



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

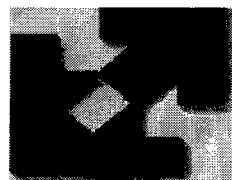
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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>

THESE



Université de Metz

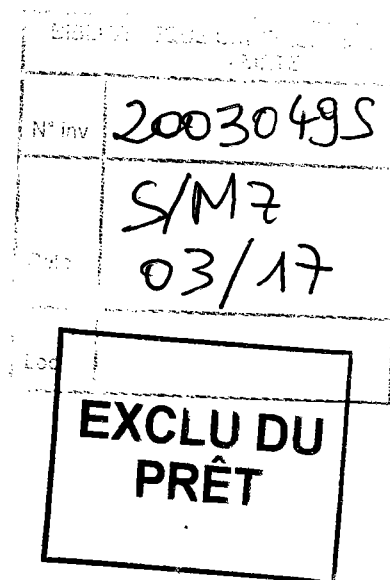
Présentée à l'Université de Metz
Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Metz

Mention : Chimie, Chimie-Physique.

Par

Yassine BESSEKHOUD



Propriétés photocatalytiques de TiO_2 nanocristallins dopés par des cations (Li^+ , Na^+ et K^+) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques / TiO_2 .

Soutenue le 18 Décembre 2003 devant la commission d'examen :

Rapporteurs

M. Pierre Pichat
M. Michael Grätzel

Directeur de recherche au CNRS, Ecole Central de Lyon.
Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Membres du jury :

M. Esther Oliveros
M. Didier Klein
M. Didier Robert
M. Jean-Victor Weber

Professeur à l'Université de Karlsruhe.
Professeur à l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard.
Maître de conférences à l'Université de Metz (Directeur de thèse).
Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse).



BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 486127 0

laboratoire de Chimie et Applications

"What I see in Nature is a magnificent structure that we can comprehend only very imperfectly, and that must fill a thinking person with a feeling of humility. This is a genuinely religious feeling that has nothing to do with mysticism."

"One thing I have learned in a long life: that all our science, measured against reality, is primitive and childlike -- and yet it is the most precious thing we have."

Albert Einstein

A handwritten signature of Albert Einstein in dark ink, appearing as 'A. Einstein'.

The Nobel Prize in Physics 1921

"for his services to Theoretical Physics, and especially for his discovery of the law of the photoelectric effect"

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie et Applications (LCA) de l'Université de Metz sous la direction du Prof. Dr J. V. Weber et du Dr D. Robert.

*Je prie Monsieur M. **FERRIOL** Directeur du Laboratoire de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein du Laboratoire de Chimie et Applications.*

Je remercie particulièrement le Prof. Dr J. V. Weber et le Dr D. ROBERT qui ont bien voulu diriger ma thèse et m'ont constamment éclairé de leurs connaissances. Je tiens à leur adresser toute ma gratitude, pour leur disponibilité à mon égard et pour la confiance qu'ils m'ont témoigné en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de mon travail de recherche. J'ai pu apprécier pendant ma thèse leurs grandes qualités Scientifiques, Humaines et Culturelles.

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur P. **PICHAT**, Directeur de recherche au CNRS et Professeur à l'Ecole Centrale de Lyon (France), et Monsieur M. **GRÄTZEL** Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse) et Directeur du Laboratoire de Photoniques et Interfaces qui ont bien voulu me faire l'honneur et le privilège d'être rapporteurs de ma thèse.*

*Je tiens à remercier Madame E. **OLIVEROS**, Professeur à l'université de Karlsruhe (Allemagne), d'avoir accepté de participer à ce jury. Qu'elle trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.*

*Monsieur D. **KLEIN**, Professeur à l'Université Technologique de Belfort Montbéliard (France), m'honore de sa présence dans ce jury. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements.*

*Que Monsieur le Dr T. **ZIMNY** Maître de conférences à l'université de Metz et membre du LCA, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et de ma*

sincère amitié pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée et pour ses conseils Humains avisés.

*Je ne saurais oublier de remercier Monsieur Le **Dr. N. CHAOUI**, Maître de conférences à l'université de Metz et membre du LCA pour la collaboration qu'il m'a toujours manifestée, pour les discussions scientifiques que nous avons souvent eu, pour sa disponibilité à mon égard et pour sa générosité. Puisse t'il trouver ici l'expression de ma profonde amitié.*

*Mes vifs remerciements vont vers M^{me} **J. MAATOUG** ainsi qu'à toute sa famille pour toute l'aide et le soutien qu'ils m'ont toujours apportés. Puisse t'ils trouver ici l'expression de ma profonde amitié.*

*Je dédie cette thèse à la mémoire de mon Père **Mr Mouhamed Bessekhoud** et à ma Mère M^{me} **Baya Kerkar**. Puisse ma Mère trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour tout le soutien qu'elle m'a toujours témoigné pendant ces longues études et me pardonner pour toutes les années passées dans des laboratoires de recherches où j'étais absent lorsqu'elle avait besoin de moi. Tu es vraiment une Mère extraordinaire et je te serais reconnaissant toute ma vie. Je remercie aussi mes frères **Samir** et **Mouhamed Najibe** pour leurs soutiens permanant et de toute la patience qu'ils ont eue à mon égard.*

*Je voudrais enfin associer à ces remerciements toute l'équipe du laboratoire (LCA) ainsi que tous les membres de l'I.U.T de Chimie de l'Université de Metz, tout particulièrement M^{me} **C. Mitsch** et Mr **A. Koch**.*

Table de matière

	Introduction générale.	P1
	Chapitre I : Eléments de Photocatalyse Hétérogène.	P4
I-1	Introduction.	P5
I-2	Historique des semi-conducteurs utilisés en Photocatalyse Hétérogène.	P7
	<i>I-2.1 Semi-conducteurs à larges bandes interdites $E_g \geq 2.5$ eV</i>	P7
	<i>I-2.2 Semi-conducteurs de bandes interdites réduites $E_g < 2.5$ eV</i>	P9
	<i>I-2.2.1. Les oxydes simples.</i>	P9
	<i>I-2.2.2. Composés des groupes II-VI. Cadmium.</i>	P10
	<i>I-2.2.3. Composés des groupes III-V.</i>	P11
	<i>I-2.2.4. Le Silicium.</i>	P12
	<i>I-2.2.5. Composés lamellaires.</i>	P12
	<i>I-2.2.6. Composés ternaires.</i>	P14
I-3	Rappel sur la physique de la jonction semi-conducteur-électrolyte.	P16
I-4	Principe de la photocatalyse hétérogène appliqué à la dégradation de composés organiques en solution aqueuse.	P23
I-5	Propriétés de TiO_2 nanocristallin.	P25
	<i>I-5.1 Cellules photovoltaïques à base de semi-conducteur nanocristallin.</i>	P26
	<i>I-5.2 Photocatalyse hétérogène.</i>	P28
	<i>I-5.3 Influence de la lumière sur la mouillabilité de TiO_2.</i>	P29
I-6	Références.	P30
	Chapitre II : Préparation, optimisation et étude de dioxyde de titane nanocristallin.	P38
II-1	Introduction.	P39
II-2	Partie expérimentale.	P40
	<i>II-2.1. Préparation des catalyseurs.</i>	P40

	<i>II-2.2. Caractérisation des catalyseurs.</i>	P43
	<i>II-2.3. Détermination de la photoactivité.</i>	P43
II-3	Résultats et discussions.	P44
	<i>II-3.1. Caractérisation des catalyseurs</i>	P46
	<i>II-3.2. Activité photocatalytique.</i>	P49
II-4	Conclusion intermédiaire.	P53
II-5	Optimisation de la méthode de synthèse 4.	P53
	<i>II-5.1. Effet du Méthanol.</i>	P54
	<i>II-5.2. Effet de l'eau.</i>	P56
	<i>II-5.3. Effet de HPC.</i>	P58
	<i>II-5.4. Effet de la température et du temps de reflux.</i>	P59
	<i>II-5.5. Photoactivité du catalyseur optimisé en fonction du type de molécule à dégrader.</i>	P61
II-6	Conclusion.	P63
II-7	Références.	P64
	 Chapitre III : Modification de TiO₂ par Li, Na et K.	P66
III-1	Introduction.	P67
III-2	Expérimentale.	P69
	<i>III-2.1. Préparation des catalyseurs.</i>	P69
	<i>III-2.2. Caractérisations des échantillons.</i>	P69
	<i>III-2.3. Détermination de la Photoactivité.</i>	P70
III-3	Résultats et discussions.	P70
	<i>III-3.1. Analyse DSC.</i>	P70
	<i>III-3.2. Analyses structurales.</i>	P73
	<i>III-3.3. Détermination du pH_{pzc} des catalyseurs.</i>	P75
	<i>III-3.4. Evaluation de la photoactivité de TiO₂ dopé au alcalin.</i>	P78
	<i>III-3.3.1. Effet du sodium.</i>	P78
	<i>III-3.3.2. Effet du Potassium.</i>	P80
	<i>III-3.3.3. Effet du Lithium.</i>	P82
III-4	Investigation du rôle de Li sur la photodégradation de la Malachite Green.	P86

