorbed on the surface via covalent bond (chemisorption). The second layer appears as a physisorbed layer which is a loosely bound layer over the chemisorbed layer. Another specific issue which needs to be addressed is the coadsorption of physisorbed aminosilane molecules with the grafted (chemisorbed) molecules in the first layer (Vandenberg et al. 1991). The aminosilane attachment and orientation respond to different reaction conditions and methods. The aminosilane could link to the oxide surface not only by a covalent bond (chemisorption) with free amine groups away from the surface, but also by hydrogen-bond between the amine and the surface, or by electrostatic attachment between the protonated amine and the negatively charged titania surface (Ukaji et al. 2007, Zhao et al. 2011).

However, for using amino-terminated molecules in the above applications (sensor for DNA detection, adhesion of protein...), a controlled chemisorption and absence of physisorbed molecules are required. The physisorbed molecules can be removed by contact with solvent for several hours at room temperature (Hoogeveen et al. 1996; Roques-Carmes et al. 2006; Jansson et al. 2010). For instance, Zhao et al. used the following washing procedure to eliminate the excess of physisorbed aminosilane molecules from TiO_2 nanoparticles: washing with ethanol and water alternatively for at least 2 cycles (Zhao et al. 2011). Some previous measurements indicate that aminosilane physisorption on oxides is only partially reversible (Weigel et al. 1989) since 3-10% of the total physisorbed amount can remain on the surface after the rinsing process.

Very few studies have directly addressed the contribution of physisorbed aminosilane molecules during the organosilane grafting process on titania. Experimentally, this competition between the chemisorption and physisorption is expected to produce a decrease in the chemisorbed amount at a certain critical coverage value. An example of this will be given in the following study. The main objective of this paper is to show experimentally the importance of the physisorption during the aminosilane grafting process on titania by measuring its contribution in the adsorption layer. For this reason, the distinction between chemisorbed and physisorbed aminosilane molecules on TiO_2 is thoroughly examined. Aminopropyltriethoxysilane (APTES) and n-(6-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilane (AHAPS) are among the aminosilanes currently most commonly used as coupling agents to functionalize the surface of titania. The presence of the amine group in the chain of APTES and AHAPS plays a key role in the adsorption reaction. Overall, while some very useful aspects of APTES grafting on TiO_2 have been studied (Ukaji et al. 2007; Zhao et al. 2011) and reaction details have been further elucidated on SiO_2 surface (Lazghab et al. 2010; Yang et al. 2012), a systematic study of AHAPS grafting on TiO_2 have not been reported. Therefore, the present work explores the surface modification of TiO_2 nanoparticles with AHAPS using various initial aminosilane concentrations to obtain different surface coverage. The surface of pure anatase TiO_2 nanoparticles is chemically modified using AHAPS according to the classical procedure reported in the literature (Ukaji et al. 2007; Zhao et al. 2011). However, no washing procedure is performed in order to maintain the physisorbed molecules onto the surface. It becomes then possible to monitor, in-situ, the amount of molecules physisorbed during the grafting. The surface of the modified TiO_2 particles has been characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to gain a better understanding of the adsorption mechanism of AHAPS on TiO_2 . Quantitative information on surface energy of TiO_2 , in terms of adsorption energy sites and heterogeneity, has been investigated by quasi-equilibrium low-pressure adsorption technique using nitrogen and argon as probe molecules.

2. Materials and methods

2.1 Titania nanoparticles

Titanium dioxide (99% purity) of BET (N_2) specific surface area (S) equals to $157 \pm 3.7 \text{ m}^2/\text{g}$ was purchased from Iolitec. This titania was used without additional purification. As powder solid, this titania was chosen due to its low porosity and small particle size. The particle

size of the nanoparticles had been determined by transmission electron microscopy (TEM), surface area analysis (BET) and X-ray diffraction peak broadening analysis (XRD). For spherical particles with a narrow size distribution, the specific surface area provides an average particle diameter d according to (Bowen 2002):

$$d = \frac{6}{\rho \times S} \quad (1)$$

where S is the specific surface area and ρ the theoretical density. Calculation using Eq. (1) leads to a mean particle size of 11 nm.

Powder X-ray diffraction (XRD) analyses were obtained using Panalytical X'Pert Pro MPD diffractometer using Cu K α radiation. Figure 1 displays the XRD pattern of the TiO₂ particles.

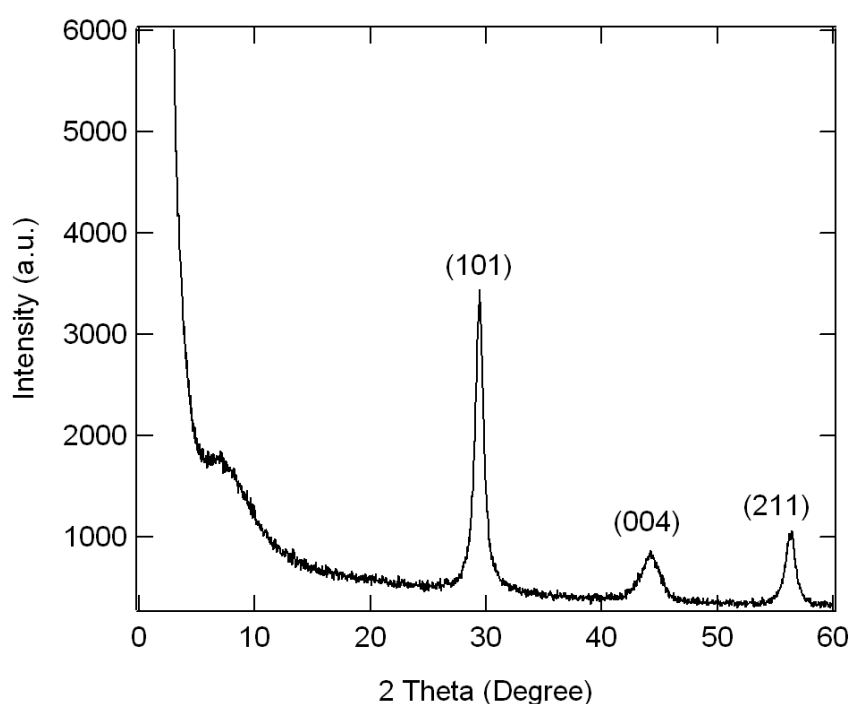


Figure 1: XRD pattern of TiO₂ Iolitec.

The curve shows typical pattern of the anatase powder of good quality (good crystallinity). The peaks corresponding to the anatase structure can be seen at 29.5° (101), 44.3° (004) and 56.1° (211) in 2θ . All peaks are in good agreement with the standard spectrum (JCPDS no.: 84-1286). This emphasizes that anatase is the only formed phase. Note that the reflection of the {001} face cannot be directly detected but is confirmed by the occurrence of the (004) peak. The broadening of the anatase diffraction peaks is attributed to the nanometer size of the particles

and can be used to determine the mean particle size. From the well-known Scherrer formula the average crystallite size, L , is:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

where λ is the X-ray wavelength, β is the peak width of the diffraction peak profile at half maximum height resulting from small crystallite size and K is a constant related to crystallite shape, normally taken as 0.9. Under our condition, L represents the length of the coherent scattering domain according to the angle θ where it corresponds to the size of particles. Calculation using Scherrer formula (Eq. (2)) gives a particle size of 12 nm.

The average particle diameter was also estimated to be 5-20 nm by Transmission Electron Microscopy (TEM). This size value correlated well with the results obtained from XRD analysis (12 nm) and BET analysis (11 nm). The nanoparticles were not spherical but displayed a bipyramidal shape (TEM). More precisely, more or less elongated bipyramids were observed. In addition the high resolution micrograph indicated that the particles were elongated in the [001] direction and exposed the (101) surfaces as proposed by Durupthy et al. (2007).

2.2 Surface modification of TiO₂ nanoparticles

The surface of TiO₂ was chemically modified using the aminosilane AHAPS. The chemicals used for the surface modification included n-(6-aminohexyl)aminopropyltrimethoxysilane (H₂N(CH₂)₆NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, AHAPS), supplied by Gelest Inc. (purity 95%), and ethanol (Sigma-Aldrich, 99.9%). The dry powder was placed in a drying oven at 210 °C during 4 hours. Afterward, 1 g of powder was dispersed into 20 mL of ethanol solution containing AHAPS at different initial concentrations ranging from 0.05 mM to 9 mM. After 10 hours of stirring at room temperature, the reaction was stopped. Then, the particles were separated from the solvent by decantation. The titania precipitates were washed once with ethanol. Note that no washing procedure was performed in order to reduce as much as possible the desorption of the physisorbed molecules from the surface. Finally, the particles were dried in a drying oven maintained at 130 °C for 10 hours in order to remove ethanol.

The thermal analysis of the modified TiO₂ particles was carried out in order to demonstrate the thermal stability of the adsorbed AHAPS molecules in the temperature range from 20 to 300 °C (Rate thermal analysis coupled with mass spectrometry, not shown). The results showed

that the AHAPS molecules on the surface were stable up to 300 °C. This emphasizes that the solid-gas experiments (outgassing at 110 °C) can be safely carried out without deterioration of the AHAPS molecules.

2.3 Surface characterization of modified TiO₂ nanoparticles

Several measurements were made on solid samples in order to characterize the modification of the titania surface: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low-pressure argon and nitrogen adsorption.

Diffuse reflectance spectra were recorded using a Fourier transform infrared spectrometer (BRUKER IFS 55) equipped with a large-band mercury cadmium telluride (MCT) detector cooled at 77 K and associated with a diffuse reflectance attachment (Harrick Corporation). The sample preparation involved the mixing of the solid sample with KBr (potassium bromide). Each sample was scanned 200 times (around 2 minutes) and the influence of atmospheric water and carbon dioxide was subtracted.

XPS measurements were performed at a residual pressure of 10^{-9} mbar, using a KRATOS Axis Ultra electron energy analyzer operating with an Al K α monochromatic source (LCPME, Université de Lorraine, CNRS). A rotating anode served to generate an Al K α X-ray beam of 7.6 kW (photon energy of 1486 eV). The X-ray beam was monochromated using seven bent quartz crystals and focused onto the sample resting on an automated goniometer. The detector system consisted of a 300 mm mean radius hemispherical energy analyzer and a multichannel plate detector and provided an overall energy resolution of 0.27 eV as determined at room temperature by the Fermi level edge of Ag.

Energetic heterogeneity of solid surfaces was examined using low-pressure quasi-equilibrium adsorption. Low pressure isotherms of argon and nitrogen at 77K were recorded on a lab-built automatic quasi-equilibrium volumetric set-up (Villiéras et al. 1992, 1997, 1998; Michot et al. 1990). High purity argon and nitrogen (> 99.9995 %, Alphagaz) were used. The solid sample (around 700 mg) was outgassed under a residual pressure of 10^{-4} Pa overnight at 120 °C to remove physisorbed water molecules and other impurities. After outgassing, a slow, constant, and continuous flow of adsorbate was introduced into the adsorption cell through a micro-leak. The flow rate was constant, at least up to the BET domain, and can be adjusted by the pressure imposed before the leak. Since the introduction rate was low enough, the measured pressures were considered as quasi-equilibrium pressures (in the range of 10^{-3} - 3×10^4 Pa)

(Michot et al. 1990; Villiéras et al. 1998). Then, the adsorption isotherm was derived by recording the quasi-equilibrium pressure as a function of time. From the recording of quasi-equilibrium pressure as a function of time, high resolution adsorption isotherms were obtained with more than 2000 data points for the filling of the first monolayer (relative pressure P/P_0 lower than 0.15). Due to the large number of experimental data points, the experimental derivative of the adsorbed quantity could be calculated as a function of the logarithm of the relative pressure ($\ln(P/P_0)$) which corresponds to the free energy adsorption expressed in kT units (Villiéras et al. 1992, 1997, 1998; Stephanovic et al. 2010). The derivative of an adsorption isotherm was much more sensitive to surface heterogeneity since it featured slight variations and appearance of domains. Derivative isotherms can then be simulated using theoretical derivative adsorption isotherms by applying the so-called Derivative Isotherm Summation (DIS) method. An excellent description and detailed discussion of the DIS method can be found in the literature (Villiéras et al. 1997, 2002; Prelot et al. 2003, Stephanovic et al. 2010).

Each local isotherm was characterized by three parameters: the peak position ($\ln(P/P_0)$) related to the interaction between the surface and an adsorbed molecule, the lateral interactions (ω) between two neighboring adsorbed molecules, and the monolayer capacity (amount of gas adsorbed V_m) on a given domain. The ω parameter was also used as an adjustable parameter allowing the correct modeling of the derivative widths. It depended on both the physical lateral interactions between two neighboring adsorbed molecules and the distribution of normal interactions between the adsorbed molecule and the surface (reflecting the energy heterogeneity of the given domain). The specific area (S) of each domain was obtained from the amount of gas adsorbed V_m . Various adsorption sites can be evidenced depending on the nature of the adsorbed gas, such as argon or nitrogen. The first one revealed mostly structural sites, whereas the second one may probe for specific interactions with the surface sites due to its polarizability (i.e. the quadrupolar momentum).

3 Results and discussion

3.1 FTIR results and discussion

The Fig. 2 shows the FTIR spectra of bare and modified TiO_2 prepared at various initial AHAPS concentrations.

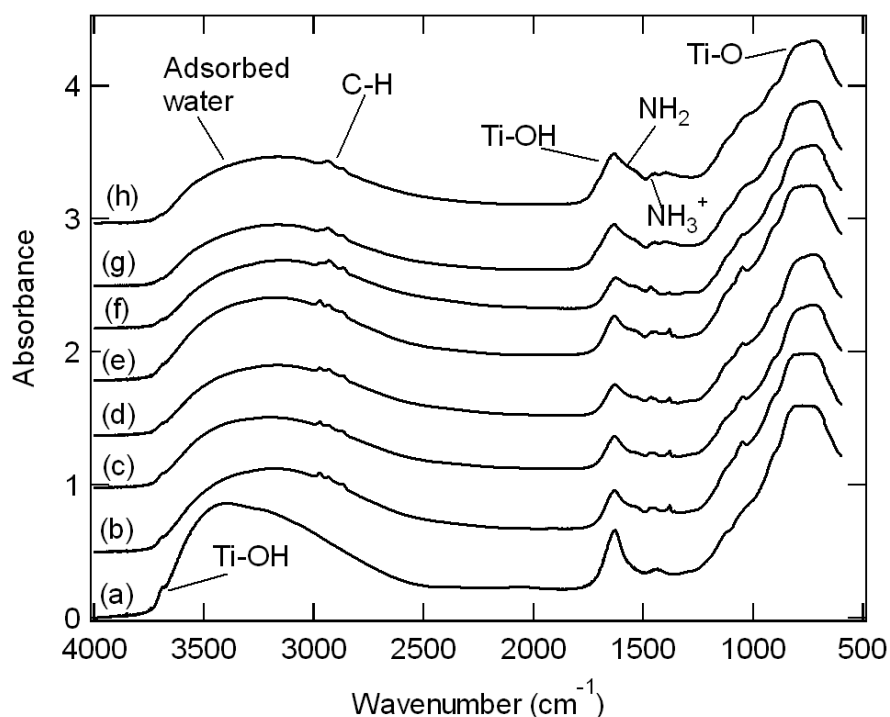


Figure 2: Infra red spectra of bare and modified TiO_2 for initial AHAPS concentration of : *a* 0 mM, *b* 0.05 mM, *c* 0.5 mM, *d* 1 mM, *e* 2 mM, *f* 3 mM, *g* 5 mM and *h* 9 mM.

After surface modification by aminosilane, the appearance of 2 absorption peaks between 3000 and 2750 cm^{-1} , assigned to the stretching of CH_3 and CH_2 groups, is evidenced. They indicate the presence of the carbon chains of the organosilane molecules. In addition, a small shoulder appears around 1560 cm^{-1} , which corresponds to the N-H bending vibration of primary amines (NH_2) at the functional amino group. This demonstrates that amine functional groups of the organosilane exist on the particle surface. According to the FTIR analysis, it could be concluded that the aminosilane coupling agent is successfully adsorbed onto the surface of TiO_2 nanoparticles. For all the samples (bare and modified titania), the stretching vibration of adsorbed water is confirmed by the broad absorption band between 3400 and 3200 cm^{-1} . The band corresponding to the surface hydroxyl groups ($-\text{OH}$) on the TiO_2 surface is observed at $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, because of overlapping with the band related to physically adsorbed water on the TiO_2 surface. In the presence of AHAPS on the surface, a significant decrease of the band corresponding to the surface hydroxyl groups is reported indicating the interaction of these molecules with the surface hydroxyl groups. This confirms the chemical adsorption (chemisorption) of AHAPS molecules on the surface. It is then anticipated that the silanation reaction of AHAPS with surface hydroxyl groups takes place with a two-step mechanism. Some of the AHAPS are hydrolysed first. This step leads to the release of methanol. Then, the

hydrolyzed reagent comes into contact with hydroxyl groups of the solid surface and is grafted on it. The substitution reaction can be summarized as:



where n is the number of bonds between the AHAPS molecule and the surface hydroxyl groups.

The chemical modification is studied using the band corresponding to the surface hydroxyl group ($3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$). We aim to estimate, semi-quantitatively, the amount of AHAPS chemisorbed at the surface of titania by integrating the area under the band. A baseline correction is necessary prior to the integration of the area under the band. The AHAPS grafting of TiO_2 reduces the concentration of surface hydroxyl groups and also the area under the band. Figure 3 depicts the area under the band (surface hydroxyl) as a function of the AHAPS initial concentration. Note that each value reported in the figure is an average of 3 measurements. Data are considered acceptable only if for three repetitions, the data for each point differ by less than 5 %.

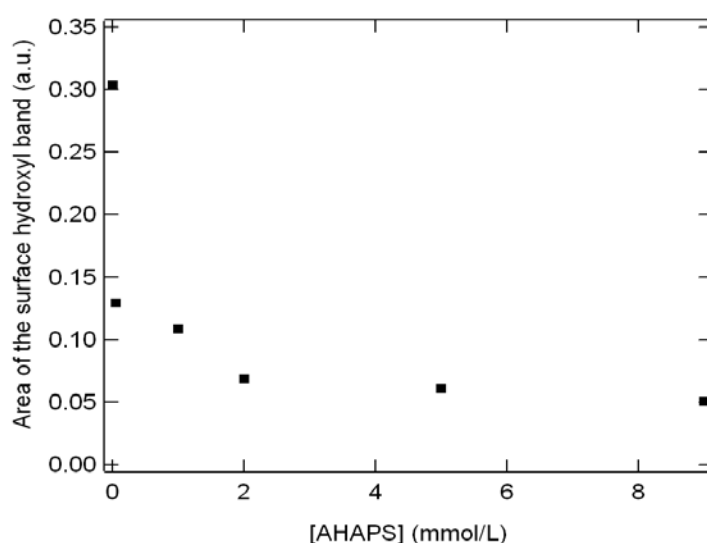


Figure 3: influence of the initial AHAPS concentration on the area of the infrared absorption band corresponding to surface hydroxyl groups on the TiO_2 surface (at $3.600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$)

The area decreases with the AHAPS concentration up to a pseudo-plateau observed for a concentration close to 2 mM. More precisely, the adsorption trend divides in three principal parts. At low AHAPS concentration (up to a concentration of 0.05 mM) the area drops strongly (increase of chemisorption). At higher AHAPS concentrations, starting at 0.05 mM, the area decreases slightly up to a pseudo-plateau. At AHAPS concentrations larger than or equal to 2

mM, the area becomes roughly constant. The presence of the plateau suggests that the surface is saturated, in terms of chemisorbed molecules, with an initial AHAPS concentration larger than or equal to 2 mM.

However, it is expected that the system is a mixture of physisorbed and chemisorbed molecules. The physisorption mechanism is given by (Ukaji et al. 2007, Zhao et al. 2011):



The amine group takes part in the adsorption process, and the NH_3^+ group can be monitored. The spectra in presence of AHAPS indicate a characteristic peak at ca. 1446 cm^{-1} (Fig. 2). This peak is frequently assigned to the pyridinium cations during the pyridine adsorption on Lewis acid sites (Herrero et al. 1991; Billingham et al. 1996; Lercher et al. 1996; Tanga et al. 2010). Following this approach, a peak at 1446 cm^{-1} indicates, in our work, the presence of NH_3^+ groups on the surface. The height of the peak at 1446 cm^{-1} is directly connected to the initial concentration of AHAPS but is also sensitive to the titania amount. The FTIR spectra can be used to estimate, semi-quantitatively, the amount of AHAPS molecules physisorbed at the surface of titania. For that purpose, the ratio of heights ρ_1 ($\rho_1 = H_{1446}/H_{720}$) for two absorption peaks is calculated. The first one at around 1446 cm^{-1} is attributed to NH_3^+ groups generated by AHAPS physisorption. The second one at 720 cm^{-1} is typical to the Ti-O and Ti-O-Ti bonding of titania (Chen et al. 2010). In order to confirm the trend, another peak is used as quantitative reference of titania. The peak at 1630 cm^{-1} is attributed to stretching of -OH groups present in the titania powder. In this second case, the ratio of absorption heights ρ_2 ($\rho_2 = H_{1446}/H_{1630}$) is also reported. Figure 4 depicts the influence of the AHAPS initial concentration on the 2 ratios of absorption heights ρ_1 and ρ_2 . The two curves show a similar trend.

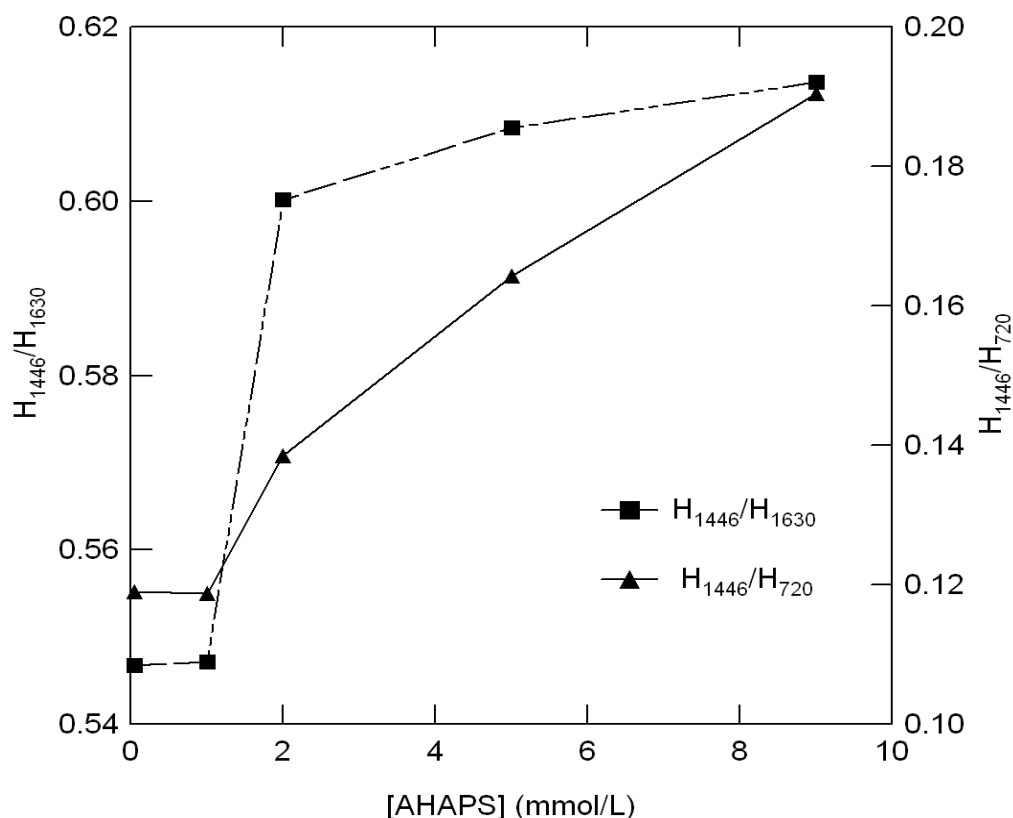


Figure 4: variation of the ratios of absorption height ($\rho_1 = H_{1446}/H_{1630}$ and $\rho_2 = H_{1446}/H_{720}$) with the initial AHAPS concentration. The lines are drawn to guide the eye.

A continuous increase of ρ with the initial AHAPS concentration occurs. Note that no plateau can be observed. The absence of such a plateau suggests that the surface is not saturated with an initial AHAPS concentration larger than 9 mM.

Based on these preliminary results, it can be concluded that both physisorption and chemisorption occurs but they display a different behavior. Up to a concentration of 2 mM, a mixture of physisorption and chemisorption takes place. For larger concentrations, the chemisorbed amount remains constant while the physisorbed uptake increases. However, this approach needs to be consolidated with another quantitative one. For that reason the XPS technique is used to estimate the quantity of AHAPS adsorbed and to gain a better understanding of the sorption mechanism (chemisorption and physisorption).

3.2 XPS results and discussion

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a sensitive tool for the analysis of the chemical composition of materials. Quantitative XPS analysis is performed on bare and modified TiO₂ particles to analyze the changes on the surface of TiO₂ particles by the AHAPS sorption and the nature of bonds at the oxide surface. Figure 5a is the typical XPS spectrum of the TiO₂ nanoparticles before grafting. According to the survey spectrum, the elements O, Ti, N and C are detected. The typical peaks of O 1s at 529.7 eV, Ti 2p at 458.5 eV, N 1s at 399.4 eV, and C 1s at 284.6 eV appear. The peaks of nitrogen (N 1s) and carbon (C 1s) result from traces of nitrogen adsorbed on the surface and also hydrocarbon contamination. The survey spectrum of modified particles (Fig. 5b) also contains Si 2p (at 101.3 eV) and NH₃⁺ (at 401.1 eV) peaks in addition to the previously observed peaks, confirming the presence of AHAPS surface modifier. The influence of the AHAPS initial concentration on the atomic percentage of Si 2p, N 1s (NH₂ and NH₃⁺) and Ti 2p is reported in Table 1. Note that each value reported in the table is an average of 3 measurements. The table also contains the ratios of the atomic percentages of silicon to titanium (Si/Ti) and nitrogen to silicon (N/Si).

[AHAPS] (mM)	Atomic percentage (%) Si 2p	Atomic percentage (%) N 1s	Atomic percentage (%) Ti 2p	Atomic ratio N/Si	Atomic ratio Si/Ti
0	< 0.4	1.5	22.9	-	-
0.05	0.7	1.7	22.7	2.39	0.033
0.5	0.8	1.8	22.7	2.31	0.034
1	1.1	2.3	22.1	2.12	0.049
3	1.2	2.4	22.3	1.99	0.054
9	1.7	2.4	20.8	1.40	0.083

Table 1: Influence of the AHAPS concentration ([AHAPS]) on the atomic percentages and atomic ratios, obtained from X-ray photoelectron spectra, emitted by the elements (Si, N, and Ti) encountered on the surface of bare and modified TiO₂.

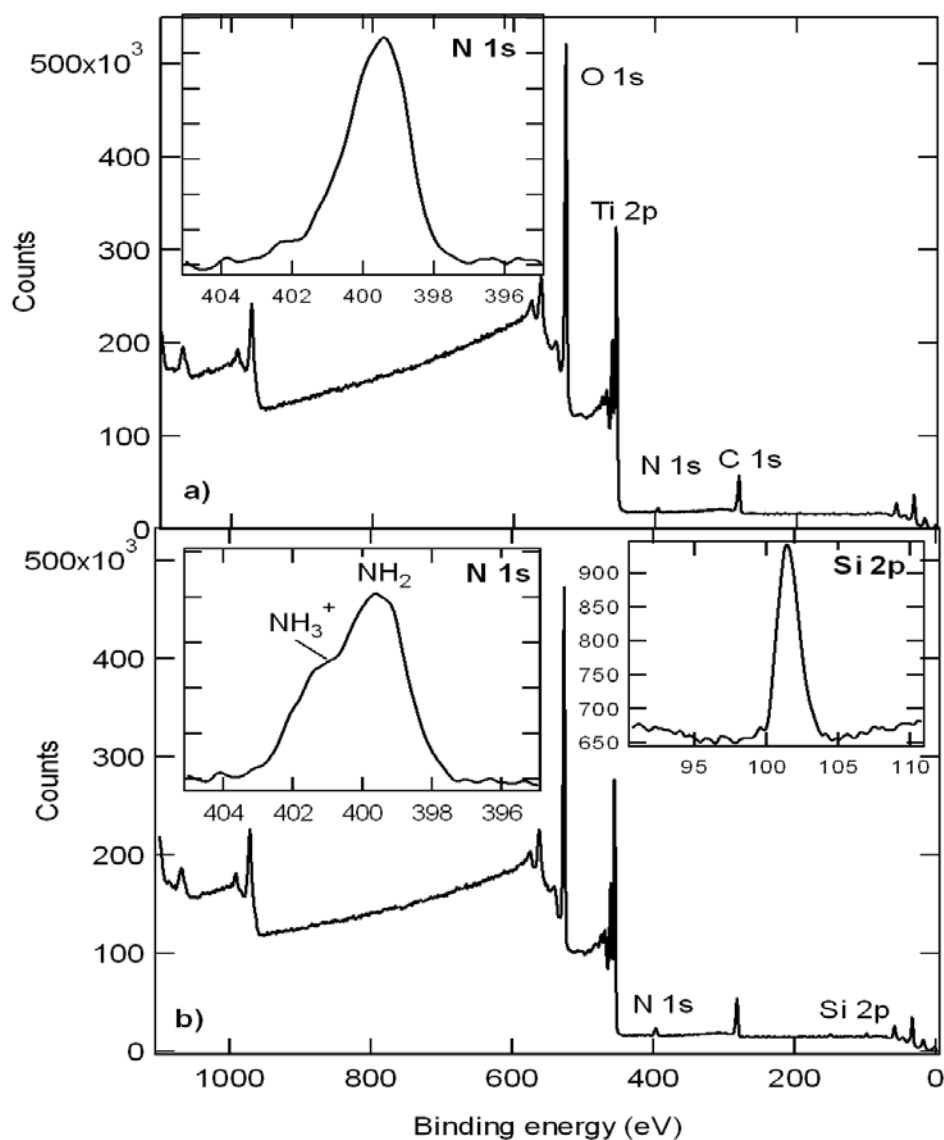


Figure 5: XPS survey spectrum of **a** bare and **b** modified TiO_2 prepared at 9 mM initial AHAPS concentration. the insets show the binding energy spectra of N 1s and Si 2p.

As expected, the ratio Si/Ti increases with the initial AHAPS concentration. During the particle modification, no significant change of the Ti 2p content is observed while the Si 2p content increases. This indicates that the adsorption of AHAPS increases continuously with the AHAPS concentration.

Another way to track the mechanism of AHAPS sorption is to evaluate the ratio N/Si. In this case, the total atomic percentage of nitrogen (N 1s) is the sum of the atomic percentage of NH_2 and NH_3^+ . The ratio N/Si decreases with the AHAPS concentration. This result seems surprising since, theoretically, this ratio has to be equal to 2. The difference between the

calculated ratios (from 2.39 to 1.4) is larger than the measurement confidence and cannot be attributed to experimental artifact. The decrease of the ratio can be explained by the photoelectron attenuation length due to the adsorbed aminosilane molecules. Making XPS data fully quantitative in the presence of an organic layer requires to deal with photoelectron attenuation length in the organic film (Wallart et al. 2005). The classical method consists of measuring the attenuation of the XPS signal (for instance the Si 2p signal in the case of a silicon surface) after organic modification. Within the continuum model, the Si 2p signal intensity of the H-terminated (bare silicon surface, H) and modified surface (ML) is given by (Fadley 1984):

$$S_{\text{Si}}^{\text{H}} = KA_{90} \sigma_{\text{Si}2\text{p}} \rho_{\text{Si}} \lambda_{\text{Si}}(E_{\text{Si}2\text{p}}) \quad (3)$$

$$S_{\text{Si}}^{\text{ML}} = KA_{90} \sigma_{\text{Si}2\text{p}} \rho_{\text{Si}} \lambda_{\text{Si}}(E_{\text{Si}2\text{p}}) \exp \left[-\frac{d}{\lambda_{\text{ML}}(E_{\text{Si}2\text{p}}) \times \sin \theta} \right] \quad (4)$$

where K is an instrumental constant, A_{90} the circular surface area analyzed for the takeoff angle $\theta = 90^\circ$, $\sigma_{\text{Si}2\text{p}}$ the photoionization cross section for Si 2p photoelectrons, ρ_{Si} the atomic volume density in silicon, d the monolayer thickness, and θ the polar angle. $\lambda_{\text{ML}}(E_{\text{Si}2\text{p}})$ and $\lambda_{\text{Si}}(E_{\text{Si}2\text{p}})$ are, respectively, the attenuation lengths of Si 2p photoelectrons in the organic monolayer and in the silicon.

Dividing Eq. (4) by Eq. (3) yields the attenuation of the Si 2p signal (A_{Si}):

$$A_{\text{Si}} = \frac{S_{\text{Si}}^{\text{ML}}}{S_{\text{Si}}^{\text{H}}} = \exp \left[-\frac{d}{\lambda_{\text{ML}}(E_{\text{Si}2\text{p}}) \times \sin \theta} \right] \quad (5)$$

It is then possible to anticipate the attenuation of the Si 2p signal after AHAPS chemisorption since the Si takes part in the grafting process. In other words, the Si remains close to the surface (due to Ti-O-Si bond) while the amine group is pointed away from the surface. In the case of pure chemisorption, the ratio N/Si becomes larger than or equal to 2 since the Si 2p signal intensity is underestimated. On the contrary, when physisorption occurs, special interaction between amino group and TiO_2 happens. The main type of interaction between aminosilane and TiO_2 is due to the formation of an ionic bonding between the protonated amine of the ligand and a negatively charged surface hydroxyl group ($((\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3 \text{NH}(\text{CH}_2)_6 \text{NH}_3^+ \dots \text{O}^- \text{Ti})$). The amine group takes part in the adsorption process, and the Si group points away

from the surface. Consequently, the ratio N/Si appears lower than 2 because the NH_3^+ signal intensity is underestimated. However, in our study, the system contains a mixture of physisorbed and chemisorbed molecules rather than individual substances. The ratio N/Si remains larger than 2 for AHAPS concentration lower than or equal to 1 mM. This may more likely reflect the excess of chemisorbed molecules. On the other hand, the ratio becomes lower than or equal to 2 for larger AHAPS concentrations (3 and 9 mM) indicating that the main contribution to the adsorption is due to physisorbed molecules. This approach should obviously be considered as a first approximation, since the system is a mixture of chemisorbed and physisorbed molecules. A rigorous theory should assume multicomponent mixture of chemisorbed and physisorbed molecules.

The distinction between different type of nitrogen atoms by XPS (NH_2 at 399.3 eV and NH_3^+ at 401.2 eV), allows us to distinguish between physisorbed and chemisorbed molecules on the surface. It seems more convenient to estimate the percentage of physisorbed and chemisorbed molecules onto the surface. The percentage of AHAPS physisorbed molecules (%Physisorption) is defined by:

$$\% \text{Physisorption} = 2 \times \frac{\text{NH}_3^+ \times \text{N}}{100 \times \text{Ti}} \quad (6)$$

where NH_3^+ and Ti are the atomic percentages of NH_3^+ and titanium, respectively. The total atomic percentage of nitrogen (N) is the sum of the atomic percentages of NH_2 , NH and NH_3^+ .

The expression $\frac{\text{NH}_3^+ \times \text{N}}{100 \times \text{Ti}}$ gives the contribution of the atomic percentage of NH_3^+ normalized by the Ti amount on the surface. However, the AHAPS molecule contains 2 N atoms (NH_3^+ and NH) or, in other words, each NH_3^+ atom is coupled to a NH group. Then, if we would like to obtain the percentage of AHAPS physisorbed molecules (%Physisorption) it becomes necessary to multiplied by a factor 2.

The percentage of AHAPS chemisorbed molecules (%Chemisorption) can be written as:

$$\% \text{Chemisorption} = \frac{\text{N} \times (\text{NH}_2, \text{NH})}{100 \times \text{Ti}} - \frac{\% \text{Physisorption}}{2} \quad (7)$$

where (NH_2, NH) denotes the atomic percentage of NH and NH_2 . The ratio $\frac{N \times (\text{NH}_2, \text{NH})}{100 \times \text{Ti}}$ represents the contribution of the atomic percentage of all the NH and NH_2 atoms normalized by the Ti amount on the surface. However, the AHAPS molecules contain 2 N atoms. It is then necessary to eliminate the contribution of the NH group corresponding to the physisorbed molecules which is given by $\frac{\% \text{Physisorption}}{2}$.

Figure 6 shows the dependence on the initial AHAPS concentration of the percentage of physisorbed and chemisorbed molecules on titania.

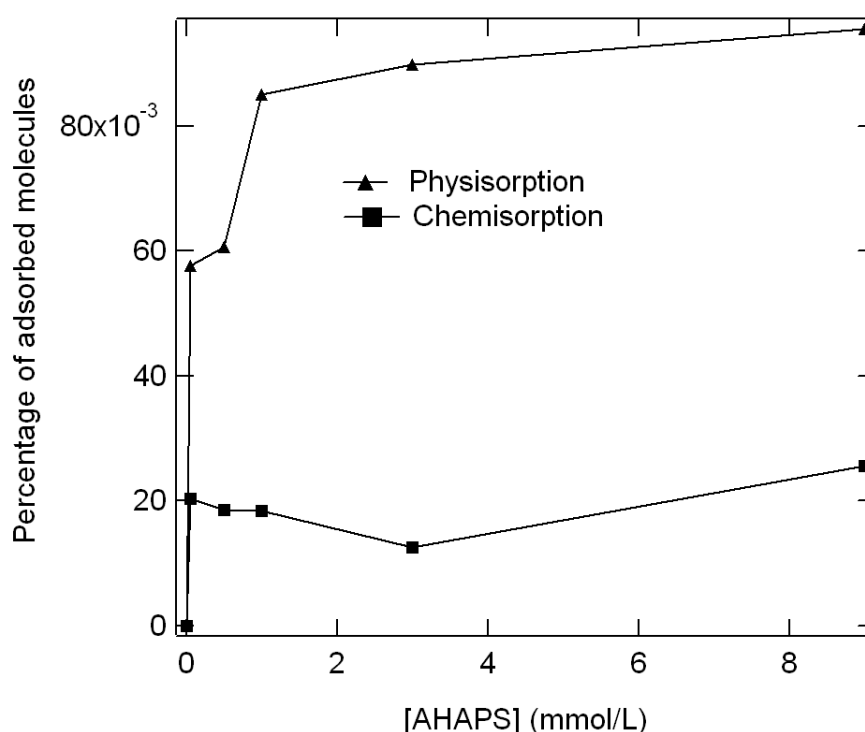


Figure 6: Percentage of AHAPS physisorbed molecules ("physisorption", triangle) and chemisorbed molecules ("chemisorption", squares) as a function of the initial AHAPS concentration. the percentage of physisorbed molecules is calculated, from the XPS data, using Eq. (6) while the percentage of chemisorbed molecules is obtained using Eq. (7). the line are drawn to guide the eye.

The two curves show different trend. The physisorbed amounts are much higher than the chemisorbed amounts. A continuous increase of the percentage of physisorbed molecules with the concentration is observed. Another interesting feature in the figure is that the chemisorbed amount reaches a plateau in the very first part of the isotherm, at AHAPS concentration about 0.05 mM. The physisorbed uptake depends highly on the AHAPS concentration while the chemisorbed amount remains constant. The XPS adsorption trend is similar to that previously

described using FTIR analysis (Figs. 3 and 4). The concordance between the two series of data does also somehow validate the analytical procedures, more specifically the acknowledged difficult semi-quantitative FTIR approach. As far as the physisorption is concerned, the XPS data take into account the two modes of physisorption (hydrogen bonding and ionic bonding) while the FTIR approach considers only the ionic bonding between the basic amine and a surface hydroxyl group. The similarity between XPS measurements and FTIR analysis suggests that the main physisorption mechanism is the ionic bonding between the basic amine and a surface hydroxyl group. However, previous FTIR analysis had shown that the amount of chemisorbed molecules became constant for an AHAPS concentration of 2 mM. The concentration for which the chemisorption reach saturation seems affected by the characterization technique, i.e. 0.05 mM (XPS) or 2 mM (FTIR). The discrepancy might be caused by the experimental uncertainties or it may more likely reflect the XPS quantitative simplification. Recall that the photoelectron attenuation length was neglected in the XPS quantitative analysis despite the presence of the organic layer.

3.3 Low-pressure argon and nitrogen adsorption

Quasi-equilibrium gas adsorption experiments are performed at 77 K, and the distributions of adsorption energy are calculated from the derivative adsorption isotherms. The DIS method is set for the decomposition of isotherm derivative curves into many local isotherms or energy peaks. It enables us to follow the evolution of the surface heterogeneity in the course of the surface modification. Argon is an inert and nonpolar gas which interacts with adsorbent sites by van der Waals-London interactions and thus is mainly sensitive to geometric features of solids. On the contrary, nitrogen is a bimolecular gas which interacts with adsorbent sites by both van der Waals-London interactions and Debye interactions. It is thus useful for evaluating the polar-apolar nature of the solid surface.

Quasi-equilibrium Ar derivative adsorption isotherms obtained for bare and modified samples are presented in Figure 7. The figure also contains the corresponding fits using the DIS procedure.

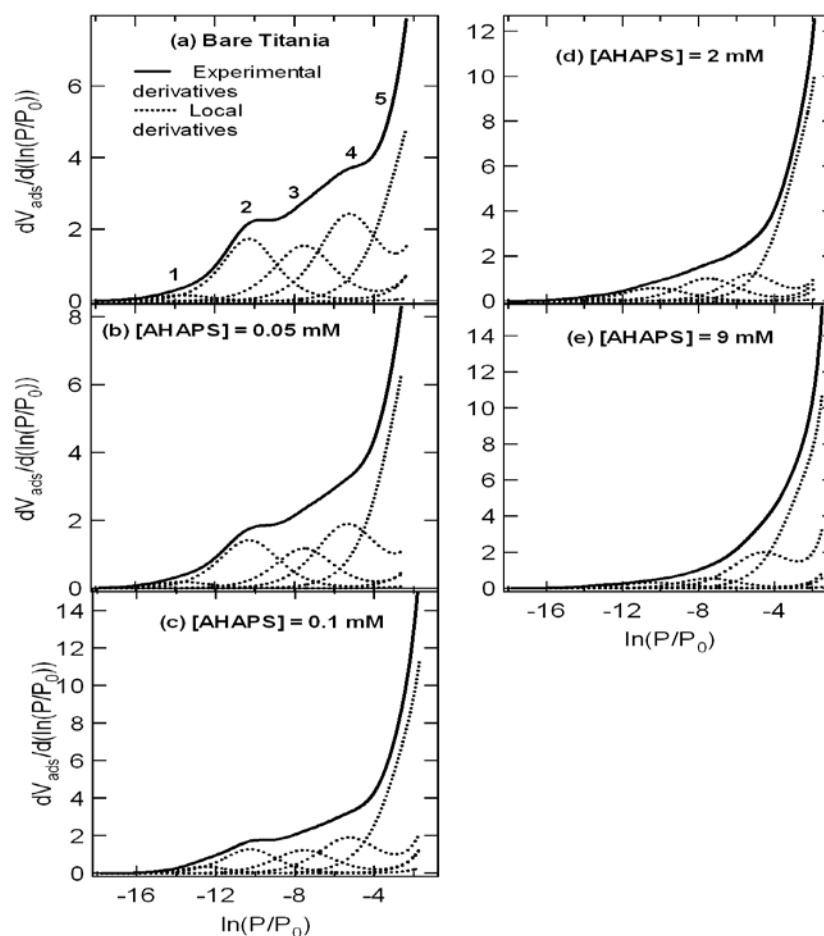


Figure 7: DIS modeling of argon derivative isotherms recorded at 77 K onot a bare titania, titania modified with AHAPS at b 0.05 mM, c 0.1 mM, d 2 mM, and e 9 mM.

The related modeling parameters are collected in Table S1 of the Supplementary Material. Five adsorption domains can be defined as shown in Fig. 7. Three main contributions can be extracted: domains 2, 3, and 4 located at $\ln(P/P_0)$ values of -10.3 , -7.5 , and -5.3 , respectively. The domain 1 centered around $\ln(P/P_0) = -13.6$ is hardly distinguishable. This high-energy adsorption domain is in relation to more undercoordinated surface atoms or surface defects that display high energy (Ali Ahmad et al. 2012). For the domain of very low energy (domain 5 located at $\ln(P/P_0) = -2.3$), one may notice that its contribution increases with the AHAPS adsorbed amount. The derivation leads to an exponential shape for the derivative curves typical of low-energy solid surfaces (Villieras et al. 2007, Ruckirem et al. 2010, Stephanovic et al. 2010).