III-5	Conclusion.	P93
III-6	Références.	P95
 Chapitre IV : Applications photocatalytiques de quelques hétérojonctions à base de TiO₂ à des dégradations de composés organiques en solution aqueuse.		P97
IV-1	Introduction.	P98
IV-2	Partie expérimentale.	P101
	<i>IV-2.1. Produits</i>	P101
	<i>IV-2.2. Préparation des semi-conducteurs et des jonctions.</i>	P101
	<i>IV-2.2.1. Préparation des semi-conducteurs à base de sulfure.</i>	P101
	<i>IV-2.2.2. Préparation d'oxydes semi-conducteurs.</i>	P102
	<i>IV-2.3. Analyse radiocristallographique (XRD).</i>	P102
	<i>IV-2.4. Spectroscopie UV-VIS en mode reflectance diffuse.</i>	P102
	<i>IV-2.5. Mesure de l'activité photocatalytique.</i>	P103
IV-3	Résultats et discussions.	P104
	<i>IV-3.1. Analyses radiocristallographiques.</i>	P104
	<i>IV-3.2. Spectroscopie UV-VIS en mode de reflectance diffuse.</i>	P107
	<i>IV-3.3. Evaluation de l'activité photocatalytique des hétérojonctions.</i>	P109
	<i>IV-3.3.1. Rappel sur le processus de transfert d'électrons entre deux semi-conducteurs.</i>	P109
	<i>IV-3.3.2. Etude des jonctions à base de semi-conducteurs sulfurés/TiO₂.</i>	P111
	<i>(a) Etude de la jonction Bi₂S₃/TiO₂.</i>	P111
	<i>(b) Etude de la jonction CdS/TiO₂.</i>	P116
	<i>(c) Synthèse des résultats.</i>	P121
	<i>IV-3.3.3. Etude des jonctions à base d'oxydes/TiO₂.</i>	P123
	<i>(a) Etude de la jonction Cu₂O/TiO₂.</i>	P123
	<i>(b) Etude de la jonction Bi₂O₃/TiO₂.</i>	P126
	<i>(c) Etude de la jonction ZnMn₂O₄/TiO₂.</i>	P129
	<i>(d) Etude de la jonction Fe₂O₃/TiO₂.</i>	P131
IV-4	Conclusion.	P133

IV-5	Références.	P134
	Conclusion générale.	P136
	Perspectives.	P139

Liste des figures et tableaux

Chapitre I

Figure I-1. Schéma énergétique d'un couple rédox avec un semi-conducteur.

Figure I-2. Diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur type p- électrolyte.

Figure I-3. Longueur de pénétration de la lumière $1/\alpha$, épaisseur de la charge spatiale W , longueur de diffusion des porteurs minoritaires L et l'épaisseur du grain d .

Figure I-4. Diagramme simplifié d'un processus photocatalytique hétérogène d'une particule semi-conductrice sous illumination.

Figure I-5. Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant.

Figure I-6. Cellule solaire nanocristalline.

Figure I-7. Rendement quantique de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique en fonction de la surface spécifique de TiO_2 aérogel [168].

Figure I-8. Rendement quantique par unité de surface de la dégradation de l'acide salicylique en fonction de la taille de cristallite de TiO_2 aérogel [168].

Tableau I-1. Différents ions utilisés pour le dopage de n- TiO_2 photoanode.

Tableau I-2. Différents ions utilisés pour le dopage des oxydes de type perovskite.

Tableau I-3. Exemples de sensibilisation de quelques oxydes à large bande interdite à la lumière visible.

Tableau I-4. Exemples d'études effectuées sur des métaux de transition dichalcogenides.

Chapitre II

Figure II-1. Diagramme de préparation de TiO₂ selon la méthode 6.

Figure II-2. Spectres XRD de TiO₂ préparé par la méthode *Sol-Gel* en utilisant différents précurseurs et calciné à 550°C pendant 10h.

Figure II-3. Images SEM d'agréats de TiO₂ calciné 10h à 550°C des méthodes:
(a) Méthode 1 (b) Méthode 4.

Figure II-4. Mécanisme de dégradation photocatalytique de la benzamide en présence de TiO₂ C. Maillard et al [12].

Figure II-5. Dégradation de la benzamide par TiO₂ résultant de la méthode 4 de préparation :
(a) après 2h à 550°C, (b) après 10h à 550°C (c) concentration des intermédiaires de dégradation.

Figure II-6. Dégradation de la Benzamide par TiO₂ issu de la méthode de préparation 6 :
(a) après 2h à 550°C, (b) après 10h à 550°C.

Figure II-7. Dégradation de la Benzamide par TiO₂ préparé par différentes méthodes et calciné 10h à 550°C.

Figure II-8. Effet du méthanol sur la photoactivité de TiO₂ (VM).

Figure II-9. Effet de l'eau sur la photoactivité de TiO₂ (VM).

Figure II-10. Effet de la température du bain sur la photoactivité de TiO₂ (VM).

Figure II-11. Effet du temps reflux sur la photoactivité de TiO₂ (VM).

Figure II-12. Comparaison de la photoactivité de TiO_2 optimisé et le TiO_2 -P25 pour : (a) l'acide 4-Hydroxybenzoïque, (b) le Vert de malachite, (c) la Benzamide.

Tableau II-1. Produits utilisés pour la préparation des catalyseurs.

Tableau II-2. Quelques propriétés physiques des catalyseurs obtenus.

Tableau II-3. Quelques propriétés de TiO_2 fonction de paramètres de synthèses.

Tableau II-4. Surface spécifique et constante de vitesse de dégradation du vert de malachite par les différents TiO_2 .

Chapitre III

Figure III-1-a. DSC of $x\%\text{Li-TiO}_2$ ($x=0,1,3,5$).

Figure III-1-b. DSC de $x\%\text{Na-TiO}_2$ ($x = 0, 1, 3, 5$).

Figure III-1-c. DSC of $x\%\text{K-TiO}_2$ ($x=0.1.3.5$).

Figure III-2. XRD patterns of (a) $5\%\text{Li-TiO}_2$, (b) $5\%\text{Na-TiO}_2$ and (c) $5\%\text{K-TiO}_2$.

Figure III-3. Détermination du pH_{pzc} par la méthode *pH-drift* de $x\%\text{A-TiO}_2$ ($\text{A}=\text{Li, Na, K}$).

Figure III-4. Temps de demi vie du VM en fonction de TiO_2 dopé par Na.

Figure III-5. Temps de demi vie de la 4-HBZ en fonction de TiO_2 dopé par Na.

Figure III-6. Temps de demi vie de la BZ en fonction de TiO_2 dopé par Na.

Figure III-7. Temps de demi vie du VM en fonction de la concentration en K dans TiO_2 .

Figure III-8. Temps de demi vie de la 4-HBZ en fonction de la concentration en K dans TiO_2 .

Figure III-9. Temps de demi vie de la BZ en fonction de TiO_2 dopé par K.

Figure III-10. Temps de demi vie de la BZ en fonction de TiO_2 dopé par K et préparé par : (a) Sol-Gel (b) imprégnation.

Figure III-11. Temps de demi vie de la 4-HBZ en fonction de TiO_2 dopé par Li et préparé par : (a) Sol-Gel (b) imprégnation.

Figure III-12. Temps de demi vie du VM en fonction de TiO_2 dopé par Li et préparé par : (a) Sol-Gel (b) imprégnation.

Figure III-13. Dégradation photocatalytique du la VM par TiO_2 dopé au Li préparé par : (a) méthode sol-gel (b) imprégnation.

Figure III-14. Illustration du transport de charges se produisant entre la Malachite Green et $n\text{-TiO}_2$.

Figure III-15. Dégradation du VM par TiO_2 (sol-gel) et TiO_2 -P25 modifiés par Li.

Figure III-16. Dégradation du VM en présence de TiO_2 pure et Li^+ à différente concentration.

Figure III-17. Dégradation de Orange II par TiO_2 pure et 5%Li- TiO_2 *i*.

Figure III-18. Dégradation préférentielle des intermédiaires réactionnels issus de la dégradation du vert de malachite.

Schéma III-1. Schématisation de la distribution du lithium dans TiO_2 en fonction de la méthode de synthèse.

Tableau III-1. Quelques propriétés physiques des catalyseurs préparés.

Tableau III-2. Pourcentage de MG adsorbé sur $x\% \text{Li-TiO}_2$ *d, i* ($x = 0, 1, 3, 5$).

Chapitre IV

Figure IV-1. Spectres XRD des jonctions CdS/TiO₂ préparées par précipitation de CdS en présence de TiO₂.

Figure IV-2. Spectre XRD de Cu₂O et Bi₂O₃.

Figure IV-3. Variation de l'absorbance normalisée en fonction de la longueur d'onde de : CdS (a), CdS(50%) /TiO₂ (b) et CdS(10%) /TiO₂ (c) préparées par précipitation, CdS(50%)/TiO₂ (d) préparée par mélange et TiO₂-P25 (e).

Figure IV-4. Variation de l'absorbance normalisée en fonction de la longueur d'onde de : Bi₂S₃ (a), Bi₂S₃(50%)/TiO₂ (b), Bi₂S₃(30%)/TiO₂ (c), Bi₂S₃(10%)/TiO₂ (d) préparées par précipitation, TiO₂-P25 (e).

Figure IV-5. Variation de l'absorbance normalisée en fonction de la longueur d'onde de : Cu₂O (a), Cu₂O(50%)/TiO₂ (b), Cu₂O(30%)/TiO₂ (c), Cu₂O(10%)/TiO₂ (d) préparées par mélange, TiO₂-P25 (e).

Figure IV-6. Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre un SC à bande interdite réduite et TiO₂ en jonction : (a) sous lumière Visible, (b) sous lumière UV-Visible.

Figure IV-7. Dégradation de Orange II sous lumière *Visible* par les jonctions Bi₂S₃/TiO₂ préparées par : (a) mélange directe, (b) précipitation de Bi₂S₃ en présence de TiO₂.

Figure IV-8. Dégradation de Orange II sous lumière *UV-Visible* par les jonctions Bi₂S₃/TiO₂ préparées par : (a) mélange directe, (b) précipitation de Bi₂S₃ en présence de TiO₂.

Figure IV-9. Dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque par la jonction Bi₂S₃/TiO₂ 10% sous lumière : (a) *Visible*, (b) *UV-Visible*.

Figure IV-10. Dégradation de la benzamide par la jonction Bi₂S₃/TiO₂ 10% sous lumière : (a) *Visible*, (b) *UV-Visible*.

Figure IV-11. Dégradation de Orange II sous lumière *Visible* par les jonctions CdS/TiO₂ préparées par : (a) mélange directe, (b) précipitation de CdS en présence de TiO₂.

Figure IV-12. Dégradation de Orange II sous lumière *UV-Visible* par les jonctions CdS/TiO₂ préparées par : (a) mélange directe, (b) précipitation de CdS en présence de TiO₂.

Figure IV-13. Dégradation de la benzamide par la jonction CdS/TiO₂ 50% sous lumière : (a) *Visible*, (b) *UV-Visible*.

Figure IV-14. Dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque benzamide par la jonction CdS/TiO₂ 50% sous lumière : (a) *Visible*, (b) *UV-Visible*.

Figure IV-15. Diagrammes énergétiques des hétérojonctions Bi₂S₃/TiO₂ (a) et CdS/TiO₂ (b) à pH 7 [16, 37].

Figure IV-16. Dégradation de Orange II par la jonction Cu₂O/TiO₂ sous lumière : (a) *Visible*, (b) *UV-Visible*.

Figure IV-17. Dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque par la jonction Cu₂O/TiO₂ sous irradiation *UV-Visible*.

Figure IV-18. Diagramme énergétique de la jonction Cu₂O/TiO₂ [27,1].

Figure IV-19. Dégradation de Orange II par la jonction Bi₂O₃/TiO₂ sous lumière : (a) *Visible*, (b) *UV-Visible*.

Figure IV-20. Dégradation de la benzamide par la jonction Bi₂O₃/TiO₂ sous irradiation *UV-Visible*.

Figure IV-21. Dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque par la jonction Bi₂O₃/TiO₂ sous irradiation *UV-Visible*.

Figure IV-22. Dégradation de Orange II par la jonction ZnMn₂O₄/TiO₂ sous irradiation *UV-Visible*.

Figure IV-23. Diagramme énergétique de la jonction $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ [29,31].

Figure IV-24. Dégradation de orange II par la jonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sous irradiation UV-Visible.

Figure IV-25. Diagramme énergétique de la jonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ à pH 7 [31].

Introduction générale.

Introduction générale.

L'évolution des l'activités industrielles et agricoles de l'homme ainsi que de son mode de consommation a conduit à une augmentation importante de la nature et de la quantité de déchets produits. Les effets sur l'environnement ont été immédiats : contamination des ressources en eau potable, contamination des sols et pollution atmosphérique. Ce que l'homme produit en 1 heure, la nature prend des années voir des siècles à l'éliminer. Devant la prise de conscience des problèmes environnementaux ces dernières années, la recherche a beaucoup évoluée dans le domaine du traitement de la pollution en particulier en milieu aqueux. Bien que le traitement biologique des eaux contaminées soit considéré comme un procédé idéal car il est issu de processus naturel, il présente le désavantage de ne pouvoir dégrader certains types de molécules organiques hautement toxiques dites bio-récalcitrantes.

De nombreux progrès ont été effectués ces dernières années sur le développement de nouvelles techniques capables de détruire ces composés bio-recalcitrants, en les rendant biodégradables ou en les détruisant totalement (minéralisation). Ces méthodes produisent des espèces hautement réactives qui vont dégrader les composés organiques même les plus récalcitrants. Ces procédés sont appelés « procédés d'oxydations avancées ». Leur principe repose sur la formation de radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$). Ces radicaux sont très réactifs car leur potentiel d'oxydation est relativement élevé (2,8 V). Ces techniques sont dans l'ensemble très satisfaisantes mais font appel à l'utilisation massive de produits comme H_2O_2 ou O_3 ce qui engendre un coût relativement élevé du traitement. La photocatalyse hétérogène fait partie de ces procédés. Cette méthode permet de produire des radicaux $\text{OH}^\bullet$ à partir d'un semi-conducteur plongé dans la solution à traiter, qui est soumise à un rayonnement approprié. L'oxyde de titane (TiO_2) est l'un des semi-conducteurs les plus utilisé dans ce but. L'énergie solaire étant gratuite et TiO_2 très peu onéreux, cette technique nous semble très attractive à développer.

TiO_2 est un bon photocatalyseur car il possède une grande stabilité chimique et photoélectrochimique, une faible toxicité et une réactivité appréciable. Il peut être utilisé en poudre ou supporté sur des matériaux très divers. Ses méthodes de préparation sont relativement simples et le catalyseur peut être régénéré facilement. Cependant, TiO_2 présente deux problèmes majeurs : 1) sa bande interdite relativement grande ($\sim 3,2$ eV) fait de lui un

matériau inadapté pour une exploitation maximale du spectre solaire ou l'émission maximale se situe à 1,6 eV et 2) un faible rendement quantique de conversion de la lumière dû à un fort taux de recombinaison des charges (électron et trou).

Trois stratégies de modification des propriétés physiques (bande interdite, transfert de charges) de TiO_2 sont à notre avis très prometteuses, elles concernent :

- 1- La synthèse de TiO_2 possédant des tailles de cristallites inférieures à 30 nm ;
- 2- Le dopage de TiO_2 par des métaux ;
- 3- La sensibilisation de TiO_2 par des colorants ou par la formation de jonction.

Dans le premier cas, le but est de réduire la distance parcourue par les charges avant de se recombiner. Dans le deuxième cas le but est d'introduire des défauts dans le réseau de TiO_2 pour améliorer la séparation des charges. Dans le troisième cas il s'agit d'étendre le spectre d'absorption de TiO_2 dans le domaine de la lumière visible afin d'obtenir une meilleure exploitation du rayonnement solaire.

Le but de ce travail est d'évaluer les performances photocatalytiques de TiO_2 par l'utilisation et le développement des trois stratégies citées précédemment et de contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres pour lesquels les objectifs suivants sont recherchés :

Chapitre I : Eléments de Photocatalyse Hétérogène.