Considering the relative amount of each domain (a proportion calculated from the V_m parameter, Table S1 of the Supplementary Material), the peaks located in the domains 2, 3, and 4 (located at $\ln(P/P_0)$ values of -10.3 , -7.5 , and -5.3 , respectively) represent the main

contribution to the energy distribution. These domains are assigned to crystallographic faces of anatase titania according to previous results obtained by Ali Ahmad et al. (2012). On the one hand, it is reasonable to ascribe the domains 2 and 3 at $\ln(P/P_0)$ values of -10.3 and -7.5 to the presence of the $\{101\}$ face at the nanoparticles surface. On the other hand, the $\{001\}$ face is related to the domain 4 centered around $\ln(P/P_0) = -5.3$.

Based on this assumption it becomes possible to follow the evolution of the DIS specific area of the $\{101\}$ face (S(101)) and the $\{001\}$ face (S(001)) versus the initial AHAPS concentration (Table 2). The table contains also the ratio of the specific areas (S(101)/S(001)). The evolution of the specific area for the $\{101\}$ and $\{001\}$ faces are quite similar.

[AHAPS]					
(mM)	0	0.05	0.1	2	9
S(101) (m ² /g)	46.88	38.19	36.05	25.09	14.30
S(001) (m ² /g)	35.43	28.44	27.85	16.35	10.83
S(101)/S(001)	1.32	1.34	1.29	1.53	1.33

Figure 9: The specific areas are obtained from DIS modeling parameters for argon adsorption onto bare and modified TiO₂. The domains 2 and 3 at $\ln(P/P_0)$ values of -10.3 and -7.5 correspond to the $\{101\}$ face at the nanoparticles surface while the $\{001\}$ face is related to the domain 4 centered at around $\ln(P/P_0) = -5.3$.

There is a decrease of the specific area with the AHAPS concentration. The specific areas of bare titania are equal to 46 and 35 m²/g for S(101) and S(001), respectively, and they decrease up to a value of 14 and 10 m²/g at a AHAPS concentration of 9 mM. The AHAPS molecules are mostly located on the $\{101\}$ and $\{001\}$ faces. The AHAPS concentration has no influence on the ratio S(101)/S(001). The average value equals 1.36 ± 0.09 . This result clearly establishes that the 2 faces display the same reactivity toward AHAPS sorption. This is a very important result because other studies pointed out that the adsorption or the grafting of organic molecules is largely influenced by the nature of the crystallographic faces. An example was described by Villiéras et al. (2007) for the grafting of silicones on calcium carbonate and by Stephanovic et al. (2010) in the case of pyridine adsorbing on goethites. This is not the case in the present study. Note also that for AHAPS concentration of 9 mM, the specific areas S(101) and S(001) are not equal to 0 (S(101) = 14 m²/g and S(001) = 10 m²/g). Such remaining specific area indicates that the titania is not fully covered with AHAPS molecules.

Molecular nitrogen is usually considered as a Lewis base, and it is thus useful for evaluating the polar–apolar nature of the solid surface. Figure 8 and Table S2 (Supplementary Material) present the quasi-equilibrium nitrogen derivative adsorption isotherms together with their DIS decomposition obtained for bare and modified samples. For all the derivative isotherms, no less than seven domains are needed for a good fit (Fig. 8). Each decomposition results in 3 high energy domains (domains 1-3), 3 medium energy domains (domains 4-6) and one low energy domain (domain 7 located at around $\ln(P/P_0) = -2.6$).

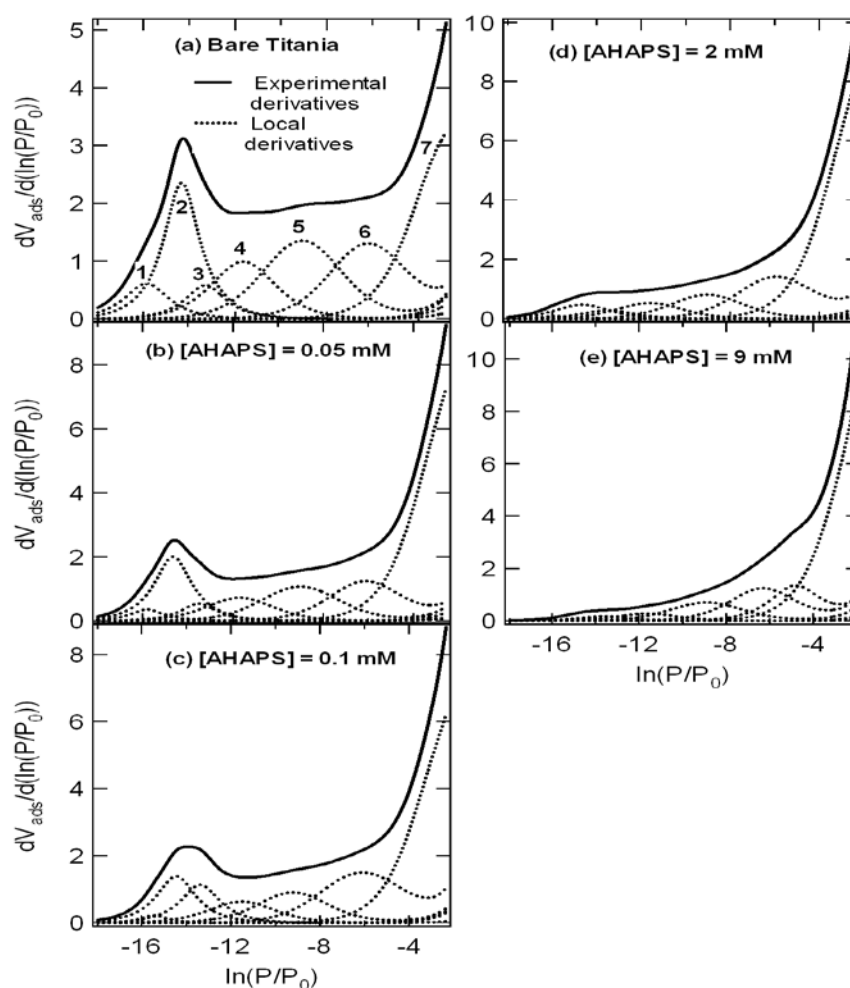


Figure 8: DIS modeling of nitrogen derivative isotherms recorded at 77 K onto a bare titania, titania modified with AHAPS at b 0.05 mM, c 0.1 mM, d 2 mM, and e 9 mM.

It can be noticed that the main adsorption domain is located at a high-energy value ($-16 < \ln(P/P_0) < -13$). This domain is centered in most cases at a $\ln(P/P_0)$ around -14.3 and recomposed using three local derivative isotherms (domains 1, 2, and 3). In the case of nonpolar surfaces, the difference in peak positions between argon and nitrogen should correspond to a $\ln(P/P_0 \text{ Ar}) - \ln(P/P_0 \text{ N}_2)$ around 1.3 (Bégin-Colin et al. 2009). In the present

case, the shift of the peak at a high energy from $\ln(P/P_0) = -10.2$ for argon to -14.3 for nitrogen is much higher than 1.3. This indicates the presence of polar surface sites on the surface of the sample. This difference in peak positions is better reproduced ($\ln(P/P_0 \text{ Ar}) - \ln(P/P_0 \text{ N}_2) \approx 1.3$) for other domains around -9.1 , -6.2 , and -2.6 , at medium and low energies, and can be assigned to apolar surface sites.

The amount of gas adsorbed (V_m) on the high-energy sites decreases with the AHAPS concentration whereas the amount adsorbed on medium and low energy sites appear roughly constant regardless of the ligand concentration. This evidences that the AHAPS sorption occurs mainly on the polar high-energy adsorption domains. In the following, the peaks located in the domains 1,2 and 3 are only considered. To confirm this assumption, it is interesting to follow up the evolution of the DIS specific area of the high-energy domains which occurs in the course of the chemical reaction. More precisely, the evolution of the DIS specific area of the high-energy domains is compared with the AHAPS adsorbed amount, obtained from XPS analysis (ratio Si/Ti, Figure 9).

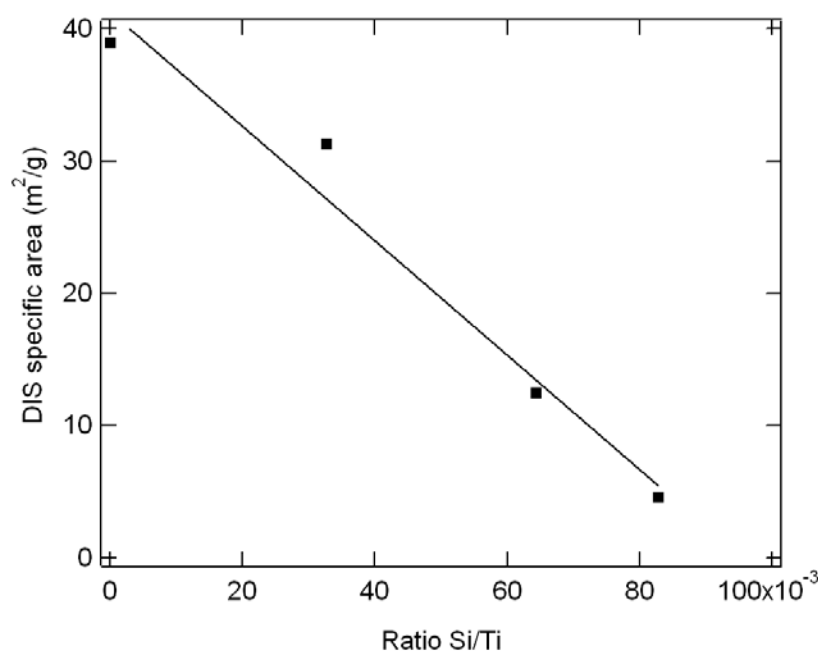


Figure 9: Correlation between data obtained by low-pressure nitrogen adsorption (DIS specific area) and XPS measurement (Ratio Si/Ti). The DIS specific area is the sum of the area of the domains 1, 2 and 3. The ratio (Si/Ti) obtained from XPS analysis (Table 1). the line represents the best linear fit given by $S = -432.5 (\text{Si/Ti}) + 41.2$ ($R^2 = 0.968$)

The specific area is the sum of the DIS area of the domains 1, 2 and 3. The specific area decreases linearly with the quantity adsorbed of AHAPS on titania surface. The evolution of the DIS specific area is in good agreement with the ligand adsorbed amount. The similarity between data demonstrates that the diminution of the specific area is due to the AHAPS adsorption. This confirms that the AHAPS sorption occurs mainly on the 3 sites of high energy.

To assign the local adsorption domains to AHAPS sorption mechanism (chemisorption and physisorption), the variation of the DIS specific area, for each domain, in the course of the chemical reaction is calculated. Figure 10 presents the evolution of the percentage of change of the specific area on the different sites of high-energy as a function of the AHAPS concentration.

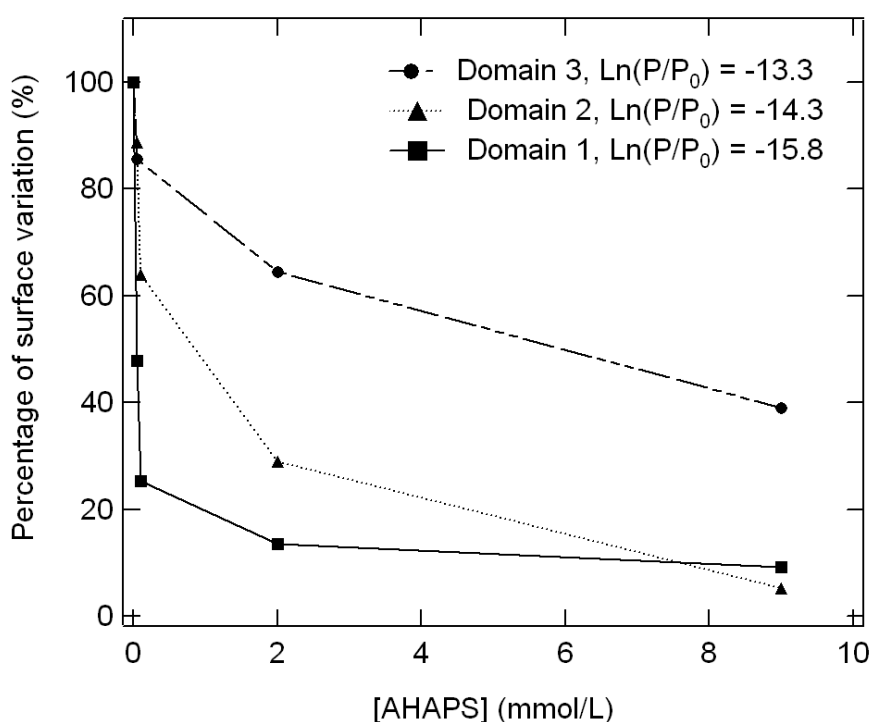


Figure 10: Influence of AHAPS concentration on the variation of the percentage of change of the DIS specific area on the different sites of high-energy. The DIS specific areas are obtained from DIS modeling parameters for nitrogen adsorption onto bare and modified TiO₂. The lines are drawn to guide the eye.

For each site, the specific area decreases with the concentration. It appears that the specific area of the site corresponding to domain 1 (located at $\ln(P/P_0) = -15.8$) follows the pattern already observed for the chemisorbed amount (Figs. 3 and 6): initial significant decrease up to 0.1 mM followed by a plateau. Note that the plateau previously observed in XPS and FTIR analysis can be observed. The similarity between volumetry measurements and XPS/FTIR analysis suggests that the chemisorption occurs mainly on the adsorption domain 1. This domain displays the

highest energy and it seems logical that the chemisorption occurs preferentially on this domain. For the 2 other domains (domains 2 and 3) the decrease of the percentage of change of the specific area is continuous but less pronounced. They follow the trend previously reported for the AHAPS physisorption (Figs. 4 and 6). Consequently, the AHAPS molecules are preferentially physisorbed on the domains 2 and 3. To summarize, the AHAPS sorption takes place on polar domains with high-energy. The molecules are chemisorbed onto the site of highest energy while they are physisorbed on the following lower energy sites.

4 Conclusion

In this study, an aminosilane coupling agent n-(6-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilane (AHAPS) is applied as a particle surface modifier of TiO₂ nanoparticles. The main objective of this article is to highlight the importance of the physisorption during the aminosilane grafting process on titania. For this purpose, the evolution of the chemisorbed and physisorbed aminosilane molecules on TiO₂ is thoroughly analyzed. The concentration of AHAPS in the reaction solution has been varied to obtain different surface coverage of AHAPS on TiO₂. Several measurements have been made on solid samples in order to characterize the modification of the titania surface: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low-pressure argon and nitrogen adsorption.

The adsorption data obtained from FTIR analysis compare very well with those of XPS measurements. The combination of these two techniques allows the determination of the chemisorbed and physisorbed contribution. The results demonstrate that the aminosilane creates an adsorbed layer containing a mixture of physisorbed and chemisorbed molecules. The physisorbed amount is dominant regardless of the AHAPS concentration (0.05-9 mM). The aminosilane physisorption makes a major contribution in the composition of the interface, and consequently, it plays a significant role in the grafting efficiency. In the case of aminosilane concentration effect, the physisorbed uptake increases with the initial AHAPS concentration whereas the chemisorbed amount remains roughly constant. More precisely, the chemisorbed AHAPS increases with silane concentration up to the formation of a plateau for an initial concentration of 0.05 mM (XPS) or 2 mM (FTIR) depending on the experimental method.

Quantitative information on surface energy of TiO₂, in terms of adsorption energy sites and heterogeneity, has been investigated by quasi-equilibrium low-pressure adsorption technique.

By using argon and nitrogen as probe molecules, it is possible to correlate the titania surface structure with its reactivity toward AHAPS adsorption. The DIS data treatment applied to argon adsorption results in the evaluation of the surface areas of the crystallographic faces exposed on the TiO_2 surface and their respective proportion. The AHAPS molecules are mainly located on the {101} and {001} faces of titania. More interestingly, the 2 faces present an equivalent reactivity toward AHAPS sorption. Nitrogen adsorption experiments, supported by appropriate modeling approach, clearly evidence the presence of polar surface sites. The AHAPS adsorption takes place on the 3 polar surface sites of high energy. The chemisorbed silane is adsorbed via covalent bond onto the site displaying the highest energy. Conversely, the AHAPS molecules are physisorbed on the 2 lower energy sites.

It is also interesting to compare the surface modification of TiO_2 nanoparticles with AHAPS and aminopropyltriethoxysilane (APTES). Similar adsorption trends are observed with APTES. The APTES attachment on TiO_2 occurs far from an ideally oriented chemisorbed monolayer. More than 50% of the APTES molecules show reverse attachment (physisorption) which is due to the coordination of the APTES amino group on the titania. In addition, the amount and the APTES orientation (chemisorption or physisorption) depend on the crystal structure of the substrate. Physisorption is more pronounced on rutile than on anatase surfaces.

Reported results provide useful guidelines for the grafting of aminosilanes on inorganic particles. This work suggests that the physisorption is a key parameter during the aminosilanes grafting process. To efficiently control the chemical grafting of aminosilanes and correlated properties, physisorption must be taken into account. In order to significantly remove the molecules physisorbed thorough rinsing has to be performed at the end of the grafting process.

Acknowledgements

We express our gratitude to Dr. Aurelien Rnard and Martine Mallet (LCPME, Université de Lorraine, CNRS) for acquiring the XPS spectra.

References

- Aldeek, F., Mustin, C., Balan, L., Roques-Carmes, T., Fontaine-Aupart, M.P., Schneider, R.: Surface-engineered quantum dots for the labeling of hydrophobic microdomains in bacterial biofilms. *Biomaterials* **32**, 5459-5470 (2011)
- Ali Ahmad, M., Prelot, B., Razafitianamaharavo, A., Douillard, J.M., Zajac, J., Dufour, F., Durupthy, O., Chaneac, C., Villiéras, F.: Influence of morphology and crystallinity on surface reactivity of nanosized anatase TiO₂ studied by adsorption techniques. 1. The use of gaseous molecular probes. *J. Phys. Chem. C* **116**, 24596-24606 (2012)
- Bégin-Colin, S., Gardalla, A., Le Caer, G., Humbert, O., Thomas, F., Barres, O., Villiéras, F., Toma, L.F., Bertrand, G., Zahraa, O., Gallart, M., Hönerlage, B., Gilliot, P.: On the origin of the decay of the photocatalytic activity of TiO₂ powders ground at high energy. *J. Phys. Chem. C* **113**, 16589-16602 (2009)
- Billingham, J., Breen, C., Yarwood, J.: In situ determination of Bronsted/Lewis acidity on cation-exchanged clay mineral surfaces by ATR-IR. *Clay Miner.* **31**, 513-522 (1996)
- Blin, J.L., Stébé, M.J., Roques-Carmes, T.: Use of ordered mesoporous titania with semi-crystalline framework as photocatalyst. *Colloids Surf. A* **407**, 177-185 (2012)
- Bowen, P.: Particle size distribution measurement from millimeters to nanometers and from rods to platelets. *J. Disper. Sci. Tech* **23**, 631-662 (2002)
- Brandow, S.L., Chen, M.S., Aggarwal, R., Dulcey, C.S., Calvert, J.M., Dressick, W.J.: Fabrication of patterned amine reactivity templates using 4-chloromethylphenylsiloxane self-assembled monolayer films. *Langmuir* **15**, 5429-5432 (1999)
- Brunette, D., Tengvall, P., Textor, M., Thomsen, P.: *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*. Springer Verlag, Heidelberg and Berlin (2001)
- Chen, Q., Yakovlev, N.L.: Adsorption and interaction of organosilanes on TiO₂ nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 1395–1400 (2010)
- Durupthy, O., Bill, J., Aldinger, F.: Bioinspired synthesis of crystalline TiO₂: Effect of amino acids on nanoparticles structure and shape. *Cryst. Growth Des.* **7**, 2696–2704 (2007)

- Fadley, C.S.: Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy. *Prog. Surf. Sci.* **16**, 275-388 (1984)
- Grätzel, M.: Photoelectrochemical cells. *Nature* **414**, 338-344 (2001)
- Harnett, C.K., Satyalakshmi, K.M., Craighead, H.G.: Bioactive templates fabricated by low-energy electron beam lithography of self-assembled monolayers. *Langmuir* **17**, 178-182 (2001)
- Herrero, J., Pajares, J.A., Blanco, C.: Surface acidity of palygorskite-supported rhodium catalysts. *Clays Clay Miner.* **39**, 651-657 (1991)
- Herrmann, J.M.: Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Appl. Catal. B: Environ.* **99**, 461-468 (2010)
- Hoogeveen, N., Cohen Stuart M.A., Fleer, G.J.: Polyelectrolyte adsorption on oxides II. Reversibility and exchange. *J. Colloid Interface Sci.* **182**, 146-157 (1996)
- Jansson, M., Jonsson, M., Mohl, J.: Kinetic evaluation of sorption and desorption. *Adsorption* **16**, 155-159 (2010)
- Kneuer, C., Sameti, M., Haltner, E.G., Schiestel, T., Schirra, H., Schmidt, H., Lehr, C.M.: Silica nanoparticles modified with aminosilanes as carriers for plasmid DNA. *Int. J. Pharm.* **196**, 257-261 (2000)
- Lazghab, M., Saleh, K., Guigon, P.: Fonctionnalisation of porous silica powders in a fluidized-bed reactor with glycidoxypyltrimethoxysilane (GPTMS) and aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Chem. Eng. Res. Des.* **88**, 686-692 (2010)
- Lee, S.H., Saito, N., Takai, O.: Self-assembly of human plasma fibrinogens on binary organosilane monolayers with micro domains. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 7912-7917 (2009)
- Lercher, J.A., Grundling, C., Eder-Mirth, G.: Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catal. Today* **27**, 353-376 (1996)
- Michot, L.J., François, M., Cases, J.M.: Surface heterogeneity studied by a quasi-equilibrium gas adsorption procedure. *Langmuir* **6**, 677-681 (1990)
- Oh, S.J., Cho, J.C., Kim, C.O., Park, J.W.: Characteristics of DNA microarray fabricated on the various aminosilane layers. *Langmuir* **18**, 1764-1769 (2002)

- Petri, D.S., Wenz, G., Schunk, P., Schimmel, T.: An improved method for the assembly of amino-terminated monolayers on SiO₂ and the vapor deposition of gold layers. *Langmuir* **15**, 4520-4523 (1999)
- Prelot, B., Villiéras, F., Pelletier, M., Gérard, G., Gaboriaud, F., Ehrhardt, J.J., Perrone, J., Fedoroff, M., Jeanjean, J., Lefèvre, G.: Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites. *J. Colloid Interface Sci.* **261**, 244–254 (2003)
- Roques-Carmes, T., Membrey, F., Kaisheva, M., Filiâtre C., Foissy, A.: Reflectometric study of the adsorption of poly(vinyl imidazole) on a gold electrode, effects of pH, and applied potential. *J. Colloid Interface Sci.* **299**, 504-512 (2006)
- Stephanovic, S., Ali Ahmad, M., Razafitianamaharavo, A., Villiéras., F., Barrès, O., Prelot, B., Zajac, J., Douillard, J.M., Chanéac, C.: Evidences for the relationship between surface structure and reactivity of goethite nanoparticles based on advanced molecular-probe methods. *Adsorption* **16**, 185-195 (2010)
- Tanga, X., Li, J., Suna, L., Hao, J.: Origination of N₂O from NO reduction by NH₃ over β-MnO₂ and α-Mn₂O₃. *Appl. Catal. B* **99**, 156–162 (2010)
- Ukaji, E., Furusawa, T., Sato, M., Suzuki, N.: The effect of surface modification with silane coupling agent on suppressing the photo-catalytic activity of fine TiO₂ particles as inorganic UV filter. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 563-569 (2007)
- Vandenberg, E.T., Bertilsson, L., Liedberg, B., Uvdal, K., Erlandsson, R., Elwing, H., Lundstroem, I.: Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide. *J. Colloid Interf. Sci.* **147**, 103-118 (1991)
- Villiéras, F., Cases, J.M. François, M., Michot, L.J., Thomas, F.: Texture and surface energetic heterogeneity of solid from modeling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir* **8**, 1789-1795 (1992)
- Villiéras, F., Michot, L.J., Bardot, F., Cases, J.M., François, M., Rudzinski, W.: An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals. *Langmuir* **13**, 1104–1117 (1997)

- Villiéras, F., Leboda, R., Charmas, B., Bardot, F., Gérard, G., Rudzinski, W.: High resolution argon and nitrogen adsorption of the surface heterogeneity of carbosils. *Carbon* **36**, 1501-1510 (1998)
- Villiéras, F., Michot, L.J., Bardot, F., Chamerois, M., Eypert-Blaison, C., François, M., Gérard, G., Cases, J.M.: Surface heterogeneity of minerals. *C. R. Geosci.* **334**, 597–609 (2002)
- Villiéras, F., Chamerois, M., Yvon, J., Cases, J.M.; Surface Heterogeneity at the solid–gas interface of hydrophilic solids modified by water-repellent molecules. *Adsorpt. Sci. Technol.* **25**, 561–571 (2007)
- Wallart, X., Henry de Villeneuve, C., Allongue, P.: Truly quantitative XPS characterization of organic monolayers on silicon: study of alkyl and alkoxy monolayers on H-Si(111). *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7871-7878 (2005)
- Weigel, C., Kellner, R.: FTIR-ATR-spectroscopic investigation of the silanization of germanium surfaces with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **335**, 663-668 (1989)
- Wu, Y.L., Lin, J.J., Hsu, P.Y., Hsu, C.P.: Highly sensitive polysilicon wire sensor for DNA detection using silica nanoparticles/ γ -APTES nanocomposite for surface modification. *Sens. Actuators B* **155**, 709–715 (2011)
- Yang, S.Q., Yuan, P., He, H.P., Qin, Z.H., Zhou, Q., Zhu, J.X., Liu, D.: Effect of reaction temperature on grafting of γ -aminopropyl triethoxysilane (APTES) onto kaolinite. *Appl. Clay Sci.* **62**, 8-14 (2012)
- Zhao, J., Milanova, M., Warmoeskerken, M.M.C.G., Dutschk, V.: Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents, *Colloids Surf. A* **413**, 273-279 (2011)
- Zheng, J.W., Zhu, Z.H., Chen, H.F., Liu, Z.F.: Nanopatterned assembling of colloidal gold nanoparticles on silicon. *Langmuir* **16**, 4409-4412 (2000)

Figure legends

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of TiO₂ Iolitec.

Fig. 2 Infrared spectra of bare and modified TiO₂ for initial AHAPS concentrations of: (a) 0 mM, (b) 0.05 mM, (c) 0.5 mM, (d) 1 mM, (e) 2 mM, (f) 3 mM, (g) 5 mM and (h) 9 mM.

Fig. 3 Influence of the initial AHAPS concentration on the area of the infrared absorption band corresponding to surface hydroxyl groups on the TiO₂ surface (at 3600 - 3400 cm⁻¹).

Fig. 4 Variation of the ratios of absorption heights ($\rho_1 = H_{1446}/H_{1630}$ and $\rho_2 = H_{1446}/H_{720}$) with the initial AHAPS concentration. The lines are drawn to guide the eye.

Fig. 5 XPS survey spectrum of (a) bare and (b) modified TiO₂ prepared at 9 mM initial AHAPS concentration. The insets show the binding energy spectra of N 1s and Si 2p.

Fig. 6 Percentage of AHAPS physisorbed molecules (“Physisorption”, triangles) and chemisorbed molecules (“Chemisorption”, squares) as a function of the initial AHAPS concentration. The percentage of physisorbed molecules is calculated, from the XPS data, using Eq. (6) while the percentage of chemisorbed molecules is obtained using Eq. (7). The lines are drawn to guide the eye.

Fig. 7 DIS modeling of argon derivative isotherms recorded at 77 K onto (a) bare titania, titania modified with AHAPS at (b) 0.05 mM, (c) 0.1 mM, (d) 2 mM, and (e) 9 mM.

Fig. 8 DIS modeling of nitrogen derivative isotherms recorded at 77 K onto (a) bare titania, titania modified with AHAPS at (b) 0.05 mM, (c) 0.1 mM, (d) 2 mM, and (e) 9 mM.

Fig. 9 Correlation between data obtained by low-pressure nitrogen adsorption (DIS specific area) and XPS measurements (Ratio Si/Ti). The DIS specific area is the sum of the area of the domains 1, 2 and 3. The ratio Si/Ti denotes the ratio of the atomic percentages of silicon to titanium (Si/Ti) obtained from XPS analysis (Table 1). The line represents the best linear fit given by $S = -432.5 (\text{Si/Ti}) + 41.2$ ($R^2 = 0.968$).

Fig. 10 Influence of the AHAPS concentration on the variation of the percentage of change of the DIS specific area on the different sites of high-energy. The DIS specific areas are obtained from DIS modeling parameters for nitrogen adsorption onto bare and modified TiO₂. The lines are drawn to guide the eye.

Supplementary Material

Surface modification of TiO₂ nanoparticles with AHAPS aminosilane: Distinction between physisorption and chemisorption

Mounir Kassir, Thibault Roques-Carmes, Tayssir Hamieh, Angelina Razafitianamaharavo, Odile Barrès, Joumana Toufaily, Frédéric Villiéras

There are a total of 5 pages, 2 tables.

Figure captions

Table S1. DIS modeling parameters for argon adsorption onto bare and modified TiO₂.

Table S2. DIS modeling parameters for nitrogen adsorption onto bare and modified TiO₂.

DIS MODELING PARAMETERS

a) Argon adsorption

Table S1. DIS modeling parameters for argon adsorption onto bare and modified TiO₂.

Domain	$\ln(P/P_0)$	ω (kT)	V_m (cm ³ /g)	S (m ² /g)
	Bare TiO₂	[AHAPS]	= 0mM	
1	-13.66	0.0	0.66	2.5
2	-10.29	0.3	6.44	23.9
3	-7.52	0.0	6.18	22.9
4	-5.28	0.0	9.55	35.4
5	-2.39	0.0	13.49	50.1
			Total:	134.8
	Modified TiO₂	[AHAPS]	= 0.05 mM	
1	-13.66	0	0.75	2.8
2	-10.29	0	5.69	21.1
3	-7.52	0.1	4.59	17.0
4	-5.33	-0.1	7.66	28.4
5	-2.38	0	19.79	73.4
			Total:	142.9
	Modified TiO₂	[AHAPS]	= 0.1 mM	
1	-12.55	0.7	1.15	4.3

2	-10.28	0.3	4.77	17.7
3	-7.55	0	4.93	18.3
4	-5.33	0	7.50	27.8
5	-2.31	0	22.17	82.3
			Total:	150.4
	Modified TiO₂	[AHAPS]	= 2 mM	
1	-13.67	0.5	0.41	1.5
2	-10.27	-0.5	2.61	9.7
3	-7.50	-0.1	4.14	15.4
4	-5.25	0.3	4.40	16.3
5	-2.38	0	22.24	82.5
			Total:	125.5
	Modified TiO₂	[AHAPS]	= 9 mM	
1	-13.50	1.1	0.21	0.8
2	-10.33	-0.9	1.56	5.8
3	-7.46	-0.1	2.28	8.5
4	-4.69	-0.2	8.10	30.0
5	-2.39	0	18.16	67.4
			Total:	112.5

b) Nitrogen adsorption**Table S2.** DIS modeling parameters for nitrogen adsorption onto bare and modified TiO₂.

Domain	$\ln(P/P_0)$	ω (kT)	V_m (cm ³ /g)	S (m ² /g)
	Bare TiO₂	[AHAPS]	= 0mM	
1	-15.88	1.2	1.72	7.5
2	-14.34	1.6	5.67	24.7
3	-13.31	1.4	1.53	6.7
4	-11.66	0.2	3.77	16.5
5	-9.09	-0.5	6.09	26.6
6	-6.20	-0.4	5.72	25.0
7	-2.68	0.0	10.18	44.5
			Total:	151.6
	Modified TiO₂	[AHAPS]	= 0.05 mM	
1	-15.81	1.7	0.82	3.6
2	-14.66	1.5	5.03	21.9
3	-13.53	1.6	1.31	5.7
4	-11.71	0.0	2.90	12.7
5	-9.02	-0.5	4.84	21.1
6	-6.12	-0.2	5.20	22.7
7	-2.52	0.0	21.43	93.6
			Total:	181.5

	Modified TiO₂	[AHAPS]	= 0.1 mM	
1	-15.45	2.1	0.43	1.9
2	-14.46	1.4	3.62	15.8
3	-13.38	1.4	2.95	12.9
4	-11.52	0.0	2.54	11.1
5	-9.23	-0.2	3.82	16.7
6	-6.11	-0.8	7.17	31.3
7	-2.50	0.0	17.07	74.6
			Total:	164.3
	Modified TiO₂	[AHAPS]	= 2 mM	
1	-15.89	1.7	0.23	1.0
2	-14.66	0.6	1.64	7.1
3	-13.49	0.6	0.99	4.3
4	-11.63	0.0	2.15	9.4
5	-9.06	-0.3	3.51	15.3
6	-5.95	-0.5	6.34	27.7
7	-2.49	0.0	22.31	97.5
			Total:	162.4
	Modified TiO₂	[AHAPS]	= 9 mM	

1	-15.33	1.6	0.16	0.7
2	-14.49	1.6	0.29	1.2
3	-13.59	0.8	0.60	2.6
4	-11.62	0.2	1.09	4.7
5	-8.91	-0.4	3.11	13.6
6	-6.33	0.0	4.97	21.7
7	-2.33	0.0	20.74	90.6
			Total:	153.6

CHAPITRE IV
MODIFICATION DE LA SURFACE TiO_2
PAR GREFFAGE DE HTS

Tables des matieres

I. INTRODUCTION	135
II. ETUDE PRELIMINAIRES	136
II.1. Test des filtres.....	136
II.2. Effet des rayons UV sur le ligand HTS	139
III. CONCLUSION.....	141
ARTICLE II. SILANE GRAFTING OF TiO₂ NANOPARTICLES: SURFACE PROPERTIES AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY	143
1. THEORY	143
1.1. Van Oss formalism.....	143
1.2. Capillary rise fundamentals.....	144
1.3. Stevens formalism	145
2. MATERIALS AND METHODS	146
2.1. Materials.....	146
2.2. Surface modification	146
2.3. Capillary rise procedure and wettability.....	147
2.4. Flotation: wetting surface tension determination.....	148
3. RESULTS AND DISCUSSION	149
3.1. Surface coverage: carbon mass measurement and Infra-Red Spectroscopy FTIR	149
3.2. Low pressure argon and nitrogen adsorption	154
3.3. Capillary rise	157
3.4. Zeta potential measurement.....	161
3.5. Particle size measurement	165
3.6. UV-spectrum	168
3.7. Photocatalytic degradation.....	171
3.7.1. Photodegradation of methyl orange	171
3.7.2. Photodegradation of salicylic acid, AS	174
3.7.3 Effect of pollutant nature	176
3.7.4. Comparison between 2 lamps	177
4. CONCLUSION.....	178
REFERENCES	185
FIGURES LEGENDS	189

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet de la modification chimique de la surface à l'aide d'un ligand hydrophobe sur les propriétés physico-chimiques et de les relier ensuite avec l'efficacité de photodégradation du catalyseur. C'est une analyse peu courante en photocatalyse.

Les surfaces auto-assemblées hydrophobes seront élaborées par greffage de l'hexadecyltrichlorosilane (HTS) sur la surface de dioxyde de titane. L'intérêt du greffage d'un ligand hydrophobe est de contrôler le caractère hydrophobe de la surface et d'accentuer la probabilité de fixation d'un polluant hydrophobe sur la surface.

Une analyse approfondie de la physico-chimie des surfaces greffées sera développée. Une attention toute particulière sera portée sur la détermination de la quantité de ligand adsorbée sur la surface de TiO_2 ainsi que sur les composantes de l'énergie de surface.

Nous évaluerons ensuite les propriétés photocatalytiques des matériaux fonctionnalisés. Les performances photocatalytiques des TiO_2 fonctionnalisés seront étudiées en utilisant l'acide salicylique et le méthyl orange comme polluants tests. L'influence du pH de la solution, de la nature du polluant organique, de la quantité de ligand greffé, et enfin de l'intensité lumineuse sera examinée relativement au taux de dégradation du polluant.

Cette démarche devrait nous permettre de trouver la relation entre les propriétés superficielles et les capacités de dégradation photocatalytique afin d'optimiser les performances du catalyseur.

Ce chapitre est rédigé en deux parties. Une petite partie d'études préliminaires, visant à optimiser les conditions des paramètres de travail, est tout d'abord présentée. Cette partie est rédigée en français. La partie suivante expose les résultats expérimentaux de l'étude et développe les notions théoriques qui s'y rattachent. Cette partie est rédigée en anglais sous forme de publication à soumettre prochainement.

II. Etude préliminaires

II.1. Test des filtres

L'utilisation des filtres seringues était indispensable pour séparer les nanoparticules des molécules tests à dégrader afin de déterminer la concentration de ce dernier et suivre la cinétique de la dégradation. De ce fait le choix des filtres, leurs interactions chimiques avec les polluants tests et leurs efficacité dans la filtration de nos dispersions constituait une partie de nos études préliminaires. L'idée était d'éviter d'avoir des nanoparticules dans le surnageant filtré afin d'éviter tout chevauchement entre l'absorbance des nanoparticules de TiO_2 et l'acide salicylique. En effet la présence de TiO_2 , lors de la mesure d'absorbance UV/VIS, provoque des phénomènes de diffusion parasites qui peuvent donc diminuer la précision de la mesure.

Des filtres seringue *Millex* (diamètre = 33 mm) de seuil de coupure égale à $0,1\ \mu\text{m}$ de chez Sigma Aldrich ont été choisis pour la filtration. Dans un premier temps on s'intéresse à l'interaction filtre-molécule modèle. Deux solutions aqueuses d'acide salicylique et de méthyle orange ont été préparées dans les conditions expérimentales de la photocatalyse ($10\ \text{mg/L}$). Ces deux solutions sont testées avant et après la filtration avec la spectroscopie UV-VIS dans les domaines de longueur d'onde convenable pour chacun d'eux, $\lambda = (285\ \text{nm}-320\ \text{nm})$ pour l'acide salicylique et $\lambda = (350\ \text{nm}-540\ \text{nm})$ pour le méthyl orange.

Les Figs. 1 et 2 montrent l'absorbance de chacune des deux solutions avant et après la filtration avec les filtres Millex.

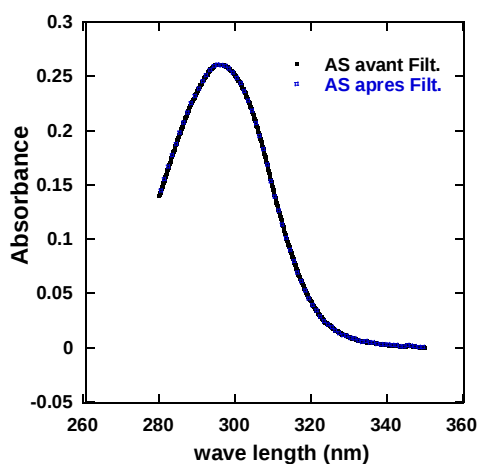


Figure 1: Spectre UV-VIS d'une solution d'acide salicylique (AS) avant et après la filtration par Millex $0,1\ \mu\text{m}$.

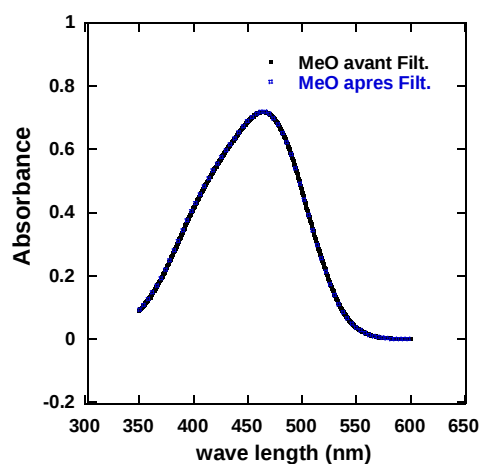


Figure 2: Spectre UV-VIS d'une solution de méthyl orange (MeO) avant et après la filtration par Millex $0,1\ \mu\text{m}$.

La superposition des courbes avant et après la filtration, montre qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules organiques utilisées et les filtres.

Maintenant on s'intéresse à l'efficacité des filtres dans la séparation des deux phases du mélange expérimentale (nanoparticules et molécules organiques). En fait le domaine d'absorbance des nanoparticules de TiO_2 se situe dans l'ultra-violet (Fig. 3). Par conséquent la présence de TiO_2 dans le surnageant après filtration peut fausser l'estimation de la concentration de l'acide salicylique qui absorbe dans la même zone de longueur d'onde.

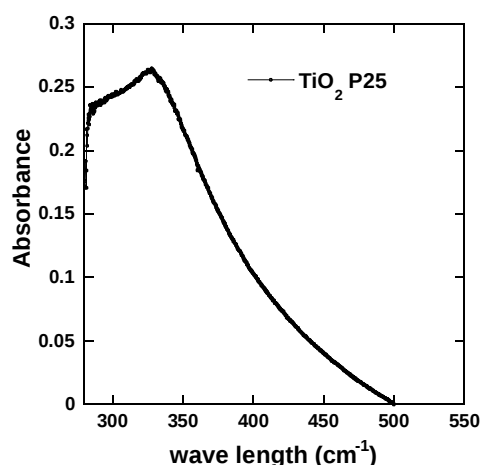
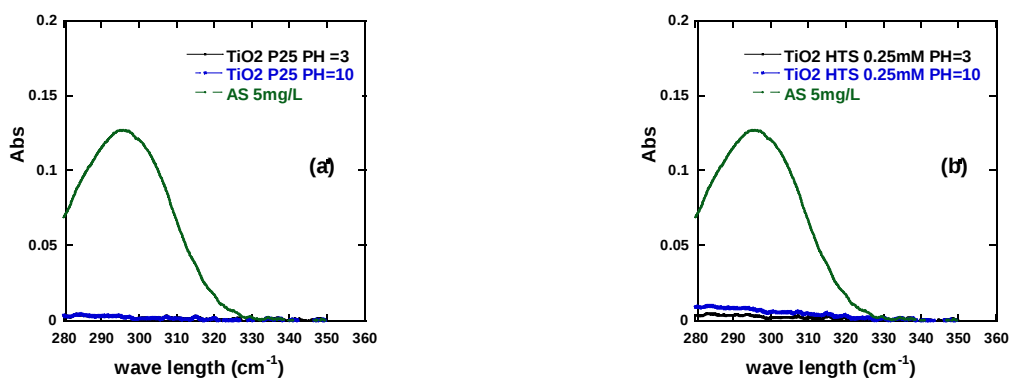


Figure 3: Spectre UV-Visible en liquide pour TiO_2 P25.

Pour cette raison différentes dispersions de TiO_2 ont été préparées à différentes teneurs en HTS (0 mM, 0.25 mM, 6 mM et 8 mM) dans les mêmes conditions que celles utilisées en photocatalyse (80 mg de catalyseur dans 80 mL d'eau). Le test a été effectué à deux pH « extrêmes » : pH = 10 et 3. Chaque mélange est dispersé par ultrasonication pendant deux minutes puis filtré avec les filtres Millex 0,1 μm . Le filtrat est analysé par spectroscopie UV-VIS et comparé avec le spectre de l'acide salicylique (5 mg/L). La Fig 4 montre les spectres UV-Visible de plusieurs dispersions préparées à différentes concentrations en HTS et différent pH de la solution.



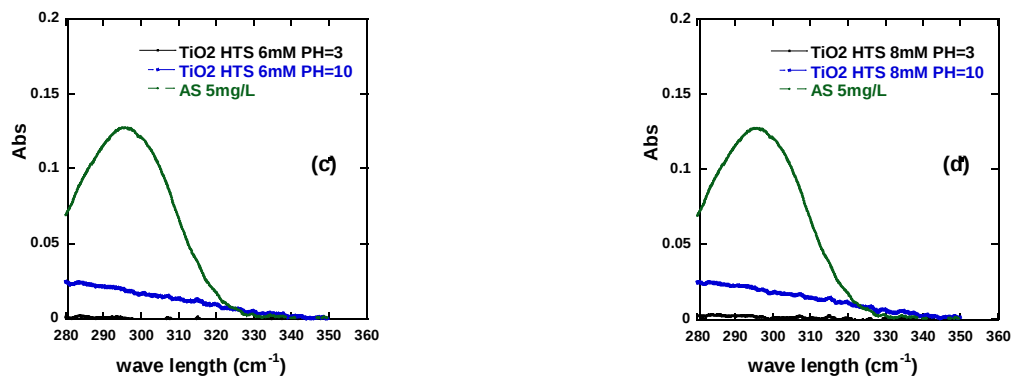


Figure 4: Spectre UV-VIS des différentes dispersions filtrées et comparés avec celle de l'acide salicylique 5 mg/L.