Nous avons commencé par faire un état des lieux sur les matériaux utilisés en photocatalyse hétérogène (développements, domaines d'applications, avantages et handicaps) afin de mieux situer TiO_2 par rapport aux autres semi-conducteurs. Nous avons aussi fait de brefs rappels sur la physique de l'interface semi-conducteur électrolyte et sur le principe de la dégradation de composés organiques en solution, puis une mise en évidence de l'importance de l'utilisation de TiO_2 nanocristallin et des nouvelles propriétés résultantes.

Chapitre II : Préparation, optimisation et étude de dioxyde de titane nanocristallin.

Dans ce chapitre nous décrivons la préparation TiO_2 nanocristallin par différentes méthodes de synthèse pour étudier l'influence de certains facteurs sur l'activité photocatalytique tels que : la taille des cristallites ; les phases cristallines en présence et la surface spécifique. Nous avons cherché à optimiser la méthode de synthèse produisant le catalyseur le plus performant dans le cas d'un polluant modèle, puis nous avons généralisé l'étude à un ensemble de molécules organiques.

Chapitre III : Modification de TiO_2 par Li, Na et K.

Nous étudions dans ce chapitre l'effet des métaux alcalins (Li, Na, K) sur les propriétés physico-chimiques de TiO_2 nanocristallin et sur leurs performances photocatalytiques en faisant varier : les concentrations de chaque alcalin ; la méthode de préparation et le type de polluant à dégrader. Nous vérifions aussi si le sodium a bien pour effet de désactiver TiO_2 quelque soit le type de polluant à dégrader tel que reporté dans la littérature. Nous suggérons le rôle de chaque alcalin dans la variation des performances photocatalytiques de TiO_2 dopé.

Chapitre IV : Applications photocatalytiques de quelques hétérojonctions à base de TiO_2 à des dégradations de composés organiques en solution aqueuse.

Nous préparons les hétérojonctions suivante : CdS/TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ et $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ dans le but d'étendre la réponse spectral de TiO_2 . Nous démontrons l'injection d'électron lorsque elle a lieu et nous déterminons les performances photocatalytiques de ces jonctions sous lumière visible tout en les reliant au positionnement des bandes d'énergies de chaque semi-conducteur. Nous étudions aussi le comportement de ces jonctions dans des conditions réelles (lumière UV-Visible) afin d'observer la part de recombinaisons des trous et des électrons pouvant se produire lorsque les deux semi-conducteurs sont excités.

Chapitre I :

Eléments de Photocatalyse Hétérogène.

Chapitre I : Eléments de Photocatalyse Hétérogène.

I-1	Introduction	P5
I-2	Historique des semi-conducteurs utilisés en Photocatalyse Hétérogène	P7
	<i>I-2.1 Semi-conducteurs à larges bandes interdites $E_g \geq 2.5 \text{ eV}$</i>	P7
	<i>I-2.2 Semi-conducteurs de bandes interdites réduites $E_g < 2.5 \text{ eV}$</i>	P9
	<i>I-2.2.1. Les oxydes simples.</i>	P9
	<i>I-2.2.2. Composés des groupes II-VI. Cadmium.</i>	P10
	<i>I-2.2.3. Composés des groupes III-V.</i>	P11
	<i>I-2.2.4. Le Silicium.</i>	P12
	<i>I-2.2.5. Composés lamellaires.</i>	P12
	<i>I-2.2.6. Composés ternaires.</i>	P14
I-3	Rappel sur la physique de la jonction semi-conducteur-électrolyte.	P16
I-4	Principe de la photocatalyse hétérogène appliqué à la dégradation de composés organiques en solution aqueuse.	P23
I-5	Propriétés de TiO_2 nanocristallin.	P25
	<i>I-5.1 Cellules photovoltaïques à base de semi-conducteur nanocristallin.</i>	P26
	<i>I-5.2 Photocatalyse hétérogène.</i>	P28
	<i>I-5.3 Influence de la lumière sur la mouillabilité de TiO_2.</i>	P29
I-6	Références	P30

I- Eléments de Photocatalyse Hétérogène.

I-1. Introduction

La photocatalyse hétérogène est une science pluridisciplinaire qui a évolué étroitement avec les besoins des hommes en matière énergétique et d'environnement [1-7]. Les premiers travaux sur la photoélectrochimie ont débuté en 1969 au Japon [8]. Ils ont porté sur la décomposition de l'eau en H_2 et O_2 (le photosplitting) en utilisant un semi-conducteur sous illumination [9]. Dès le premier choc pétrolier, survenu au début des années 70, les travaux se sont orientés vers la conversion et le stockage de l'énergie solaire comme une alternative aux sources d'énergie d'origines fossiles. Deux axes principaux ont été développés : le premier consiste à produire de l'énergie sous forme chimique (production d'hydrogène) ; le deuxième consiste à produire de l'électricité à partir de la lumière solaire (le photovoltaïque). Ce dernier est en constant développement. Ainsi, de récents travaux ont permis de mettre au point une cellule possédant un rendement de $\sim 24\%$ [10].

A partir du début des années 80, de nouvelles applications de la photoélectrochimie apparaissent. Elles concernent principalement le traitement des effluents en milieu aqueux et la synthèse photocatalytique. La plupart des travaux ont pour objectif la dégradation de polluants organiques en solution aqueuse. L'intérêt de cette technique réside dans le fait qu'elle permet de détruire la plupart des composés organiques d'une manière efficace (minéralisation totale, le produit final étant CO_2 , H_2O et acide minéral), et ce même pour de très faibles concentrations, ce qui ne peut être obtenu par les méthodes classiques.

Quant à la pollution d'origine minérale, la majorité des métaux de transition peuvent être récupérés [11, 12], mais ils ont pour effet de désactiver le semi-conducteur en se déposant à sa surface. Les autres composés comme les nitrates [13] ou les chlorures sont difficiles à éliminer car la position de leurs potentiels d'oxydo-réduction se trouve soit au dessus de la bande de conduction pour les réactions de réduction, soit en dessous de la bande de valence pour les réactions d'oxydation. Différentes techniques ont été développées pour l'élimination de ce type de composés en solution aqueuse. La plus prometteuse semble être la micro-injection d'électrons. Cependant, les rendements obtenus demeurent relativement faibles pour

une exploitation industrielle du procédé. Rappelons à cet effet que les nitrates et les pesticides, tous deux issus de l'agriculture intensive, sont des sources de pollution majeures des rivières et des nappes phréatiques. Ils présentent un réel danger pour l'homme, la faune et la flore.

Avec la prise de conscience des problèmes d'environnement dans les années 90 et devant la croissance continue de la pollution atmosphérique de source biogénétique et anthropogénique [14,15], une nouvelle application de la photoélectrochimie s'est développée. Elle concerne la photodégradation des composés organiques volatils (COVs) sur des semi-conducteurs [16,17]. De plus, la photoconversion des NO_x en N_2 et O_2 [18,19] a été réalisée avec grand succès. La grande vitesse de dégradation des polluants en phase gazeuse a conduit un essor considérable de cette technologie dans le domaine industriel. En effet, de nombreuses applications industrielles dans le domaine du traitement de l'air sont apparues récemment.

Les années 90 ont vu aussi apparaître une nouvelle génération de cellules solaires nanocristallines mises au point par Grätzel et al [20]. Son principe de fonctionnement est aussi simple qu'efficace. C'est l'une des idées les plus innovantes survenues ces trente dernières années. Elle utilise comme principe la micro-injection d'électrons dans du TiO_2 mésoporeux par un photosensibilisateur adsorbé à sa surface. L'ensemble fonctionnant comme une photoanode reliée à une cathode en verre conducteur dans un électrolyte aqueux approprié « Ceci sera développé à la section I-5.1 de ce chapitre ».

L'évolution de la photocatalyse hétérogène et de ses nombreuses applications est largement tributaire de l'évolution de la recherche dans le domaine des sciences des matériaux. Nous reportons dans ce chapitre un aperçu sur l'historique des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse, leurs domaines d'applications, leurs avantages ainsi que leurs inconvénients. Après un bref rappel sur la physique de la jonction semi-conducteur électrolyte, nous présenterons le principe de la photocatalyse hétérogène appliqué à la dégradation de composés organiques en solution aqueuse. L'intérêt de TiO_2 en nanoparticule et la variation de ses propriétés physico-chimiques seront illustrés à travers plusieurs exemples d'applications.

I-2. Historique des semi-conducteurs utilisés en Photocatalyse Hétérogène

I-2.1 Semi-conducteurs à larges bandes interdites $E_g \geq 2.5 \text{ eV}$

Les semi-conducteurs possédant une grande bande interdite sont peu efficaces. Ceci est dû à une absorption très limitée dans le spectre solaire qui se cantonne à l'UV et à l'IR. De nombreuses stratégies ont été adoptées pour résoudre ce problème parmi lesquelles:

- (a) Dopage des matériaux par différents ions, afin d'introduire des états d'énergie intermédiaires dans la bande interdite, ce qui permet d'étendre le spectre d'absorption au spectre visible (tableaux I-1, I-2) ;
- (b) Modification de la surface du semi-conducteur avec des espèces luminescentes. (e.g. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, bpy = 2,2'-bipyridine (tableau I-3) ;
- (c) Traitement mécanique de la surface du semi-conducteur afin d'introduire des états d'énergies sub band-gap. Par exemple le polissage.

Les semi-conducteurs les plus représentatifs de cet effort d'extension de propriétés sont l'oxyde TiO_2 et les oxydes de type perovskite.

Tableau I-1. Différents ions utilisés pour le dopage de n- TiO_2 photoanode.

Dopants	Références
Al, Sr, Ga, Eu, B	[21]
Al, Cr	[22]
Be	[23]
Al, V, Cu, Y, Ta, Nb, Mo, Ni, Pb,	[24]
Ni, Cr, Zn, Cd	[25]
Cr, Mn, V, Cu, Ni, Zn	[26]
Ni, Nb	[27]
Cr, Co, Ni, V, Mn	[28]
Li, Zn, Cd, Ce, Co, Cr, Fe, Al, Mn, Pt	[29]
Ru	[30]
Ag, Au, Pt	[31]
Li, Na, K	[32]

Tableau I-2. Différents ions utilisés pour le dopage des oxydes de type perovskite.

oxyde	dopant	référence
SrTiO ₃	Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni	[33]
SrTiO ₃	Ni, V,	[34]
CaTiO ₃ , SrTiO ₃ MgTiO ₃ , CaZrO ₃ , SrZrO ₃	Cr, Mn, Ni	[35]
SrTiO ₃	Cr, Co, Pt, Rh	[36]
NiTiO ₃	Nb	[37]
SrTiO ₃	Cr sur un filme de RuO _x	[38]
SrTiO ₃	Ru, V, Cr, Ce, Co, Rh	[39]
SrTiO ₃	Zr	[40]

Tableau I-3. Exemples de sensibilisation de quelques oxydes à large bande interdite à la lumière visible.

Sensibilisateurs/Substrats	Références
Rose Bengale\ZnO	[41]
Rose Bengale\TiO ₂	[42]
Ru(bpy) ₃ ²⁺ \TiO ₂	[43]
Ru(bpy) ₃ ²⁺ \TiO ₂ , SnO ₂	[44]
Rhodamine B\SnO ₂ , TiO ₂	[45]
Ru(bpy) ₃ ²⁺ \TiO ₂	[46]
Eosine Y\ ZnO	[47]
Rhodamine B\ ZnO	[48]
Copper phthalocyanine\ ZnO	[49]
Chlorophyll a\ SnO ₂	[50]
Rhodamine B\ SnO ₂ , TiO ₂	[51]
Cyanine \ ZnO	[52]
Eosine Y, Phloxine B, Erythrosine, Rosse Bengal, metal tetraphenyl-porphyrine\TiO ₂ , ZnO	[53]
Rose Bengale\Al-Doped ZnO, CdS, TiO ₂	[54]
Prussian Blue\ TiO ₂	[55]
Humic Acide\ TiO ₂	[56]
Methyl Viologen\ CdS	[57]
Methyl Viologen-Acetate\TiO ₂	[58]

D'une manière générale l'extension du spectre d'adsorption des matériaux à grande bande interdite dans le domaine du visible ne relève pas d'une grande difficulté. Cependant, cet effet s'accompagne d'une variation sensible des propriétés physico-chimiques.

Il a souvent été observé que ce changement dans les propriétés optiques induit la variation de la mobilité électronique et des propriétés de transport. Les stabilités chimique et électrochimique se trouvent aussi modifiées. En effet beaucoup de matériaux d'une remarquable stabilité à l'état pur deviennent sujets à photocorrosion et présentent une trop grande densité de courant dans le noir. La durée de vie des matériaux se trouve alors très affectée. L'accroissement de la photoréponse dans le domaine du visible ne s'accompagne pas automatiquement de la croissance du rendement de conversion. L'efficacité du matériau est souvent tributaire du type de molécules à dégrader, de la limite de la vitesse d'injection des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur dans le cas de la photosensibilisation par un colorant ou par l'augmentation de la concentration des défauts par traitement mécanique qui peuvent soit activer le catalyseur par la création des états de sub band-gap ou alors ces mêmes défauts peuvent jouer le rôle de centre de recombinaison électrons - trous.

I-2.2. Semi-conducteurs de bandes interdites réduites $E_g < 2.5$ eV

I-2.2.1. Les oxydes simples.

L'oxyde Fe_2O_3 est certainement l'oxyde le plus étudié dans cette catégorie de semi-conducteurs. Ceci est dû à sa bande interdite relativement faible ($E_g=2.2$ eV). Le premier exemple rapportant l'utilisation de cet oxyde en photocatalyse pour la décomposition de l'eau, consistait en la formation de jonction 'p-n diode' à base de p-GaP et n- Fe_2O_3 [59]. Un système similaire comprenant n-et p- Fe_2O_3 a aussi été mis au point [60]. Le silicium a été utilisé pour doper ce matériau. Cependant, une efficacité de 0,05% a été rapportée contrairement à ce qui était envisagé, ce qui relance les questions relatives aux limites intrinsèques de ce matériau [61]. Ce qui peut nous amener à conclure que la plupart des limitations sont dues aux mauvaises propriétés de surface plutôt qu'aux propriétés de transport à l'interface du semi-conducteur en solution [61]. Une étude plus approfondie a permis de démontrer que la présence de l'oxyde Fe_3O_4 en couche mince à la surface de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ était responsable de l'apparition du photocourant ; une augmentation de la résistivité a été observée après l'élimination de cette couche [62]. Différents dopants ont été utilisés pour diminuer la

résistivité du matériau [62-64]. L'utilisation du Pt dispersé à la surface de $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a eu comme effet d'accroître le photoeffet [65].

Deux autres oxydes, NiO ($E_g = 1,4 \text{ eV}$) et CuO ($E_g = 1,35 \text{ eV}$) appartiennent à cette catégorie de semi-conducteurs. Ils sont généralement de type p et présentent des problèmes de recombinaison des porteurs de charges [66,67]. De plus, CuO a montré une instabilité photo électrochimique [68]. En comparaison avec Fe_2O_3 , ces deux matériaux ne sont pas prometteurs pour une utilisation en photoélectrochimie (PEC).

I-2.2.2. Composés des groupes II-VI. Cadmium.

Les composés de type CdX (avec $X = \text{S}, \text{Se}$ et Te) sont appelés 'chalcogenides'. Ils ont fait l'objet d'une attention toute particulière pendant ces vingt dernières années [69]. La majorité de ces travaux ont été orientés vers l'utilisation de ces matériaux en cellule PEC. L'utilisation de ces matériaux sous forme monocristalline est peu pratique et ne peut être appréciée que comme modèle. Pour cette raison, des recherches intensives ont été effectuées pour la synthèse de ces composés sous forme polycristalline, elles ont été rapportées par G. Hodes et al [70]. La sensibilité de ces matériaux à la photocorrosion en milieu aqueux présente un sérieux handicap lors de leurs utilisations en PEC. Pour cela, certains auteurs ont préconisé leur utilisation en présence d'électrolytes non aqueux, comme l'acetonitrile par exemple. Une autre approche consiste à utiliser par exemple CdS en milieu sulfuré (S^{2-}). Ce dernier présente une stabilité remarquable dans ce milieu [71], ainsi il a pu être utilisé comme générateur d'hydrogène à partir de l'eau et comme dépolluant en stockant les sulfures sous forme de polysulfures. De récents travaux ont permis de mettre au point des films de CdS , de très bonne tenue mécanique et d'optimiser les propriétés optiques et électriques [72,73]. Cette classe de matériau est aussi utilisée pour la mise au point de cellules solaire de configuration simple comme CdS/CdTe [74] ou de configuration complexe $\text{Metal}/\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{TCO}/\text{Glass}$ [75].

Un autre groupe de composés de classe II-V continue de présenter une grande attraction et font l'objet de développements très importants ces dernières années. Ils sont représentés par ZnSe ($E_g = 2,67 \text{ eV}$), ZnTe ($E_g = 2,3 \text{ eV}$) et le système $\text{ZnTe}-\text{CdTe}$ [76-78].