L'absorbance après filtration à $\text{pH} = 3$ est presque négligeable pour n'importe quelle concentration en HTS. Par contre l'absorbance des filtrats à $\text{pH} = 10$ est non négligeable par rapport à celle de l'acide salicylique. En plus l'absorbance des filtrats à $\text{pH} = 10$ dépend de la quantité de HTS à la surface. Elle augmente avec la concentration de HTS (Fig. 5). Nous verrons dans la suite de ce chapitre que le TiO_2 à $\text{pH} = 10$ est moins agrégé qu'à $\text{pH} 3$, ce qui favorise la présence de nanoparticules isolées dans la suspension et donc la moindre efficacité des filtres.

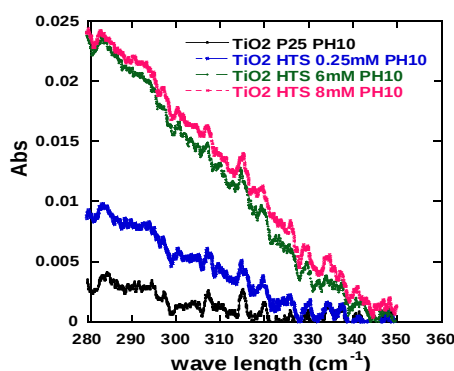


Figure 5: Spectre UV-VIS des filtrats selon les concentrations initiales en HTS à $\text{pH} = 10$.

En conclusion, la filtration des dispersions est donc efficace en milieu acide. A $\text{pH} 10$, une quantité non négligeable de nanoparticules passe à travers les filtres et peut donc fausser la mesure de la concentration réelle de l'acide salicylique restante dans le filtrat.

Pour estimer l'erreur provenant de l'infiltration des nanoparticules à travers les filtres à $\text{pH} = 10$, la surface des pics entre 280 nm et 320 nm a été calculée. Ainsi, il apparaît que l'erreur liée à la présence de nanoparticules résiduelles ne représente pas plus de 7 % de la surface globale du pic d'absorbance de l'acide salicylique. Cette erreur pourra être considérée comme acceptable. En plus elle peut affecter les valeurs de pourcentage d'adsorption mais au niveau cinétique elle

sera sans valeur, puisque la constante cinétique sera calculée selon la pente de la variation linéaire de la concentration (ordre-zéro).

II.2. Effet des rayons UV sur le ligand HTS

La surface de TiO_2 possède des propriétés photocatalytiques largement connue. Sous l'effet des rayons ultraviolet il libère des radicaux $\text{OH}^\bullet$, qui à leur tours oxydent tous ce qui est proche de cette surface et principalement les molécules organiques.

Puisque le traitement de notre surface de TiO_2 a été effectué avec des molécules organiques (HTS), il semblait nécessaire de tester l'influence des rayons UV sur la stabilité du greffon HTS à la surface.

Deux échantillons de TiO_2 greffés sont dispersés dans l'eau à pH 3, à la même concentration que celle utilisée pour la photocatalyse. Les dispersions sont placées dans le réacteur sous agitation et exposées aux rayons UV pendant 90 mins. A la fin de la mesure le TiO_2 est récupéré par évaporation puis passé en spectroscopie IR. Les bandes caractéristiques en Infrarouge de la molécule de HTS (entre 3000 cm^{-1} et 2800 cm^{-1}) ont été suivies. Les figures 6 et 7 présentent les spectres Infrarouge des deux échantillons greffés HTS (0.25 mM et 8 mM), avant et après l'exposition au rayon UV.

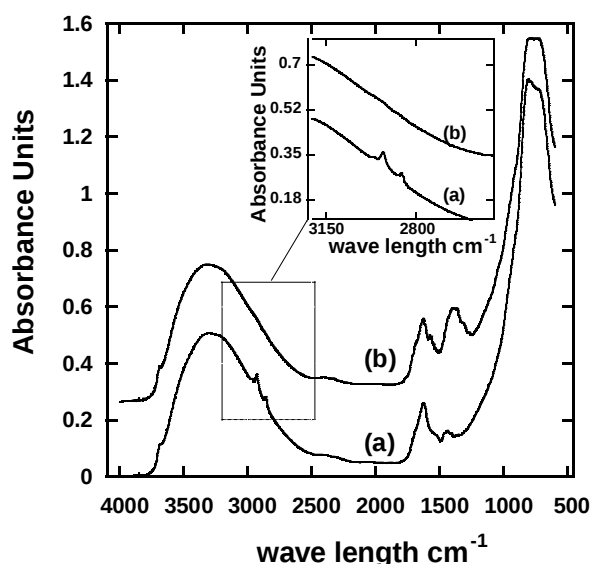


Figure 6: Spectre Infrarouge d'un échantillon TiO_2 HTS 0,25 mM avant (a) et après (b) l'exposition aux rayons UV pour 90 mins.

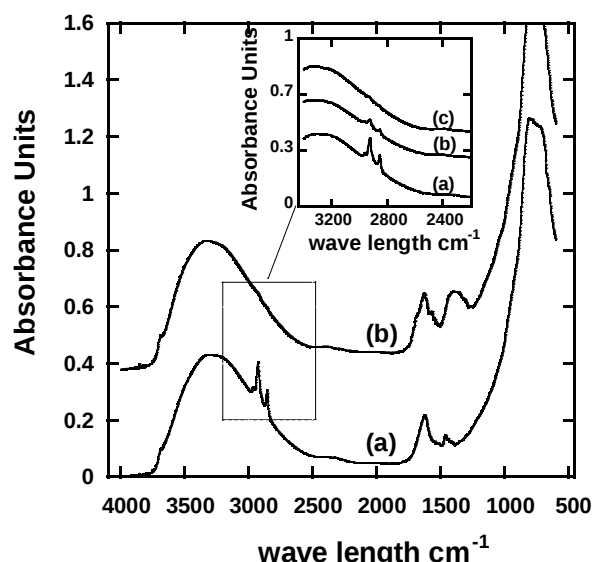


Figure 7: Spectre Infrarouge d'un échantillon TiO_2 HTS 8 mM avant (a) et après l'exposition aux rayons UV pour 45 mins (b) et 90 mins (c).

Les deux figures montrent une disparition des pics caractéristiques des vibrations d'élongations des CH_2 et CH_3 de HTS à la surface ($3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$). En effet au bout de 45 min, les deux pics diminuent fortement. Il faut attendre 90 min pour que ces deux pics ne deviennent plus

mesurables. On a donc une dégradation progressive de cette molécule par effet photocatalytique du TiO_2 .

Deux autres tests ont été réalisés, mais cette fois en présence du polluant, le méthyle orange et l'acide salicylique. Un mélange réactionnel est préparé, selon le protocole expérimentale de la photocatalyse, de l'échantillon TiO_2 HTS 8 mM avec le méthyle orange et un autre avec l'acide salicylique. Les deux mélanges sont exposés à la lumière pendant 45 min. Le temps de 45 min a été choisi car il correspond à la durée classique de photodégradation totale du polluant par le TiO_2 (voir partie photocatalyse dans ce chapitre). La Fig. 8 montre les spectres Infrarouge des particules de TiO_2/HTS avant et après l'exposition aux rayons UV en présence de méthyle orange ou d'acide salicylique.

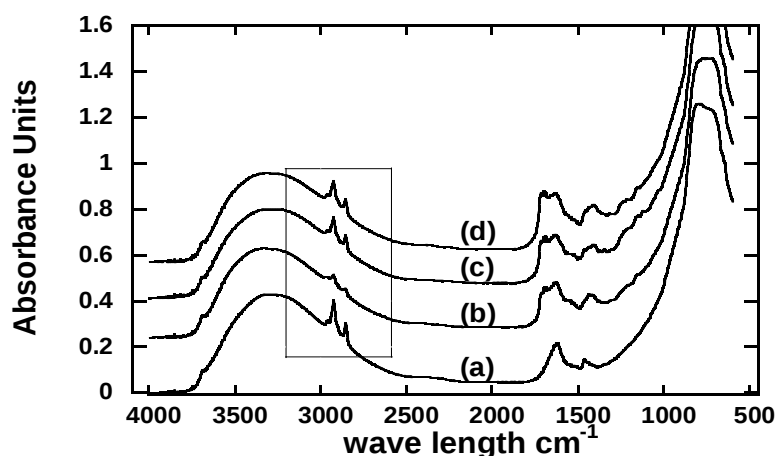


Figure 8: Spectre Infrarouge du TiO_2 HTS 8 mM avant et après l'exposition au rayon UV pendant 45 mins en absence et en présence des polluants tests : méthyle orange et acide salicylique. (a) : TiO_2/HTS 8 mM ; (b) : TiO_2/HTS 8 mM + 45 mins UV ; (c) : TiO_2 HTS 8 mM + MeO + 45 mins UV ; (d) : TiO_2 HTS 8 mM + AS + 45mins UV.

Les pics caractéristiques des molécules de HTS sur la surface persistent dans les deux cas où le catalyseur est mélangé avec le méthyle orange et l'acide salicylique. Si la dégradation photocatalytique se produit, elle ne dégrade pas le ligand mais le polluant. Donc, dans ce cas-là on peut attribuer au TiO_2 une sorte de sélectivité de photodégradation vis-à-vis des molécules organiques. Ce phénomène semble garantir une conservation des propriétés physiques de la surface durant la photocatalyse.

III. Conclusion

L'étude préliminaire a apporté les informations suivantes :

L'efficacité des filtres peut être considérée comme acceptable, puisqu'elle n'affecte pas la cinétique de premier ordre. De plus une erreur inférieure à 7 % sur les valeurs d'adsorption ou bien sur les valeurs de constante de vitesse n'affecte pas la crédibilité de nos résultats.

En suite, la persistance des greffons HTS sous l'influence des rayons UV en présence des polluants tests (méthyle orange et acide salicylique), nous permet de relier les comportements photocatalytique avec les propriétés physico-chimique de la surface surtout à l'échelle moléculaire.

ARTICLE II. Silane grafting of TiO₂ nanoparticles: surface properties and photocatalytic activity

1. Theory

1.1. Van Oss formalism

The wettability of powders can be macroscopically and empirically estimated by considering that if a solid is wettable by a liquid, it will disperse in the liquid or be imbibed by it [1].

In the years 80's van Oss et al. described a new formalism of the surface free energy components from contact angles [2] [3] [4]. These authors gave an expression taking into account the Lewis acid-base interactions (AB), i.e. electron-donor and acceptor interactions

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + 2\left(\gamma_s^+ \gamma_s^-\right)^{1/2} \quad (1)$$

where γ_s^{LW} is the apolar Lifshitz-van der Waals component, while γ_s^+ and γ_s^- are, respectively, the electron-acceptor (acid component, acceptor effect) and the electron-donor (basic component, donor effect) parameters of Lewis acid-base interactions. Using Eq. (1), the interfacial free energy (γ_{sL}) between a solid (s) and a liquid (L) can be written as:

$$\gamma_{sL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\left[\left(\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}\right)^{1/2} + \left(\gamma_s^+ \gamma_L^-\right)^{1/2} + \left(\gamma_s^- \gamma_L^+\right)^{1/2}\right] \quad (2)$$

Applying the Young equation:

$$\gamma_s = \gamma_L \cos\theta + \gamma_{sL} \quad (3)$$

Where θ is the solid/liquid contact angle.

Knowing that:

$$\gamma_{sL} = \gamma_s + \gamma_L - W_a \quad (4)$$

where W_a is the work of adhesion of the liquid to the solid surface.

The Eqs. (2), (3) and (4) yield:

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos\theta) = 2\left[\left(\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}\right)^{1/2} + \left(\gamma_s^+ \gamma_L^-\right)^{1/2} + \left(\gamma_s^- \gamma_L^+\right)^{1/2}\right] \quad (5)$$

Note that in Eqs. (4) and (5) it is assumed that the vapour film pressure around the liquid drop is equal to zero if the contact angle is higher than zero.

It is necessary to experimentally determine θ or W_a . It becomes then possible to calculate γ_s^{LW} , $\gamma_s^+ \gamma_s^+$ and γ_s^- . In the case of powders, experiments can be carried out using the capillary rise technique.

1.2. Capillary rise fundamentals

An excellent description and detailed discussion of capillary rise phenomenon across powder bed can be found in Adamson et al. [5]. Therefore, only the necessary equations will be recalled. When a liquid enters into a capillary, this is due to Laplace pressure present across the curved meniscus. The total weight W of liquid in the capillary is obtained using [5]:

$$W = 2\pi r \gamma_L \cos \theta \quad (6)$$

with r the capillary radius, γ_L the liquid surface tension and θ the contact angle between the tangent to the liquid meniscus and the capillary wall. If the liquid completely wets the capillary walls ($\theta = 0$), we can write:

$$W = mg = 2\pi r \gamma_L \quad (7)$$

where m is the mass of the liquid in the capillary and g is the acceleration of gravity. If the liquid surface tension is known, the Eq. (7) allows us to estimate the capillary radius which is an effective radius in the case of porous bed. The radius r corresponds to the interparticle capillaries, i.e. the sample porosity [6] [5].

If the liquid does not wet completely the capillary walls, then the liquid enters the capillary at dynamic advancing contact angle θ_a . Once the top of the powder bed is wetted, the following equation applies:

$$m_a g = 2\pi r \gamma_L \cos \theta_a = 2\pi r \Delta G_a \quad (8)$$

where ΔG_a is the specific free energy changes accompanying the capillary imbibition and m_a the mass of liquid in the capillary.

When the same liquid has receded from a level above the top of the titania bed, the liquid weight in the capillary is defined by:

$$m_r g = 2\pi r \gamma_L \cos \theta_r = 2\pi r \Delta G_r \quad (9)$$

where θ_r denote the receding contact angle and m_r the remaining liquid weight in the capillary at equilibrium.

The specific free energy changes accompanying the capillary imbibitions ΔG_a , as well as during its drainage ΔG_r , can be used for the determination of free energy [7] [8]. Thus, after determining ΔG_a and ΔG_r from Eqs. (8) and (9), the work of adhesion of the probe liquid that has advanced and then receded in the capillary can be expressed as [6] [7] [8]:

$$W_a = \Delta G_a - \Delta G_r + W_c \quad (10)$$

where W_c is the work of the liquid cohesion.

It is important to note that the validity of the capillary rise method depends on three main assumptions: (i) the powder packing can be reproduced; (ii) the contact angle at the liquid/air/solid interface in a straight capillary has the same effect on capillary flow as at the complicated liquid/air/solid interface in a powder; and (iii) Poiseuille flow in a straight capillary tube with a parabolic velocity profile corresponds to flow in a porous medium with a complicated pore structure. However, it is known that capillary effects in packed beds are dominated by the cellular nature of the pore space rather than by its “tubular” nature. We are also aware that capillary rise is expected to interact with the bed structure in a more complicated way than indicated by the analogy with capillary rise in tubes. Despite the sweeping nature of these assumptions ((i)-(iii)) it must be said that the linear dependence of the square of the weight of liquid in the sample tube with time is usually found in experiments, thus giving a certain validity to the practical application of the method [9].

1.3. Stevens formalism

In 1974 Stenvens [10] proposed a new formalism to estimate the surface tension components. He suggested spreading the powder at the surface of different liquids with various surface tensions, and observing after one minute, if the solid film falls in the liquid or still floats. The wettability is then equal to the highest surface tension of the liquids that wet the solid. A theoretical justification of the method was given by Diao and Furestenau [11], where closely-sized particles are sprinkled onto the surface of the wetting liquid (such as an aqueous/methanol solution) and the fraction of particles that sink into the liquid is determined. Depending on the wetting characteristics of the material and the surface tension of the test liquid, the particles either remain at the liquid / vapor interface or are immediately engulfed into the liquid. At a particular

surface tension, those particles that do not sink into the wetting liquid are considered to be lyophobic or hydrophobic (non-wetted), while those that are imbibed into the liquid are lyophilic or hydrophilic (wetted). After performing a film flotation test, the lyophobic and lyophilic fractions are recovered, dried and weighed. The percentage by weight of the particles that refer to the lyophobic fraction for each solution can then be plotted versus the corresponding surface tension in order to construct the cumulative distribution of wetting surface tension for the sample. From this distribution curve, four parameters for defining the wetting characteristics of the particulate samples can be determined: the mean critical wetting surface tension, the minimum and the maximum wetting surface tension W_1 and W_2 , and the standard deviation of the wetting surface tension.

2. Materials and methods

The methods that were previously developed in chapter II are not repeated in this part.

2.1. Materials

AEROXIDE TiO₂ P25 of BET specific area equals to 57.7 ± 1.9 m²/g was purchased from Evonik-Degussa-Germany. This titanium dioxide was used without any purification. As powder solid, it was used due to its high photocatalytic activity and relatively small particle size. The chemicals used in the experiments grafting included N-hexadecyltrichlorosilane (HTS) supplied by ABCR Karlsruhe-Germany (purity 95%), cyclohexane (Sigma-Aldrich, 99.7%). These materials were used for surface modification. On the other hand, octane (Interchim, 97%), decane (Sigma-Aldrich, 99%), diiodomethane (Sigma-Aldrich, 99%), 1-bromonaphthalene (Sigma-Aldrich, 99%), Formamide (Sigma-Aldrich, 99%) and isopropanol (Sigma-Aldrich, 99%) were used for surface energy determination (capillary rises and flotation).

2.2. Surface modification

The surface of titania was chemically modified using the hydrophobic organosilane N-hexadecyltrichlorosilane (HTS). First the powder was heated at 120 °C for 8 h to decrease the physisorbed amount of water on the oxide surface [12]. 1g of this powder was dispersed into 40 mL of cyclohexane solution containing hexadecyltrichlorosilane (HTS) at different initial concentrations ranging from 0.25 to 30 mM. After 18 h of stirring the reaction was stopped and the sample was centrifuged and washed with cyclohexane two times at 9500 g for 15 min. Then, the particles were treated at 120 °C for 8 h. The washing of the nanoparticles aims to remove as

much as possible the physisorbed molecules of HTS on particles. In addition the heat treatment aims to enhance the chemical bond of non-removed physisorbed molecules with the oxide surface [13].

2.3. Capillary rise procedure and wettability

Using a plastic tip (2mL usually from Aldrich) used for automatic pipettes the determination of surface tension components of TiO₂ nanoparticules was determined applying the approach of Chibowski et al. [14] and Alloul et al. [15].

The powder sample of 80-100 mg $\pm$ 2 mg were placed in the plastic tip where the outlet was sealed with a tiny swab of Nylon fibers to avoid any “leakage” of the powder during filling. The tip was then knocked 5 times from 10 cm height in order to homogenize the bed of powder. First the effective capillary radius r was determined with the help of 2 n-alkanes, octane and decane, since they wet completely the solid surface.

The tips were dipped into a 2-3 mm layer of alkane in a vessel and the alkane was left to rise into capillary column (advancing mode). The weight of the advanced liquid was obtained by the difference between the weight of the tip before and after dipping. Then some drops of alkane was poured over the wetted column which was maintained vertically (receding mode), thus enabling to calculate the total effectif radius R_{eff} of the interparticle capillaries (the sample porosity) by using the equation (7): $r_{eff} = \frac{mg}{2\pi\gamma_l}$

Each time the mass in advanced and receding mode allow us to calculate the free energies ΔG_a and ΔG_r according to the equations (8) and (9), after that we determine W_a , the work of adhesion for each solvent according to the equation (10).

Then, by using the equation (5), the apolar Lifshitz-van der Waals component was estimated as following: the diiodomethane and 1-bromonaphtalene are non-polar solvents ($\gamma_l^+ = \gamma_l^- = 0$) consequently $\gamma_s^{LW} = \gamma_l$.

$$\gamma_s^{LW} = \frac{W_a^2}{4\gamma_L} \quad (11)$$

Finally, the use of the two others polar solvents lead to the determination of polar components γ_s^+ et γ_s^- using the equation (5).

The surface tension of each liquid and its components are showing in the table below:

Liquids	γ_l (mJ/m ²)	γ_l^{LW} (mJ/m ²)	γ_l^+ (mJ/m ²)	γ_l^- (mJ/m ²)
Octane	21.6	21.6	0	0
Decane	22.9	22.9	0	0
Diiodomethane	50.8	50.8	0	0
1-Bromonaphtalene	44.4	44.4	0	0
water	72.8	21.8	25.5	25.5
Formamide	58.0	39.0	2.28	39.0

Table 1: Surface tension and its components of probe liquids à 20 °C.

2.4. Flotation: wetting surface tension determination

The calculation of critical wetting surface tension according to Stevens et al. [10] was performed using 10 petri glasses with isopropanol/water mixtures at different ratios. The powder was spread at the surface of different liquids using 100 μ m sieve, and the observation was numerically registered after one minute of spreading. For the quantification of the behavior of the powders, only two flotation's state where numerically registered: (0) value is assigned if 100 % of the powder falls in the liquid and a value of (1) if 100 % of the powder still floats (Fig. 9). The surface tension of the liquid at these two states was considered equal to the minimum and the maximum wetting surface tension of the powdered samples W_1 and W_2 , respectively.



Figure 9: Solid/liquid interaction according to their surface tensions values.

In order to have a serie of liquids with various surface tensions, it is possible to use isopropanol-water mixture. The surface tension of the mixture (γ_L) is then given by the relation $\gamma = 68.97 - 11.34 \ln(V')$ where (V') is the volume fraction of isopropanol in the mixture [10].

The Table 2 represents a serie of mixtures with various surface tensions γ_L ranging between 22 and 72 mJ/m² according to the % volume fraction of isopropanol in the mixture as mentioned before.

V' isopropanol (mL)	V water (mL)	γ_{liquid} (mN/m²)
100	0	22
31.1	68.9	30
20	80	35
12.9	87.1	40
8.3	91.7	45
5.3	94.7	50
3.4	96.6	55
2.2	97.8	60
1.4	98.6	65
0	100	72

Table 2: Various mixture of isopropanol-water with corresponding surface tension à 25°C.

3. Results and discussion

3.1. Surface coverage: carbon mass measurement and Infra-Red Spectroscopy FTIR

The carbon mass measurement is used to determine the quantity of HTS adsorbed on the surface which allow drawing the adsorption isotherm of HTS molecules on TiO₂ surface.

This adsorption isotherm was made essentially with total organic carbon (TOC) analyser equipped with infrared detector in LIEC (Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux). However this technique suffered from non-negligible experimental uncertainty. We then considered that it was necessary to confirm the carbon data with another quantitative method. For that reason the same samples were analysed concurrently in CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, de Vandoeuvre-lès-Nancy) using Plasma Emission Spectrometry. The correlation between two results are shown in Fig. 10.

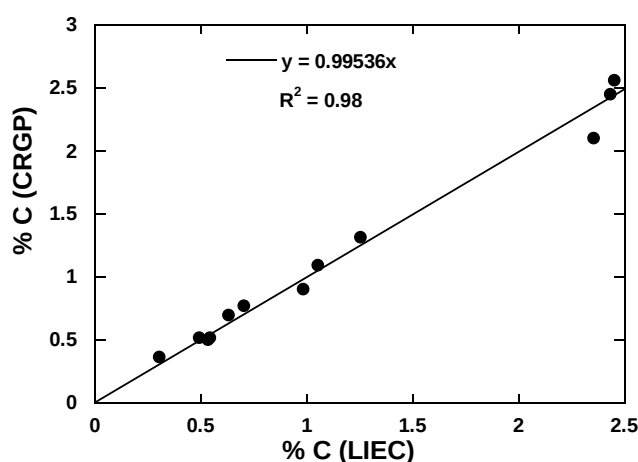


Figure 10: Correlation between the total carbon percentages calculated with two different apparatus (CRPG, LIEC).

The Fig. 11 represents the adsorption isotherm (quantity of HTS adsorbed in $\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$ as a function of the remaining concentration of HTS at equilibrium).

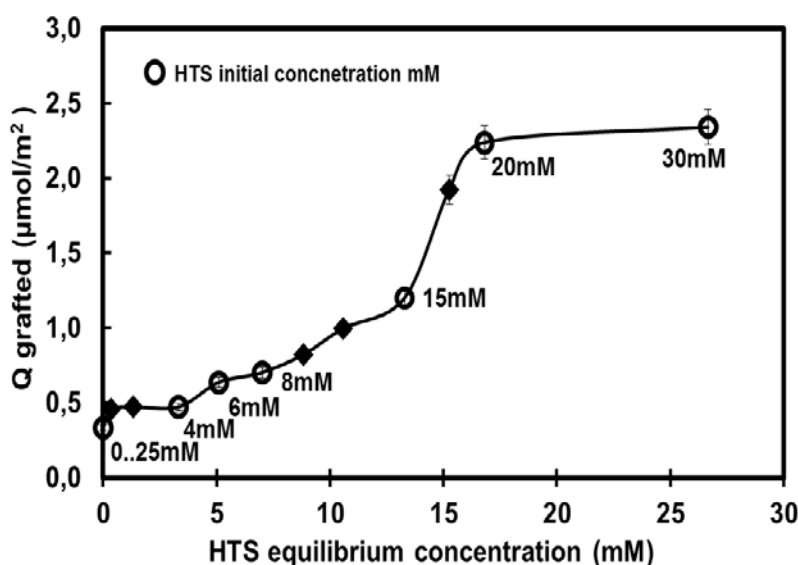
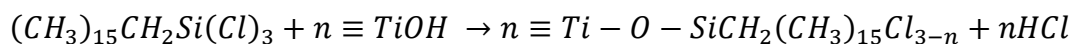


Figure 11: Adsorption isotherm of HTS on TiO_2 surface.

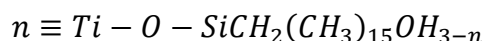
In this isotherm the quantity of HTS adsorbed on TiO₂ surface increases with the HTS concentration at equilibrium up to a pseudo-plateau that can be observed for an adsorbed amount of 2.24-2.34 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. One can conclude that the maximum quantity of adsorbed HTS is attained for an initial concentration between 20 mM and 30 mM of HTS. This suggests that the surface is totally covered with a molecular cross sectional area of 0.7 nm^2 when nitrogen specific surface area is taken as reference. Such HTS layer is considered as non-compact according to a research group which reported that the presence of a compact layer of surfactants with similar aliphatic chains corresponds to a molecular cross sectional area of 0.2 nm^2 to 0.35 nm^2 [16].

From literature, the surface density of hydroxyl group on TiO₂ P25 surface is approximately 4 OH/ nm^2 [17]. If we consider that the hydroxyl groups are homogeneously distributed on the surface and due to steric reasons one molecule of HTS binds primarily maximum with two hydroxyl groups [18], the theoretical maximum covering of HTS on the surface becomes about 2 molecules/ nm^2 , which is not very far from our covering rate at the plateau (1.4 molecules/ nm^2).

The FTIR is essentially used to follow the development mechanism of HTS grafting on the TiO₂ surface. Fig. 12 shows the FTIR diffuse spectra of bare and modified TiO₂ prepared at various initial HTS concentrations. After surface modification by organosilane, the appearance of two absorption peaks between 3000 and 2750 cm^{-1} , assigned to the stretching of CH₃ and CH₂ groups, is evidenced. The intensities of these adsorption peak increases with the initial HTS concentration which indicates an enhancement of the surface coverage. The band corresponding to the surface hydroxyl groups (-OH) on the TiO₂ surface is observed at 3800-3400 cm^{-1} . In the presence of HTS on the surface, a significant decrease of the band corresponding to the surface hydroxyl groups is reported indicating the interaction of these molecules with the surface hydroxyl groups. It is then anticipated that the substitution reaction can be summarized as [19] [20]:



Where n is the number of bonds between the HTS molecules and the surface hydroxyl groups. In fact it has been previously reported that $n \leq 2$ [18], and consequently the remaining chlorine atoms can be hydrolyzed and replaced by hydroxyl groups as following:



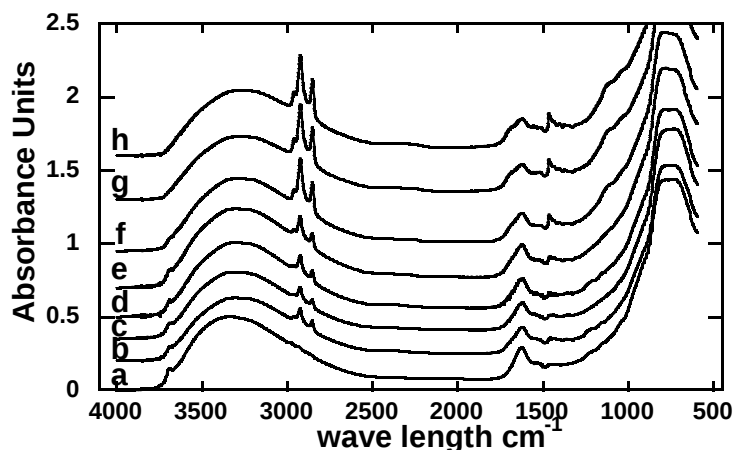


Figure 12: Infrared diffuse spectra of bare and modified TiO_2 for initial HTS concentration of : a 0 mM, b 0.25 mM, c 4 mM, d 6 mM, e 8 mM, f 15 mM, g 20 mM and h 30 mM.

Because of overlapping of hydroxyl groups bands with that related to physically adsorbed water on TiO_2 surface between 3000 and 3500 cm^{-1} , the FTIR transmission mode was performed.

Fig. 13 displays the FTIR transmission spectra of bare and modified TiO_2 for various initial HTS concentrations.

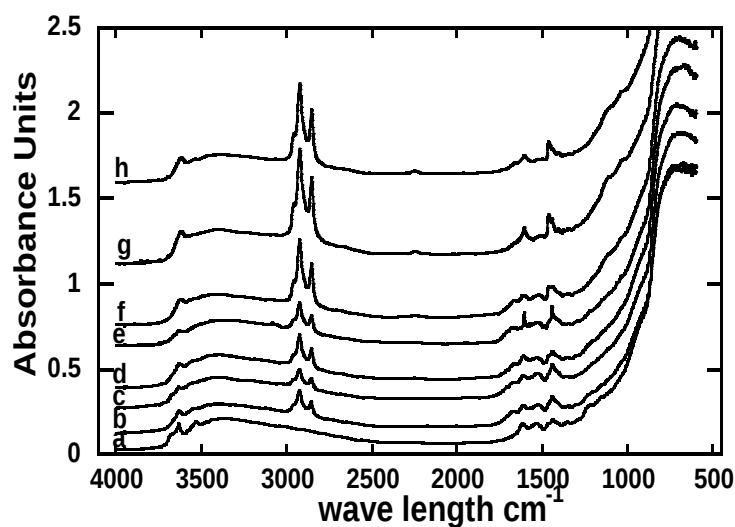


Figure 13: Infrared transmission spectra of bare and modified TiO_2 for initial HTS concentration of : a 0 mM, b 0.25 mM, c 4 mM, d 6 mM, e 8 mM, f 15 mM, g 20 mM, and h 30 mM.

After outgassing under vacuum, the decrease the influence of atmospheric water and carbon dioxide allows us to follow the evolution of the hydroxyl group between 3800 and 3400 cm^{-1} . The Fig. 14 displays this evolution according to the initial HTS concentration.

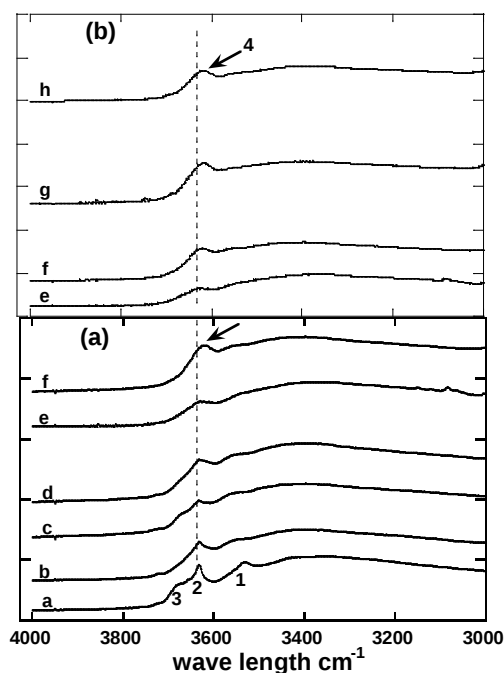


Figure 14: Evolution of the Hydroxyl group according to the initial HTS concentration:
a 0 mM, b 0.25 mM, c 4 mM, d 6 mM, e 8 mM, f 15 mM, g 20 mM and h 30 mM.

In this figure bare titania shows a series of peaks with maximum wavelength at (1) : 3525 cm^{-1} , (2): 3630 cm^{-1} and (3) : 3680 cm^{-1} . They are characteristic of the stretching modes of bridging (1) and isolated (2,3) surface hydroxyl groups [21]. Erdem et al. [22] reported that the residual intensity of the bands at 3630 cm^{-1} and 3680 cm^{-1} are attributed to weak Bronsted acid and base sites formed by OH groups as following (Fig. 15):

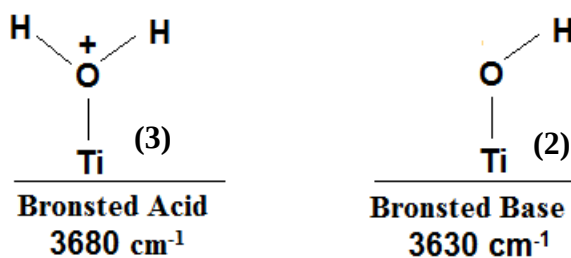


Figure 15: Bronsted acid (3) and base (2) sites on TiO_2 surface with corresponding FTIR bands.

The effect of grafting is then investigated based on this approach (peaks (1) to (3)). In Fig. 14 we note a complete disappearance of the peak (3) at a very low concentration of HTS ($[HTS]_i = 0.25$ mM). This means that the grafting occurs preferentially onto the Bronsted acid sites of the titania surface.

On the other hand, the intensity of the peak (1) decreases gradually with the $[HTS]$ up to complete disappearance at 8 mM $[HTS]_i$. The behavior is different for the evolution of the peak (2). First, at low HTS grafting, the intensity of the peak decreases (0.25 mM-8 mM $[HTS]_i$). Starting from 15 mM $[HTS]_i$, the peak undergoes a shape deformation (Fig. 14 (a) f). It shifts progressively to peak (4) : 3630 cm^{-1} , which is close to the stretching bond of Si-OH, reported in literature [23] [24]. This may be related to the hydrolysis of chlorine atoms and the formation of Si-OH on the surface.

3.2. Low pressure argon and nitrogen adsorption

The DIS method allows us to follow the effect of surface modification on the evolution of the surface heterogeneity by the decomposition of derivative isotherm curves into many local isotherms or energy peak. The related modeling parameters are collected in Table 5 Annexe. Argon is nonpolar and inert gas and will interact with adsorbent sites by van der Waals nonpolar London forces while nitrogen is a bimolecular gas and will interact with adsorbent sites by both van der Waals nonpolar London forces and charge-induced dipolar Debye effects. The derivative adsorption isotherm obtained with argon (Fig. 16 a) and nitrogen (Fig. 16 b) of bare and grafted TiO_2 are depicted in Fig. 16.

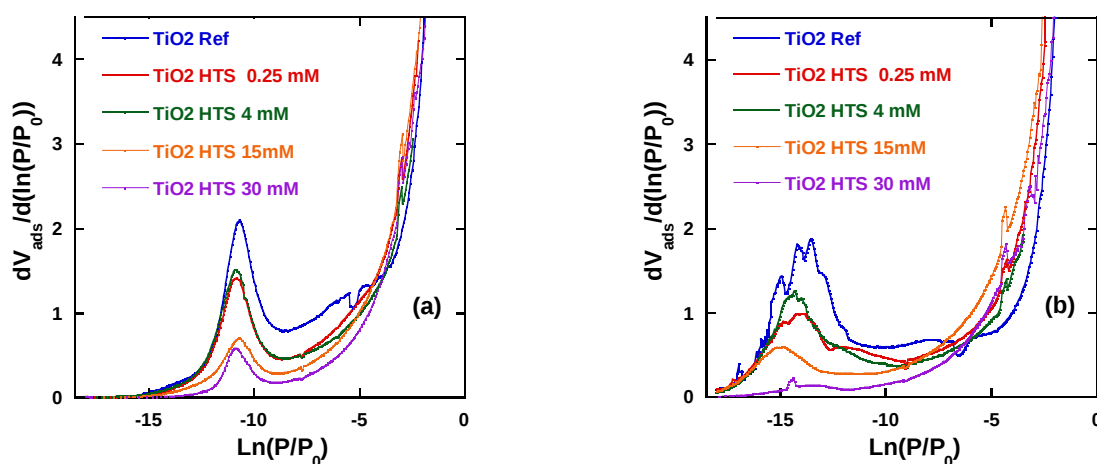


Figure 16: Argon (a), and nitrogen (b) derivative adsorption isotherm on bare and grafted TiO_2 samples according to the initial concentration of HTS molecules.

For Ar derivative adsorption isotherm (Fig. 16 a), five adsorption parameters can be defined (Table 5 Annexe). As previously seen with AHAPS, three main contributions can be extracted : domains 2, 3, and 4 located at $\ln(P/P_0)$ values of -10.7, -8.0, -5.4 respectively. The domain 1 centered around $\ln(P/P_0) = -13.6$ is hardly distinguishable. This high-energy adsorption domain is in relation to more undercoordinated surface atoms or surface defects that display high energy. For the domain of very low energy (domain 6 located at $\ln(P/P_0) = -2.3$), one may notice that its contribution increases with the HTS adsorbed amount. The derivation leads to an exponential shape for the derivative curves typical of low-energy solid surfaces [25].

Considering the relative amount of each domain (a proportion calculated from the V_m parameter (Table 5 Annexe), the peaks located in the domains 2, 3, and 4 (located at $\ln(P/P_0)$ values of -10.7, -8.0, and -5.4, respectively) represent the main contribution to the energy distribution. These domains are assigned to crystallographic faces of anatase titania according to previous results obtained by Ali Ahmad et al. [26]. On the one hand, it is reasonable to ascribe the domains 2 and 3 at $\ln(P/P_0)$ values of -10.7 and -8.0 to the presence of the $\{101\}$ face at the nanoparticles surface. On the other hand, the $\{001\}$ face is related to the domain 4 centered around $\ln(P/P_0) = -5.4$.

Based on this assumption it becomes possible to follow the evolution of the DIS specific area of the $\{101\}$ face ($S(101)$) and the $\{001\}$ face ($S(001)$) versus the HTS grafted quantity (Table 7 Annexe). The table contains also the ratio of the specific areas ($S(101)/S(001)$). Figs. 17 and 18 represent the variation of the DIS specific area of the main domain of $\ln(P/P_0)$ -10.7, -8.0, -5.4 and the ratio $S(101)/S(001)$ as a function of HTS grafted quantity, respectively.

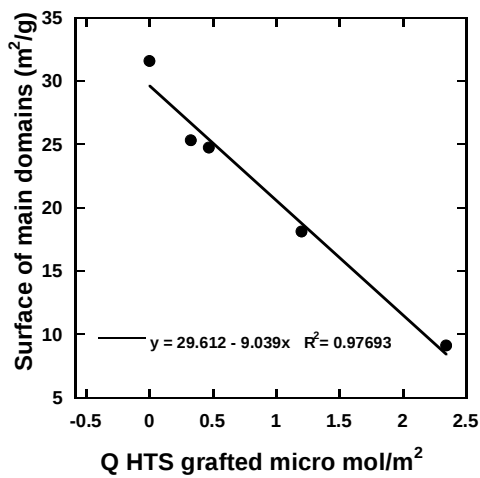


Figure 17: Variation of DIS specific area in Ar adsorption of the main domains of $\ln(P/P_0)$ -10.7, -8.0, -5.4.

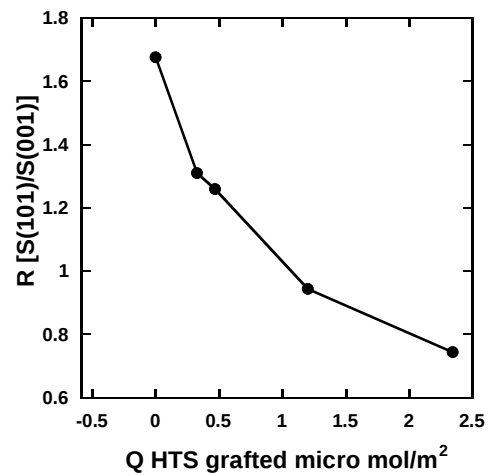


Figure 18: Variation the ratio of the DIS specific area related to each crystalline surface on TiO_2 nanoparticles.

Fig. 17 shows that the DIS surface area of the highest energy domain decreases with HTS grafting. This linear decrease indicates that the HTS molecules have the same conformation on TiO_2 surface. The remaining surface amount at the high surface domains supports the non-compact layer proposition suggested at the highest covering rate.

The evolution of the ratio $S(101)/S(001)$ as a function of HST grafted quantity (Fig. 18) suggests that the grafting occurs mainly on the $\{101\}$ face of the TiO_2 particles, which was considered as the highest energetic domains [26]. This behavior was not seen during the grafting of AHAPS molecules in the previous chapter. The difference may be related to the molecular structure or to the crystallinity nature of TiO_2 .

For the nitrogen adsorption derivatives, the grafting is accompanied with a decrease of the surface in the highest energy domains as seen in (Fig. 16 b). The variation of the nitrogen DIS surface of the highest energy domains (domains 1,2 and 3 located at $\ln(P/P_0) = -15.47, -13.98, -10.97$, table 6 Annexe) of bare and grafted titania are represented in Fig. 19.

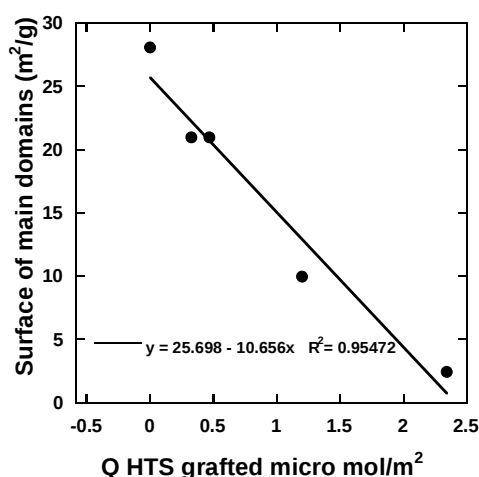


Figure 19: Variation of DIS specific area in N_2 adsorption of the main domains of $\ln(P/P_0)$ - 15.47, -13.98, -10.97.

A linear decrease of the DIS nitrogen surface of the highest energy domains as a function of HTS grafted quantity is observed in Fig. 19. The non negligible remain surface after the maximum quantity of grafted HTS prove that the grafted layer is not compact and some uncovered surface is available for the gas adsorption on TiO_2 surface.

On the other hand, the HTS grafting causes a sharp drop of the BET constant in nitrogen adsorption as shown in Fig. 20.

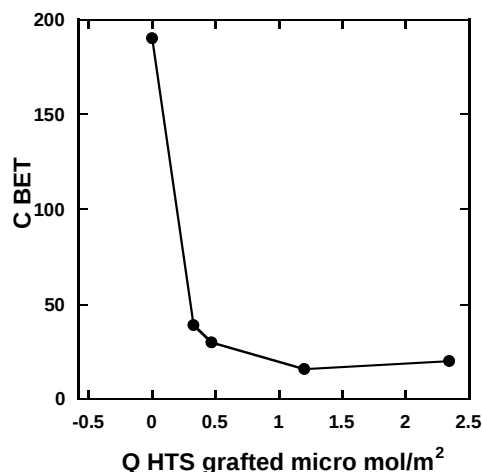


Figure 20: Variation of BET constant calculated from nitrogen adsorption as a function of Q HTS grafted.

This observation suggests that the highest energetic sites of the surface are attacked immediately with the minimum amount of HTS quantity. These highest energetic sites may be related to the Bronsted acid sites seen previously with IR.

3.3. Capillary rise

A series of preliminary experiments is conducted with octane and decane to determine the effective capillary radius (r) of the titania powder bed in the tip. This radius was calculated using equation (7) and the n-alkane weight in the receding mode. The experimental results are shown in the Table 3. It is interesting to note that every experiment is repeated three times for each liquid. The values presented in the table are the average of the repeated results.

[HTS] _i (mM)	Q _{ads} ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	r	r
		(cm) Decane	(cm) Octane
0	0	1.01 $\pm$ 0.02	1.07 $\pm$ 0.03
0.25	0.33	1.35 $\pm$ 0.03	1.31 $\pm$ 0.04
2	0.47	1.58 $\pm$ 0.08	1.32 $\pm$ 0.04
4	0.47	1.38 $\pm$ 0.08	1.33 $\pm$ 0.02
6	0.64	1.45 $\pm$ 0.1	1.33 $\pm$ 0.03
10	0.82	1.25 $\pm$ 0.06	1.21 $\pm$ 0.06
15	1.2	1.21 $\pm$ 0.04	1.25 $\pm$ 0.04

30	2.34	-	1.14 ± 0.04
Average		1.33 ± 0.057	1.24 ± 0.035

Table 3: Effective radius (r) of the powder bed of titania modified with different initial HTS concentration ([HTS]). Q_{ads} refers to HTS adsorbed amount.