I-2.2.3. Composés des groupes III-V.

Les composés les plus étudiés dans cette classe sont GaAs, GaP, et InP. Tous ces composés peuvent être aussi bien de type n que p. Les systèmes PEC a base de n-GaAs ont montré un très haut rendement de conversion [79,80]. Dans le but de rendre ce candidat plus attractif pour une utilisation pratique en PEC, des efforts ont été faits pour passiver la recombinaison des porteurs de charges aux joints de grains en croissance polycristalline par épitaxie [70, 81, 82]. Les résultats obtenus sont encourageants. Cependant, la grande vitesse de recombinaison des charges aussi bien à la surface qu'à l'interface du semi-conducteur/électrolyte reste un problème intrinsèque au matériau qui est très difficile à surmonter. Une optimisation des paramètres de synthèse de ce composé a permis une amélioration certaine de ses propriétés [83,84].

InP de type-p a été très largement utilisé en photoélectrolyse [85]. Cependant, sa plus grande efficacité a été observée en transformant l'énergie solaire en électricité dans un système PEC utilisant P-InP au contact d'une solution acide de VCl_3 - VCl_2 utilisée comme électrolyte [86-88]. L'utilisation de p-InP a montré une tendance à la photocorrosion oxydative de la surface.

La majorité des études sur GaP ont été confinées à une conduction par trou. Il a été très largement utilisé pour la 'Endergonic Chemical Reactions' [89,90]. Contrairement a GaAs et InP, sa bande interdite est importante ($E_g=2.4$ eV). Pour étendre son spectre d'absorption au spectre visible, différents dépôts en monocouche de métaux comme : l'or, l'argent, le palladium et le cuivre à la surface d'une électrode ont été réalisés. Cela a eu pour effet de créer des états de Sub bande gap [91,92]. De même, par l'implantation d'hydrogène et d'hélium ionique [93] ou par la modification de sa surface par du ruthénium [94].

Les mêmes remarques que pour les autres produits peuvent être faites pour la stabilité photoélectrochimique de GaP. La présence de couche d'oxyde à la surface de ce dernier joue un rôle déterminant pour la stabilité photocathodique [95]. Un autre aspect très intéressant de son utilisation, consiste en la construction de batterie PEC avec n-GaP en milieu aqueux contenant le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-3-}$. L'énergie générée par la photoanode est stockée par le dépôt de Ni sur un substrat de platine [96].

I-2.2.4. Le Silicium.

Le silicium est sans équivoque le matériau le plus étudié et le plus utilisé dans les systèmes PEC. Le niveau des connaissances et son utilisation massive dans le domaine des hautes technologies (par exemple le photovoltaïque) font de lui un matériau populaire. Le silicium possède une bande interdite indirecte qui entraîne l'emploi d'une couche importante de ce matériau. Cependant, sous forme amorphe, il a une bande gap de transition directe qui est, de plus, optimal par rapport au spectre solaire ($E_g=1.4\text{eV}$ vs $E_g=1.1\text{eV}$ pour le silicium cristallisé). L'extrême photocorrosion du silicium et sa passivation ont fait l'objet de travaux intensifs. Différentes approches ont été réalisées, comme le revêtement, la dérivation, le dopage en surface, l'utilisation de solvant non aqueux ou encore une jonction avec un matériau de type-p pour protéger la couche d'oxyde native.

La photodécomposition anodique de n-Si a pu être éliminée par dérivation de groupement OH via silylation [97,98]. Des ferrocènes électro-actifs sont attachés en surface comme médiateurs appropriés au transfert de charges des agents réducteurs en solution. De hautes performances ont été reportées pour une cellule PEC utilisant n-Si en présence de MeOH et ferrocène comme système redox [99].

Une approche similaire à celle faite pour p-InP, une photoélectrode formée de p-Si dans une solution acide de $V^{3+/2+}$ a montré de bonnes et durables performances [100]. De plus, la formation d'oxyde natif à la surface de Si est déterminante pour sa stabilité.

Si amorphe dans sa forme hydrogénée a fait l'objet de travaux importants [101,102], que ce soit en milieu aqueux [101] ou non aqueux [102]. Le silicium amorphe a montré des performances très proches de celles obtenues en utilisant n-Si dans des conditions comparables.

I-2.2.5. Composés lamellaires.

Les métaux de transition dichalcogénides MX_2 ont une structure bidimensionnelle comprenant des couches de liaison en sandwich M--X--M. Après le silicium, cette classe de composés est certainement celle qui a fait l'objet de la plus grande attention. Ce qui est dû au fait qu'elle présente le meilleur compromis entre le positionnement des bandes d'énergie et la stabilité à la photocorrosion. Le tableau I-4 donne un aperçu des domaines d'applications de ces matériaux dans les systèmes PEC. Cependant, ces matériaux présentent des problèmes d'

anisotropie des propriétés [103-106] et il est difficile de les préparer sous forme polycristalline [107-109]. La majorité des travaux ont porté sur les composés MoS_2 , MoSe_2 mais WSe_2 , PtS_2 et RuSe_2 ont aussi fait l'objet d'applications dans les systèmes PEC [110-113].

Le groupe III-VI chalcogénide a aussi fait l'objet de travaux (GaX and InX), en particulier p-GaSe ($E_g = 2.0$ eV) ainsi que n et p-InSe ($E_g = 1.3$ eV) [114,115]. Cette classe de composés est aussi anisotropique et forme des couches en sandwich de liaisons X--M-M--X, la cohésion est assurée par les forces de Van Der Waals. Des systèmes métal phosphate chalcogénide (MPX_3) ont été appliqués aux systèmes PEC. Il s'agit en particulier de SnPS_3 , FePS_3 et NiPS_3 qui ont clairement montré une photoréponse et un faible courant dans le noir en milieu H_2SO_4 [116].

Tableau I-4. Exemples d'études effectuées sur des métaux de transition dichalcogénides.

Composés	Objectif de l'étude	Références
n- MoS_2	Influence de l'orientation du cristal en surface sur les réactions d'oxydoréductions.	[117]
n- MoSe_2 , n-et p- WSe_2	Nature des transitions optiques, influence de la morphologie de surface, production de H_2 par voie PEC.	[103]
n- MoS_2 , n- MoSe_2 , n- WSe_2	Distribution de potentiel et positionnement des bandes d'énergie en milieu acetonitrile	[118]
n- WSe_2 , n- MoSe_2	Compétition entre corrosion PEC et transfert de trous.	[119]
n- MoS_2 , MoSe_2	Oxydation de chlorure et de bromure dans le spectre visible.	[120]
n-et p- WSe_2	Photoélectrochimie et cellule photovoltaïque PEC en solution aqueuse.	[121]
n- MoSe_2 , n- WSe_2	Traitement chimique de la surface.	[122]
n- MoS_2 , n- MoSe_2 , n- WS_2	Oxydation PEC de SO_2 en solution fortement acide.	[123]
n- MoS_2 , n- MoSe_2 , n- WSe_2	Etude de la photocorrosion de ces matériaux	[124]
n- MoS_2 , n- WSe_2	Photoélectrolyse de HBr et HI en présence de p-InP dans une cellule PEC	[125]
P- WS_2	Réduction d'oxygène par voie électrochimique et photoélectrochimie.	[126,127]

I-2.2.6. Composés ternaires.

Le cas des oxydes semi-conducteurs de type perovskite a été traité à la section I-2.1 (tableau I-2).

Les oxydes ternaires à base de cadmium ont été identifiés comme photoanode. Les plus étudiés d'entre eux sont les composés Cd_2SnO_4 ($E_g=2.12$ eV), CdIn_2O_4 ($E_g=2.23$ eV) et Cd_2GeO_4 ($E_g=3.15$ eV) [128-131]. Cd_2SnO_4 est instable en utilisation prolongée dans une cellule PEC [128]. Alors que, Cd_2GeO_4 possède une remarquable stabilité dans les mêmes conditions [129]. Cependant, sa bande interdite trop large et la nature indirecte de sa transition optique sont des caractéristiques défavorables à son utilisation.

D'autres exemples d'oxydes ternaires sont donnés sur le tableau I-5. En général, aucun de ces composés ne présente un compromis satisfaisant entre les propriétés électriques, optiques et la stabilité chimique, conditions impératives pour rendre ces matériaux attractifs pour une utilisation accrue dans les systèmes PEC. Dans tous les cas, une transition optique favorable et une bonne stabilité sont contrebalancées par une affinité électronique trop grande (potentiel de bande plate positif, E_{bp}). Ceci a pour conséquence d'imposer un potentiel extérieur pour induire des réactions de photoélectrolyse.