The values in this table represent a great similarity between the calculated effective radius by decane and octane. On the other hand a good reproducibility is registered in the calculated values corresponding to each one (% uncertainty about 7%). So we can consider that these values are deservedly acceptable knowing that a 10% uncertainty on the capillary radius reflects only 1% variation on the calculated value of apolar components γ_s^{LW} . Moreover the mass values of receding and advancing mode of the two liquids represent also a good reproducibility through three different measurements.

Now, by using the two other non-polar solvents (diiodomethane and 1-bromonaphtalene) and the value of capillary radius calculated previously we estimate ΔG_a , ΔG_r and finally γ_s^{LW} for each solid using equation (5).

Fig. 21 represents the variation of the calculated γ_s^{LW} as a function of grafted quantity of HTS on the surface. Each value is an average of three repetitions experiments with their uncertainties.

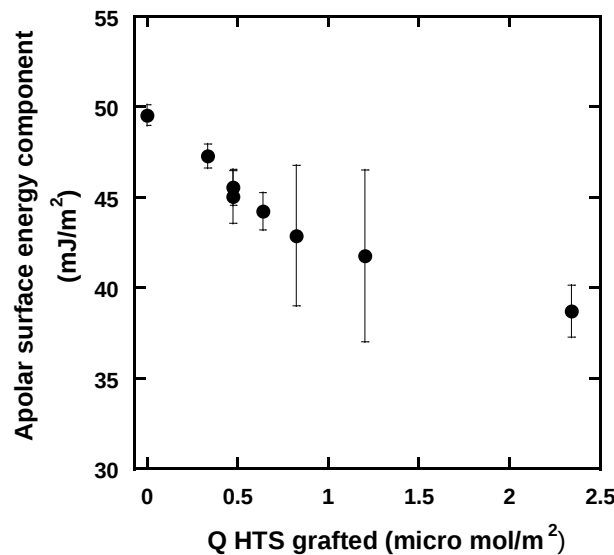


Figure 21: variation of TiO_2 solid apolar component in terms of grafted quantity of HTS on the surface.

The apolar Lifshitz-van der Waals component γ_s^{LW} decreases continuously from 49.5 mJ/m² (bare titania) to 38.7 mJ/m² (HTS 30 mM) with the HTS adsorbed amount. This diminution of

γ_s^{LW} corresponds to an increase of the surface hydrophobicity. Therefore one can observe that the value of $\gamma_s^{LW} = 38.7 \text{ mJ/m}^2$ for the totally covered titania at initial HTS concentration of 30 mM is in the range of literature data for polypropylene (PP) [27] [28]. The same decrease was reported during the grafting of the same HTS molecules on silicium oxide nanoparticles [29].

Now for the calculation of polar components γ_l^+ and γ_l^- , the capillary rise protocol requires the use of polar probe liquids such as water and formamide. In fact, the use of these 2 liquids and many other polar liquids has failed to measure the polar components of our samples. The measurements were hindered by many factors. For the bare hydrophilic TiO_2 , parts of powder in the bed are wetted by polar liquids and form a sort of hydrogel which prevent polar liquid to further penetrate (Fig. 22). This behavior makes the measurement of TiO_2 polar components impossible because it contradicts the principle of the capillary rise method where the flow of liquid is necessary for performing a measurement. This may be explained by the small size of our nanoparticles (grafted and native TiO_2) leading to a condensed experimental bed with small pores between particles. The polar liquids penetrate and flow hardly through the powders. So the capillary rise method is limited to the determination of apolar components of our samples.

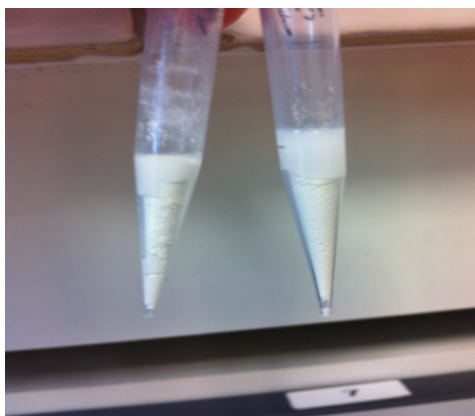


Figure 22: Formation of hydrogel when using polar liquid with bare titania.

For these reasons a second method is necessary in order to evaluate the polar components of the titania samples. The results of the wettability evaluation according to Stevens approach are represented in Fig. 23.

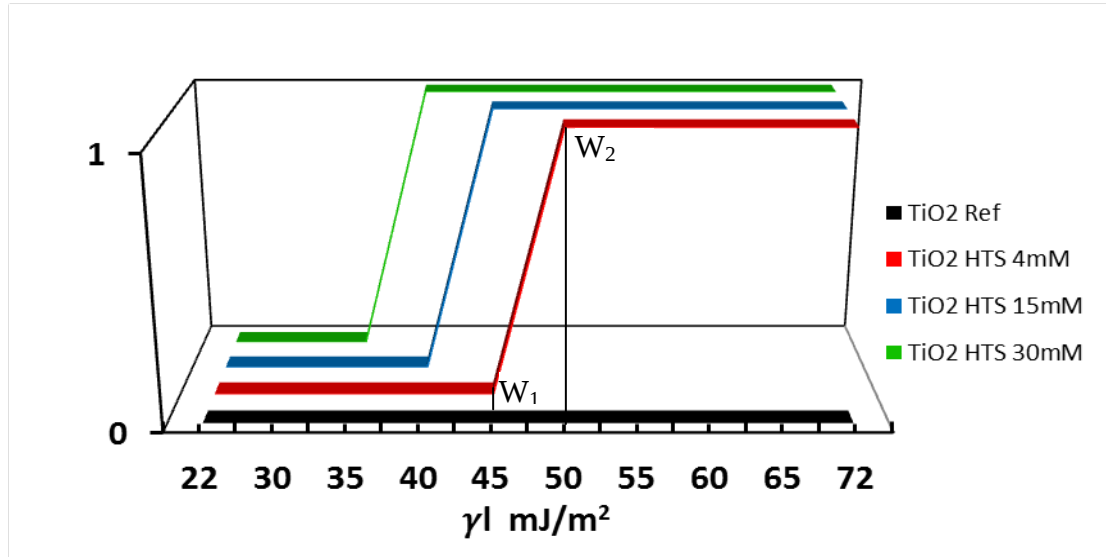


Figure 23: Wettability evaluation of TiO_2 according to the grafting quantity of HTS:

0: The solid film falls in the liquid; 1: The solid film floats on the surface.

Assuming that the 0 value represents the situation where the solid is completely wettable by liquid and the powder falls in the liquid. Conversely the 1 value is exactly the opposite and the solid film floats on the liquid surfaces. We consider more precisely the two extreme values which represent the minimum W_1 and the maximum W_2 wetting surface tension of the solid. In this context, the Fig. 23 shows that bare TiO_2 is wettable by all the solutions used in the experiment. This means that the surface tension of bare TiO_2 solid might be equal or larger than 72 mJ/m^2 . For the grafted samples a different behavior is observed. A diminution of the wetting surface tension of solid particles with the HTS quantity is observed. The same behavior was seen with the Chibowski method.

Table 4 presents the values of the Stevens wettability (wetting surface tension) borders of all grafted samples.

[HTS] _i (mM)	Q_{ads} ($\mu\text{mol/m}^2$)	Stevens Wettability Borders	
		W1	W2
0	0.00	72	> 72
0.25	0.33	45	50
4	0.47	45	50
6	0.64	40	45
15	1.20	40	45
30	2.34	35	40

Table 4: Stevens wettability borders of solid surface tensions measured by flotation method as a function of Q HTS grafted on the surface.

The Fig. 24 compares the values of powder surface tension obtained by the 2 methods (Stevens and Chibowski). Recall that Chibowski's values correspond to the apolar Lifshitz-van der Waals component while Stevens's method estimated the wettability or solid surface tension γ_s .

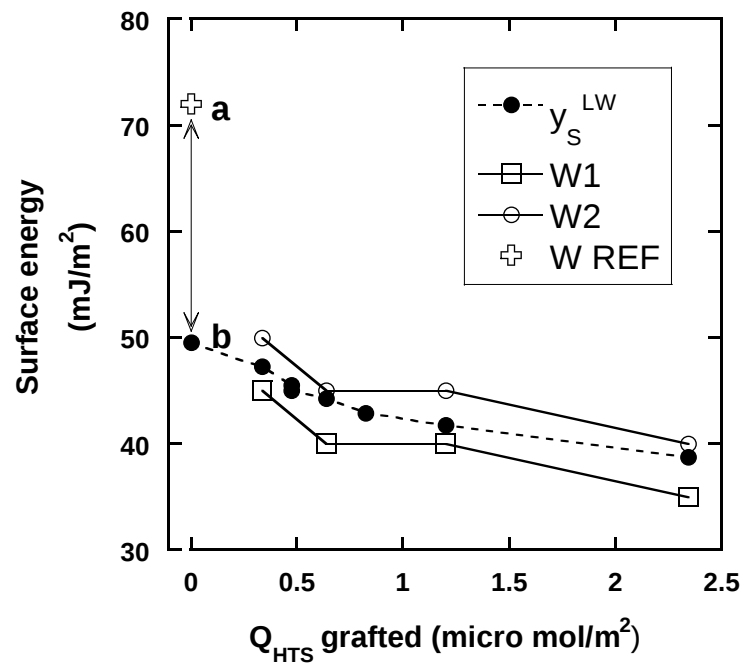


Figure 24: comparaison between Chibowski and Stevens surface tension.

a: Minimum surface tension of bare TiO₂ estimated by Stevens method ; b: apolar component for 0.25mM [HTS]_i sample.

In the case of the bare sample, (a) is the value γ_s measured by Stevens method and which has a value ≥ 72 mJ/m². (b) represents γ_s^{LW} measured by Chibowski method. The value of (b) is about 49 mJ/m². The difference between the corresponding values of (a) and (b) which is larger than 22 mJ/m² would probably estimate the polar component of TiO₂ nanoparticles.

In the case of grafted samples, the γ_s^{LW} values are included in Stevens wettability borders. This means that, for these samples, the apolar components are approximately equal to the total surface tension of the solid. Then this confirms that the grafting disables the polar sites of the surface.

3.4. Zeta potential measurement

The Fig. 25 shows the variation of the zeta potential of bare and modified TiO₂ as a function of the pH.

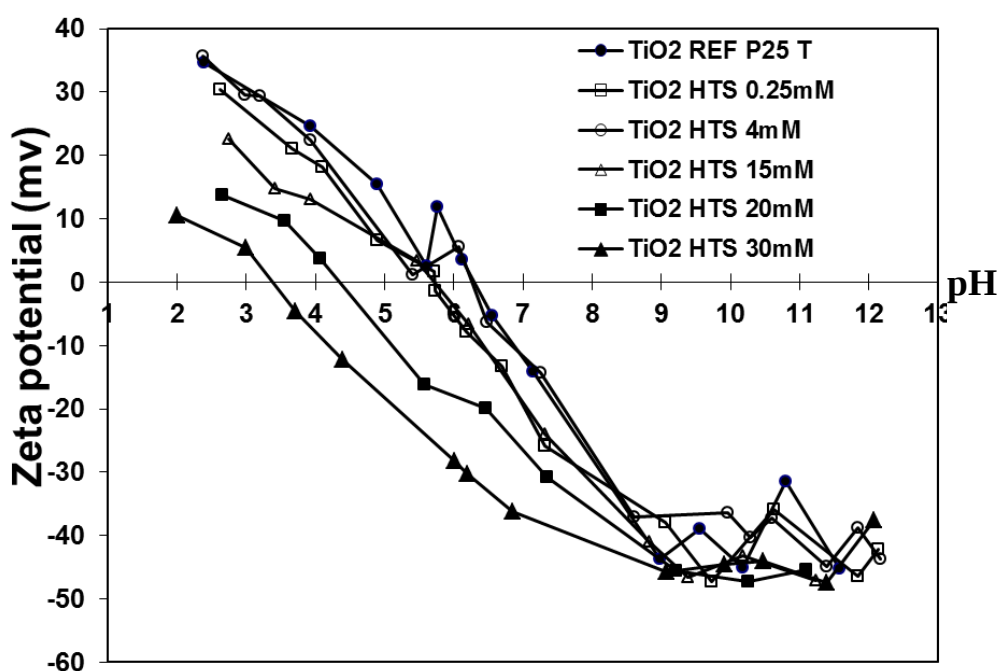


Figure 25: Variation of the zeta potential as a function of the pH for different grafted samples. The lines are drawn to guide the eyes.

All the curves show the same trend. As the zeta potential decreases with the pH from positive values in acidic medium to negative values in basic medium passing through the point of zero charge. All the curves collapse at basic pH (pH = 9-12) to a zeta potential values of -35 to -45 mV. In addition, in this range of pH, the zeta potential becomes independent of the pH since a plateau is observed.

The grafting of TiO_2 surface by HTS molecules leads to the decrease of Ti-OH_2^+ species (the positive charge on the surface) which is clear in view of the high decrease of zeta potential value in the positive region.

On the other hand, Fig. 26 represents the variation of the point of zero charge (PZC) of our samples in terms of quantity of HTS grafted on the surface. The PZC decreases slightly from 6.4 to 5.8 for the lowest surface coverage corresponding to an initial HTS concentration of 0.25 mM, and remains constant till 15 mM, before a sharp decrease from 5.8 to 3.4, for the highest surface coverage corresponding to 20 mM and 30 mM [HTS].

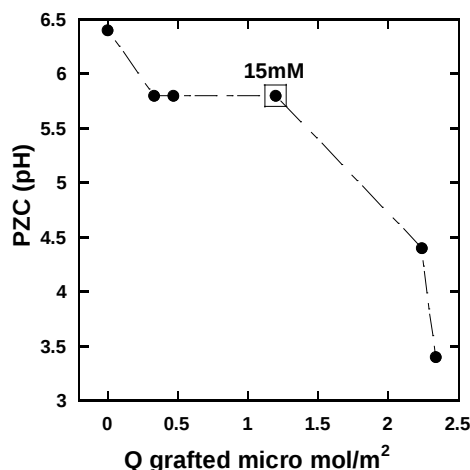


Figure 26: variation of PZC in terms of HTS grafted quantity on the surface.

To compare the solid/liquid interface behavior between bare and grafted TiO_2 samples, the pH of the dispersions was measured in aqueous medium for bare and grafted samples. Fig. 27 shows a decrease of pH values from 5.5 for bare TiO_2 to about 4 for the grafted samples. This diminution of pH shows different interface behaviors between bare and grafted samples. The grafting increases the acidity of the particles in aqueous medium.

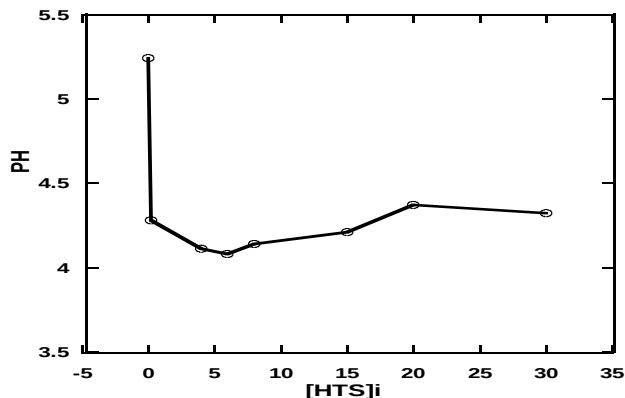


Figure 27: Increase of acidity of grafted TiO_2 compared with native titanium P25.

In order to confirm the validity of the previous values, the measurements of zeta potential were repeated basing on electrokinetic measurement using a zetaphorometer ZIII. Fig. 28 shows the comparison of three samples (TiO_2 Ref, $[\text{HTS}]_i$ 0.25 mM and $[\text{HTS}]_i$ 4mM), between the experimental results obtained using the Nano ZS Malvern Zetasizer, and zetaphorometer ZIII. While the two technics do not have the same scale of measurement, a good agreement between the zeta potentials values obtained with the 2 different technics is obtained for all the samples. This confirms the validity of the zeta potential values and its evolution obtained in this study.

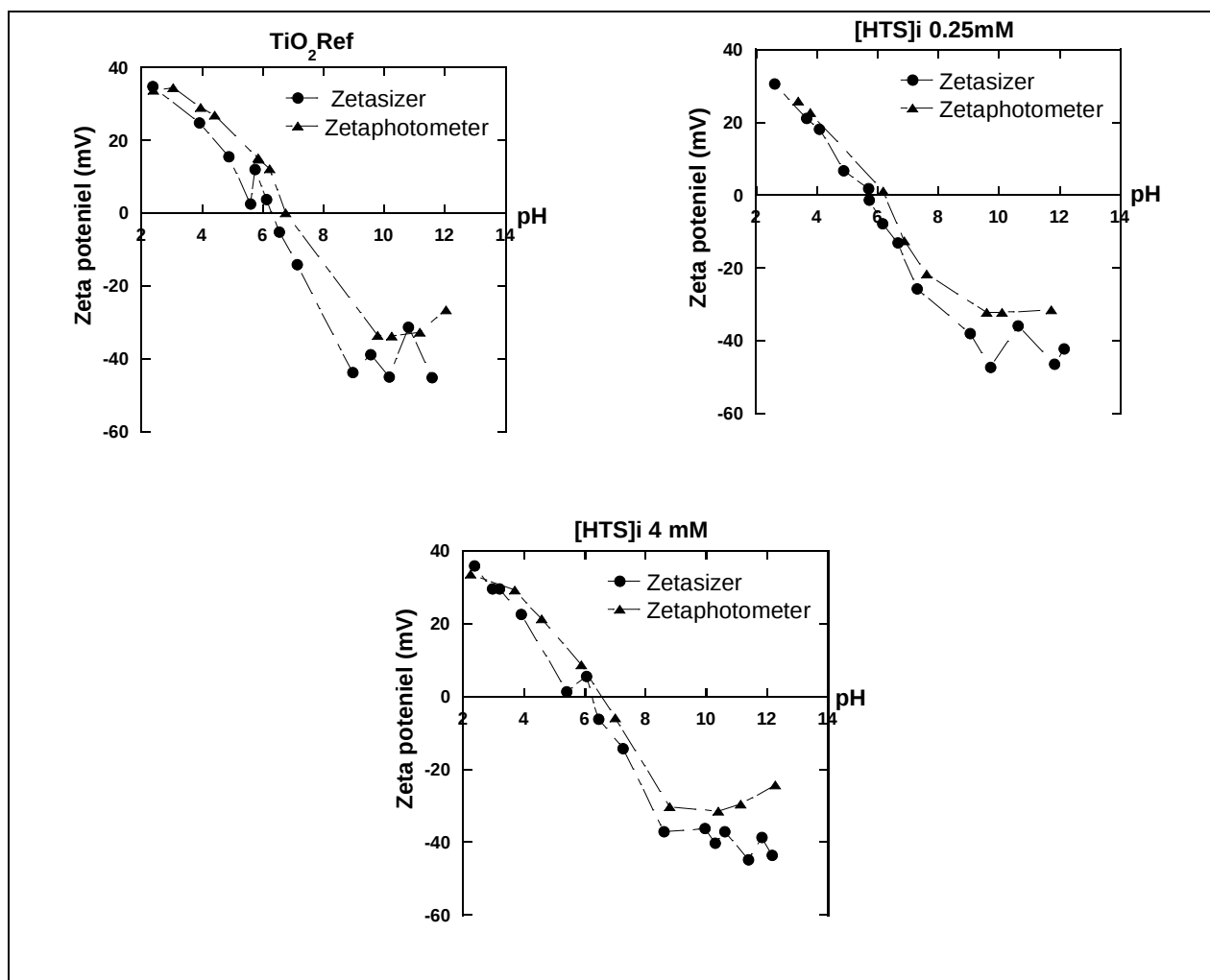
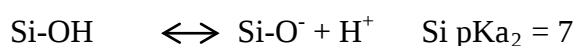
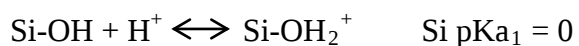


Figure 28: Comparison of the Zeta potential values obtained with zetasizer and zetaphotometer of bare and grafted TiO_2 .

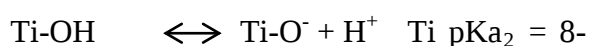
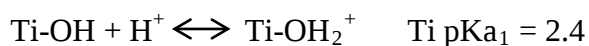
To better understand the behavior of the samples, a discussion based on the theoretical surface charge of silica and titanium surface is proposed.

Titanium and silica surfaces can acquire either a positive or negative charge by association or dissociation of proton [30]:

Silica surface



Titanium surface



9

In fact, the grafting of TiO_2 surface by HTS molecules leads to the decrease of the amount of Ti-OH_2^+ species (the positive charge on the surface) since they are engaged in Ti-O-Si bond. This diminution is emphasized in the Fig. 25 by the large decrease of the zeta potential value in the

positive region according to the increasing order of [HTS]. Otherwise the 3 –SiCl functions of the HTS molecules may not react completely with TiO₂ surface hydroxyl groups [18] and leads, after hydratation, to the formation of -Si-OH species on the surface instead of TiOH. Consequently, the grafting gradually transforms the titanium surface into silica like surface. Or the point of zero charge can be given by the following formula ($PH_{PZC} = \frac{PK_{a1}+PK_{a2}}{2}$) [30]. This can attribute a value of 3.5 for silica and approximately 5.5 for titania surface. The transition from titanium surface to silica like surface is definitely accompanied by a decrease of pH_{PZC} as we see in Fig. 26 and will evenly explain the increases of acidity observed in Fig. 27. Moreover, the value of pH_{PZC} of fully covered surface by HTS (pH = 3.5) is greatly close to that of native silica calculated by the formula mentioned before or to that reported by Sabia et al. by titration of soot particles of SiO₂ [30] and Roques-Carmes et al. [31].

3.5. Particle size measurement

The size measurement of nanoparticles after dispersion gives a first indication about the aggregation state of our dispersion. Fig. 29 represents the average size measured by DLS of different grafted TiO₂ samples as a function of the HTS adsorbed amount for different pH.

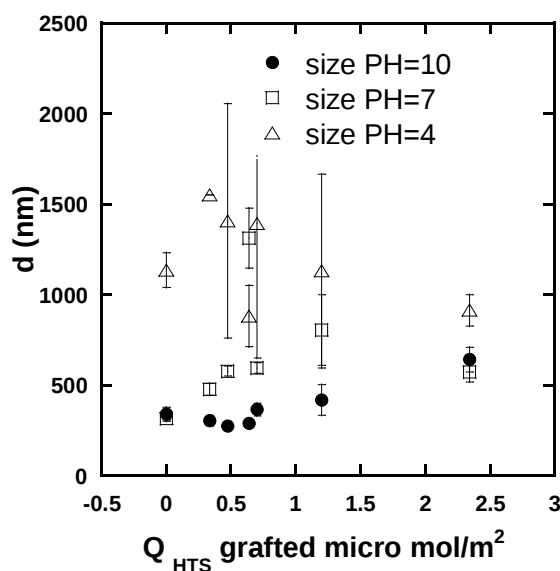


Figure 29: Size distribution of grafted TiO₂ samples in terms of pH.

In all the cases, the size is larger than or equal to 400 nm indicating that TiO₂ aggregates are present in the solution. The same observation was previously reported by Zhao et al. [32] for bare titania. In the present study, the larger particle size is obtained at pH 4. Note that a large scatter in the data is observed at this pH. At a given HTS content, the particle size decreases with

the pH. The minimum size is obtained at pH 10 since this pH corresponds to the farthest pH from the PZC.

If we analyze more precisely the evolution of the size distribution at pH=10 (Fig. 30), we note that the size of the particles slightly decreases at small HTS content. A further increase of the HTS surface coverage produces an increase of the size from 400 nm to 600 nm with Q_{HTS} . This increase can be explained by the reduction of the surface energy due to the HTS grafting. The surface becomes strongly hydrophobic and has a difficulty to be dispersed in aqueous solution.

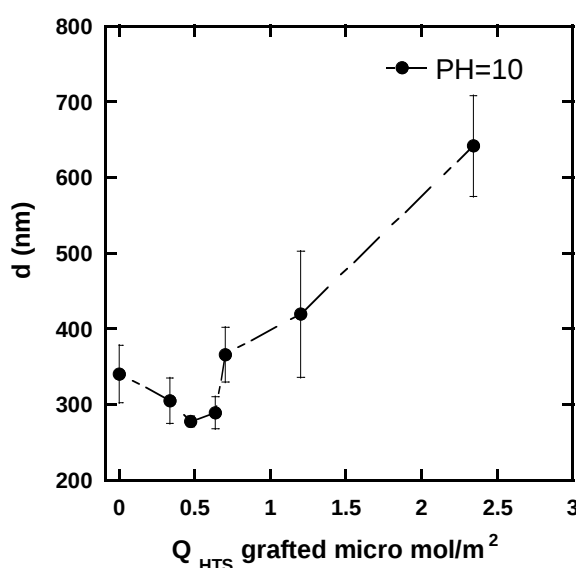


Figure 30: Influence of the HTS uptake on the size of grafted TiO_2 samples at pH=10.

Due to the low measurement range of the Nano-ZS apparatus, the aggregation state of all the samples was further investigated using SYMPATEC laser diffraction over a larger particle sizes (Fig. 31).

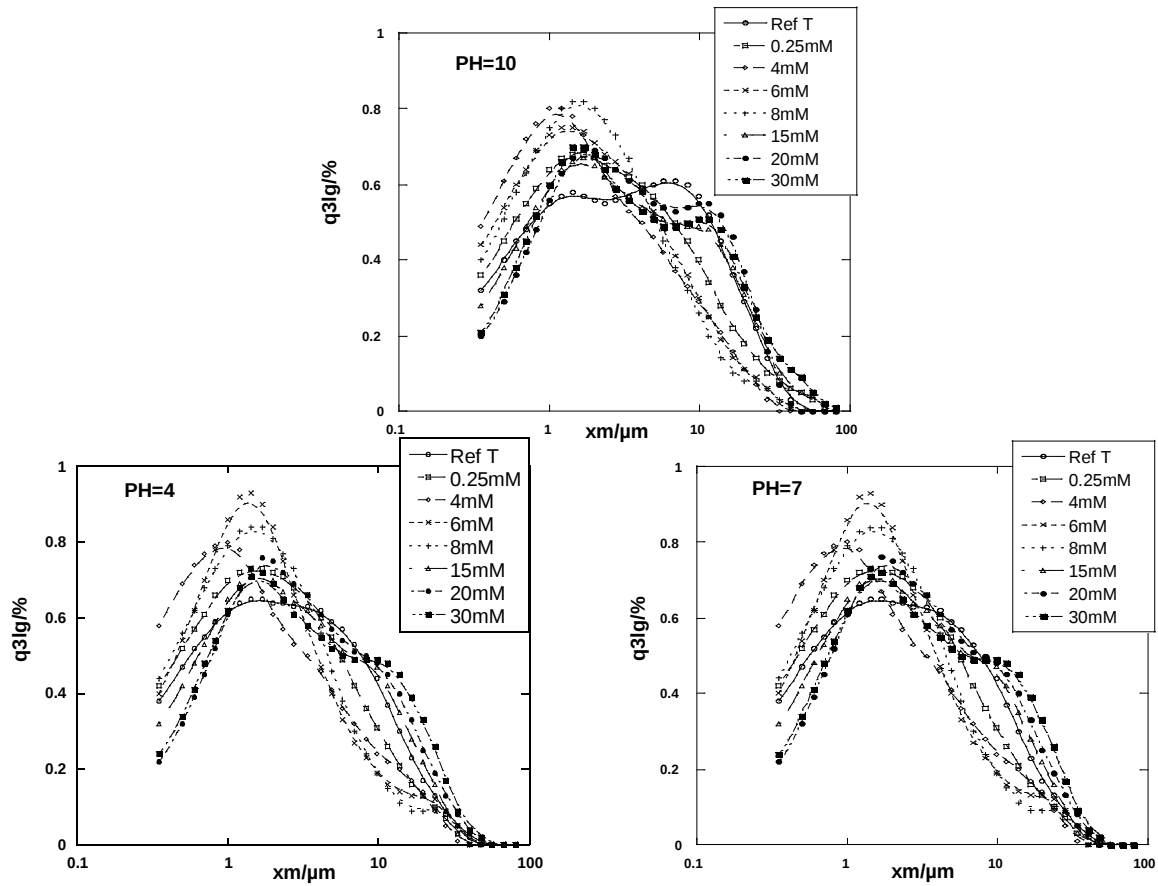


Figure 31: Size distribution of grafted TiO_2 samples for various pH.
 $q3lg\%$ is the density distribution logarithmic, related to volume and xm the particle size.

The particle size distributions obtained by laser diffraction shows that the samples have a high tendency to aggregate with a maximum population between 1 and 10 μm regardless of the pH and HTS uptake. To estimate the ratio between nano-scale and micro-scale population, according to the quantity of HTS grafted and the pH of the solution, the same solutions were prepared but the initial mass of dispersed solid was carefully recorded. After 3 mins of ultrasonic mixing the suspensions were filtrated with 1.6 μm filter paper. The difference between the mass of the filter before and after filtration leads to the amount of particles displaying a diameter larger than 1.6 μm . From the measurements, the percentage of particles having a diameter lower than 1.6 μm can be evaluated. Note that three measurements were performed for each sample. Fig. 32 shows the percentage of particles having a size lower than 1.6 μm as a function of the HTS adsorbed amount for three different pH.

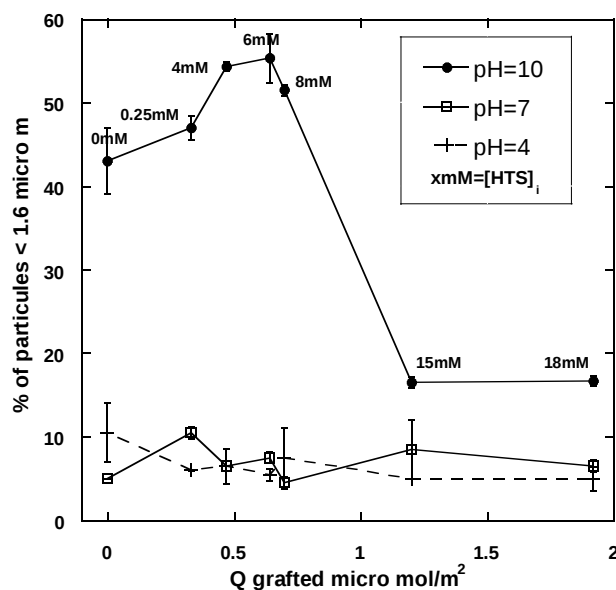


Figure 32: Percentage of particles having a size lower than $1.6 \mu\text{m}$ as a function of the HTS adsorbed amount for three pH.

At pH =10, the percentage of particles aggregates lower than $1.6 \mu\text{m}$ which can be considered roughly as nano-scale, represents 40 % to 60 % for all samples except for the highest coverage rate ($> 8\text{mM} [\text{HTS}]_i$). The percentage of small aggregates increases with the grafted quantity of HTS to reach a maximum (about 58%) between 4 and 6 mM $[\text{HTS}]_i$. On the contrary a sharp decrease to about 15% is reported for the samples 15 and 18 mM $[\text{HTS}]_i$ due to hydrophobicity reasons. This hydrophobicity linked to the presence of high quantity of HTS persists even with high value of pH. The low surface tension due to the presence of HTS hinders the dispersion of the large aggregates.

At the others pH values the percentage ranges between 0 and 10% for all the samples regardless of the HTS quantity. This means that the particles are aggregated at these pH. This also explains the low stability of the suspension seen in DLS.

3.6. UV-spectrum

Fig. 33 represents the influence of the HTS adsorbed amount on the UV/Vis solid absorbance of bare and grafted TiO_2 .

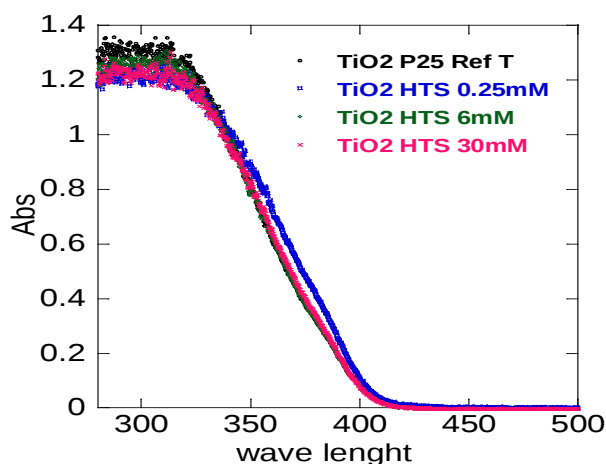


Figure 33: Solid spectrum UV-absorbance of bare TiO_2 Ref and grafted TiO_2 samples.

All the curves collapse to a single curve indicating that the presence of HTS onto the powder has no effect on the absorbance of UV light. In other words, the HTS does not modify the band gap of TiO_2 .

Another series of experiments were performed with aqueous suspensions of bare TiO_2 and grafted samples. The Fig. 34 shows the UV/Vis spectrum of bare and grafted samples in an

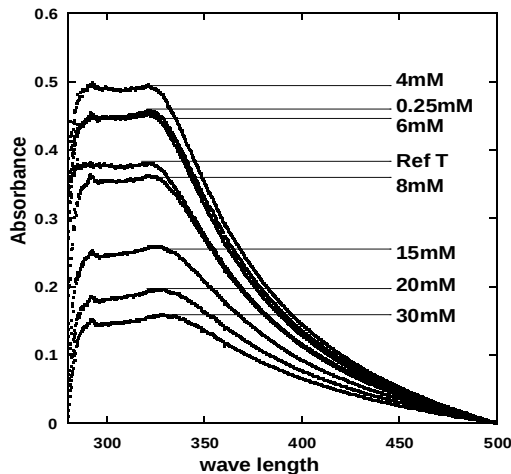


Figure 34: UV/Vis spectrum of different TiO_2 samples at pH=10.

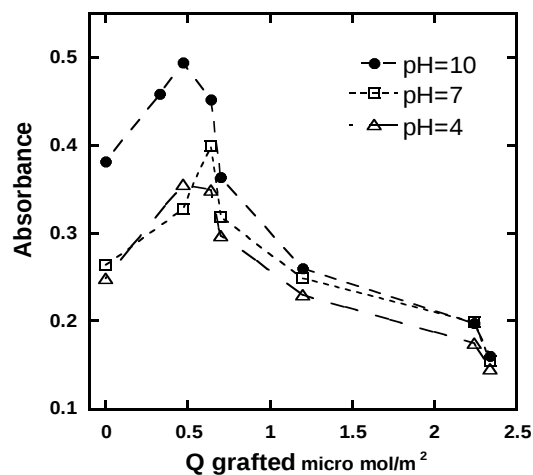


Figure 35: Influence of the HTS adsorbed amount on the absorbance at $\lambda = 325\text{nm}$ for three pH.

aqueous solution at pH 10. Knowing that all samples have the same spectrum shape we registered in Fig. 35 the maximum absorbance at the plateau ($\lambda = 325\text{nm}$) versus HTS grafted for three pH.

All the curves show a similar trend. The absorbance increases with the amount of HTS up to a maximum obtained at $Q \text{ grafted} = 0.5 \mu\text{mol/m}^2$. Then, a drop of the absorbance occurs with the HTS content. For HTS adsorbed amount lower than or equal to $0.5 \mu\text{mol/m}^2$ the absorbance at

pH 10 is significantly larger than those obtained at pH 4 and 7. On the contrary, for larger HTS content all the curves collapse. Recall that the absorbance measured in the solid state did not depend on the HTS surface coverage. At first sight, the absorbance seems linked to the state of dispersion of the particles in solution and to the particle size. For that reason the correlation between these three variables (Absorbance, size, “% of dispersion”: percentage of particles lower than $1.6\ \mu\text{m}$) between 0 mM and 8 mM, at pH=10 was tested in Fig. 36.

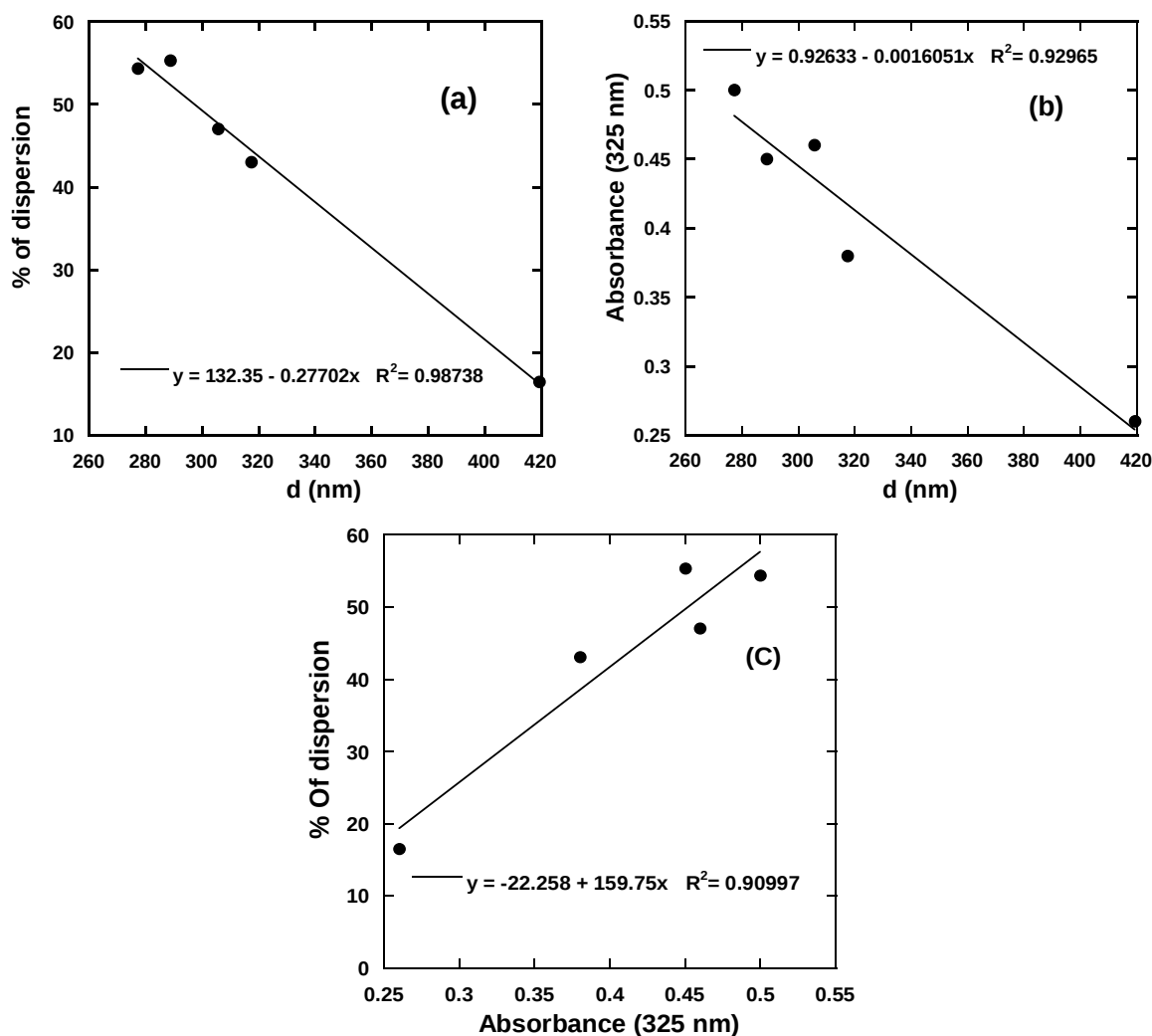


Figure 36: Correlations between size measurement, UV absorbance and % of dispersion at pH=10.

This figure shows that these three parameters are greatly linked at pH=10. The absorbance at $\lambda = 325\ \text{nm}$ increases linearly with the percentage of dispersion (Fig. 36 c) and decreases also linearly with the particle size (Fig. 36 b). In addition, the percentage of dispersion decreases with the particle size (Fig. 36 a).

3.7. Photocatalytic degradation

3.7.1. Photodegradation of methyl orange

The degradation of methyl orange is investigated using bare and grafted TiO_2 at pH 3 and 10. Figs. 37 and 38 represent the variation of the methyl orange concentration $[\text{MeO}]$ versus irradiation time at pH 10 and 3, respectively.

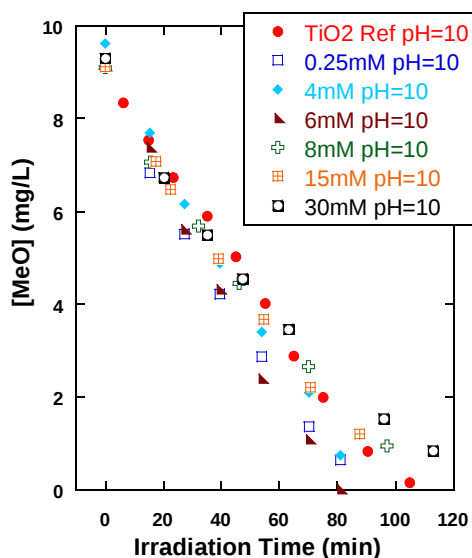


Figure 37: The effect of HTS concentration on the photodegradation efficiency of methyl orange at pH = 10.

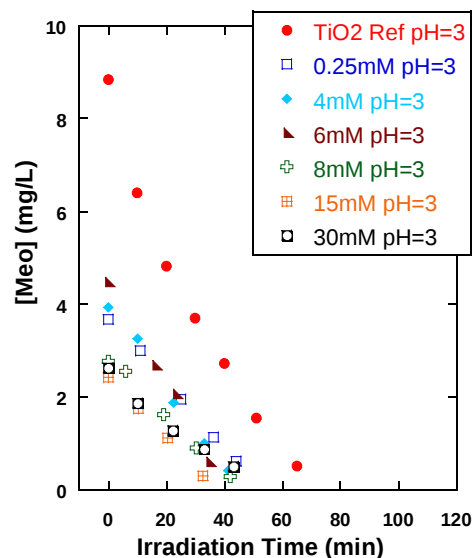


Figure 38: The effect of HTS concentration on the photodegradation efficiency of methyl orange at pH = 3.

At pH 10, a very low amount of methyl orange seems adsorbed onto the surface. At this pH, and based on both the acidity constant of methyl orange ($\text{p}K_a = 3.75$) and the point of zero charge of bare and grafted TiO_2 , all species have a negative charge. The low value of the adsorbed amount of methyl orange in dark period is due to the electrostatic repulsions between methyl orange and catalyst. No significant difference in the photocatalytic activity is observed since the methyl orange solutions are almost fully degraded within 80-110 min.

The adsorption of MeO in the period of darkness occurs only at pH 3. This adsorption increases with the HTS surface coverage. In the presence of HTS the complete degradation of the pollutant occurs within ca. 40 min regardless of the HTS content. This reaction time lengthened for bare TiO_2 .

For the two pH, the concentration of methyl orange decreases linearly with the irradiation time. This means that the kinetic of degradation reaction follows a zero-order reaction. The slope of the linear variation gives access to k , the rate constant of the degradation reaction. Based on this

principle, the percentage of adsorption and the rate constant of photodegradation for all grafted samples as a function of the HTS surface coverage at pH 3 and 10 are illustrated in Figs. 39 and 40, respectively.

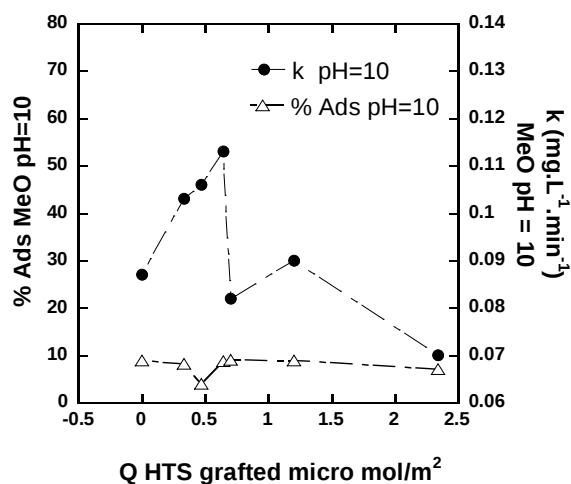


Figure 39: Rate constant and % of adsorption of methyl orange at pH=10.

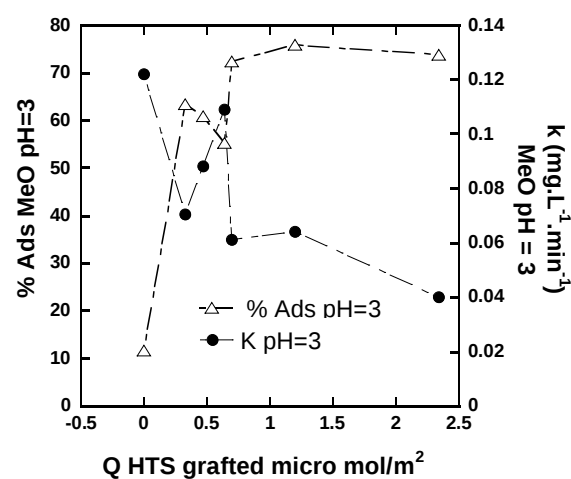


Figure 40: Rate constant and % of adsorption of methyl orange at pH=3.

At pH 10, the percentage of adsorption remains roughly constant and lower than 10 %. For the rate constant, the curve divides into two principal parts. At low HTS uptake ($0-0.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) the rate constant increases with the HTS coverage. The presence of HTS seems to enhance the photocatalytic degradation compared to that obtained with bare titania. The slight enhancement of the photocatalytic activity may be due to the weak hydrophobic-hydrophobic interaction between the non-charged part of methyl orange molecule and the HTS molecules. This specific interaction keep methyl orange molecule in the vicinity of the surface, and make easier its photodegradation. On the contrary, at higher HTS adsorbed amount starting at $0.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ the rate constant decreases strongly down to a very low value of efficiency. The aggregations due to the high amount of grafted molecules hinder their wettability and the diffusion of pollutant molecule to the surface. Consequently these particles loose their photocatalytic activity. To summarize, there is no clear correlation between adsorption and rate constant of the degradation of MeO at pH = 10.

Fig. 40 represents the same variations at pH=3. We note a sharp increase of the percentage of adsorption during the darkness period (from 10% to 75%) with the HTS coverage up to a plateau for the highly surface coverage starting from 8 mM [HTS]_i to 30mM [HTS]_i. This

increase of the adsorption percentage with the grafted samples can be attributed to the specific hydrophobic interaction between uncharged methyl orange and neutral grafted HTS molecule since no electrostatic repulsion occurs at this pH. For bare positive hydrophilic TiO_2 , there is no specific interaction with uncharged methyl orange in dark period. A low adsorption percentage was registered. The rate constant decreases from $0.12 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for bare TiO_2 to about $0.04 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for the highly surface coverage while in the same time the methyl orange uptake increases. More precisely, a strong drop of k appears between bare TiO_2 and titania modified with an initial HTS concentration of 0.25 mM . This sharp diminution of the photoactivity can be correlated with the TiOH_2^+ surface groups. It was previously demonstrated that the grafting of HTS molecules occurs only onto these surface groups. Consequently, the kinetic results indicate that these TiOH_2^+ surface groups are involved in the photoreaction. In addition, the further diminution of the kinetic constant reported starting at an HTS concentration of 8 mM is due to the large amount of pollutant adsorbed. A high HTS surface coverage coupled with a high pollutant uptake limit the adsorption of water molecules necessary for radicals formation. The comparison of rate constants of methyl orange photodegradation as a function of the HTS surface coverage for the two pH is illustrated in Fig. 41.

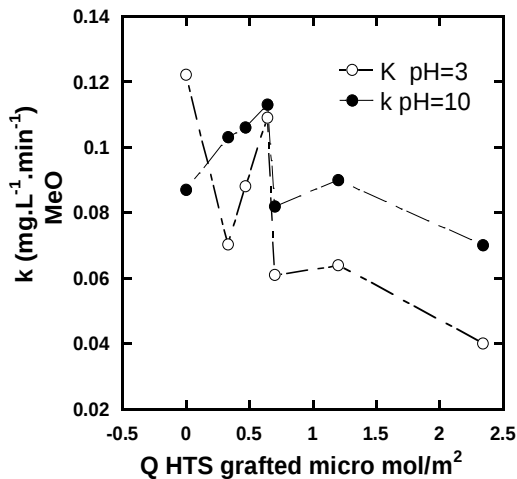


Figure 41: Rate constant of degradation of methyl orange as a function of HTS grafted quantities at pH 3 and 10.

For bare TiO_2 , the rate constant at $\text{pH} = 3$ is larger than that obtained at $\text{pH} = 10$. In the presence of HTS on the surface, the rate constant is higher in basic medium regardless of the HTS content. This phenomenon can be explained by the pH dependence of the hydroxyl radical formation. More efficient formation of hydroxyl radicals is expected to occur in alkaline solution since a higher pH value can provide a larger concentration of hydroxyl ions to react with the

holes to form hydroxyl radicals. Furthermore, the high methyl orange adsorption at pH 3 reduces the probability to find water molecules, necessary for radicals formation, onto the surface.

3.7.2. Photodegradation of salicylic acid, AS

The degradation of salicylic acid is investigated using bare and grafted TiO_2 at pH=3 and pH=10. Figs. 42 and 43 represent the variation of the concentration of salicylic acid [AS] versus the irradiation time at pH 10 and 3, respectively.

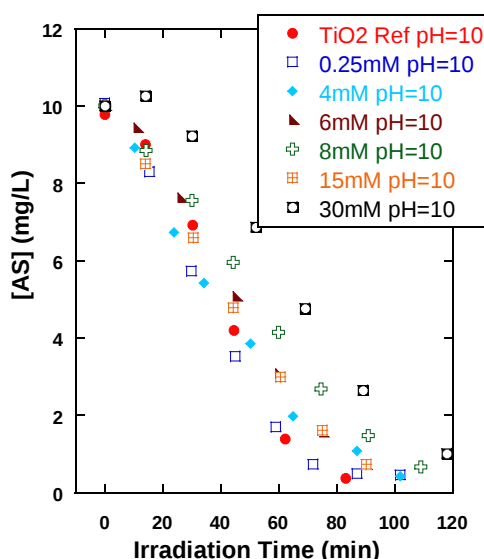


Figure 42: The effect of HTS concentration on the photodegradation efficiency of salicylic acid at pH = 10.

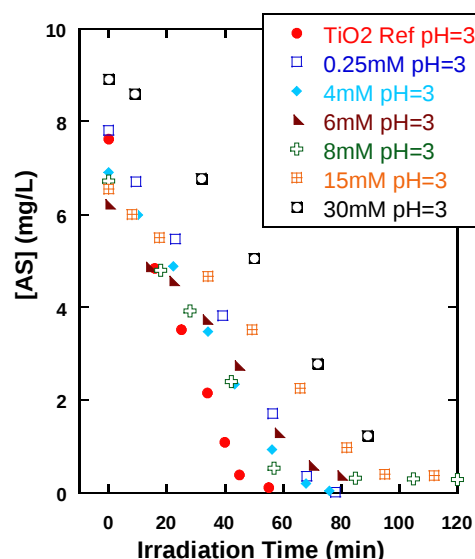


Figure 43: The effect of HTS concentration on the photodegradation efficiency of salicylic acid at pH = 3.

Each curve shows a similar trend. The concentration of salicylic acid decreases with the irradiation time, so bare and grafted TiO_2 have a photocatalytic activity versus salicylic acid.

At pH 10, no significant salicylic acid adsorption is observed. A total disappearance of salicylic acid is obtained after 80 min of irradiation with bare and 0.25 mM [HTS].i. The increase of the surface coverage with HTS molecules produces an increase of the time needed to photodegrade the pollutant.

At pH 3, the salicylic acid adsorption is significantly affected by the HTS surface coverage. At low HTS content (0.25-8 mM [HTS].i) the salicylic acid uptake remains large and higher than that of bare TiO_2 . Conversely, larger HTS surface coverage produces a significant decrease of

the adsorbed amount. The photocatalytic performance depends on the HTS content. For HTS concentration of 15 and 30 mM, there is some salicylic acid degradation, but the efficiency of the degradation is inferior to that of the TiO_2 grafted with lower HTS concentrations. This emphasizes the detrimental effect of a large amount of HTS on the photocatalytic behavior. In the presence of bare titania and TiO_2 grafted with HTS concentrations ranging between 0.25 to 8 mM, the samples exhibit higher photocatalytic activity. The salicylic acid solutions are almost fully degraded within 60-80 min under UV light.

The linear decrease of salicylic acid concentration curves with the irradiation time indicates a zero-order photodegradation mechanism independently of the HTS surface coverage and pH.

The rate constant of photodegradation reaction of salicylic acid together with the adsorption percentage at pH = 10 and pH = 3 are illustrated in Figs. 44 and 45, respectively.

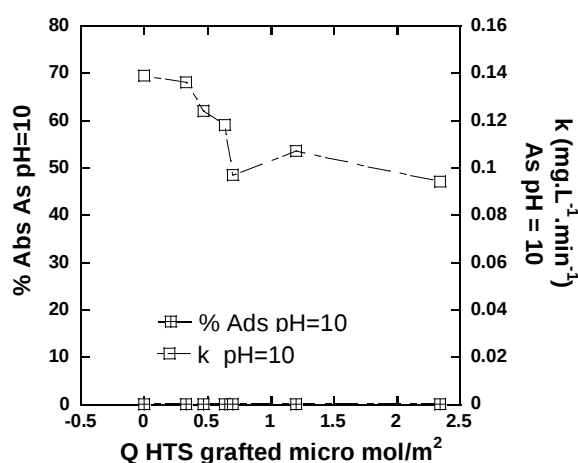


Figure 44: Rate constant and % of adsorption of salicylic acid at pH 10.

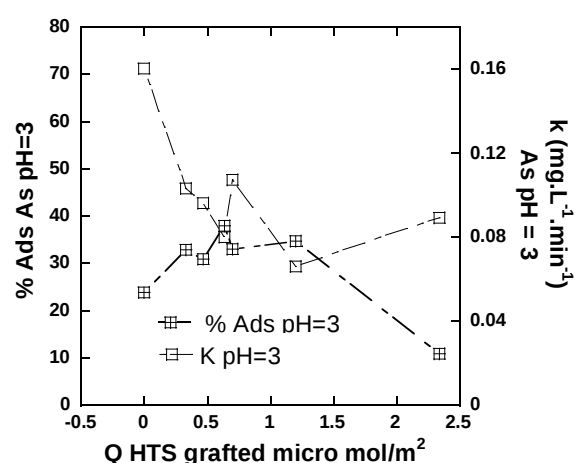


Figure 45: Rate constant and % of adsorption of salicylic acid at pH 3.

At pH 10, a weak adsorption of salicylic acid on bare and grafted TiO_2 during dark period is measured (Fig. 44). This can be explained using the acidity constant of salicylic acid ($\text{p}K_a \sim 3$) and the zeta potential of bare and grafted TiO_2 . All species bear a negative charge at basic pH. The absence of adsorption is due to the electrostatic repulsions between salicylic acid and catalyst. There is no effect of the adsorption quantities in dark period on controlling the rate of the photodegradation reaction of salicylic acid at pH = 10. The higher rate constant is related to the bare TiO_2 . Then it decreases with the amount of grafted HTS on the surface. The HTS surface coverage limits the total active surface sites for OH^- adsorption, necessary for radical formation. For this reason, the rate constant diminishes continuously with the HTS uptake.

At pH = 3, the salicylic acid adsorbed amount becomes significant (Fig. 45). Starting from 25 % (bare TiO₂), the percentage of adsorption increases up to 35 % with the HTS content. At very large HTS surface coverage a sharp decrease of the adsorbed amount to less than 10 % is emphasized. The slight enhancement of the adsorption percentage of grafted TiO₂ compared to this reported with bare titania may be due to the hydrophobic-hydrophobic interaction between salicylic acid and HTS grafted molecules on the surface. The kinetic constant decreases continuously with the HTS surface coverage. Generally large pollutant adsorbed amount is likely to exhibit better photocatalytic activity. However, a high salicylic acid and grafted HTS uptake provides less active site onto the surface for water adsorption. Consequently less hydroxyl radicals can be produced.

The comparison of rate constant of salicylic acid photodegradation for the two pH is illustrated in Fig. 46.

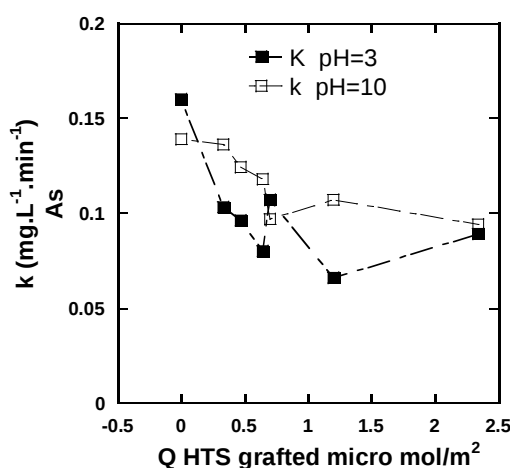


Figure 46: Rate constant of degradation of methyl orange as a function of HTS grafted quantities at pH 3 and 10.

The data presented in Fig. 46 shows clearly and interestingly that the pH of the solution slightly affects the photodegradation rate. The rate constant at pH 10 seems slightly higher than that obtained at acidic pH for the grafted samples. The same behavior was seen previously with methyl orange.

3.7.3 Effect of pollutant nature

In the following we compare the rate constant and the percentage of adsorption between methyl orange and salicylic acid at pH =10 and pH = 3.

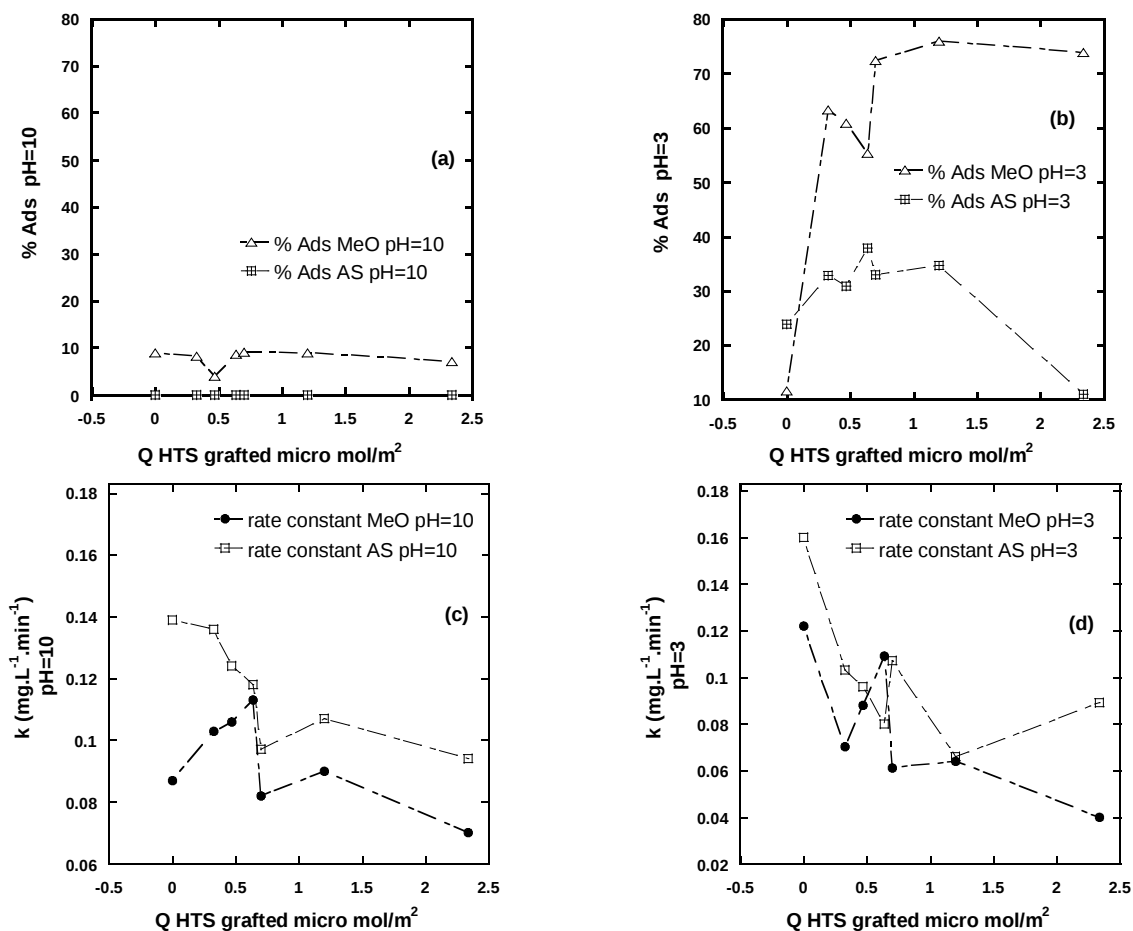


Figure 47: Comparison between the rate constant and the percentage of adsorption of methyl orange and salicylic acid at pH = 3 and pH = 10.

Fig. 47 (a) and (b), shows the adsorption percentage of methyl orange and salicylic acid at pH = 10 and pH = 3. For both pH the adsorption percentage of methyl orange is higher than that of salicylic acid. This may be due to the fact that the methyl orange is more soluble in aqueous solution (more polar dipole moment MeO = 18-30 d; AS = 2.6 d [33] [34]) and has less intramolecular forces between their molecules (hydrogen bonds). The methyl orange molecules have a greater ease to access the TiO₂ surface which enhances its adsorption.

Inversely proportional to the adsorption percentage, the rate constants in Fig. 43 (c) and (d), show a superiority for TiO₂, bare and grafted, in the degradation of salicylic acid. This also suggests that there is no direct correlation between the adsorption and the photocatalytic efficiency. Therefore the capacity of TiO₂ to generate OH[•] radicals is the principal factor in the photocatalytic degradation.

3.7.4. Comparison between 2 lamps

Light intensity is a major factor in photocatalytic reactions, because electron-hole pairs are produced by light energy [35] [36]. In order to probe the dependence of the photocatalytic

degradation upon light intensities, new series of experiments are carried out at a different photonic flux of 10^{-5} Einstein $L^{-1} s^{-1}$ ("LRGP"). Note that the main drawback of the setup is the absence of continuous stirring during the experiments. The light intensity is significantly larger than that used in the previous photocatalytic experiments.

We first examine the effect of the light intensity by comparing the half-life time of the salicylic acid photodegradation for bare and grafted titania for the two light intensities (Fig. 48).

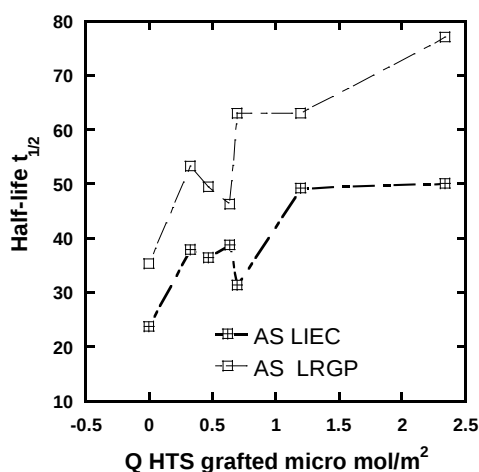


Figure 48: Half-life of the degradation reaction of salicylic acid as a function of the HTS adsorbed amount for 2 incident light intensities.

The photocatalytic performance is significantly affected by the light intensity. Salicylic acid photodegradation is observed to proceed more favorably at large light intensity. This is because higher incident light intensity provides higher energy for TiO_2 to produce electron-hole pairs. This confirms the photo-induced nature of the activation of the catalytic process, with the participation of photo-induced electrical charges (electrons and holes) to the reaction mechanism.

4. Conclusion

In this part the organosilane HTS molecules were grafted on the TiO_2 surface. With such organosilane molecules, the formation of compact grafted layer seems to be difficult. The grafting affects directly the more polar sites in the surface and can hide the effect of the remains one. In this context, it affects harmfully and for the minimum grafting amount the wettability of

the particles and varies their interface behavior in aqueous medium. In contrary, the remains polar sites on the surface are always detected by microscopic scale technics like gas adsorption.

On the other hand, the HTS grafting on the surface may enhance the adsorption of certain organic molecules on the TiO_2 surface. This adsorption is due to a specific hydrophobic-hydrophobic or electrostatic interaction related to the organic molecule. The adsorption is highly affected by the pH of the solution which controls the nature of the charge in both catalyst surface and organic molecule. This increasing of adsorption does not necessarily lead to an enhancement of photocatalytic efficiency. The high amount of HTS grafted enhances the formation of aggregation and reduces the adsorption percentage.

Furthermore the grafting affects preferably the most active sites responsible for the generation of OH radical (Broshted acid). That is what it seems clear in the reducing of photocatalytic efficiency with HTS grafting for both molecules, salicylic acid and methyl orange.

Finally, the nature and the geometric structure of the pollutant rather than its physical and chemical properties can control its photodegradation yield beside the quantity of generated OH radical by the TiO_2 surface. This primary conclusion needs more investigation in a separated study.

ANNEXE

Domain	$\ln(P/P_0)$	ω (KT)	V_m (cm ³ /g)	S (m ² /g)
TiO₂ P25 Ref				
1	-13.25	1.60	0.21	0.76
2	-10.77	2.10	2.76	10.22
2	-10.19	2.10	1.26	4.67
3	-8.00	0.30	1.31	4.87
4	-5.45	0.40	3.18	11.79
5	-2.51	0.00	2.70	10.02
	C BET	118	Tot	42.34
TiO₂ HTS 0.25 mM				
1	-13.26	0.9	0.08	0.29
2	-10.83	1.6	3.28	12.16
3	-8.00	0.6	0.59	2.18
4	-5.30	-0.3	2.95	10.96
5	-2.30	0	7.98	29.62
	C BET	33	Tot	55.21
TiO₂ HTS 4 mM				
1	-13.29	0.1	0.15	0.54
2	-10.89	1.7	2.96	10.27
3	-8.01	0	0.95	3.53
4	-5.16	-0.2	2.84	10.56
5	-2.33	0	6.35	23.54
	C BET	40	Tot	48.53
TiO₂ HTS 15 mM				
1	-12.63	0.8000001	0.24	0.90
2	-10.71	1.8	1.63	6.06
3	-7.86	0	0.74	2.74
4	-4.96	-0.1	2.51	9.32
5	-2.27	0	10.62	39.40
	C BET	21	Tot	58.42
TiO₂ HTS 30 mM				

1	-11.07	2.7	0.35	1.29
2	-10.77	2.6	0.34	1.25
3	-10.32	2.2	0.30	1.11
4	-7.82	-0.2	0.41	1.51
5	-4.97	-0.2	1.41	5.22
	C BET	18	Tot	42.07

Table 5: DIS modeling parameters for argon adsorption performed at 77 K onto bare and grafted samples outgassed at 353 °C.

Domain	$\ln(P/P_0)$	ω (KT)	V_m (cm ³ /g)	S (m ² /g)
TiO₂ P25 Ref				
1	-15.47	0.4	1.50	6.57
2	-13.98	1.7	3.71	16.23
3	-10.97	0	1.20	5.24
4	-8.31	-0.3	1.65	7.20
5	-5.69	0	1.30	5.68
6	-2.50	0	2.28	9.98
	C BET	190	Tot	50.89
TiO₂ HTS 0.25 mM				
1	-15.53	1	0.96	4.19
2	-14.07	1.1	2.16	9.43
3	-11.37	0	1.67	7.31
4	-8.33	0	1.04	4.53
5	-5.67	0	1.92	8.38
6	-2.40	0	8.61	37.65
	C BET	39	Tot	71.49
TiO₂ HTS 4 mM				
1	-15.47	1.2	0.34	1.50
2	-14.33	1.2	2.97	12.99
3	-11.73	0	1.47	6.43
4	-8.30	0	0.99	4.33

5	-5.70	0	1.65	7.22
6	-2.43	0	6.86	29.98
	C BET	30	Tot	62.45
TiO₂ HTS 15 mM				
1	-15.79	1.5	0.11	0.49
2	-14.99	0.7	1.74	7.60
3	-12.39	0.3	0.42	1.83
4	-10.70	0	0.45	1.95
5	-8.40	0	0.94	4.09
6	-4.55	-0.9	4.41	19.25
7	-2.28	0	10.30	45.02
	C BET	16	Tot	80.25
TiO₂ HTS 30 mM				
1	-14.99	0.9	0.24	1.05
2	-13.28	1.4	0.24	1.07
3	-11.06	0	0.07	0.31
4	-8.36	-1.2	0.79	3.44
5	-4.57	-0.6	2.95	12.89
6	-2.33	0	8.23	35.94
	C BET	20	Tot	54.7

Table 6: DIS modeling parameters for nitrogen adsorption performed at 77 K onto bare and grafted samples outgassed at 353 °C.

Q	[HTS]				
$(\mu\text{mol}/\text{m}^2)$	0	0.33	0.47	1.2	2.34
S(101) (m^2/g)	19.76	19.76	19.76	19.76	19.76
S(001) (m^2/g)	11.79	11.79	11.79	11.79	11.79
Sum	31.55	31.55	31.55	31.55	31.55
S(101)/S(001)	1.68	1.68	1.68	1.68	1.68

Table 7: The specific areas are obtained from DIS modeling parameters for argon adsorption onto bare and modified TiO₂. The domains 2 and 3 at $\ln(P/P_0)$ values of -10.7 and -8.0 correspond to the {101} face at the nanoparticles surface while the {001} face is related to the domain 4 centered at around $\ln(P/P_0) = -5.4$

References

- [1] B. Biliński, “The influence of surface dehydroxylation and rehydroxylation on the components of surface free energy of silica gels,” *Powder Technology*, vol. 81, no. 3, pp. 241–247, Dec. 1994.
- [2] C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury, and R. J. Good, “Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems,” *Chem. Rev.*, vol. 88, no. 6, pp. 927–941, Sep. 1988.
- [3] C. J. Van Oss, R. J. Good, and M. K. Chaudhury, “Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles,” *Langmuir*, vol. 4, no. 4, pp. 884–891, Jul. 1988.
- [4] C. . Van Oss, L. Ju, M. . Chaudhury, and R. . Good, “Estimation of the polar parameters of the surface tension of liquids by contact angle measurements on gels,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 128, no. 2, pp. 313–319, Mar. 1989.
- [5] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*. Wiley, 1997.
- [6] E. Balaur, J. M. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, “Wetting behaviour of layers of TiO₂ nanotubes with different diameters,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 42, pp. 4488–4491, Oct. 2005.
- [7] E. Chibowski and L. Hołysz, “On the use of Washburn’s equation for contact angle determination,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 11, no. 10, pp. 1289–1301, 1997.
- [8] Emil Chibowski’ and Fernando Gonzdez-Caballero, “Theory and Practice of Thin-Layer Wicking,” *Langmuir*, vol. 9, pp. 330–340, 1993.
- [9] L. Galet, S. Patry, and J. Dodds, “Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 346, no. 2, pp. 470–475, Jun. 2010.
- [10] D. CHULIA, M. DELEUIL, and Y. POURCELOT, *POWDER TECHNOLOGY AND PHARMACEUTICAL PROCESSES*, vol. 9. 1994.
- [11] J. Diao and D. W. Fuerstenau, “Characterization of the wettability of solid particles by film flotation 2. Theoretical analysis,” *Colloids and Surfaces*, vol. 60, pp. 145–160, Nov. 1991.
- [12] R. Denoyel and P. Trens, “Influence of Water on Adsorption of Triethylsilanol onto Silica,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 11, pp. 3711–3714, Mar. 1995.

-
- [13] M. Etienne and A. Walcarius, "Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium," *Talanta*, vol. 59, no. 6, pp. 1173–1188, May 2003.
- [14] Emil Chibowski¹ and Rafael Perea-Carpio, "A Novel Method for Surface Free-Energy Determination of Powdered Solids," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 240, pp. 473–479, 2001.
- [15] H. Alloul, T. Roques-Carmes, T. Hamieh, A. Razafitianamaharavo, O. Barres, J. Toufaily, and F. Villieras, "Effect of chemical modification on surface free energy components of Aerosil silica powders determined with capillary rise technique," *Powder Technology*, vol. 246, pp. 575–582, Sep. 2013.
- [16] J. M. Cases and F. Villieras, "Thermodynamic model of ionic and nonionic surfactants adsorption-adsorption on heterogeneous surfaces," *Langmuir*, vol. 8, no. 5, pp. 1251–1264, 1992.
- [17] "OH Surface Density of SiO₂ and TiO₂ by Thermogravimetric Analysis," *Langmuir*, vol. 19, pp. 160–165, 2003.
- [18] Sophie de Monredon-Senani, "Interaction Organosilane/Silice de précipitation du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux," UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, 2004.
- [19] M. L. Hair and C. P. Tripp, "Alkylchlorosilane reactions at the silica surface," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 105, no. 1, pp. 95–103, Dec. 1995.
- [20] M. J. Azzopardi and H. Arribart, "In Situ FTIR Study of the Formation of an Organosilane Layer at the Silica/Solution Interface," *The Journal of Adhesion*, vol. 46, no. 1–4, pp. 103–115, 1994.
- [21] K. Hadjiivanov, V. Bushev, M. Kantcheva, and D. Klissurski, "Infrared spectroscopy study of the species arising during nitrogen dioxide adsorption on titania (anatase)," *Langmuir*, vol. 10, no. 2, pp. 464–471, Feb. 1994.
- [22] B. Erdem, R. A. Hunsicker, G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, and M. S. El-Aasser, "XPS and FTIR Surface Characterization of TiO₂ Particles Used in Polymer Encapsulation," *Langmuir*, vol. 17, no. 9, pp. 2664–2669, May 2001.
- [23] J. P. Blitz, R. S. S. Murthy, and D. E. Leyden, "Ammonia-catalyzed silylation reactions of Cab-O-Sil with methoxymethylsilanes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 23, pp. 7141–7145, Nov. 1987.

-
- [24] X. S. Zhao and G. Q. Lu, "Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 9, pp. 1556–1561, Feb. 1998.
- [25] C. M. Villiéras F, "Surface heterogeneity at the solid/gas interface of hydrophilic solids modified by water repellent molecules," *Adsorption Science and Technology*, vol. 25, pp. 561–571, 2007.
- [26] M. Ali Ahmad, B. Prelot, A. Razafitianamaharavo, J. M. Douillard, J. Zajac, F. Dufour, O. Durupthy, C. Chaneac, and F. Villiéras, "Influence of Morphology and Crystallinity on Surface Reactivity of Nanosized Anatase TiO₂ Studied by Adsorption Techniques. 1. The Use of Gaseous Molecular Probes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 46, pp. 24596–24606, Nov. 2012.
- [27] O.-J. Kwon, S.-W. Myung, C.-S. Lee, and H.-S. Choi, "Comparison of the surface characteristics of polypropylene films treated by Ar and mixed gas (Ar/O₂) atmospheric pressure plasma," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 295, no. 2, pp. 409–416, Mar. 2006.
- [28] E. Chibowski, "On some relations between advancing, receding and Young's contact angles," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 133, no. 1, pp. 51–59, May 2007.
- [29] H. ALLOUL, "Surfaces mol  culaires hétérogènes : Un outil vers le control du mouillage et des morphologies d'auto-assemblage de nano objets," L'Université Libanaise et l'Université de Lorraine, 2012.
- [30] R. Sabia and L. Ukrainczyk, "Surface chemistry of SiO₂ and TiO₂–SiO₂ glasses as determined by titration of soot particles," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 277, no. 1, pp. 1–9, Nov. 2000.
- [31] T. Roques-Carnes, F. Membrey, A. Deratani, M. Boehmer, and A. Foissy, "Study of the Effect of Small Ions as a Key Parameter in the Adsorption of Polyvinylimidazole on Silica and Gold," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 256, no. 2, pp. 273–283, Dec. 2002.
- [32] X. ZHAO, X. QUAN, S. CHEN, H. ZHAO, and Y. LIU, "Photocatalytic remediation of γ -hexachlorocyclohexane contaminated soils using TiO₂ and montmorillonite composite photocatalyst," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 19, no. 3, pp. 358–361, Mar. 2007.
- [33] J. Del Nero, R. E. de Araujo, A. S. L. Gomes, and C. P. de Melo, "Theoretical and experimental investigation of the second hyperpolarizabilities of methyl orange," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 10, pp. 104506–104506–6, Mar. 2005.

- [34] P. Dynarowicz, "Electrical properties and surface orientation of some salicylic acid derivatives at water/air interface," *Colloid & Polymer Sci*, vol. 266, no. 6, pp. 566–569, Jun. 1988.
- [35] Y. Xu and C. H. Langford, "Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 133, no. 1–2, pp. 67–71, May 2000.
- [36] T. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J. Zhao, and N. Serpone, "Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 140, no. 2, pp. 163–172, May 2001.

Figures Legends

Figure 1: Spectre UV-VIS d'une solution d'acide salicylique (AS) avant et après la filtration par Millex $0.1\ \mu\text{m}$.

Figure 2: Spectre UV-VIS d'une solution de méthyl orange (MeO) avant et après la filtration par Millex $0.1\ \mu\text{m}$.

Figure 3: Spectre UV-Visible en liquide pour TiO_2 P25.

Figure 4: Spectre UV-VIS des différentes dispersions filtrés et comparés avec celle de l'acide salicylique 5 mg/L.

Figure 5: Spectre UV-VIS, des filtrats selon les concentrations initiales en HTS, à pH = 10.

Figure 6: Spectre Infrarouge d'un échantillon TiO_2 HTS 0.25 mM, avant (a) et après (b) l'exposition aux rayons UV pour 90 mins.

Figure 7: Spectre Infrarouge d'un échantillon TiO_2 HTS 8 mM, avant (a) et après l'exposition aux rayons UV pour 45 mins (b) et 90 mins (c).

Figure 8: Spectre Infrarouge du TiO_2 HTS 8 mM avant et après l'exposition au rayon UV pendant 45 mins, en absence et en présence des polluants tests : méthyle orange et acide salicylique. (a) : TiO_2/HTS 8 mM ; (b) : TiO_2/HTS 8 mM + 45 mins UV ; (c) : TiO_2 HTS 8 mM + MeO + 45 mins UV ; (d) : TiO_2 HTS 8 mM + AS + 45mins UV.

Figure 9: Solid/liquid interaction according to their surface tensions values.

Figure 10: Correlation between the total Carbone percentages calculated in two different technics (CRPG, LIEC).

Figure 11: Adsorption isotherm of HTS on TiO_2 surface.

Figure 12: Infrared diffuse spectra of bare and modified TiO_2 for initial HTS concentration of : a 0 mM, b 0.25 mM, c 4 mM, d 6 mM, e 8 mM, f 15 mM, g 20 mM and h 30 mM.

Figure 13: Infrared transmission spectra of bare and modified TiO_2 for initial HTS concentration of : a 0 mM, b 0.25 mM, c 4 mM, d 6 mM, e 8 mM, f 15 mM, g 20 mM, and h 30 mM.

Figure 14: Evolution of the Hydroxyl group according to the initial HTS concentration:

Figure 15: Bronsted acid (3) and base (2) sites on TiO_2 surface with corresponding FTIR bands.

Figure 16: Argon (a), and nitrogen (b) derivative adsorption isotherm on bare and grafted TiO_2 samples according to the initial concentration of HTS molecules.

Figure 17: Variation of DIS specific area in Ar adsorption of the main domains of $\ln(P/P_0)$ -10.7, -8.0, -5.4.

Figure 18: Variation the ration of the DIS specific area related to each crystalline surface on TiO_2 nanoparticles.

Figure 19: Variation of DIS specific area in N₂ adsorption of the main domains of ln(P/P₀) - 15.47, -13.98, -10.97.

Figure 20: Variation of BET constant calculated from nitrogen adsorption as a function of Q HTS grafted.

Figure 21: variation of TiO₂ solid apolar component in terms of grafted quantity of HTS on the surface.

Figure 22: Formation of hydrogel when using polar liquid with bare titania.

Figure 23: Wettability evaluation of TiO₂ according to the grafting quantity of HTS:

Figure 24: comparaison between Chibowski and Stevens surface tension.

Figure 25 : Variation of the zeta potential as a function of the pH for different grafted samples. The lines are drawn to guide the eyes.

Figure 26: variation of PZC in terms of HTS grafted quantity on the surface.

Figure 27: Increasing of acidity of grafted TiO₂ compared with native titanium P25.

Figure 28: comparison of the Zeta potential values obtained with zetasizer and zetaphorometer of bare and grafted TiO₂.

Figure 29: Size distribution of grafted TiO₂ samples in terms of pH.

Figure 30: influence of the HTS uptake on the size of grafted TiO₂ samples at pH=10.

Figure 31: Size distribution of grafted TiO₂ samples for various pH.

Figure 32: Percentage of particles having a size lower than 1.6 μm as a function of the HTS adsorbed amount for three pH.

Figure 33: Solid spectrum UV-absorbance of bare TiO₂ Ref and grafted TiO₂ samples.

Figure 34: UV/Vis spectrum of different TiO₂ samples at pH=10.

Figure 35: Influence of the HTS adsorbed amount on the absorbance at $\lambda = 325\text{nm}$ for three pH.

Figure 36: Correlations between size measurement, UV absorbance and % of dispersion at pH=10.

Figure 37: The effect of HTS concentration on the photodegradation efficiency of methyl orange at pH = 10.

Figure 38: The effect of HTS concentration on the photodegradation efficiency of methyl orange at pH = 3.

Figure 39: Rate constant and % of adsorption of methyl orange at pH=10.

Figure 40: Rate constant and % of adsorption of methyl orange at pH=3.

Figure 41: Rate constant of degradation of methyl orange as a function of HTS grafted quantities at pH3 and 10.

Figure 42: The effect of HTS concentration on the photodegradation efficiency of salicylic acid at pH = 10.

Figure 43: The effect of HTS concentration on the photodegradation efficiency of salicylic acid at pH = 3.

Figure 44: Rate constant and % of adsorption of salicylic acid at pH=10

Figure 45: Rate constant and % of adsorption of salicylic acid at pH=3

Figure 46: Rate constant of degradation of methyl orange as a function of HTS grafted quantities at pH=3 and pH=10

Figure 47: comparison between the rate constant and the percentage of adsorption of methyl orange and salicylic acid at pH = 3 and pH = 10.

Figure 48: Half-life of the degradation reaction of salicylic acid as a function of the lamp intensity.

CHAPITRE V

SYSTEME TiO_2 \ARGILE POUR DES

APPLICATIONS PHOTOCATALYTIQUES

Table des matières

I. INTRODUCTION ET ETUDE PRELIMINAIRE	197
<i>I.1. Coprecipitation</i>	197
I.1.1. Mode opératoire.....	197
I.1.2. Caractérisation	198
a. Spectroscopie Infra rouge	198
b. Diffraction de rayons X	199
I.1.3 Effet photocatalytique.....	200
a. Manipulation préliminaires	200
b. Paramètre d'étude	202
<i>i. Influence du pH</i>	202
<i>ii. Durée du gonflement</i>	204
<i>I.2. Sol/Gel</i>	205
I.2.1 Mode opératoire.....	205
I.2.2 Caractérisation	206
a. Spectroscopie Infra rouge	206
b. Diffraction Rayon X	206
I.2.3 Effet photocatalytique.....	207
II. CONCLUSION	208
ARTICLE III. BENTONITE IMPREGNATED WITH TiO_2 FOR THE PHOTODEGRADATION OF METHYL ORANGE.....	211
1. RIETVELD THEORY	211
1.1. <i>Methods</i>	211
1.2. <i>Application</i>	213
2.2.1. Sample preparations.....	214
2.2.2. Optimization results	214
2. MATERIALS	217
3. ADSORPTION AND PHOTODEGRADATION OF MO ON BENTONITE CALY	217
4. COPRECIPITATION	219
4.1. <i>Experimental</i>	219
4.2. <i>Results and discussion</i>	220
4.2.1. Characterization of the photocatalyst.....	220
a. XRD and Rietvelt results	220

b. TEM images.....	221
c. Specific surface area (BET)	222
d. UV-Visible absorbance	224
i. UV solid	224
ii. UV liquid	224
4.2.2. Photodegradation of MO.....	226
a. Rate constant	226
b. methyl orange adsorption.....	231
c. Discussion: Effect of pH on rate constant.....	232
5. SOL GEL.....	233
5.1. <i>Experimental</i>	233
5.2. <i>Results and discussion</i>	234
5.2.1. Characterization of the photocatalyst.....	234
a. XRD	234
b. TEM images.....	235
c. Specific surface area (BET)	236
d. UV-Visible absorbance	238
i. UV-solid	238
ii. UV-liquid	238
5.2.2. Photodegradation of methyl orange	240
6. CONCLUSION.....	242
REFERENCES	245
FIGURE LEGENDS	247

I. Introduction et étude préliminaire

Ce travail a été effectué dans le cadre de deux stages de master encadrés par le thésard durant la deuxième et la troisième année de la thèse.

Dans ce chapitre le système TiO_2/BG a été préparé par deux méthodes différentes : la coprécipitation et la méthode sol-gel. La déposition des particules de TiO_2 à la surface de la bentonite et la modification de la structure de ce support ont été mises en évidence à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques telle que la DRX, FTIR, MET et la volumétrie d'adsorption de gaz.

Une partie de ce chapitre a été consacrée à l'optimisation de la méthode Rietveld, basée sur la diffraction des rayons X, dans le but de quantifier la fraction de TiO_2 dans les systèmes $\text{TiO}_2/\text{argile}$.

Le système TiO_2/BG a été étudié dans le but de déterminer l'activité photocatalytique de ce catalyseur selon la méthode de préparation en utilisant deux molécules modèles, l'acide salicylique et le méthyl orange.

Ce chapitre est rédigé en deux parties. Une petite partie d'études préliminaires, visant à optimiser les conditions des paramètres de travail, est tout d'abord présentée. Cette partie est rédigée en français. La partie suivante expose les résultats expérimentaux de l'étude et développe les notions théoriques qui s'y rattachent. Cette partie est rédigée en anglais sous forme de publication à soumettre prochainement.

I.1. Coprecipitation

I.1.1. Mode opératoire

Cette méthode consiste à fixer le TiO_2 directement sur l'argile BG. L'adhésion du catalyseur sur le support se fait grâce à des interactions électrostatiques et/ou des forces attractives de Van der Waals qui forment des agrégats de catalyseur à la surface du support.

Le protocole opératoire de cette méthode est décrit comme suit :1) une solution aqueuse de 10 g/L de la bentonite est d'abord préparée (1g de BG gonflé dans 100 mL d'eau pendant une nuit). 2) Cette suspension est ensuite mélangée avec C g/L de TiO_2 (x g de TiO_2 dissous dans 100 mL d'eau, $1 \leq x \leq 6$). 3) Le mélange est agité pendant 6 heures, pour assurer le contact entre le catalyseur et son support, puis centrifugé à 7000 g pendant 15 min et lavé à l'eau pour éliminer l'excès de TiO_2 . Le précipité est séché ensuite à température ambiante, puis calciné à 450°C pendant 4 heures pour renforcer ses propriétés physiques. Le produit est finalement broyé en poudres à l'aide d'un mortier. Il est conservé dans l'obscurité pour éviter sa préactivation à la lumière.

I.1.2. Caractérisation

a. Spectroscopie Infra rouge

Des études préliminaires en IR pour chaque échantillon préparé ont été effectuées. La Fig. 1 montre le spectre d'un système TiO_2 /argile préparé par coprecipitation (c). Celui-ci est également comparé avec ceux des échantillons bruts de TiO_2 et de l'argile (a et b respectivement).

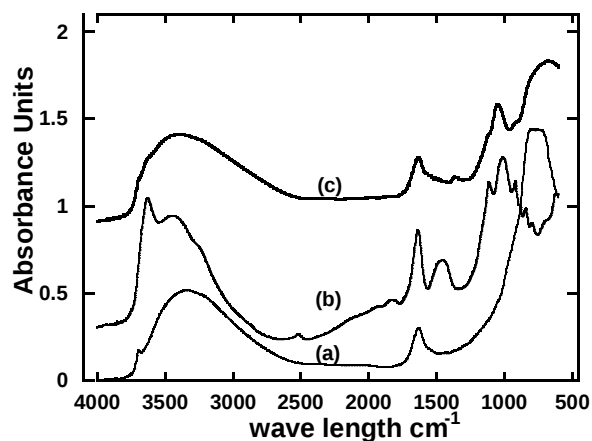


Figure 1: Spectre Infra rouge de système : TiO_2 /argile (c), références TiO_2 P25 (a) et argile Bentonite (b).

L'analyse spectroscopique montre que le mélange TiO_2 /BG (c) préparé garde tous les pics caractéristiques des échantillons bruts TiO_2 et BG. De plus, le spectre ne présente pas de nouveaux pics indiquant des liaisons spécifiques de type réaction chimique. Il apparaît que le système préparé contient un mélange des deux matériaux de départ. Ce comportement est observé pour tous les échantillons préparés par cette méthode.

b. Diffraction de rayons X

Puisque l'argile utilisée dans notre protocole de travail est toujours gonflée, il semblait nécessaire d'examiner l'effet du gonflement de l'argile sur sa structure cristalline.

La Fig. 2 montre le diffractogramme de l'argile Bentonite (BG) avant et après le gonflement et la calcination.

Le spectre de la Bentonite gonflée (Fig. 2a) met en évidence les principales phases de la Bentonite.

La valeur de la distance inter-réticulaire $d = 12,46 \text{ \AA}$ correspond à la réflexion basale de la smectite, $d = 4,47 \text{ \AA}$ représente la montmorillonite tandis que $d = 2,56 \text{ \AA}$ et $10 \text{ \AA}$ représentent la muscovite.