Il y a une vingtaine d'années, un regain d'attention pour une famille de composés semi-conducteurs dont $n\text{-CuInS}_2$ est le représentant a été constaté [132].

Ce regain d'intérêt, qui continue jusqu'à nos jours, est du aux résultats obtenus par l'utilisation de composés chalcogénides ternaires en phase solide dans les systèmes photovoltaïques. Leur rendement pouvant atteindre 18% [133].

Les composés I-III-VI_2 , $\text{II-III}_2\text{-VI}_4$ et $\text{II}_2\text{-IV-VI}_4$ ont reçu une attention toute particulière, car ils possèdent des propriétés optiques très attractives. Cependant, différents problèmes les caractérisent, parmi lesquels :

- 1- Une grande vitesse de recombinaison en surface [134] ;
- 2- Une détérioration graduelle de la photoréponse [135] ;
- 3- Un flux de courant excessif dans le noir [136].

De réels progrès ont été constatés ces dernières années pour améliorer ces matériaux ; ils portent tout particulièrement sur les techniques de synthèses polycristallines [137] et sur la formation de jonctions (EPITAXIE) pour empêcher la recombinaison des charges en surface [138].

Tableau I-5. Exemple de quelques oxydes ternaires utilisés en photocatalyse.

composé	Bande gap E_g (eV)	Type de conductivité	Reference
CdFe_2O_4	2.3	n	[139]
$\text{Hg}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	1.8	n	[139]
$\text{Hg}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	1.8	n	[139]
GeFe_2O_4	~2.3	p	[140]
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	3.86	n	[141]
FeNbO_4	2.0	n	[142]
Fe_2WO_6	-	n,p	[143]
ZnFe_2O_4	-	p	[144]
$\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$	-	$p \rightarrow n$ pour $x = 0.5$	[145]
ZnMn_2O_4	1.23	p	[146]
CuMn_2O_4	1.4	p	[146]
CuMnO_2	1.23	p	[147]
CuYO_2	3.5	p	[148]
CuLaO_2	-	p	[149]

Il est naturellement très difficile de faire l'inventaire de tous les travaux entrepris dans le cadre du développement des matériaux utilisés en photocatalyse. Cependant, nous avons tenté de présenter à ce niveau un aperçu des plus importantes familles de composés utilisées comme photocatalyseur, leurs avantages et inconvénients ainsi que leurs domaines d'applications. Que ce soit dans le photovoltaïque, la décomposition de l'eau, la décontamination des eaux usées ou le traitement de l'air, les propriétés physico-chimiques des semi-conducteurs ont une influence directe sur le rendement quantique de conversion de la lumière. A cela s'ajoute l'influence du milieu dans lequel ils se trouvent. Les techniques utilisées pour accroître les performances des semi-conducteurs sont dans l'ensemble efficaces, mais l'évolution d'une propriété est souvent suivie par la détérioration d'une autre. De plus, à cela s'ajoutent des limitations intrinsèques du matériau qui rendent l'évolution d'une propriété cantonnée à un domaine limité. Au vu des avancées réalisées tant sur les matériaux que sur les innombrables applications en PEC, la photocatalyse en phase hétérogène est un domaine prometteur pour l'utilisation et la conversion de l'énergie solaire.

I-3. Rappel sur la physique de la jonction semi-conducteur-électrolyte.

Un semi-conducteur est un composé intermédiaire entre les isolants et les métaux. Sa résistivité est comprise entre 10^{-3} et $10^5 \Omega\text{-cm}$ et tend vers une valeur infinie lorsque la température tend vers 0K. Il est caractérisé par une bande de valence B_v remplie et une bande de conduction B_c vide séparées par une bande interdite E_g . Au zéro absolu, l'ordre dans un semi-conducteur est parfait. Tous les niveaux énergétiques de la bande de conduction B_c sont vides alors que ceux de la bande de valence B_v sont occupés. Un tel système se comporte comme un isolant.

Pour pouvoir participer au courant électrique, l'électron doit recevoir une énergie extérieure appropriée lui permettant de passer à un niveau supérieur non occupé de la bande B_c . L'apport énergétique peut être assuré sous forme thermique (kT) ou électromagnétique ($h\nu$). L'excitation d'un électron dans la bande de conduction B_c crée dans la bande B_v un excès de charge positive appelée "trou". On obtient ainsi des paires électron-trou (e^-t^+). La notion de trou t^+ est importante en physique des semi-conducteurs. Elle est définie comme un porteur chargé positivement ($+1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$) ayant une masse nulle. Sous l'influence d'un champ électrique, les électrons peuvent circuler dans la bande de conduction B_c vers la zone des potentiels croissants. Le mouvement de l'électron dans la bande de valence B_v laisse une place vacante qui sera occupée par un autre électron. Le déplacement des électrons, suivi de l'occupation des places libres équivaut à un déplacement de trous dans le sens opposé.

La conductivité électrique des semi-conducteurs intrinsèques (non dopés) est faible à cause de leur faible concentration électronique de l'ordre de 10^{19} m^{-3} . Pour augmenter la conductivité, les semi-conducteurs sont dopés avec des atomes de valence différente. On peut distinguer deux types de semi-conducteurs selon la nature du dopant, type n (respectivement p) avec des atomes de valence supérieure (resp. inférieure).

Dans un semi-conducteur extrinsèque de type p , les trous t^+ sont responsables de la conduction électrique. Le niveau de Fermi E_f , défini comme étant le niveau le plus élevé occupé par les électrons, est proche de la bande de valence B_v et la différence énergétique ($E_f - E_v$) qui n'est autre que l'énergie d'activation qui dépend du degré du dopage :

$$(E_f - E_v) = \Delta E = kT \ln (n/N_0) \quad (I-1)$$

où n est la concentration effective des trous et N_0 est la concentration du dopant. Cette différence entre n et N_0 provient du fait que tous les atomes étrangers ne sont pas ionisés à la température ambiante. La valeur de kT (~ 25 meV) est beaucoup plus faible que l'énergie d'activation calculée (de l'ordre de l'électronvolt).

En chimie un couple rédox est caractérisé par son potentiel standard E° par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Pour le physicien cette grandeur est équivalente à une énergie de Fermi $E_{f,red}$ où le niveau énergétique du vide est pris comme référence. Les deux échelles énergétiques diffèrent par une constante égale au travail d'extraction effectif du couple H^+/H_2 à l'équilibre égale à 4.5 eV.

Les niveaux de Fermi peuvent être calculés par la relation :

$$E_{f,ox/red} \text{ (eV)} = -(4,5 + e E_{ox/red}) \quad (I-2)$$

$$\text{avec } E_{ox/red} = E^\circ_{ox/red} + (RT/nF) \ln([Ox]/[Red])$$

En utilisant cette relation, on peut relier tous les couples rédox aux niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction des électrodes semi-conductrices.

Par analogie avec les solides, H. Gerisher [150] a développé une théorie permettant d'associer des niveaux énergétiques à un couple rédox (fig. I-1). Ces états énergétiques ne sont pas des états discrets mais distribués suivant une gaussienne. Ils peuvent être occupés ou non par des électrons. La densité électronique des états vides est désignée par D_{ox} et elle est donnée par:

$$D_{ox}(E) = [ox](4\pi\phi T)^{1/2} \exp\left[-\frac{(E - E_{ox}^m)^2}{4\phi kT}\right] \quad (I-3)$$

E_{ox}^m représente l'énergie la plus probable d'un état quantique inoccupé en solution. ϕ Est l'énergie de réarrangement et $[ox]$ est le nombre d'ions par m^3 . Une relation analogue est

donnée par les états électroniques occupés D_{red} . L'énergie de réarrangement φ (interaction avec le solvant) est donnée par la différence entre le maximum des fonctions de distribution et l'énergie de Fermi $E_{f,ox/red}$, sa valeur est de l'ordre de 1 eV