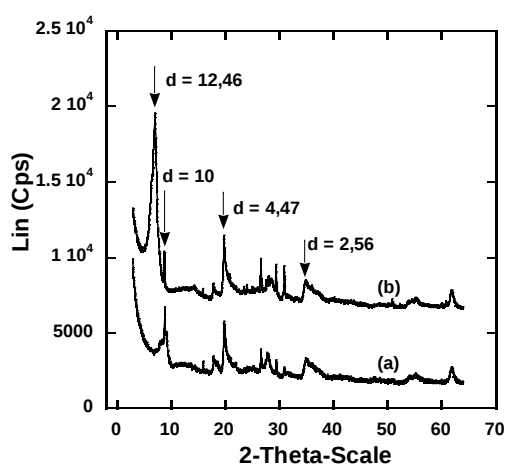


Figure 2: Spectre de diffraction X Cu K α de Bentonite brut (b), et de Bentonite gonflée et calcinée à 450 °C (a).

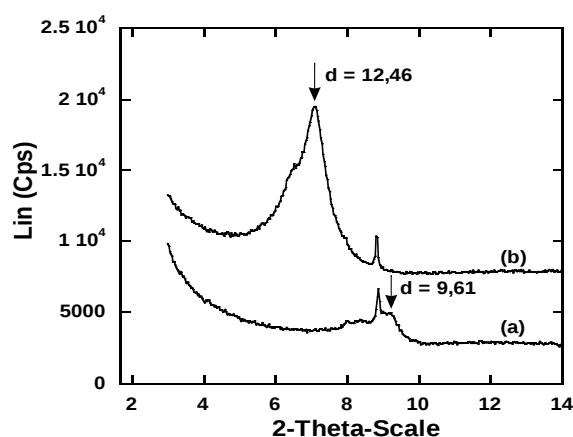


Figure 3: Comparaison du pic de réflexion basale: (a) Après gonflement et calcination, (b) Avant gonflement et calcination.

La Fig. 3 montre un zoom de la partie qui comporte les pics de réflexion basale. Les Figs. 2 et 3 mettent en évidence que le gonflement et la calcination font varier la position du pic de réflexion basale de 12,46 vers 9, ce qui est typique des argiles gonflantes de type montmorillonite.

La déviation de la position de ce pic avec l'état d'hydratation nous amène à éliminer la partie correspondante à ce pic de toutes les études prévues pour la quantification basées sur la diffraction de rayon X et de commencer les diffractogrammes à partir de $2\theta = 15^\circ$ (méthode de Rietveld).

La Fig. 4 montre le diffractogramme de TiO₂ P25 qui comporte dans sa structure deux phases cristallines essentielles, l'anatase et le rutile.

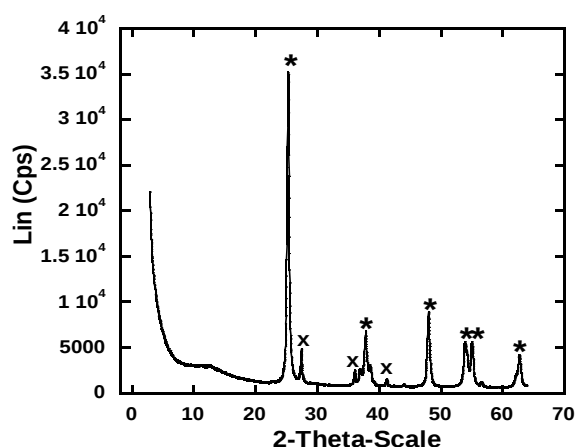


Figure 4: Spectre de diffraction X Cu K α de TiO₂ P25.

* : Anatase ; x : Rutile

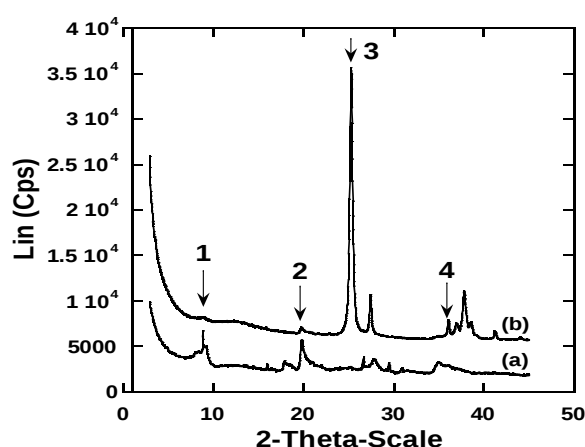


Figure 5: Spectre diffraction X Cu K α d'un système TiO₂/argile cop. (10g/L TiO₂) (b), en comparaison avec l'argile de départ (a).

Le spectre de diffraction du système TiO₂/argile préparé par coprécipitation est illustré dans la Fig. 5 (b). Par comparaison avec l'argile de référence (Fig. 5a), on note la disparition complète du pic de réflexion basale (1). Ceci indique une exfoliation ou bien une désorganisation au niveau du plan basale qui aboutit à la disparition des réflexions à ce niveau. Les pics (2, 3 et 4) indiquent la conservation des structures cristallines de nos matériaux de départ (TiO₂ P25 et montmorillonite) après le traitement expérimental.

1.1.3 Effet photocatalytique

a. Manipulation préliminaires

Puisque le principe de la photocatalyse est basé sur l'absorption de la lumière UV, l'absorbance d'une suspension de nos échantillons de références dans le domaine UV a été examinée (Fig. 6).

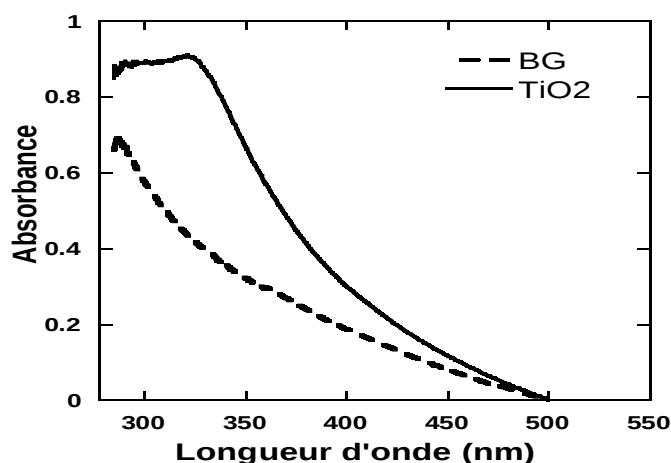


Figure 6: Spectres d'absorbances dans le domaine UV de nos échantillons de références.

Le balayage a été effectué entre 550 et 285 nm. Le spectre de TiO_2 P25 présente une absorbance à partir d'une longueur d'onde de 500 nm. Celle-ci augmente jusqu'à un palier obtenu à partir de 320 nm. D'autre part, l'argile présente une absorbance à partir de $\lambda = 500$ nm qui augmente dans le domaine UV jusqu'à un maximum à 285 nm. L'absorbance de l'argile est non négligeable par rapport à celle du TiO_2 .

Le pouvoir photocatalytique des échantillons préparés a été évalué en étudiant la photodégradation de l'acide salicylique en utilisant la lampe UV-LRGP en l'absence d'agitation.

La Fig. 7 compare l'activité photocatalytique du TiO_2 P25 avec celle de l'argile pour la dégradation de l'acide.

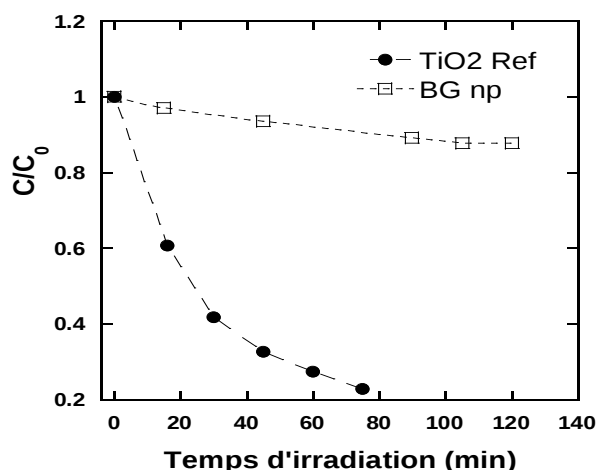


Figure 7: Pouvoir photocatalytique des références TiO_2 P25 et Bentonite dans la dégradation de l'acide salicylique.

Le TiO_2 P25 montre un grand pouvoir photocatalytique. La dégradation complète de l'acide salicylique est obtenue au bout de 80 minutes. Par contre la dégradation de l'acide salicylique par la Bentonite est pratiquement inexistante. Cela nous permet d'anticiper que le pouvoir photocatalytique attendu avec le système coprécipités ne revient qu'à la présence de TiO_2 dans ce système.

La Fig. 8 compare l'efficacité photocatalytique des échantillons préparés par coprécipitation avec celle obtenue avec la référence TiO_2 pure. Les deux échantillons coprécipités ($x = 10$ et $x = 30$) montrent un pouvoir photocatalytique de dégradation de l'acide salicylique d'où la diminution du rapport C/C_0 en fonction du temps. Ce résultat semble indiquer que le pouvoir photocatalytique de TiO_2 est maintenu après la coprécipitation sur l'argile.

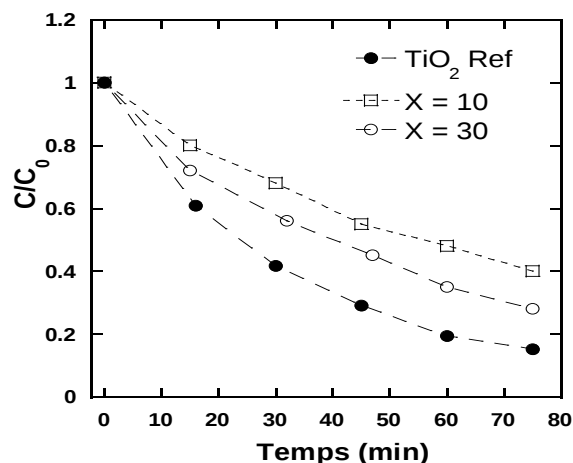


Figure 8: Pouvoir photocatalique des systèmes préparés par coprécipitation.

Les allures exponentielles des courbes de la variation de la concentration de l'acide salicylique en fonction du temps, nous rappellent la forme cinétique du premier ordre déjà expliquée dans le chapitre 1.

La Fig. 9 montre l'évolution de $\ln C_0/C$ en fonction du temps. L'évolution linéaire confirme que la dégradation de l'acide salicylique par des mélanges TiO₂/Argile, préparés par la méthode sol-gel, suit une cinétique de premier ordre.

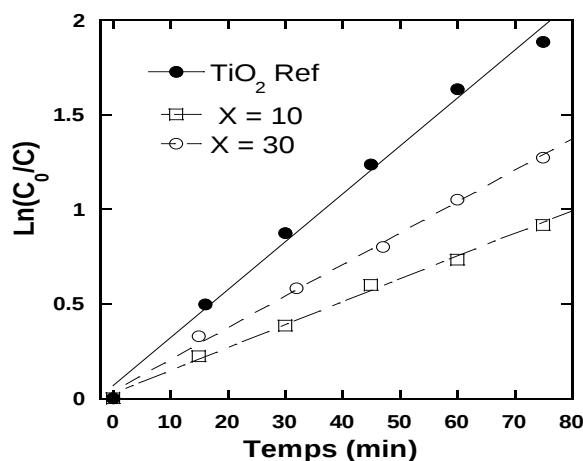


Figure 9: Variation de $\ln C_0/C$ de l'acide salicylique en fonction du temps et en présence de TiO₂/argile coprécipité.

b. Paramètre d'étude

i. Influence du pH

L'étude du potentiel Zeta des nanoparticules de TiO₂ et des particules d'argile (Fig. 10) nous montre que l'argile présente une surface chargée négativement pour n'importe quelle valeur du pH. La charge de surface du TiO₂ varie avec le pH de la solution. Le point de charge nul est

observé autour de $\text{pH} = 6$. Il est donc nécessaire de tenir compte de la charge de surface du TiO_2 afin d'améliorer l'interaction électrostatique entre les deux particules TiO_2 et BG.

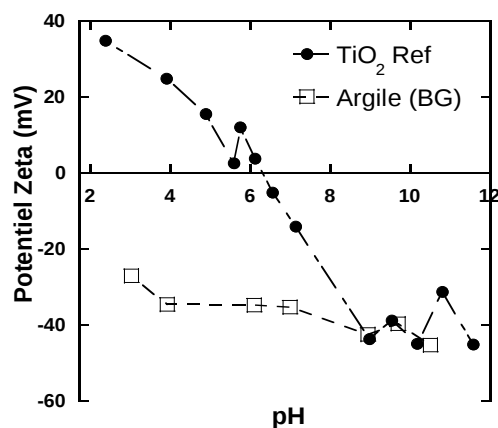


Figure 10: Variation du potentiel zeta de l'argile et de TiO_2 en fonction du pH.

A partir de cette étude deux procédures différentes au niveau de pH ont été adaptées :

1. Ajustement du pH initial de TiO_2 . Le pH initial du TiO_2 est ajusté à 1,5 pour avoir autant de charge positive par rapport à la solution initiale de la bentonite de $\text{pH} = 9$ et de charge négative. Les deux solutions sont ensuite mises en contact sans ajustement de pH.
2. Ajustement du pH du mélange. On ajuste le pH du mélange à 5 durant la préparation pour avoir deux entités de charge opposées tout en partant d'un pH basique ($\text{pH}=9$) pour les deux solutions de TiO_2 et du BG (système dispersé au maximum).

La Fig. 11 montre les spectres de diffraction de rayons X de deux échantillons coprécipités préparés selon les deux procédures (1) et (2). La similitude entre les deux diffractogrammes, montre que le mode d'ajustement de pH n'a aucun effet sur les phases cristallines du système final. Ces résultats sont confirmés par l'efficacité de dégradation photocatalytique (Figs. 12 et 13). En effet les courbes de cinétiques de dégradation de l'acide salicylique ne montrent pas de différence notable lors de la variation du protocole de préparation au niveau du pH.

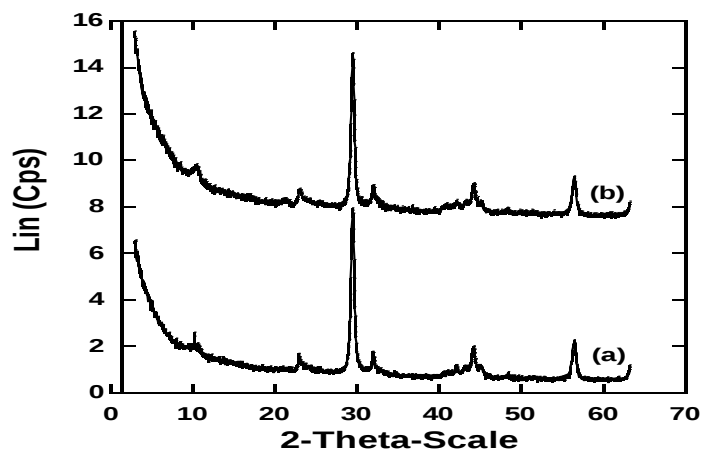


Figure 11 : Spectre de diffraction de rayons X Co K α des deux échantillons coprecipités selon les deux procédures indiquées au niveau de pH.

(a): pH $\text{TiO}_2 = 1,5$; (b) : pH mélange = 5

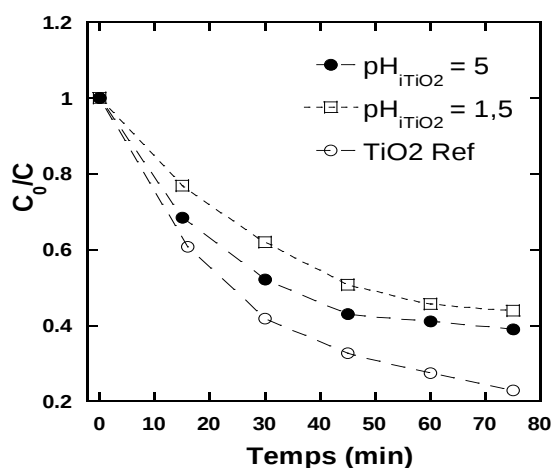


Figure 12: Effet de l'ajustement du pH de TiO_2 sur la cinétique de dégradation de l'acide salicylique.

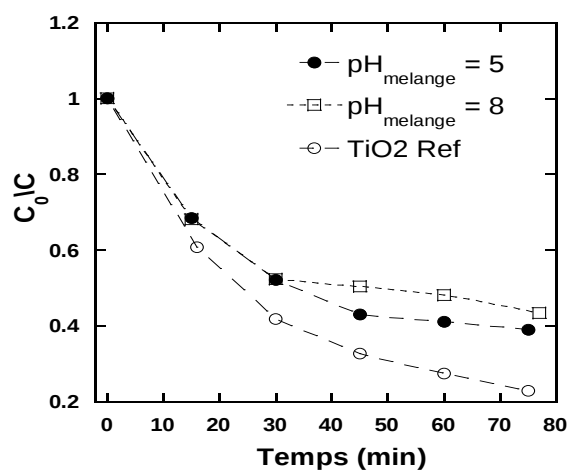


Figure 13: Effet de l'ajustement du pH du mélange argile/ TiO_2 sur la cinétique de dégradation de l'acide salicylique.

ii. Durée du gonflement

Puisque l'intercalation du TiO_2 entre les feuillets d'argile nécessite un gonflement de ces feuillets, la durée de gonflement initial de la bentonite avant le mélange avec le TiO_2 a été équilibré pendant une nuit et une semaine.

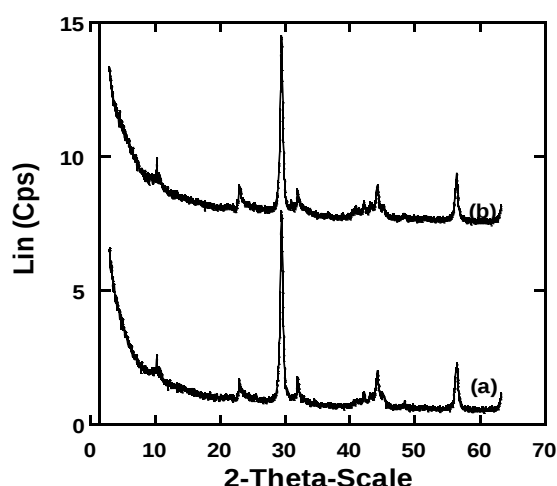


Figure 14: Spectre de diffraction de rayons X Co K α de deux échantillons coprecipitation selon la durée de gonflement d'argile.

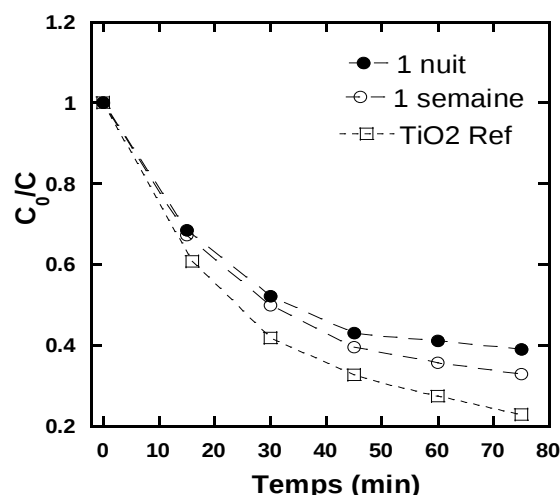


Figure 15: Effet de la durée de gonflement d'argile sur l'efficacité photocatalytique de dégradation de l'acide salicylique.

L'effet de la durée de gonflement d'argile a été estimé au niveau des spectres de diffraction de rayons X (Fig. 14) et de l'efficacité photocatalytique de dégradation de l'acide salicylique (Fig. 15).

La comparaison des deux diffractogrammes montre que la durée de gonflement n'a aucun effet au niveau de la structure cristalline du système TiO₂/argile. De la même façon les courbes cinétiques de dégradation de l'acide salicylique qui correspondent à une durée de gonflement d'une nuit et d'une semaine sont quasi identiques (Fig. 15). Ceci indique que la durée de gonflement ne joue pas un rôle significatif sur le pouvoir photocatalytique du système.

I.2. Sol/Gel

I.2.1 Mode opératoire

La mode opératoire sol-gel consiste à mélanger une masse m de précurseur d'IPPT (tetra isopropoxide de titane, $1\text{ g} \leq m \leq 16\text{ g}$) dans 80 % en masse d'acide acétique (5 mL d'eau et 20 mL d'acide acétique). Le mélange est agité à 50 °C pendant 40 min pour obtenir un sol transparent [1].

Une suspension de Bentonite (BG) à 10g/L, gonflé dans l'eau pendant une nuit, est ajoutée dans le sol obtenu.

Le produit est agité pendant deux heures à température ambiante, puis centrifugé à 7000 g deux fois pour éliminer l'excès en sol [2].

Finalement, le produit est calciné à 450 °C pendant 4 heures pour assurer la transition de l'état amorphe à l'état cristallin du dioxyde de titane, puis il est broyé en poudre avec un mortier. Le produit final est conservé à l'obscurité pour éviter sa préactivation à la lumière.

1.2.2 Caractérisation

a. Spectroscopie Infra rouge

La Fig. 16 montre le spectre infra rouge du système TiO_2 /argile préparé par la méthode sol/gel (c). Le spectre est comparé à ceux de l'argile et du TiO_2 P25.

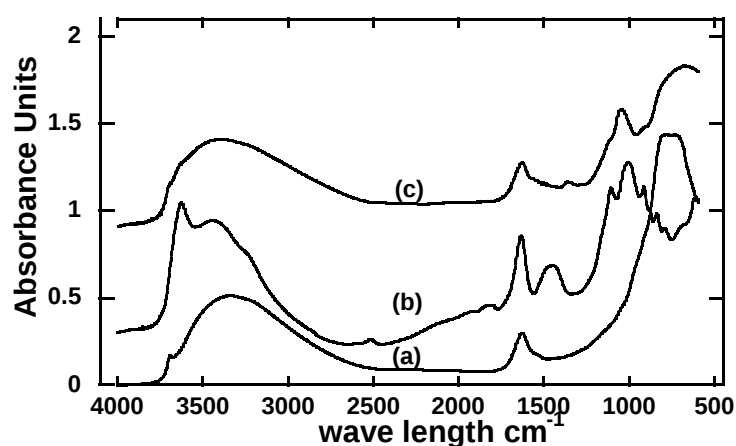


Figure 16: Spectres Infra rouge de système TiO_2 /argile Sol/Gel. (c), TiO_2 P25 (a) et argile Bentonite (b).

Le spectre de l'échantillon préparé par la méthode sol/gel (c) présente tous les pics caractéristiques des échantillons de références (TiO_2 et Argile). Cela signifie que le système préparé contient l'argile de départ. De plus notre protocole expérimental sol/gel a réussi à créer des groupement fonctionnels caractéristiques du TiO_2 avec de l'argile.

b. Diffraction Rayon X

La nature cristalline des particules de TiO_2 synthétisées par la méthode sol/gel et la persistance de la structure cristalline de l'argile seront étudiées par la diffraction de rayons X.

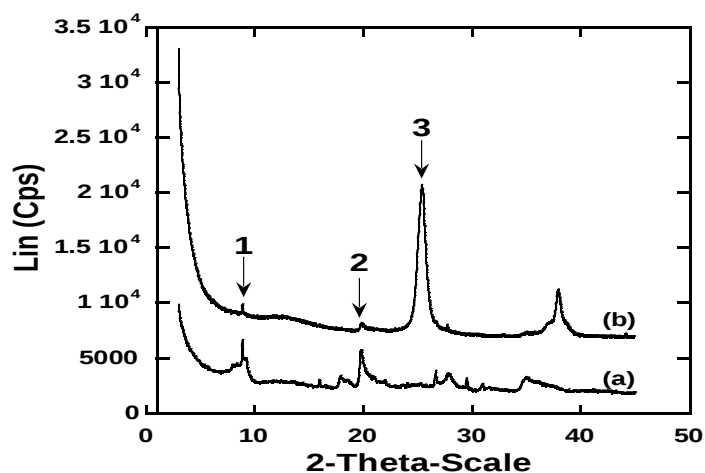


Figure 17: Spectre de diffraction X Cu $K\alpha$ d'un système TiO_2 /argile sol/gel (15.7g IPPT) (b), en comparaison avec l'argile de départ (a).

La Fig. 17 compare le diffractogramme d'un échantillon préparé par la méthode sol/gel (b) avec celui de l'argile référence (a). Le diffractogramme (b) montre, d'une part, la persistance de la structure cristalline de l'argile de départ dans le système préparé (pic 2). D'autre part, on observe une disparition du pic de réflexion basale (pic 1), ce qui présente un signe primaire de l'exfoliation de l'argile. Enfin, on note l'apparition de la structure cristalline de l'anatase seul (pic 3) sans le rutile.

1.2.3 Effet photocatalytique

L'efficacité photocatalytique du mélange TiO_2 /argile a été examinée dans la dégradation de l'acide salicylique avec la lampe LRGP sans agitation (Fig. 18). Les courbes sont comparées aux résultats obtenus avec le TiO_2 P25 (TiO_2 Ref).

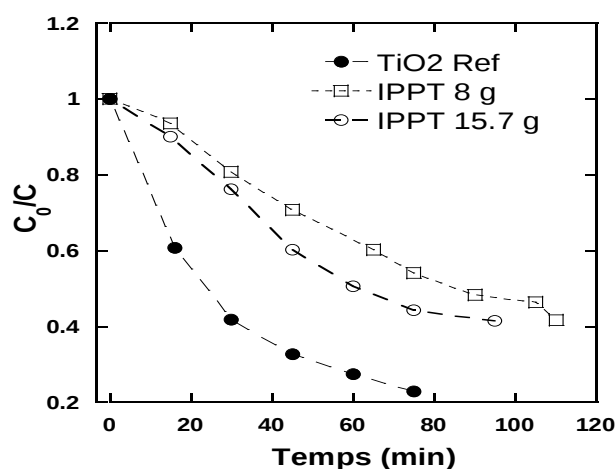


Figure 18: Pouvoir photocatalytique de mélange TiO_2 /argile préparé par la méthode par sol/gel.

Pour tous les échantillons, la concentration en acide salicylique diminue avec le temps d'irradiation UV, ce qui signifie que le TiO_2 anatase préparé par la méthode sol/gel possède un pouvoir photocatalytique. Il faut noter que la photodégradation est plus faible que celle obtenue avec le TiO_2 P25. Le P25 contient 20-25 % de phase rutile tandis que le TiO_2 préparé par la méthode sol-gel n'en possède pas (pure anatase).

La Fig. 19 montre l'évolution du $\ln C_0/C$ en fonction du temps. L'évolution linéaire confirme que la dégradation de l'acide salicylique par des mélanges TiO_2 /argile préparés par la méthode sol-gel suit une cinétique du premier ordre.

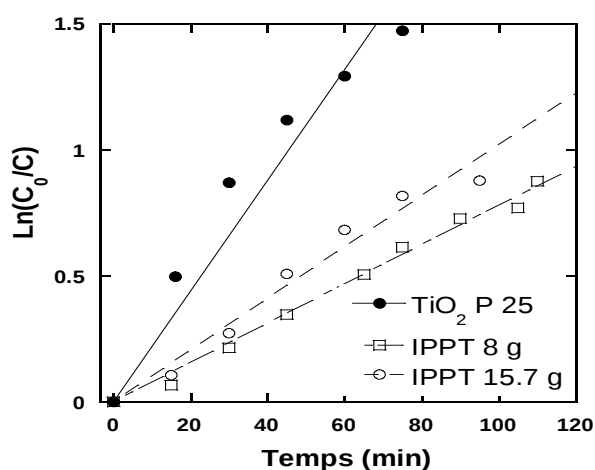


Figure 19: Variation de $\ln C_0/C$ de l'acide salicylique en fonction du temps d'irradiation et en présence de TiO_2 /Argile préparé par sol/gel.

II. Conclusion

L'étude préliminaire nous a permis de déterminer et d'optimiser les facteurs de préparation des mélanges TiO_2 /argile. En plus cette étude met en évidence la nécessité de quantifier le pourcentage de TiO_2 présent dans ces systèmes.

La quantification du rapport TiO_2 /argile dans les systèmes préparés sera estimée par la méthode de Rietveld basée sur la diffraction de rayons X. La zone d'étude par diffraction de rayons X se limite entre $2\theta = 15$ et $2\theta = 30$, là où se trouvent les principaux pics des matériaux de base et à l'abri de tous les pics affectés par le gonflement et les impuretés.

Parmi les modifications apportées dans la suite de ce travail, seul le protocole expérimental de coprecipitation sera modifié. La masse de TiO_2 P25 mélangée avec 1 g d'argile varie entre 1 et 4,5 g au lieu des 6 g pour le protocole de l'étude préliminaire. En plus la concentration de la

dispersion de TiO_2 avant le mélange est dorénavant fixée à 1 % afin de limiter la formation des grands agrégats aux fortes concentrations. Par contre aucune modification notable ne sera apportée pour le protocole sol-gel.

ARTICLE III. Bentonite impregnated with TiO₂ for the photodegradation of methyl orange

1. Rietveld theory

The Rietveld method is a full-profile approach that was initially introduced for the refinement of crystal structure parameters [3] [4]. It has had a very important impact on a broad scientific community as it is possible to address many problems concerning crystalline materials [5]. Over the last ten to fifteen years it has been expanded for application in quantitative phase-analysis [6] [7]. The method is based on a least-squares fit between step-scan data of a measured diffraction pattern and a simulated X-ray-diffraction pattern. The simulated XRD pattern is calculated from a large number of parameters, including crystal-structure parameters of each component phase, a scale factor for each constituent phase to adjust the relative intensities of the reflections, parameters describing the peak profile and the background, and parameters simulating the instrumental aberrations as well as effects resulting from size-related strain, preferred orientation, and particle size. A key feature of the quantitative analysis of phase proportions by the Rietveld method is that the phase abundances of the constituent phases can be directly calculated from the refined scale-factors [6].

1.1. Methods

The methodology involved in Rietveld refinements has been discussed at length by many authors [8] [3] [9]. In practice, a Rietveld refinement involves fitting the complete experimental diffraction pattern with calculated profiles and backgrounds. The theory behind Rietveld quantitative analysis is identical to that implemented in most conventional quantitative analyses [10] [6] [11].

The integrated intensity of X-rays diffracted by a randomly oriented infinitely thick polycrystalline sample in flat-plate geometry utilizing a diffracted beam monochromator can be written for a particular reflection as:

$$I_{hkl} = \left\{ \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \right) \left[\frac{\left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 e^4}{m^2} \right] \left(\frac{1}{2\mu} \right) \left(\frac{1}{V^2} \right) \times \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] e^{-2M} \right\}_{hkl} \quad (1)$$

where the subscript hkl denotes the dependence of particular terms on the Bragg reflection hkl . The term $2\theta_m$ refers to the diffraction angle of the diffracted-beam monochromator crystal, and the definition of the other terms follows those of Cullity et al. [11]. The constant and variable parameters in (1) can be separated by defining

$$K = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left[\frac{\left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) e^4}{m^2} \right] \quad (2)$$

and

$$R_{hkl} = \left(\frac{1}{V^2} \right) \times \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M} \right] \quad (3)$$

The term involving the linear absorption coefficient plays the principal role in the quantitative analysis and therefore is not included in (3). Equation (1) can now be written in terms of (2) and (3) as

$$I_{hkl} = k \left(\frac{1}{2\mu} \right) R_{hkl} \quad (4)$$

In a mixture, the intensity of the hkl reflection from the α phase is given as:

$$I_{\alpha hkl} = C_{\alpha} k \left(\frac{1}{2\mu} \right) R_{\alpha hkl} \quad (5)$$

where C_{α} is the volume fraction of the α phase and μ_m is the linear absorption coefficient of the mixture. Since it is more convenient to work with weight fractions, Eq. (5) may be written as:

$$I_{\alpha hkl} = \frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} k \frac{\rho_m}{2\mu_m} R_{\alpha hkl} \quad (6)$$

The scale factor in the Rietveld analysis for the phase is implicitly defined as:

$$S_{\alpha} = \frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} k \frac{\rho_m}{2\mu_m} \quad (7)$$

And its value is refined along with any other parameters. The scale factor therefore contains the desired weight fraction information. However, the factors ρ_m and μ_m cannot be determined without an a priori knowledge of the weight fractions and K can only be determined by laborious measurements.

The first method employed in this analysis requires that the sum of the weight fractions equal unity ($W_\alpha + W_\beta = 1$). Consequently, for a two-phase mixture

$$W_\alpha = W_\alpha / (W_\alpha + W_\beta) \quad (8)$$

Equation (7) can be solved for the weight fractions of the α and β phases, substituted into (8), and the common terms cancelled to give

$$W_\alpha = \frac{S_\alpha \rho_\alpha}{S_\alpha \rho_\alpha + S_\beta \rho} \quad (9)$$

Thus the weight fractions are easily determined since the scale factors are normally refined by the program and the densities can be evaluated as long as the unit cell volume and contents are known. In general, the weight fraction for the i th component in a mixture of n phases can be obtained from:

$$W_i = S_i \rho_i / \sum_{j=1}^n S_j \rho_j \quad (10)$$

Equation (10) can be recognized as the weight fraction or percentage calculated in Rietveld method computer programs.

Among several programs used to simulate the X-ray-diffraction pattern we used TOPAS 4.2, (Bruker) which is a graphics based profile analysis program built around a general nonlinear least squares fitting system. TOPAS integrates various types of X-ray and neutron diffraction analyses by supporting all profile fit methods currently employed in powder diffractometry.

1.2. Application

One of our objectives in the synthesis of TiO_2 / Bentonite clay was the determination of the percentage ratio of each component in the final product and relates this percentage to the photocatalytic activity. For that reason a Rietveld profile-fitting was applied to obtain a mineralogical quantification of TiO_2 and bentonite in the prepared catalyst system.

A preliminary set of simple experiments, where model clays, are mixed with TiO_2 of different types and structures. These samples were quantified according to Rietveld method to validate this quantification method in our work.

2.2.1. Sample preparations

A different mixture of bentonite clay and TiO_2 were prepared in different proportions starting from 1% wt till 50% wt of TiO_2 contents in the mixture. The mixing was performed manually or using a metallic grinder (FRITSCH AZM. 170).

The XRD measurement was done using $\text{CuK}\alpha$ and $\text{CoK}\alpha$ D8 Discover BRUKER, and the quantitative analysis was performed using “TOPAS 4.2 software”.

The table below represents the different mixtures prepared and the type of tube used with the corresponding program.

Mixture	Ingredients	Type of mixing	Conditions of measurement
1	P25/Clay	Manual	Co (3-65 ; 0.02 ; 2)
2	P25/Clay	Manual	Cu (15-30 ; 0.02 ; 12)
3	P25/Clay	Metallic grinder	Cu (3-64 ; 0.02 ; 2)
4	Anatase/Clay	Manual	Cu (15-30 ; 0.02 ; 12)
5	Anatase/Clay	Metallic grinder	Cu (3-64 ; 0.02 ; 2)

Tableau 1: Different mixtures prepared with their corresponding diffraction program. The abbreviations in the condition of measurement, corresponding to the type of the tube used (Co\Cu), 2θ range of the measurement; the increment and the number of steps respectively.

2.2.2. Optimization results

The fitting simulation was always at 2θ between (15-30). The minerals contents that were detected in this range are listed in the following table. All diffraction spectra are compared to those of pure TiO_2 and bentonite clay.

	Space Group	a ($\text{\AA}$)	b ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)
Anatase	141	3.787	3.787	9.465
Rutile	136	4.592	4.592	2.956
Calcite	167	4.967	4.967	17.090
Montmorillonite	$\text{C2/m} ; \beta = 90^\circ$	5.190	9.000	12.638
Muscovite	$15 ; \beta = 94.5^\circ$	5.130	8.972	19.80
Quartz	154	4.907	4.907	5.413

Table 2: Detected crystallographic phases with their lattice constant.

Fig. 20 shows an example of “TOPAS” measured and simulated X-ray diffraction pattern with the results of the mass fraction of all detected crystallographic phases in the mixture.

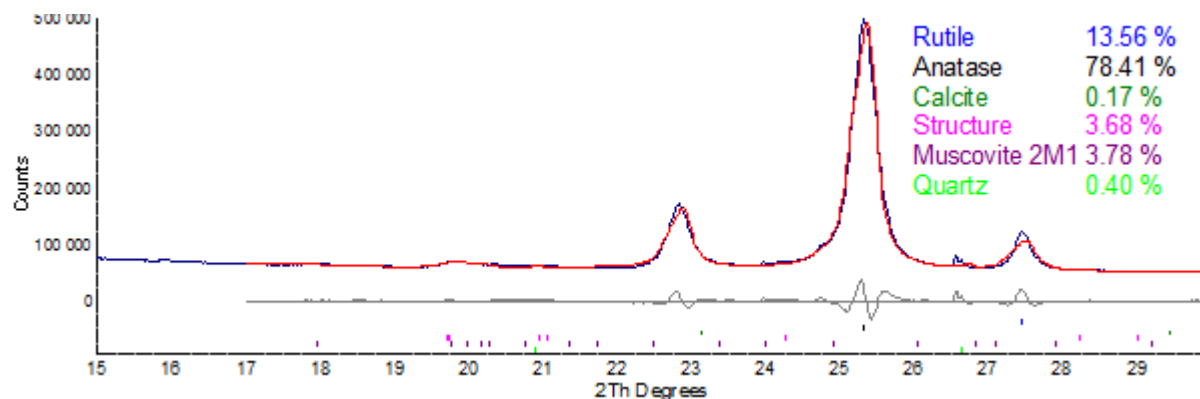


Figure 20: Measured and simulated X-ray diffraction pattern of standard sample by TOPAS 4.2

Fig. 21 represents the correlations between the TOPAS modeling and the real percentage contents according to the type of mixture and its diffraction program.

For all the system studied, a linear evaluation of the real percentage as a function of the TOPAS percentage is observed. The best fit lines passes through zero and their slopes are close to 1.

All types of mixture represent a high correlation factors between the real mixture contents and that estimated by Rietveld method. The best that has the minimum percentage error is the using of Cu tube with maximum steps factor.

So this method is validated, and will be used to estimate the quantity of TiO_2 anatase and P25 intercalated at, and between clay layers by sol-gel and coprecipitation methods.

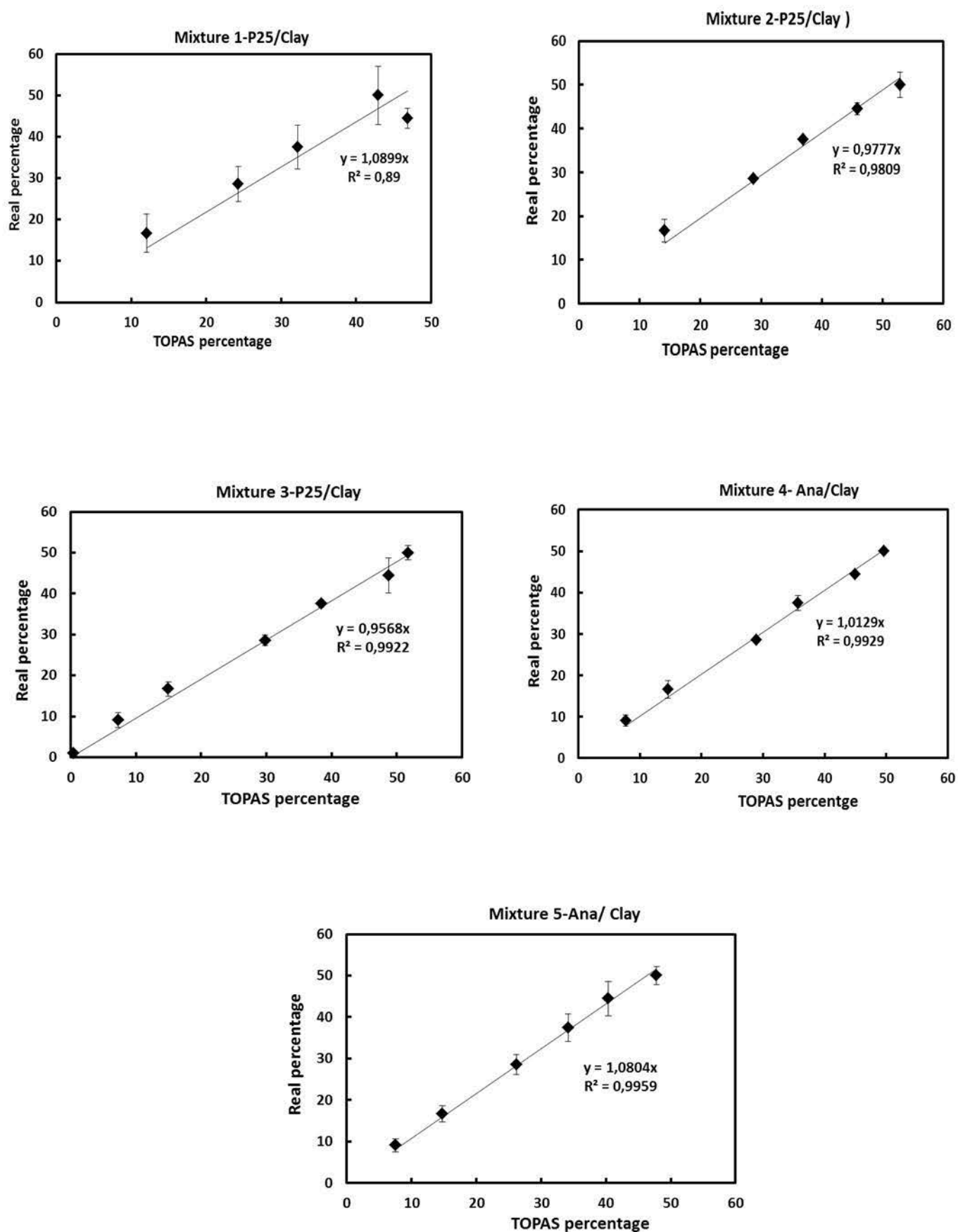


Figure 21: Correlation between measured and calculated percentage of mixtures components.

2. Materials

A commercial available AEROXIDE TiO₂ P25 nanoparticles was purchased from Evonik-Degussa-Germany. This powder was used without any purification and has a BET specific area $57.7 \pm 1.9 \text{ m}^2/\text{g}$. P25 nanoparticles is known by its high photocatalytic activity and contained 80% of anatase and 20% of rutile. Natural bentonite (BG, GE-Bentonite, IKO S+B industrial minerals GmbH), of cation exchange capacity of 95.5 meq/100 g (with Na⁺ as exchangeable cation), was used as host clay. The chemical used as sol/gel precursor was titanium isopropoxide (IPPT, 99.8%), and acetic acid (98.9%) from Sigma Aldrich.

3. Adsorption and photodegradation of MO on Bentonite clay

The adsorption of methyl orange on Bentonite clay was investigated at three different pH. For this purpose the methyl orange and Bentonite clay were kept in dark under magnetic stirring during 60 min. Then they are exposed to UV light during about 70 min. The adsorbed quantities during dark period and the variation of methyl orange concentration during UV exposure are presented in Fig. 22.

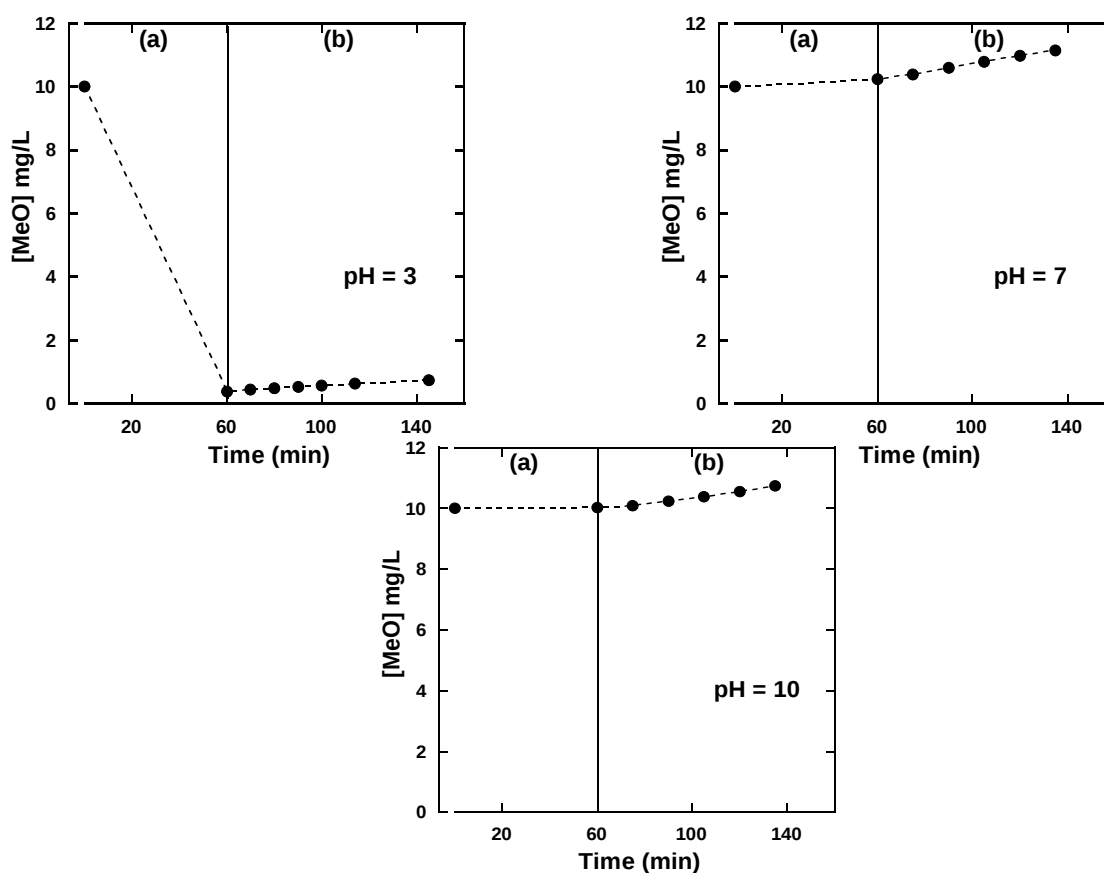


Figure 22: Adsorption and photocatalytic behaviors of Bentonite clay at different pH.

a : dark period ; *b* : UV light exposure.

At pH = 3, the figure shows a sharp decrease of the methyl orange concentration after the dark period (part a) which indicates a high adsorption of methyl orange on clay particles at this pH. Then, the concentration remains constant after exposing to UV-light (part b). This emphasizes the absence of photocatalytic efficiency for Bentonite clay in the photodegradation of methyl orange.

At pH = 10 and pH = 7, there is no variation of the methyl orange concentration after 60 min of dark period. No adsorption can be registered. The UV exposure period shows no diminution of the methyl orange concentration with the irradiation time, which validates the lack of photocatalytic efficiency for bentonite clay in the degradation of methyl orange.

The absence of adsorption observed at pH = 7 and 10 is due to the electrostatic repulsions between the negatively charged clay particles (see Fig. 10, zeta potential variation) and the methyl orange molecules. In alkaline and neutral solution, the methyl orange molecules are negatively charged ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{S-OH}/\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{S-O}^-$, $\text{pK}_a = 3.39$) and the electrostatic repulsions hinder the adsorption phenomenon on the clay surface.

Conversely at pH = 3, the percentage of adsorption in the dark period rises up to 90 %. There is a disappearance of the dominant negative charge of the methyl orange molecules but in the same time there is no specific interaction between methyl orange molecules and clay surface. This high difference in bulk concentration between the beginning and the end of dark period at pH = 3 may due to (i) the intercalation of methyl orange between clay layers by cation exchange and/or methyl orange precipitation on the surface [12].

To discriminate between the adsorption and precipitation of methyl orange on bentonite clay surface at pH = 3, the experimental mixture has been filtrated and underwent X-Ray Diffraction immediately after the dark period and again after the UV exposure.

Fig. 23 shows X Ray Diffraction of reference bentonite clay compared on the one hand, with that stirred with methyl orange during the dark period, and on the other hand with that exposed to UV irradiation after this period. The experiment was done under controlled humidity.

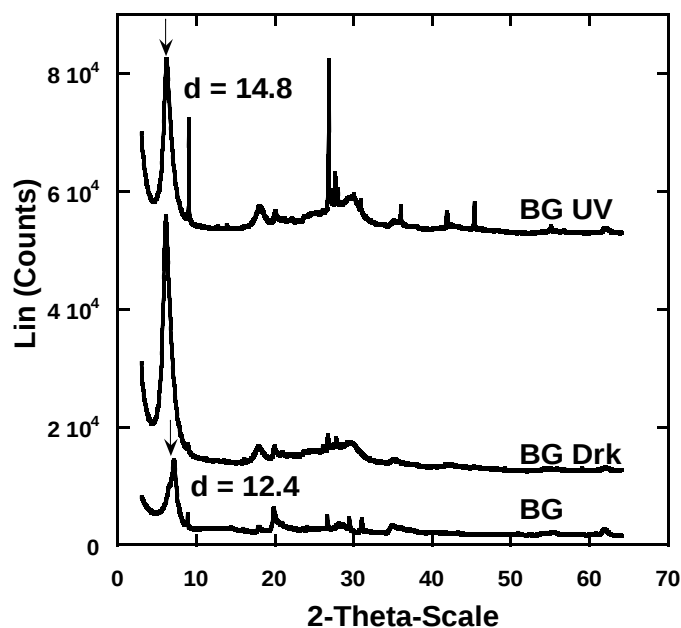


Figure 23: X ray diffraction patterns of Bentonite clay (BG), Bentonite with methyl orange after dark period (BG Drk), and Bentonite with methyl orange after UV exposure (BG UV).

The diffraction pattern of the clay keeps all structural peaks after dark and UV exposure period. The basal spacing of the montmorillonite was about $d = 12.4 \text{ \AA}$ for pure BG. The increase of the basal spacing to $d = 14.80 \text{ \AA}$ after dark and UV exposure period indicates methyl orange intercalation between the clay layers. In addition, the MeO molecules remain between the clay layers even after the exposure to UV light. This confirms the absence of photocatalytic capacity of the BG clay.

4. Coprecipitation

4.1. Experimental

Initially, a TiO_2 P25 colloidal solution was prepared at 0.1wt%. The weight of TiO_2 used was between 0.3 g and 4.5 g. The solution pH was adjusted to 1.5 by adding 0.1 M HCl solution dropwise. The positively charged TiO_2 particles prepared were then coagulated with negatively charged clay layers. The Bentonite of Georgy (CEC = 95 meq/100 g) was suspended in water (1 wt% or 1 g/100 mL) and the aqueous suspension was kept at room temperature for 24 hours to swell the clay. In a typical heterocoagulation experiment, a 0.1 wt% TiO_2 colloidal solution was added dropwise to the 1.0 wt% clay suspension under vigorous stirring [13]. The heterocoagulated precipitate was stirred at room temperature for 12 h. The precipitate was centrifuged and then thoroughly washed with distilled water, dried at room temperature for 24 h, and finally heat treated at 450°C for 4 h under an ambient atmosphere.

4.2. Results and discussion

4.2.1. Characterization of the photocatalyst

a. XRD and Rietveld results

Fig. 24 shows the powder X-ray diffraction patterns of all samples prepared by the coprecipitation method.

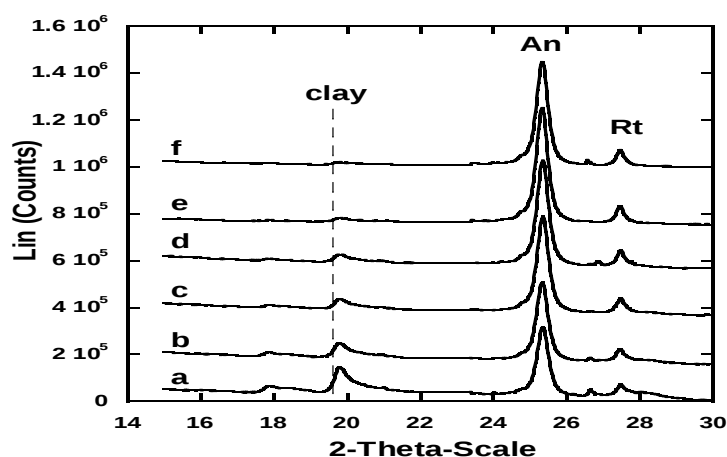


Figure 24: XRD patterns of different samples prepared by coprecipitation method according to the initial mass of TiO_2 P25 used.

a 0.3 g ; b 0.6 g ; c 1 g ; d 1.5g ; e 3 g ; f 4.5 g.

The reflections related to the raw materials were observed. Structure reflection of bentonite clay was observed at $2\theta = 19.7^\circ$ and its intensity decreases with the increase of the initial mass of TiO_2 introduced. The reflections related to TiO_2 were characteristic of anatase (An): $2\theta = 25.4^\circ$ and rutile (Rt) : $2\theta = 27.4^\circ$ which are the main phases of TiO_2 P25. The intensities of their corresponding peaks increase with the initial mass of TiO_2 introduced. The particles sizes of these TiO_2 samples, calculated according to Scherrer's equation, were between 19 and 22 nm.

Table 3 represents the Rietveld results of quantification for the prepared samples.

TiO ₂ P25 (g)	Ti content % ± 5%
0.3	26
0.6	43
1	57
1.5	67
2.1	72
3	80
4.5	83

Table 3: Initial mass of TiO₂ P25 in coprecipitated samples with their TiO₂ percentage contents calculated by Rietveld method.

The percentage of TiO₂ estimated using the Rietveld approach is in great correlation with that of theoretical values of simple mixture between TiO₂ and bentonite (Fig. 25).

This emphasizes that all the TiO₂ introduced in the solution coprecipitates with the bentonite. No equilibrium remaining TiO₂ in the solution can be detected.

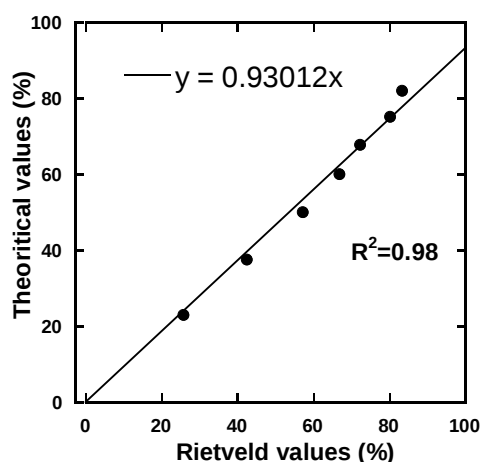


Figure 25: Linear correlation between theoretical values and Rietveld calculated values of coprecipitated samples.

b. TEM images

The TEM images of TiO₂/clay coprecipitation system are presented in Fig. 26. The pictures show clearly that the clay particles are packed in the aggregates of TiO₂. This result is not surprising considering the large amount of TiO₂ compared to that of BG. The mean size of the individual TiO₂ particles is equal to 20 nm. The crystallite size observed is consistent with that calculated from the broadening titanium dioxide XRD Peak at $25.4^{\circ} 2\theta$ given as 19-22 nm (Scherrer equation).

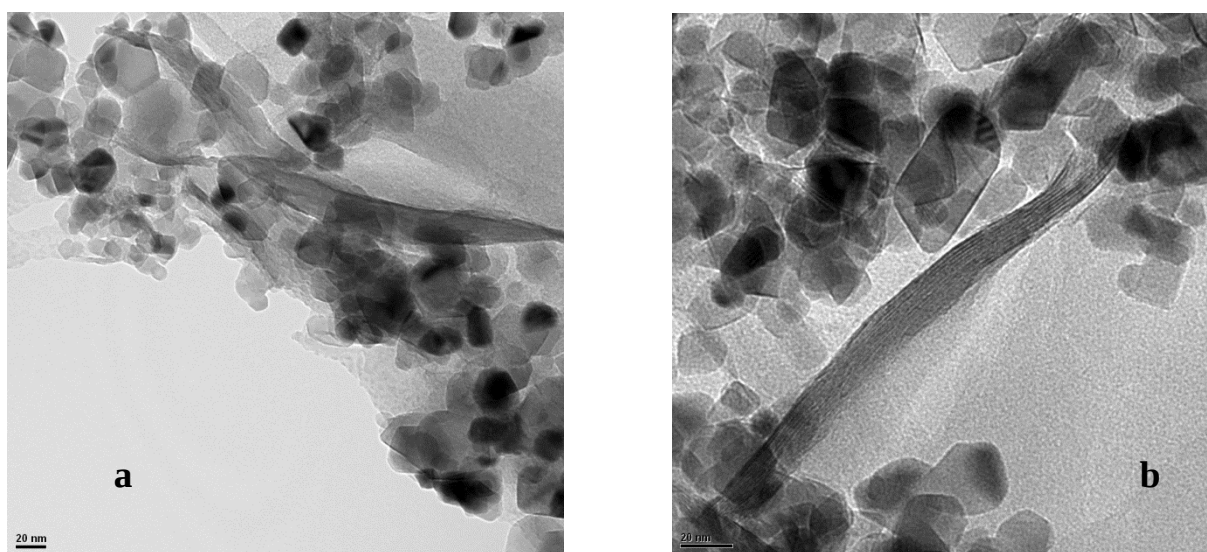


Figure 26: TEM images of the TiO_2 /clay coprecipitated system.

a: 72 % TiO_2 ; b: 83 % TiO_2

c. Specific surface area (BET)

The adsorption-desorption isotherms of nitrogen on TiO_2 and Bentonite clay are first presented in Figs. 27 and 28, respectively.

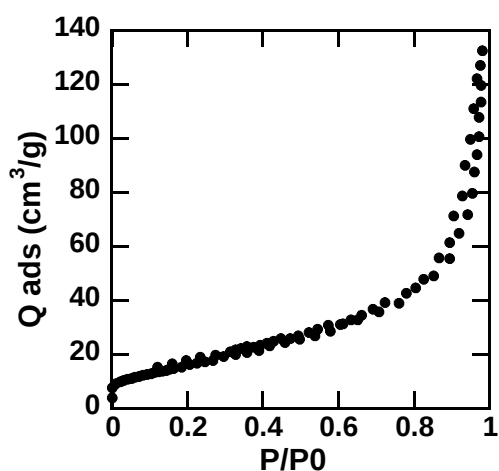


Figure 27: Adsorption-desorption isotherm of nitrogen on TiO_2 P25.

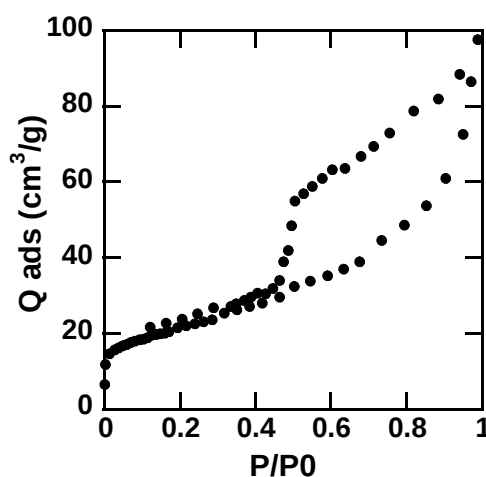


Figure 28: Adsorption-desorption isotherm of nitrogen on Bentonite clay.

According to IUPAC classification [14], the TiO_2 isotherm (Fig. 27) is of type-II with no hysteresis which is associated with non-porous materials, while that of bentonite clay (Fig. 28) shows the classical interparticular mesoporosity of smectite (isotherm type IV) and a microporous showed by t-plot method [15].

The BET specific surface area (SSA) and the results of t plot method are presented in Table. 4

Samples	SSA (m ² /g)	Surface microporosity (m ² /g)	Surface mesoporosity (m ² /g)
TiO ₂ P25	57.6 ± 1.9	-----	-----
Bentonite clay	75.7 ± 3.3	7.6	70

Table 4: BET specific surface area and results of t-plot method of TiO₂ P25 and Bentonite clay.

Fig. 29 shows adsorption-desorption isotherms of nitrogen on the TiO₂/clay prepared system (% TiO₂ = 80 %).

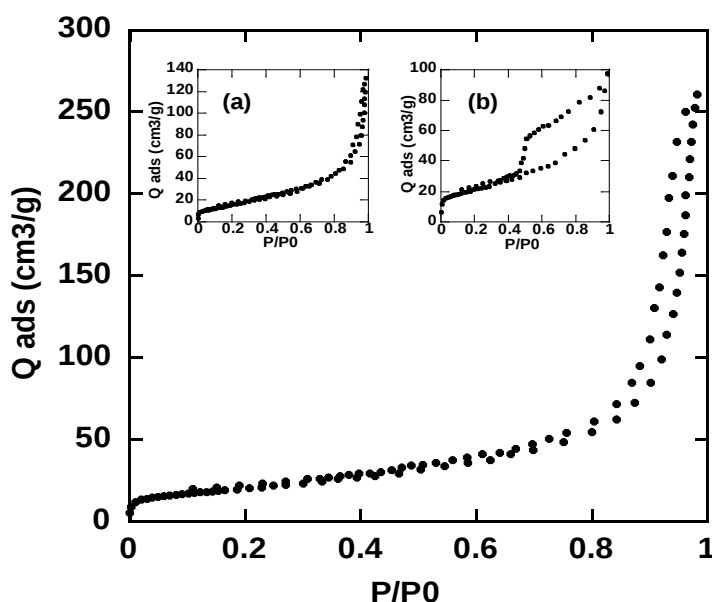


Figure 29: Adsorption-desorption isotherm of nitrogen on TiO₂/clay coprecipitated system (% TiO₂ 80 %).

The inset shows the isotherm of: (a): TiO₂ P25; (b) : clay.

The isotherm seems to be nearly type II characteristic to non-porous solid similar to that of TiO₂ P25 (Fig. 29 a). The disappearance of the hysteresis seen with bentonite clay (Fig. 28) may due to the partial destruction of the clay particles organization and their dispersion between the aggregates of TiO₂.

The BET surface areas calculated from the nitrogen adsorption of all TiO₂/clay systems prepared with different percentages of TiO₂ is 73 ± 2 m²/g regardless of the amount of TiO₂, suggesting partial exfoliation of clay particles.

In the same time the decrease of microporosity from 7.6 m²/g, for Bentonite clay, to 3.3 m²/g in the coprecipitation system may be also related to the partial destruction of the clay particles and loosening of interlayer micro-porosities.

d. UV-Visible absorbance

i. UV solid

Fig. 30 shows the UV-VIS spectrum of diluted solid samples for bare TiO_2 P25, bentonite clay and coprecipitated samples with different content of TiO_2 . The absorbance of pure TiO_2 starts from 400 nm and increases toward UV wavelength up to a pseudo-plateau at 300 nm. The absorbance value at the plateau increases regularly with the titania content. Bentonite clay presents an increasing absorbance starting from 500 nm toward UV wavelength up to a maximum at 285 nm. No plateau can be detected.

TiO_2 P25 and coprecipitated samples display the same spectra shapes. This means that in presence of TiO_2 there is no effect of the interaction of light with the Bentonite clay. Coprecipitated systems interact as pure TiO_2 as far as UV light irradiation is concerned. This may be due to the fact that the clay particles are packed in the TiO_2 aggregates, and the probability to register a UV light absorbance by a clay particle is very small compared with that of TiO_2 . So the final reflectance spectra are then similar to that of TiO_2 .

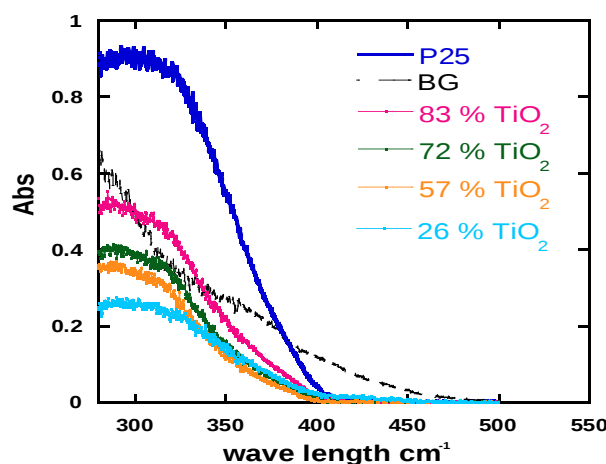


Figure 30: UV-VIS diffuse reflectance spectra of references and coprecipitation samples according to their percentage content of TiO_2 .

ii. UV liquid

The UV-VIS measurements are also performed in aqueous solution for all coprecipitated samples and are compared with that of pure titania.

The Fig. 31 represents the liquid UV-VIS spectra at pH = 3 (a) and pH = 10 (c). The shape of the spectra corresponds also to that obtained in solid UV-VIS spectra with pure TiO_2 P25.

The liquid UV-VIS spectra, at different pH, display an increase of absorbance with the increase of percentage of TiO_2 . The same trend was previously observed in the solid state measurement. The comparison of the absorbance of the coprecipitated samples with that of pure TiO_2 P25, at pH = 3 (Fig. 31 b), and pH = 10 (Fig. 31 d), shows a large difference. This difference may be attributed to a flocculation phenomenon for TiO_2/clay system in the measurement cuvette. In fact, pure TiO_2 are well dispersed in the solution and have a colloidal behavior. On the contrary, the size of the TiO_2/BG system becomes significantly larger (see picture MET) since the smectites are embedded in the TiO_2 aggregates. The large size leads to a no “colloidal behavior” in aqueous medium.

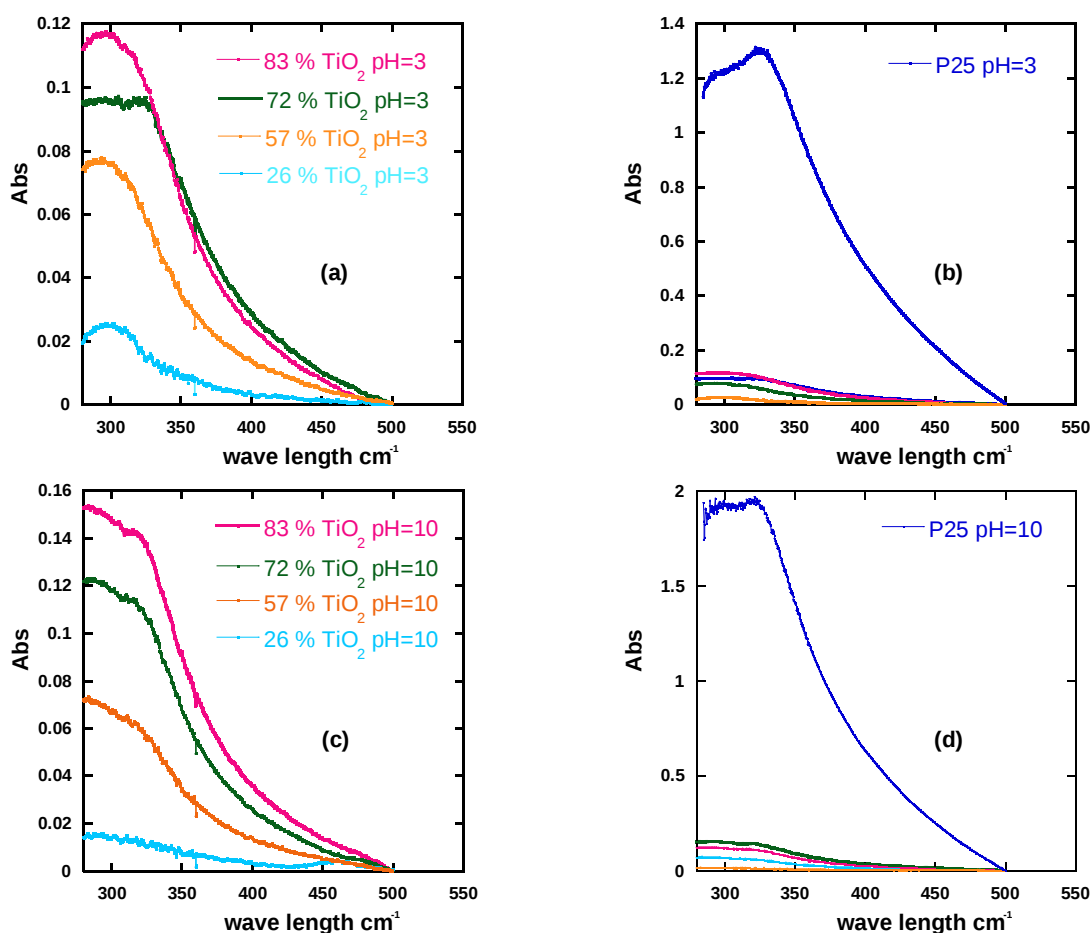


Figure 31: Absorbance spectra liquid UV-VIS of coprecipitated samples as a function of the pH of the solution (a ; c), compared with the absorbance of TiO_2 P25 solution (b ; d)

The effect of the pH on the UV-VIS absorbance at 300 nm is illustrated in Fig. 32. The absorbance increase with the TiO_2 content for both pH. No significant difference can be observed between the absorbance for the 2 pH.

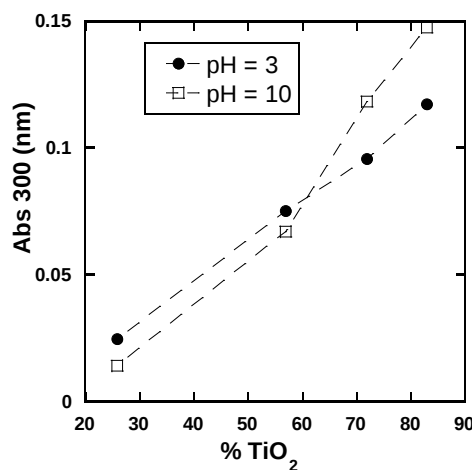


Figure 32: UV-VIS absorbance at 300 nm as a function of pH.

4.2.2. Photodegradation of MO

a. Rate constant

The photocatalytic degradation of methyl orange is examined with LIEC setup, in amplitude of pH between 3-10. In the following we will study the photocatalytic activities of coprecipitated TiO_2 /clay samples as a function of TiO_2 content at three pH values: pH = 10, 6 and 3.

pH = 10

The effect of amount of TiO_2 in coprecipitated samples on the photocatalytic degradation of methyl orange at pH = 10 is illustrated in Fig. 33.

The MeO concentrations (C_0) after the dark adsorption period are very close to the initial one (10 mg/L). This indicates a low adsorbed amount of methyl orange on the catalyst surfaces during the dark period.

Each curve shows a similar trend. The bulk concentration of methyl orange decreases with irradiation time. The photocatalytic performance is affected by the titania percentage content. For TiO_2 P25 sample which represents 100 % of TiO_2 , the methyl orange solution is almost fully degraded within 105 min under UV light. This time increase with the diminution of TiO_2 percentage in the samples.

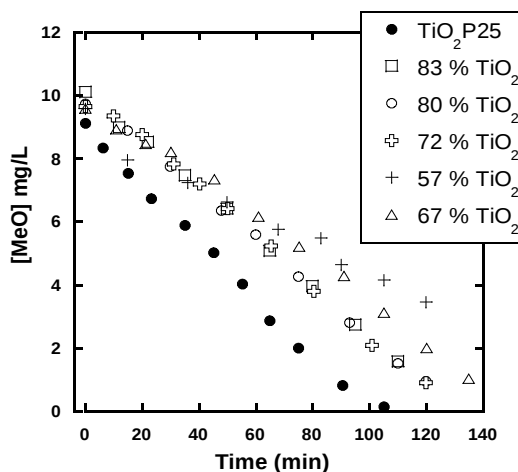


Figure 33: Variation of the methyl orange concentration as a function of the time irradiation for coprecipitated TiO_2 /clay samples at pH=10.

The variation of methyl orange concentration (C) as a function of irradiation times seems consistent with a linear variation of the temporal evolution of $[\text{MeO}]$. This corresponds to pseudo-zero-order kinetic

The values of the rate constant of the photodegradation reaction of methyl orange (k) can be obtained directly from the regression analysis of the linear curve in the plot and are represented in Fig. 34.

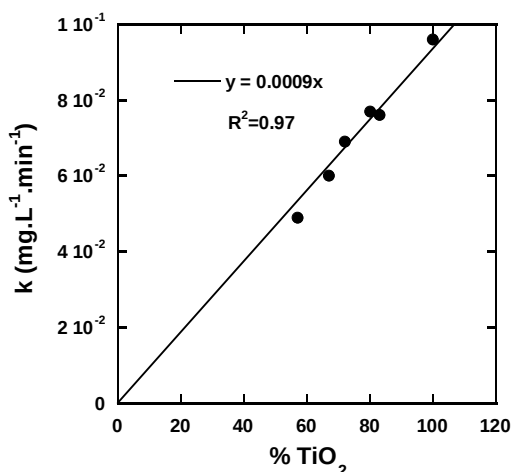


Figure 34: Variation of rate constant as a function of TiO_2 percentage contents in coprecipitated samples at pH=10.

The rate constant of all coprecipitated samples increases with the increase of the TiO_2 amount in the samples. The range values of rate constant according to the percentage of TiO_2 range between $4 \cdot 10^{-2} \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, for the sample of lowest TiO_2 content (57 %), and $10^{-1} \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

¹, for TiO₂ P25. The linear correlation between all samples indicate that the quantity of TiO₂ is the dominant factor that controls the photocatalytic degradation of methyl orange at this pH. Obviously the highest rate constant at this pH belongs to TiO₂ P25 (100 % TiO₂).

pH = 6

The photocatalytic degradation of methyl orange at pH = 6 is represented in Fig. 35.

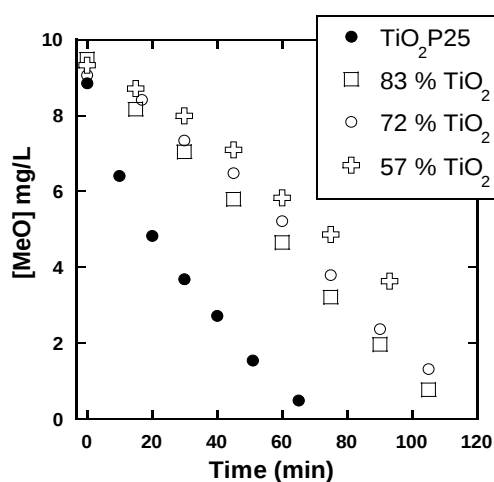


Figure 35: Variation of the methyl orange concentration as a function of the time irradiation for coprecipitated TiO₂/clay samples at pH=6.

The large initial bulk concentration after the dark period (C_0) of all samples indicate a weak adsorption amount of methyl orange on the catalyst surfaces during this period. All samples have a photocatalytic activity towards the methyl orange degradation. As previously observed at pH=10, the concentration of methyl orange decreases linearly versus the irradiation time. The regression analysis according to zero order kinetic reaction of linear plots in Fig. 35 leads to the calculation of rate constant of photodegradation of methyl orange at this pH.

Fig. 36 represents the variation of the rate constant of all samples as a function of the percentage of TiO₂ at pH = 6.

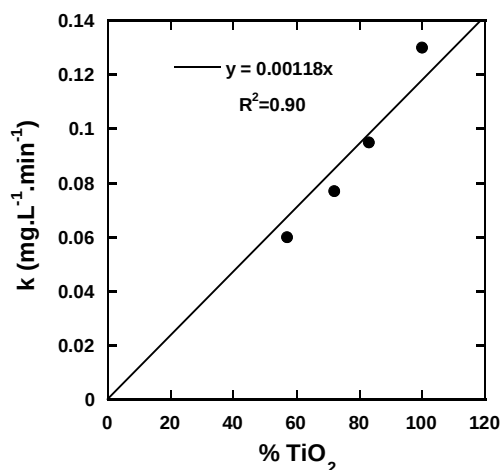


Figure 36: Variation of rate constant as a function of TiO₂ percentage contents in coprecipitated samples at pH=6.

The rate constant at pH = 6 increases with the percentage of TiO₂. A noticeable improvement in the photocatalytic activity has been recorded in all samples compared to those obtained at pH = 10. The range values of rate constant according to % TiO₂ vary between 0.06 mg. L⁻¹ min⁻¹, for the sample of lowest TiO₂ percentage content, and 0.13 mg. L⁻¹ min⁻¹ for TiO₂ P25. Linear correlation has been found between the rate constant and the percentage amount of TiO₂.

pH=3

Fig. 37 shows the photocatalytic degradation of methyl orange at pH = 3.

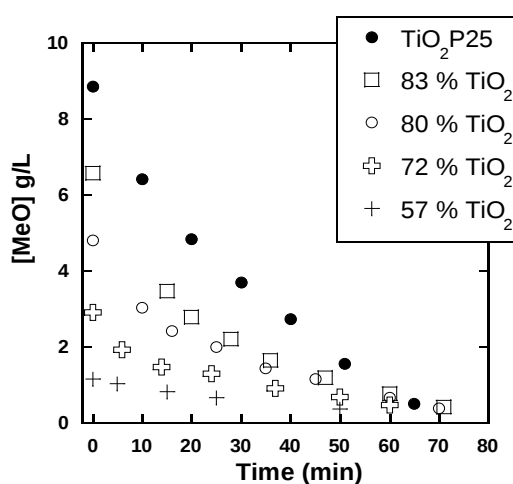


Figure 37: Variation of the methyl orange concentration as a function of the time of irradiation for bare TiO₂ and coprecipitated TiO₂/clay samples at pH=3.

The adsorbed amount depends significantly on the TiO_2 content. The MeO uptake increases with the diminution of the percentage of TiO_2 . For instance, the bulk MeO concentration drops from 10 to 1 mg/L after 1 h of dark adsorption in the presence of TiO_2 /clay mixture containing 57 % of TiO_2 . The remaining methyl orange solution is fully degraded within 70 min under UV light for all the samples. In addition the final dispersion remains colorless which indicates the complete degradation of adsorbed methyl orange molecules.

The variation of methyl orange concentration is not linear with respect to the irradiation time. It seems to correspond to an exponential shape which is known for a pseudo-first-order kinetic reaction. A plot of $\ln(C_0/C)$ versus the irradiation time (t) for all the experiments performed with different TiO_2 percentage is reported in Fig. 38. The linear increase of $\ln(C_0/C)$ as a function of t is in perfect agreement with the graphical representation of the first order kinetic. Fig. 39 represents the variation of rate constant k of all samples as a function of percentage of TiO_2 . The values of k were directly obtained from the regression analysis of the linear curve.

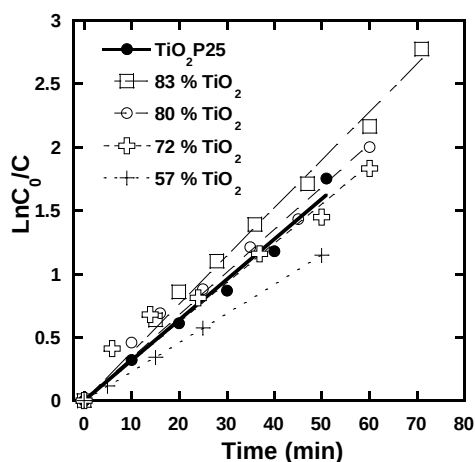


Figure 38: Linear transform $\ln(C_0/C)$ versus time t of bare TiO_2 and coprecipitated samples at pH = 3.

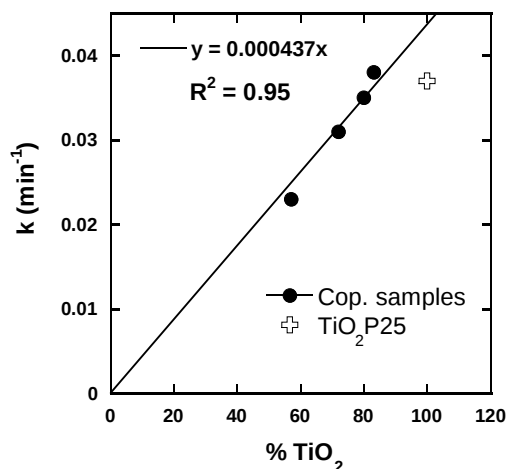


Figure 39: Variation of the rate constant as a function of TiO_2 contents in coprecipitated samples at pH=3.

As previously observed, the kinetic constant k of coprecipitated samples increases linearly with the amount of titanium dioxide. It is important to note that the kinetic constant of the pure TiO_2 is not included in the linear evolution. This emphasizes that the mixtures of TiO_2 /BG behave differently than the pure TiO_2 . It seems evident that a mixture of TiO_2 /BG containing 83 % of TiO_2 display the same photocatalytic activity than 100 % TiO_2 in absence of BG. Based on the experimental slope of the curve obtained with the mixture, a k of 0.0437 min^{-1} may be obtained with 100 % of coprecipitated TiO_2 .

b. methyl orange adsorption

Fig. 40 shows the adsorption percentage in dark period as a function of TiO_2 content at three different pH. The methyl orange adsorbed amount at $\text{pH} = 3$ is significantly larger than that observed at $\text{pH} = 6$ and 10. The methyl orange uptakes are between 0 % and 10 % at $\text{pH} = 6$ and 10.

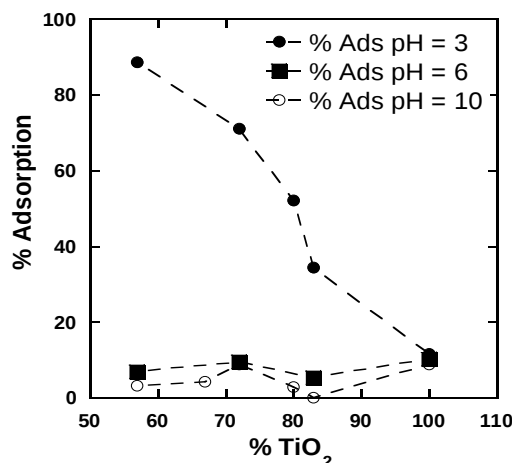


Figure 40: Adsorption percentage in dark period of all samples as a function of TiO_2 percentage.

As expected the adsorption the methyl orange adsorption in the dark period is highly related to the pH and to the clay amount in the catalyst.

In alkaline solution, the electrostatic repulsions between negatively charged clay/ TiO_2 system and the methyl orange hinder the adsorption phenomena on the catalyst surface. As the pH decreases, the quantity of negatively charged molecules decreases, which increases slightly the percentage of adsorption at $\text{pH} = 6$.

At $\text{pH} = 3$, the percentage of adsorption in the dark period reaches 90 % for the sample with the lowest content of TiO_2 . Then, it decreases with the TiO_2 percentage. Recall that the methyl orange intercalation was previously evidenced onto bare clay at $\text{pH} = 3$. We think that the same phenomenon occurs onto the TiO_2/BG system. The methyl orange exchange cation between clay layers can explain the drop of the precipitated methyl orange amount with the TiO_2 content.

The adsorption of methyl orange species on bare TiO_2 has always the same low value (between 8 and 11 %) independently of the pH. At $\text{pH} = 10$, this phenomenon results from the repulsive electrostatic interaction between these two compounds. At this pH, TiO_2 and methyl orange are negatively charged while at $\text{pH} = 3$ the TiO_2 surface is positively charged and the methyl orange is neutral.

At pH = 6, the hydrophilic surface of TiO_2 is neutral while methyl orange species divided between negative and neutral molecules. In all cases there is no specific interaction between TiO_2 and methyl orange that drives the adsorption phenomena.

c. Discussion: Effect of pH on rate constant

The effect of the pH on the kinetic behaviors of the methyl orange photodegradation requires the comparison of the rate constants, at each pH. Since the rate constants do not have the same units at all pH, the kinetics of first order at pH = 3 and zero order at pH = 6 and 10 are compared using the half-life parameter for each reaction.

Fig. 41 shows the half-life time ($t_{1/2}$), of each experiments according to the pH and the percentage content of TiO_2 .

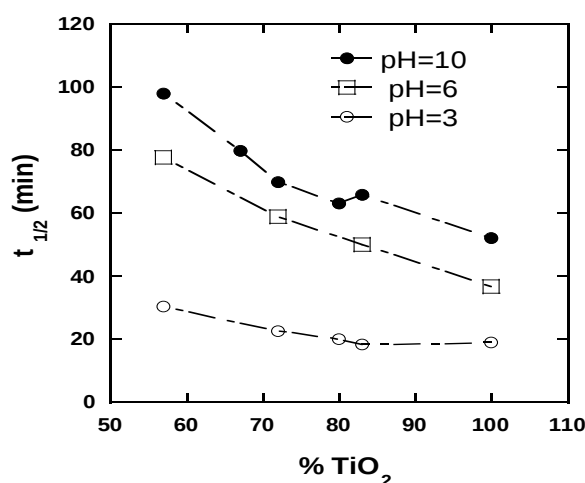


Figure 41: Half-life time of all photodegradation experiment of methyl orange by coprecipitated samples and bare TiO_2 at different pH as a function of the percentage of TiO_2 .

For each pH the half-life decreases with the TiO_2 percentage in the catalyst. This evolution is consistent with the variation of the rate constant with the % of TiO_2 previously observed.

The half-life values are influenced by the pH of the solution. For pure TiO_2 the variation of adsorption percentage was negligible with regard to the decrease of the Half-life time with pH diminution. The reduction of pH from 10 to 3 decreases the Half-life time of the photodegradation reaction of methyl orange by bare TiO_2 P25, from 52 min to 18 min. This sharp decrease is due to the high amount of positive charge on TiO_2 surface at pH 3 [16].

For the other coprecipitated samples, the same effect on the half-life was observed. The half-life decreased with the decreasing of pH. The better photocatalytic efficiency is related to the lower

pH, where the TiO_2 particles are positively charged and the particles clay are saturated by adsorbed methyl orange molecules.

To investigate the effect of adsorption of the enhancement of photocatalytic efficiency at pH 3, the half-life variation is normalized by the percentage of TiO_2 in coprecipitated sample. Fig. 42 represents the variation of normalized half-life as a function of TiO_2 percentage in coprecipitated samples.

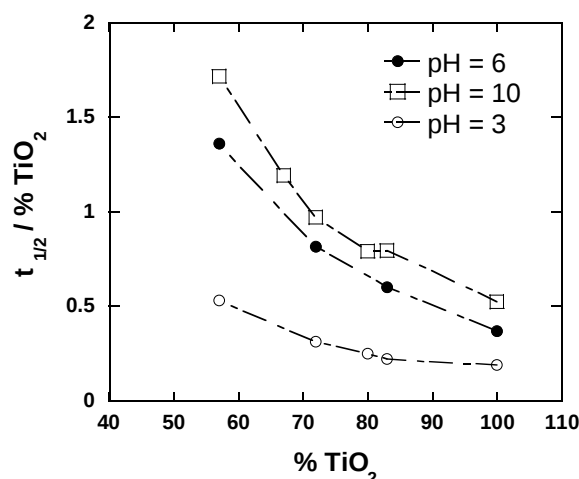


Figure 42: Normalized half-life variation as a function of TiO_2 percentage for methyl orange degradation by coprecipitated system at different pH.

Fig. 42 shows that the half-life of the of the photodegradation reaction increases with the decreasing of TiO_2 percentage at different pH. This increasing is much slower at pH 3. This observation suggests that the intercalation of methyl orange between the clay layers at pH 3, enhances the photocatalytic efficiency of coprecipitation system. The fact of the presence of methyl orange between clay layers makes easily its photodegradation.

5. Sol Gel

5.1. Experimental

TiO_2 pillared clay were prepared with the procedure reported by Kitayama et al. [17]. A mass m of titanium tetraisopropoxide (IPPT) was added to a vigorously stirred acetic acid solution of 80 wt % (5 mL water and 20 mL of acetic acid). The mixture was magnetically stirred at 50°C for 40 min to obtain the transparent sol [1].

The bentonite clay (CEC = 95 meq/100g) was suspended in water (1 wt %) and the aqueous suspension was kept at room temperature for 24 h to swell the clay. The titanium sol solution

was mixed with the clay aqueous suspension and the mixture was then stirred for 2 h. The resulting materials was separated and centrifuged two times at 7000 g to eliminate the excess sol solution [2]. The product was dried under dry air at room temperature, and then it was calcinated at 450⁰ C for 4 h.

The Ti/CEC is defined as a ratio of ($4 \times \text{Ti}^{4+}$ mmol concentration) / (CEC value of Bentonite) [18]. The mixing mole ratio of Ti/CEC was varied between 15 to 233.

5.2. Results and discussion

5.2.1. Characterization of the photocatalyst

a. XRD

The Fig. 17 has shown that clay seems exfoliated or at least not stacked as in initial material. It has a disordered structure along C axis.

Fig. 43 shows powder X-ray diffraction patterns of all samples prepared by sol/gel method.

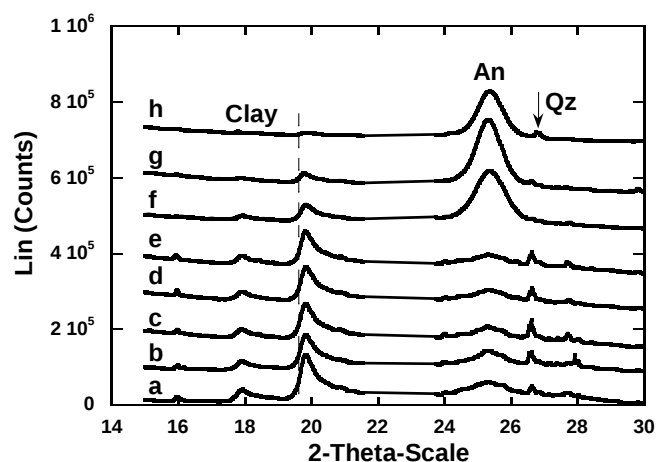


Figure 43: XRD patterns of different samples prepared by sol/gel method according to the initial mass of IPPT introduced.

a 1 g ; b 2 g ; c 3 g ; d 4 g ; e 6 g ; f 8 g ; g 10 g ; h 15.7 g

The reflections related to the bentonite clay are observed at $2\theta = 19.7^{\circ}$. Its intensity decreases with the mass of IPPT. The use of IPPT leads to the formation of TiO_2 anatase for which the corresponding reflection is detected at $2\theta = 25.4^{\circ}$. The intensity of the TiO_2 peak increases with the mass of IPPT. The particle size calculated according to Scherrer's equation is about 9 nm for f to h. It is interesting to note that the peak intensities of anatase and BG behave oppositely with the IPPT amount.

The Table 5 represents the quantification of the Ti content obtained using the Rietveld method for the sol/gel samples.

Ti (OC₃H₇)₄ IPPT (g)	Ti/CEC	Ti content % ± 5%
3	44	12
4	59	15
6	89	20
8	118	27
10	148	39
15.7	233	68

Table 5: TiO₂ percentage contents of sol/gel samples obtained with the Rietveld method (Ti content %).

The percentage values of TiO₂ estimated using the Rietveld method shows an increase of the Ti content with the increase of the mass of IPPT introduced. The correlation between the percentage of TiO₂ in the samples and the ratio Ti/CEC is illustrated in Fig. 44.

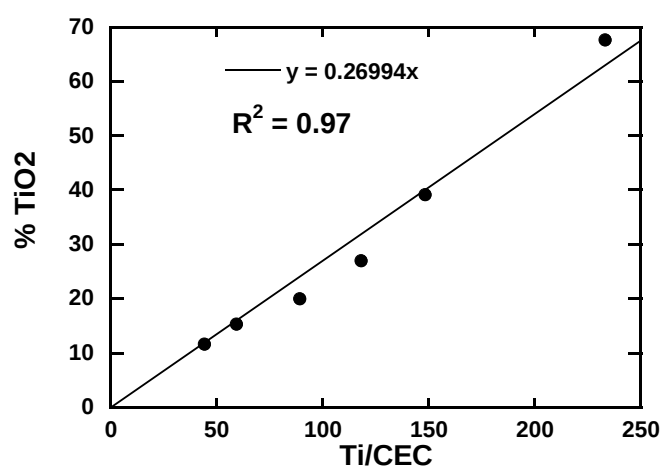


Figure 44: Correlation between % TiO₂ in sol/gel samples and the ratio Ti/CEC.

As expected, the actual Ti content increases with the mass of IPPT introduced during the synthesis. In addition, the correlation between the percentage of TiO₂ in the samples and the ratio Ti/CEC is almost perfect. This correlation validates that all IPPT quantity was transformed to TiO₂ particles.

b. TEM images

The TEM images of TiO₂/clay are presented in Fig. 45.

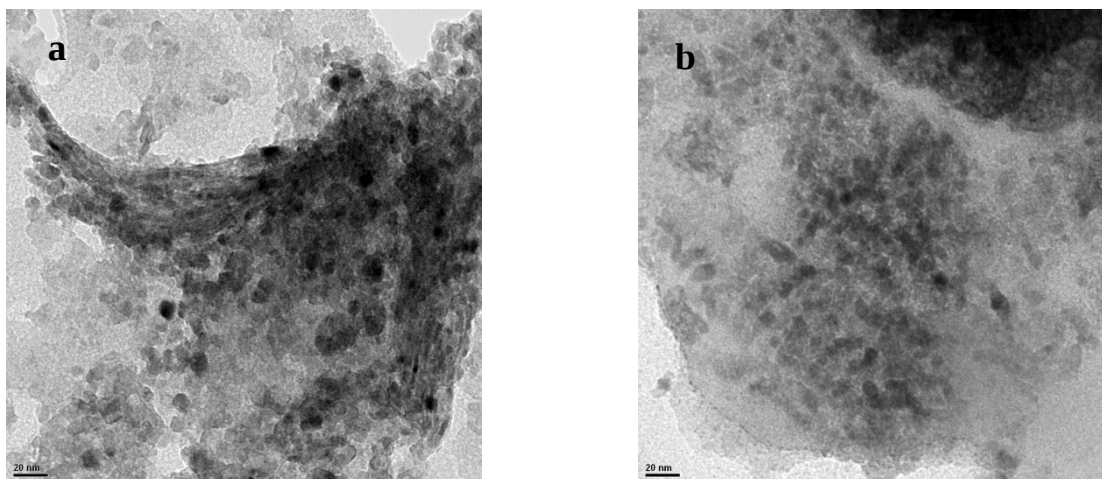


Figure 45: TEM images of TiO_2 /clay sol/gel system.
a : 39 % TiO_2 ; b : 68 % TiO_2

These figures show that in sol/gel system, the TiO_2 particles are well dispersed onto the clay materials. The titania behavior is different from that previously observed with the coprecipitated system. In the latter case the titanium dioxide formed large aggregates which embedded the clay particles. In the present case (sol/gel system), the TiO_2 particles are integrated in the clay microstructure. The TiO_2 particles shapes are similar to that of TiO_2 P25 but with smaller size. The range size is between 5-10 nm which is similar to that estimated before with Scherrer's equation. Note that the titania diameter is smaller than that of P25. This can induce specific properties with large surface areas and potentially low volume recombination for catalysis. It is also important to note that the volume recombination (radiationless recombination of the electron-hole pair within the semiconductor particle) is drastically reduced as particle size decreases [19]. In photocatalysis process, the total number of free carriers (electron/hole) on the surface of photocatalyst determines the efficiency of the catalyst. For large particles (such as P25), the volume recombination of electrons and holes dominates. This condition largely reduces the number of free charges on the surface and deteriorates the photocatalytic activity. For nanoparticles (such as sol-gel), the transportation length of electron/hole from crystal interface to the surface is short, which helps to accelerate the migration rate of electron/hole to the surface of the nanoparticle to participate the reaction process [20].

c. Specific surface area (BET)

Fig. 46 reports the nitrogen adsorption-desorption isotherm of TiO_2 /clay sol/gel system (% TiO_2 68 %).

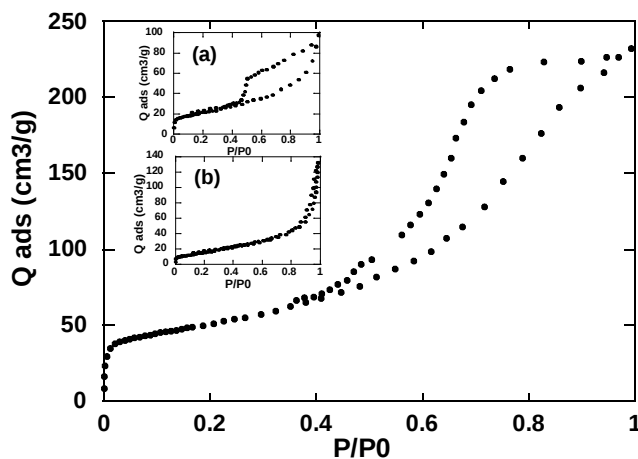


Figure 46: Adsorption-desorption isotherm of nitrogen on TiO_2/clay , sol/gel system. (% TiO_2 68 %).

(a) : clay isotherm ; (b) : TiO_2 P25 isotherm

From nitrogen adsorption-desorption measurements, we can observe that the recovered sample exhibits a type IV isotherm, characteristic of mesoporous materials according to the IUPAC classification [21]. Characteristic feature of the Type IV isotherm is its hysteresis loop, which is associated with the capillary condensation taking place in the mesopores. The initial part of the Type IV isotherm is attributed to monolayer-multilayer adsorption since it follows the same path as the corresponding part of a Type II isotherm obtained with the given adsorptive on the same surface area of the adsorbent in a non-porous form.

The isotherm has also a hysteresis. The specific surface area equals to $137 \text{ m}^2/\text{g}$. It represents a mesoporous material with different hysteresis than that of bentonite clay (Fig. 46 a). This difference indicates the formation of a specific organization of clay and TiO_2 particles.

On the other hand, the specific surface area increases greatly in comparison with those of pure clay ($73 \text{ m}^2/\text{g}$) and also TiO_2/BG coprecipitated system ($74 \text{ m}^2/\text{g}$). This enhancement of the surface area may be related to the possible exfoliation of montmorillonite and to the size of TiO_2 particles.

By simple calculation, the surface area of $137 \text{ m}^2/\text{g}$ corresponds to the 68 % of TiO_2 with 32 % of clay. If we consider that the clay conserved its own specific surface, the remain surface provided by TiO_2 particle will be equal to $114 \text{ m}^2/\text{g}$. The geometrical calculation of size of TiO_2 particles gives values of 8.5 nm, which corresponds to that estimated by MET. Based on this result, we suggest that the clay particles are not completely exfoliated and that the increase of surface area is due the small TiO_2 particle size synthesized between the clay particles.

d. UV-Visible absorbance

i. UV-solid

Fig. 47 shows the UV-VIS spectrum of solid samples of sol/gel samples at various contents. The figure contains also the spectra corresponding to TiO_2 P25 and bentonite clay.

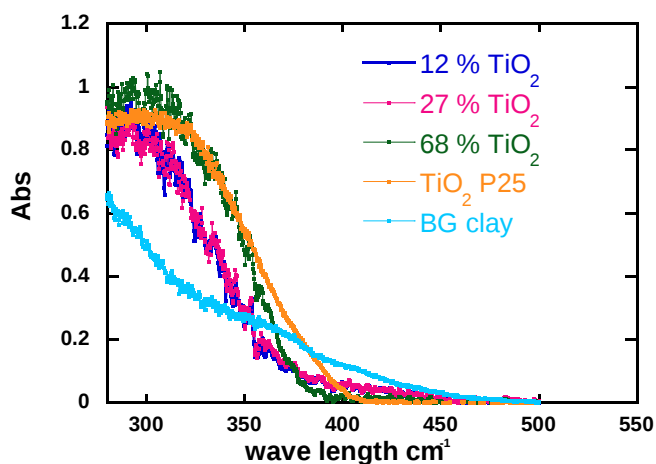


Figure 47: UV-VIS diffuse reflectance spectra of references TiO_2 and bentonite clay and sol/gel samples according to their percentage content of TiO_2 .

The absorbance of pure TiO_2 P25 starts from 400 nm and increases toward UV wavelength up to a pseudo-plateau recorded at 300 nm. The spectrum of bentonite clay presents an increase of the absorbance which starts at 500 nm up to a maximum at 285 nm.

The TiO_2 P25 and coprecipitated spectra present the same shape. This means that in presence of TiO_2 , there is no effect of the interaction of the light with bentonite clay. This may be due to the large amount of titania compared to that of clay. On the other hand, the spectra of TiO_2 P25 and sol/gel containing 68 % of TiO_2 have approximately the same absorbance value since the two curves collapse. This result is quite surprising in view of the difference in crystalline structure and particle size between the two titania materials. The titanium dioxide prepared by the sol/gel method seems to behave similarly than P25 as far as the UV light absorbance is concerned.

ii. UV-liquid

Fig. 48 represents the liquid absorbance of sol/gel dispersion samples at pH = 3.

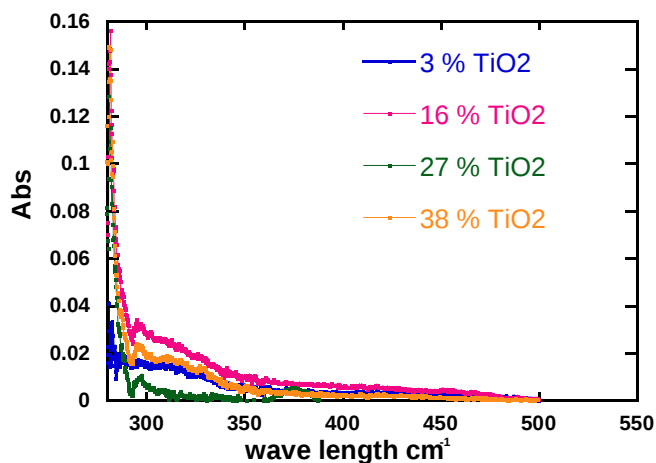


Figure 48: Absorbance spectra liquid UV-VIS of sol/gel samples as a function of TiO_2 percentage contents at $\text{pH} = 3$.

The UV liquid spectra of sol/gel samples differ significantly than that previously obtained with pure TiO_2 P25. Moreover, the sol/gel samples have a very low absorbance which does not exceed 0.035 at 300 nm. Obviously, the absorbance of P25 titania was significantly larger. This difference may be related to the nature of TiO_2 particles synthesized by sol/gel method and their localization between clay particles. However as seen in chapter IV, the absorbance was significantly affected by the size of the sample. A large aggregate displays a low absorbance. It is anticipated that the TiO_2 /clay aggregation has larger size than that of TiO_2 . For this reason it seems more appropriate to compare the absorbance values measured at 300 nm for the TiO_2 /BG samples for various titania content at $\text{pH} 3$ and 10 (Fig. 49). The absorbance remains very low ($A < 0.03$). The two curves are similar in shape. At a given pH , the absorbance increases with the TiO_2 content. This emphasizes that the absorption properties are driven by the amount and the optical properties of the titania. The absorbances are larger in acidic solution than in basic medium.

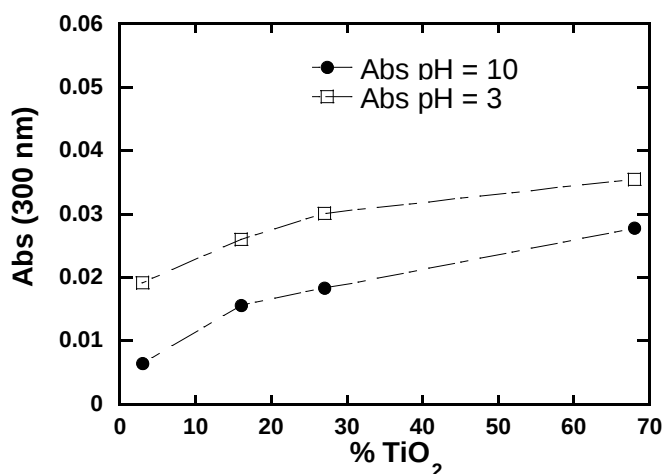


Figure 49: UV-VIS absorbance of sol/gel dispersion at 300 nm as a function of pH .

5.2.2. Photodegradation of methyl orange

The photodegradation of methyl orange by sol/gel samples was first examined with LIEC setup. Fig. 50 shows the variation of concentration of methyl orange as a function of irradiation time using sol/gel sample (68 % TiO_2) at pH = 3 and 10.

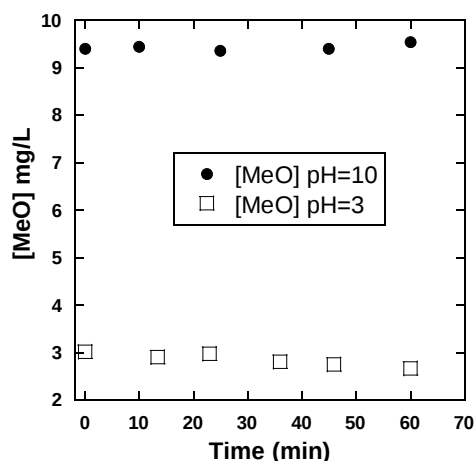


Figure 50: Variation of methyl orange concentration as a function of irradiation time for sol/gel sample (68 % of TiO_2) at pH = 3 and pH = 10.

The methyl orange adsorbed amount after the dark period depends significantly on the pH of the solution. A weak adsorption occurs at pH 10 while a large adsorption takes place at acidic pH. After the dark period a methyl orange concentration of 9.5 mg/L remains in the solution (% Ads = 5 %) at pH 10, while a methyl orange concentration of 3 mg/L is detected at pH 3 (% Ads = 70 %). The high adsorption of methyl orange at pH 3 emphasizes the conservation of the lamellar structure of the clay after sol gel treatment. The only difference between the two pH, is the adsorbed quantity in the dark period. As seen before, this high adsorption is related to the methyl orange cationic exchange in the clay at pH 3.

Under UV light irradiation, the concentration of methyl orange remains constant at pH 3 and 10, during approximately 60 min of irradiation time. This means that there is no photocatalytic activity of sol/gel samples in the degradation of methyl orange. The absence of photodegradation may be attributed to the too low incident light intensity. The light intensity is a major factor in photocatalytic reactions, because electron and hole pairs are produced by light energy. The light intensity is too low to provide a sufficient energy for TiO_2 to produce a sufficient amount of electron and hole pairs. This is consistent with the low absorbance values reported previously.

In order to confirm this assumption it becomes necessary to perform photocatalytic experiment at larger light intensity. The sol/gel samples were then investigated with LRGP

setup, where the UV lamp intensity is much higher. Fig. 51 represents the variation of the concentration of methyl orange as a function of irradiation times for different sol/gel samples. The figure includes the measurement using TiO_2 P25.

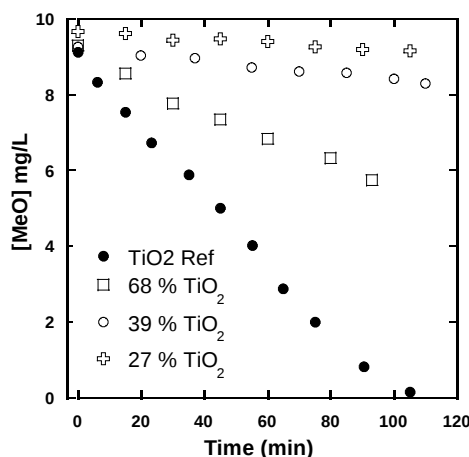


Figure 51: Variation of methyl orange concentration as a function of irradiation time for sol/gel samples and bare TiO_2 at pH = 10.

For TiO_2/BG sample containing 27 % of titania a slight degradation is observed. In the presence of 39 % of TiO_2 , there is some methyl orange degradation, but the efficiency of degradation is inferior to that of the higher titania concentration. The photocatalytic activity of the TiO_2/BG samples is confirmed from the degradation of methyl orange. These results clearly indicate the successful integration and synthesis of the photoreactive titania synthesized by the sol/gel method into the BG system. Moreover, the data emphasize also that the photocatalytic activity considerably depends on both the incident light intensity and the TiO_2 content. The lamp intensity ($I = 10^{-5} \text{ Einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) becomes sufficient to activate the photocatalytic activity of TiO_2 anatase prepared by sol/gel method.

The decay in methyl orange concentration appears linear to the irradiation time. This implies that the rate of reaction is practically independent of the pollutant concentration. The dependence of the reaction rate on the methyl orange concentration is then zero-order, as coprecipitation system. The regression analysis of linear plots leads to the determination of the rate constant related to each sample. The results are presented in Fig. 52 together with this obtained with TiO_2 P25.

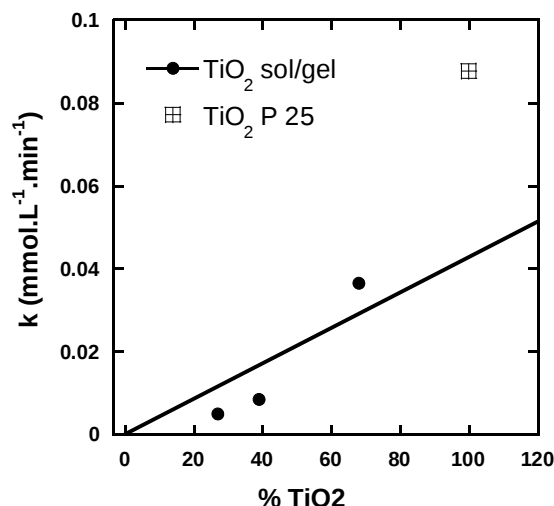


Figure 52: Variation of the rate constant as a function of TiO₂ percentage contents in sol/gel samples compared with TiO₂ P 25 at pH = 10.

The rate constant of sol/gel samples increases with the TiO₂ percentage. For the various sol/gel samples a linear relationship is found experimentally. It is striking that the TiO₂ P25 does not fall on the single line indicating that the TiO₂ P25 photocatalyst shows superior photocatalytic efficiency than the anatase titania prepared in this study. Although anatase TiO₂ prepared by the sol-gel method (137 m² g⁻¹ BET surface area) has a larger surface area than that of TiO₂ P25 (50 m² g⁻¹), its photocatalytic activity is lower. This indicates that the degree of crystallinity of TiO₂ is a significant factor in the photocatalytic activity. The unusually high photocatalytic activity of the TiO₂ P25 is also attributed to the complex structure of this material since it is a mixture of anatase crystallites and rutile phases.

6. Conclusion

The Rietveld theory can be used in the determination of the TiO₂ fraction amount in TiO₂/clay system.

In coprecipitation method, the TiO₂ particles are placed on the surface of clay particles. The coprecipitation procedure causes a small disorganization of bentonite clay particles that appears in the slight increase of the specific surface area of TiO₂/BG system.

For the photocatalytic activity of coprecipitation systems, the TiO₂ particles are not losing their photocatalytic properties. The clay particles have the capacity to be saturated by the methyl orange molecule by cation exchange at pH 3. The methyl orange adsorption increases with the

increasing of clay percentage at this pH. Hence, the combination between the high adsorption capacity of bentonite for methyl orange at pH 3 as well as the high photocatalytic capacity for TiO_2 at this pH leads us to consider that the coprecipitated system can be an interesting system for the depollution of water from organic pollutant.

On the other hand, the sol/gel method creates TiO_2 nanoparticules by cationic exchange between the clay layers. The formation of small TiO_2 nanoparticles between clay layers leads to a specific organization of the clay layers and to the increase of the specific surface area up to $137 \text{ m}^2/\text{g}$.

The low photocatalytic activity for the sol gel system is related to the cristallinity nature of the synthesized nanoparticles. More optimization for the sol gel procedure may leads to an effective photocatalytic system mainly due to the high surface area provided by TiO_2 nanoparticles and the adsorption capacity of the clay layers in this system.

References

- [1] C. Ooka, H. Yoshida, K. Suzuki, and T. Hattori, "Highly hydrophobic TiO₂ pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 67, no. 2–3, pp. 143–150, Feb. 2004.
- [2] K.-I. Shimizu, T. Kaneko, T. Fujishima, T. Kodama, H. Yoshida, and Y. Kitayama, "Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO₂ pillared clays," *Applied Catalysis A: General*, vol. 225, no. 1–2, pp. 185–191, Feb. 2002.
- [3] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969.
- [4] A. G. De La Torre, S. Bruque, and M. a. G. Aranda, "Rietveld quantitative amorphous content analysis," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 34, no. 2, pp. 196–202, 2001.
- [5] P. Paufler, "R. A. Young (ed.). The Rietveld Method. International Union of Crystallography. Oxford University Press 1993. 298 p. Price £ 45.00. ISBN 0–19–855577–6," *Crystal Research and Technology*, vol. 30, no. 4, pp. 494–494, 1995.
- [6] D. L. Bish and S. A. Howard, "Quantitative phase analysis using the Rietveld method," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 21, no. 2, pp. 86–91, 1988.
- [7] R. J. Hill and C. J. Howard, "Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 20, no. 6, pp. 467–474, 1987.
- [8] H. M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement," *Acta Crystallographica*, vol. 22, no. 1, pp. 151–152, 1967.
- [9] D. B. Wiles and R. A. Young, "A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 14, no. 2, pp. 149–151, 1981.
- [10] J. I. Langford, "X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials by H. P. Klug and L. E. Alexander," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 8, no. 5, pp. 573–574, Oct. 1975.
- [11] B. D. CULLITY, *Elements of X-ray Diffraction*. Reading, MA: Addison-Wesley., 1978.
- [12] T. Roques-Carnes, F. Membrey, A. Deratani, M. Boehmer, and A. Foissy, "Study of the Effect of Small Ions as a Key Parameter in the Adsorption of Polyvinylimidazole on Silica and Gold," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 256, no. 2, pp. 273–283, Dec. 2002.

-
- [13] Y. Su Han, J.-W. Lee, and S.-M. Park, "preparation and water adsorption property of a mesoporous TiO₂-montmorillonite nanocomposite," *JCPR*, vol. 11, no. 5, pp. 602–605, 2010.
- [14] K. Kaneko, "Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts," *Journal of Membrane Science*, vol. 96, no. 1–2, pp. 59–89, Nov. 1994.
- [15] A. Neaman, M. Pelletier, and F. Villieras, "The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite," *Applied Clay Science*, vol. 22, no. 4, pp. 153–168, Feb. 2003.
- [16] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," *Surface Science Reports*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, Dec. 2008.
- [17] Y. Kitayama, T. Kodama, M. Abe, H. Shimotsuma, and Y. Matsuda, "Synthesis of Titania Pillared Saponite in Aqueous Solution of Acetic Acid," *Journal of Porous Materials*, vol. 5, no. 2, pp. 121–126, May 1998.
- [18] T. Kaneko, M. Fujii, T. Kodama, and Y. Kitayama, "Synthesis of Titania Pillared Mica in Aqueous Solution of Acetic Acid," *J Porous Mater*, vol. 8, no. 2, pp. 99–109, Mar. 2001.
- [19] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, and J. Y. Ying, "Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 52, pp. 10871–10878, Dec. 1998.
- [20] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, and S. McEvoy, "Role of Nanoparticles in Photocatalysis," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 1, no. 4, pp. 439–458, Dec. 1999.
- [21] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure and applied chemistry. Chimie pure et appliquée (IUPAC)*, vol. 57, no. 4, p. 603.

Figure legends

Figure 1: Spectre Infra rouge de système TiO_2 /argile coop. (c), comparé avec les références TiO_2 P25 (a) et argile Bentonite (b).

Figure 2: Spectre de diffraction X Cu $K\alpha$ de Bentonite brut (b), et de Bentonite gonflée et calcinée a 450°C (a).

Figure 3: Comparaison du pic de réflexion basale: (a) Après gonflement et calcination, (b) Avant gonflement et calcination.

Figure 4: Spectre de diffraction X Cu $K\alpha$ de TiO_2 P25.

Figure 5: Spectre diffraction X Cu $K\alpha$ d'un système TiO_2 /argile cop. (10g/L TiO_2) (b), en comparaison avec l'argile de départ (a).

Figure 6: Spectres d'absorbances dans le domaine UV de nos échantillons références.

Figure 7: Pouvoir photocatalytique des références TiO_2 P25 et Bentonite, dans la dégradation de l'acide salicylique.

Figure 8: Pouvoir photocatalique du système préparé par coprecipitation.

Figure 9: Variation de $\ln C/C_0$ de l'acide salicylique en fonction du temps et en présence de TiO_2 /argile coprecipité.

Figure 10: Variation du potentiel zeta de l'argile et de TiO_2 en fonction du pH.

Figure 11 : Spectre diffraction rayon X Co $K\alpha$ des deux échantillons coprecipitation selon les deux procédures indiquées au niveau de pH.

Figure 12: : Effet de l'ajustement du pH de TiO_2 sur la cinétique de

Figure 13: Effet de l'ajustement du pH du mélange argile/ TiO_2 sur la cinétique de dégradation de l'acide salicylique.

Figure 14: Spectre de Diffraction Rayon X Co $K\alpha$ de deux échantillons coprecipitation selon la durée de gonflement d'argile.

Figure 15: Effet de la durée de gonflement d'argile sur l'efficacité photocatalytique de dégradation de l'acide salicylique.

Figure 16: Spectres Infra rouge de système TiO_2 /argile Sol/Gel. (c), TiO_2 P25 (a) et argile Bentonite (b)

Figure 17: Spectre diffraction X Cu $K\alpha$ d'un système TiO_2 /argile sol/gel. (15.7g IPPT) (b), en comparaison avec l'argile de départ (a)

Figure 18: Pouvoir photocatalytique de mélange TiO_2 /argile préparé par la méthode par sol/gel.

Figure 19: Variation de $\ln C/C_0$ de l'acide salicylique en fonction du temps d'irradiation et en présence de TiO_2 /Argile préparé par sol/gel

Figure 20: Measured and simulated X-ray diffraction pattern of standard sample by TOPAS 4.2

Figure 21: Correlation between measured and calculated percentage of mixtures components.

Figure 22: Adsorption and photocatalytic behaviors of Bentonite clay at different pH.

Figure 23: X ray diffraction patterns of Bentonite clay (BG), Bentonite with methyl orange after dark period (BG Drk), and Bentonite with methyl orange after UV exposure (BG UV).

Figure 24: XRD patterns of different samples prepared by coprecipitation method according to the initial mass of TiO_2 P25 used.

Figure 25: Linear correlation between theoretical values and Rietveld calculated values of coprecipitated samples.

Figure 26: TEM images of the TiO_2 /clay coprecipitated system.

Figure 27: Adsorption-desorption isotherm of nitrogen on TiO_2 P25.

Figure 28: Adsorption-desorption isotherm of nitrogen on Bentonite clay.

Figure 29: Adsorption-desorption isotherm of nitrogen on TiO_2 /clay coprecipitated system (% TiO_2 80 %).

Figure 30: UV-VIS diffuse reflectance spectra of references and coprecipitation samples according to their percentage content of TiO_2 .

Figure 31: Absorbance spectra liquid UV-VIS of coprecipitated samples as a function of the pH of the solution (a ; c), compared with the absorbance of TiO_2 P25 solution (b ; d)

Figure 32: UV-VIS absorbance at 300 nm as a function of pH.

Figure 33: Variation of the methyl orange concentration as a function of the time irradiation for coprecipitated TiO_2 /clay samples at pH=10.

Figure 34: Variation of rate constant as a function of TiO_2 percentage contents in coprecipitated samples at pH=10.

Figure 35: Variation of the methyl orange concentration as a function of the time irradiation for coprecipitated TiO_2 /clay samples at pH=6.

Figure 36: Variation of rate constant as a function of TiO_2 percentage contents in coprecipitated samples at pH=6.

Figure 37: Variation of the methyl orange concentration as a function of the time of irradiation for bare TiO_2 and coprecipitated TiO_2 /clay samples at pH=6.

Figure 38: Linear transform $\ln(C_0/C)$ versus time t of bare TiO_2 and coprecipitated samples at pH = 3

Figure 39: Variation of the rate constant as a function of TiO_2 contents in coprecipitated samples at pH=3.

Figure 40: Adsorption percentage in dark period of all samples as a function of TiO_2 percentage

Figure 41: Half-life time of all photodegradation experiment of methyl orange by coprecipitated samples and bare TiO_2 at different pH as a function of the percentage of TiO_2 .

Figure 42: Normalized half-life variation as a function of TiO_2 percentage for methyl orange degradation by coprecipitated system at different pH.

Figure 43: XRD patterns of different samples prepare by sol/gel method according to the initial mass of IPPT introduced.

Figure 44: Correlation between % TiO_2 in sol/gel samples and the ration Ti/CEC.

Figure 45: TEM images of TiO_2 /clay sol/gel system.

Figure 46: Adsorption-desorption isotherm of nitrogen on TiO_2 /clay, sol/gel system. (% TiO_2 68 %).

Figure 47: UV-VIS diffuse reflectance spectra of references TiO_2 and bentonite clay and sol/gel samples according to their percentage content of TiO_2 .

Figure 48: Absorbance spectra liquid UV-VIS of sol/gel samples as a function of TiO_2 percentage contents at pH = 3.

Figure 49: UV-VIS absorbance of sol/gel dispersion at 300 nm as a function of pH.

Figure 50: Variation of methyl orange concentration as a function of irradiation time for sol/gel sample (68 % of TiO_2) at pH = 3 and pH = 10.

Figure 51: variation of methyl orange concentration as a function of irradiation time for sol/gel samples and TiO_2 bare titane at pH = 10.

Figure 52: Variation of the rate constant as a function of TiO_2 percentage contents in sol/gel samples compared with TiO_2 P 25 at pH=3.

Conclusion générale

Dans le cadre d'une meilleure compréhension des phénomènes (physico-chimiques et photochimiques) se produisant à la surface du catalyseur (sites réactifs de surfaces et/ou d'adsorption) lors de la réaction photocatalytique, nous avons développé une approche originale. Notre objectif dans cette thèse était donc de contrôler les propriétés physico-chimiques et cristallochimiques de matériaux nano-structurés à base de TiO_2 pour la maîtrise des propriétés photocatalytiques à partir de deux concepts. Le premier est basé sur le contrôle du caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface. Le second consiste à utiliser de l'argile comme support du catalyseur ou sous forme de matériau composite.

La première étape de ce travail a consisté à modifier la surface de TiO_2 par greffage (chimisorption) de différentes molécules organiques d'organosilanes. Nous avons utilisé l'hexadecyltrichlorosilane (HTS, hydrophobe) et le N-(6-aminohexyl)-aminopropyl-triméthoxysilane (AHAPS, hydrophile).

Souvent négligé, l'influence des molécules physisorbées peut se révéler très importante lors du greffage du ligand. Nous nous sommes attachés à analyser la participation des molécules d'AHAPS physisorbées lors du greffage d'AHAPS sur la surface de dioxyde de titane. C'est une approche peu courante dans l'analyse du greffage d'un organosilane sur une surface. Notre étude fait apparaître l'importance du phénomène et l'intérêt de l'analyse. La contribution des molécules physisorbées a révélée que ces molécules jouent un rôle fondamental dans le phénomène de greffage car elles apportent une contribution majeure dans la quantité de molécules adsorbées. Le système TiO_2 /AHAPS n'apparaît donc pas comme un bon photocatalyseur car il est difficile de bien contrôler les propriétés physico-chimiques de surface.

Dans le cas de l'HTS, contrairement au cas de l'AHAPS, aucune physisorption parasite ne se produit. Les analyses ont montré qu'il y a un greffage covalent de l'HTS sur les sites polaires (TiOH et TiOH_2^+) de la surface de TiO_2 . L'augmentation de la quantité greffée conduit à une forte diminution des composantes polaires de l'énergie de surface. Le greffage entraîne la formation d'une couche superficielle non compacte d'HTS avec une quantité adsorbée maximale d'HTS de $2,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. La présence du ligand ne provoque pas de modification majeure de la taille des particules de TiO_2 en suspension. Nous avons mis en évidence la présence d'une forte agrégation des particules de TiO_2 dans la suspension (500-1500 nm). La taille des agrégats est principalement déterminée par le pH de la solution et donc la charge de la surface. L'activité photocatalytique de ces matériaux a été évaluée en utilisant la réaction de photodégradation du méthylorange et de l'acide salicylique. La sélectivité du catalyseur a tout d'abord été évaluée. En absence de polluant, l'exposition aux rayons UV conduit à la dégradation du ligand. Par contre,

en présence de polluants, lorsque la dégradation photo catalytique se produit, elle ne dégrade pas le ligand mais le polluant. On peut attribuer au TiO_2 une sorte de sélectivité de photo dégradation vis-à-vis des molécules organiques. Les résultats montrent également que le greffage affecte directement les sites de surface les plus énergétiques (TiOH et TiOH_2^+) et qui sont responsable de la génération des radicaux $\text{OH}^\bullet$. Par conséquent cela peut généralement diminuer l'activité photocatalytique de catalyseur. Par contre le greffage fait apparaître des interactions spécifiques de type hydrophobe-hydrophile liées au pH entre le polluant et la surface de catalyseur.

A pH basique, la charge négative de la surface et du polluant explique la très faible adsorption des polluants à la surface. Lors de l'adsorption d'un composé sur une surface de même charge, les molécules qui entrent dans l'interface sont soumises à une interaction électrostatique répulsive. En l'absence de répulsion électrostatique, à pH acide, l'apparition d'une force hydrophobe entre le polluant et les molécules d'HTS explique la forte augmentation de l'adsorption du méthylorange et de l'acide salicylique. L'intérêt du ligand hydrophobe est donc d'accentuer la probabilité de fixation des polluants à tendance hydrophobes. En nous appuyant sur nos résultats expérimentaux, nous pouvons expliquer que l'adsorption de polluant a la surface d'un catalyseur n'indique pas forcément une meilleure activité photocatalytique.

Le second volet de la thèse a été consacré à la préparation de systèmes TiO_2 /Bentonite np afin de contrôler le dépôt des particules de TiO_2 sur la surface de l'argile. Deux voies ont été envisagées. La première, est basée sur la méthode de coprécipitation qui consiste à faire précipiter les nanoparticules de catalyseur (TiO_2 P25) sur le support argileux de façon contrôlée grâce aux interactions électrostatiques. La seconde, exploite le procédé sol-gel impliquant la présence d'un précurseur comme source de titane. Les particules de titane sont synthétisées par la méthode sol-gel en présence d'argile. En ce qui concerne l'analyse de la quantité de TiO_2 incorporée dans l'argile, nous avons été amené à développer au laboratoire un système de mesure par diffraction de rayons X basé sur l'approche de Rietveld.

En ce qui concerne le mécanisme de coprécipitation, nous avons montré que tout le TiO_2 introduit est coprécipité sur la surface d'argile et entraîne la perte de l'organisation de l'argile. La surface spécifique du système TiO_2 /argile est la même que celle de l'argile seul. L'activité photocatalytique de ces composés a été testée sur la réaction de photodégradation du méthylorange. En l'absence d'adsorption significative du polluant sur la surface (pH 6 et 10), l'activité photocatalytique des composés préparés est systématiquement inférieure à celle du TiO_2 seul. Le rendement photocatalytique est grandement affecté par la quantité de TiO_2

présente dans la suspension. Les échantillons préparés par coprécipitation contiennent moins de dioxyde de titane que celui utilisé comme référence sans argile. Nous avons montré qu'il existe une relation linéaire entre la vitesse de dégradation photocatalytique et la quantité de TiO_2 sur la surface d'argile. Cette relation reste valable lorsque l'on utilise l'échantillon de référence. Cela signifie que l'immobilisation du TiO_2 sur l'argile ne réduit pas l'efficacité photocatalytique du TiO_2 et que l'aggrégation des particules de TiO_2 se produit de la même façon sur l'argile et en suspension. Lorsque l'adsorption du méthyl orange à la surface du système devient importante (pH 3), l'activité photocatalytique des composés TiO_2/BG devient plus importante que celle du TiO_2 seul malgré la plus faible quantité de titane déposée sur l'argile. Il apparaît donc que le facteur qui détermine l'activité photocatalytique est principalement lié à la quantité de polluant adsorbée à la surface. Le méthyl orange s'adsorbe, par échange cationique, sur l'argile et plus précisément entre les feuillets d'argile. L'intérêt de l'argile réside donc dans son grand pouvoir d'adsorption. De plus, la présence du polluant entre les feuillets ne semble pas empêcher sa photodégradation. Il apparaît clairement que la quantité de MeO adsorbée diminue avec la quantité de TiO_2 tandis que la relation linéaire entre la vitesse de dégradation photocatalytique et la quantité de TiO_2 sur la surface d'argile reste valable. Cependant, il est important de noter qu'un mélange $\text{TiO}_2/\text{argile}$ contenant 83% de TiO_2 présente une activité légèrement supérieure à celle de l'échantillon de référence (100% TiO_2). On met donc en évidence l'effet bénéfique de la concentration du polluant à proximité du TiO_2 grâce à l'argile pour la photocatalyse.

La seconde méthode de préparation des systèmes $\text{TiO}_2/\text{Bentonite}$ utilise le procédé sol-gel. Les nanoparticules de dioxydes de titane synthétisées présentent un diamètre de l'ordre de 5-10 nm et sont essentiellement constituées de la phase cristallographique anatase. L'activité photocatalytique des composés préparés selon le mécanisme sol-gel est systématiquement inférieure à celle des composés préparés selon le mécanisme de coprécipitation pour des teneurs similaires en dioxyde de titane. Nous avons clairement mis en évidence l'absence de dégradation photocatalytique dans nos conditions opératoires standards. L'intensité lumineuse fournie par la lampe UV est trop faible pour activer le photocatalyseur. Il a donc fallu modifier le montage de photocatalyse afin d'augmenter l'intensité lumineuse émise par la lampe. Une intensité lumineuse de 10^{-5} Einstein $\text{s}^{-1} \text{L}^{-1}$ a été nécessaire pour obtenir une dégradation photocatalytique. Les nanoparticules de dioxydes de titane anatase synthétisées par le procédé sol-gel présentent une activité photocatalytique inférieure à celle du TiO_2 standard P25. Celui-ci est constitué de phases allotropiques anatase (80 %) et rutile (20 %) qui lui confèrent des propriétés photophysiques particulières.

L'objectif de ce travail était donc de trouver la relation entre les propriétés superficielles et les capacités de dégradation photocatalytique afin d'optimiser les performances du catalyseur. Nous avons montré qu'il était possible d'augmenter l'activité de photodégradation d'un polluant organique en concentrant le polluant sur le photocatalyseur soit par effet hydrophobe (greffage par une molécule hydrophobe) soit en utilisant l'argile comme support de catalyseur. Cependant notre approche basée sur le contrôle des propriétés physico-chimiques de matériaux nanostructurés à base de TiO_2 ne nous a permis d'améliorer les propriétés photochimiques de ces matériaux. Dans la perspective d'une poursuite de cette étude, il serait par conséquent intéressant de travailler sur ces aspects afin : (i) d'augmenter le rendement quantique du processus de photocatalyse et de (ii) développer des photocatalyseurs actifs dans le visible.

En effet, la recombinaison des paires électron-trou est le facteur limitant de l'efficacité de la photocatalyse puisque la probabilité de recombinaison est de 99,9% (i). Cette recombinaison limite la production des radicaux hydroxyles impliqués dans les réactions de dégradation. Par conséquent, l'idée est de modifier la surface de TiO_2 par greffage d'une molécule photo-sensible de type porphyrine (photo-actif). L'idée est d'augmenter le rendement quantique du processus de photocatalyse. En effet, avec ce système, la conversion photon-électron et la séparation électron-trou est effectuée à la fois par les molécules fluorescentes et par les particules de TiO_2 . Des transferts de charge entre le ligand et le TiO_2 sont également anticipés. Cette configuration devrait permettre de limiter fortement le phénomène de recombinaison des excitons (paire électron-trou).

L'un des verrous de la photocatalyse est de trouver des composés pouvant absorber dans le visible (ii). En effet, le TiO_2 n'absorbe qu'environ 3% du spectre solaire et de nombreuses études cherchent à élargir le domaine spectral vers le visible en modifiant le semi-conducteur par couplage avec un autre semi-conducteur ou des quantum dots. Les quantum dots (QDs) sont des cristaux de semiconducteurs de dimensions nanométriques qui présentent des propriétés de fluorescence ajustables par le contrôle de leur diamètre. L'association de TiO_2 avec un autre semi-conducteur ou quantum dots absorbant dans le visible offre ainsi plusieurs avantages. En particulier, le domaine d'action peut ainsi être étendu au visible et la photogénération de transferts de charges entre le semi-conducteur choisi et TiO_2 est à même de limiter les phénomènes de recombinaison des paires électrons-trous. Il sera évidemment judicieux de conserver l'argile comme support de catalyseur.

Resumé

Modification contrôlée des propriétés cristallochimiques et physico-chimique de matériaux nanostructurés à base de TiO₂ pour la maîtrise des propriétés photocatalytiques.

La protection de l'environnement est devenue un enjeu majeur. La photocatalyse hétérogène, technique photochimique d'oxydation avancée, présente l'avantage d'oxyder de très nombreux contaminants de l'eau. Le catalyseur le plus utilisé est le dioxyde de titane (TiO₂) pour des raisons d'efficacité, stabilité et de faible coût de production. Notre objectif dans cette thèse est de mieux maîtriser les propriétés de surface des photocatalyseurs à partir de deux nouveaux concepts. Le premier est basé sur le contrôle du caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface. Le second consiste à utiliser de l'argile comme support du catalyseur ou sous forme de matériau composite. Une première manière de contrôler la surface consiste à la modifier par greffage de différentes molécules organiques de type organosilanes telles que l'hexadecyltrichlorosilane (HTS, hydrophobe) et le N-(6-aminohexyl)-aminopropyl-triméthoxysilane (AHAPS, hydrophile). Une autre manière de contrôler la surface de titane consiste à l'immobiliser sur un support. Le support choisi est l'argile en raison de leur grand pouvoir d'adsorption et de rétention des polluants. La préparation du système s'effectuait en deux voies : la coprecipitation et le sol gel. A la fin de chaque partie des tests photocatalytiques ont été faite pour évaluer l'efficacité du système préparé.

Mots clefs : Photocatalyse hétérogène, dépollution de l'eau, modification de surface, synthèse.

Abstract

Controlled modification of crystal- and physico- chemical properties of nanostructured materials based on TiO₂ for the mastery of photocatalytic properties .

Protecting the environment has become a major issue. The heterogeneous photocatalysis , photochemical advanced oxidation technology has the advantage of oxidizing many contaminants from water . The most commonly used catalyst is titanium dioxide (TiO₂) for reasons of efficiency, stability and low cost of production. Our goal in this thesis is to better control the surface properties of the photocatalysts from two new concepts. The first is based on the control of the hydrophilic or hydrophobic character of the surface. The second is the use of clay as catalyst support or as a composite material. A first way is to control the surface to modify the graft of different organic molecules such as organosilanes such hexadecyltrichlorosilane (

HTS , hydrophobic) and N- (6- aminoethyl) aminopropyl - trimethoxysilane (AHAPS , hydrophilic) . Another way of controlling the surface of the titanium is immobilized on a support. The selected material is clay because of their large adsorption capacity and retention of pollutants. System preparation was carried out in two methods: the coprecipitation and sol/gel. At the end of each part, a the photocatalytic tests were conducted to evaluate the effectiveness of the system developed.

Key words: heterogeneous photocatalysis, depollution of water, surface modification, synthesis.