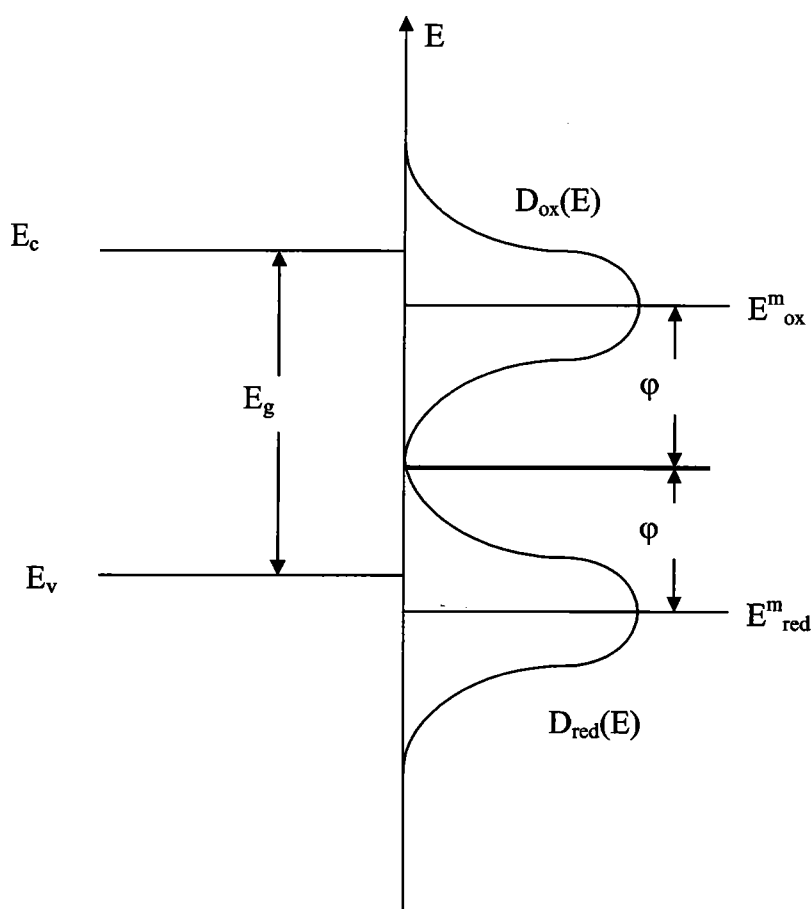


Figure. I-1. Schéma énergétique d'un couple rédox avec un semi-conducteur.

Quand un électrolyte rédox est mis en contact avec une électrode semi-conductrice, un équilibre s'établit avec transfert de charge à l'interface. Ce transfert est à l'origine de la formation d'une région appelée région de charge spatiale (*RCS*), avec pour résultat l'alignement des niveaux de Fermi E_f (pour le semi-conducteur) et le potentiel rédox $E_{f,ox/red}$ (pour l'électrolyte). Cet ajustement s'accompagne d'un pliage des bandes énergétiques du semi-conducteur avec création d'un potentiel de jonction ΔU . La chute de potentiel correspondante s'effectue pratiquement dans la région (*RCS*) de longueur W donnée par la relation (fig. I-2) [151]:

$$w = \left[\frac{2 \varepsilon \varepsilon_0 (V - V_{bp})}{en} \right]^{1/2} \quad (\text{I-4})$$

où ε est la permittivité du matériau, ε_0 la permittivité du vide, V_{bp} potentiel de bande plate (voir plus loin) et n la concentration effective des porteurs de charge. Cette longueur, inversement proportionnelle à la concentration des porteurs, permet d'expliquer pourquoi on n'observe pas de photoeffet avec des électrodes métalliques ; en effet, pour une concentration n de 10^{26} m^{-3} , typique pour les métaux, la valeur de W devient trop faible pour permettre une diffusion des porteurs de charge au-delà de la RCS.

Il est à noter que le potentiel de jonction ΔU doit être assez fort pour pouvoir séparer efficacement les paires $(e^- - t^+)$. Dans le cas contraire, ces paires seront perdues par recombinaison (effet radiatif).

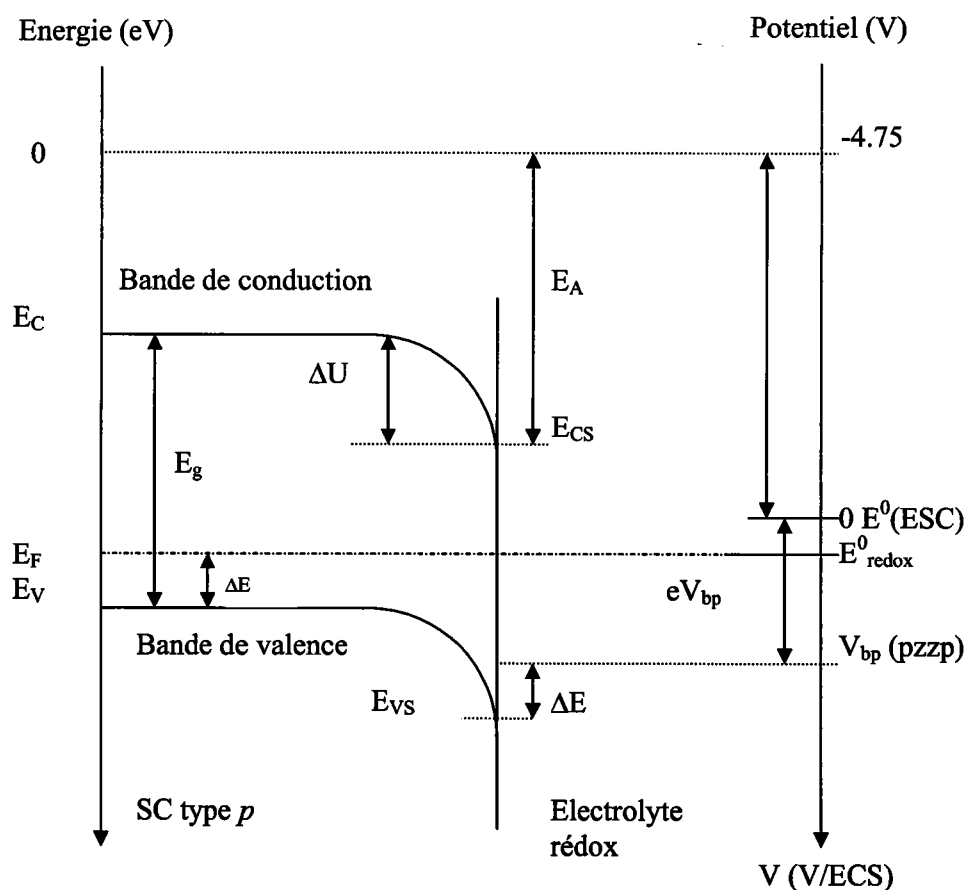


Figure. I-2. Diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur type p-électrolyte.

Pour un semi-conducteur extrinsèque avec une concentration en trous p de l'ordre de $10^{17} \text{ t}^+/\text{cm}^3$ et une permittivité de l'ordre de 100, la longueur W s'étend sur 250 nm pour $V_{bp} = 0.5 \text{ V}$ et la chute de potentiel se produit pratiquement dans cette région relativement large. Le pliage des bandes peut être modifié par application d'un potentiel extérieur (potentiostat) ; la valeur du potentiel correspondant à $\Delta U = 0$, appelée potentiel de la bande plate V_{bp} , est caractéristique du semi-conducteur :

$$V_{bp} = E^\circ - \Delta U \quad (\text{I-5})$$

E° représente le potentiel standard du couple rédox.

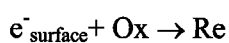
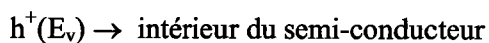
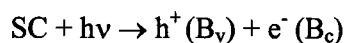
Dans un processus de transfert de charge entre un semi-conducteur type p et un réducteur en solution, le courant cathodique est donné par la relation [4]:

$$I_c = e k_{c,ox} N_c [\text{red}] \quad (\text{I-6})$$

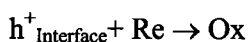
où N_c est la densité d'état, $[\text{red}]$ la concentration du réducteur en mol/l et $k_{c,ox}$ la constante de vitesse. Elle est déterminée par les positions relatives des énergies de part et d'autre de l'interface. Une relation analogue est donnée dans le cas d'un un semi-conducteur type n et d'un oxydant.

Une cellule photoélectrochimique est formée d'une électrode semi-conductrice éclairée (photoélectrode) et d'une contre électrode métallique maintenue dans le noir. Les deux électrodes plongent dans une solution aqueuse contenant un couple rédox.

Quand un rayonnement lumineux de fréquence convenable (ν_{seuil}) illumine l'électrode semi-conductrice ($h\nu_{seuil} > E_g$), des paires électron-trou ($e^- - t^+$) sont générées sur une longueur caractéristique appelée longueur de pénétration de la lumière l ($l = 1/\alpha$ où α est le coefficient d'absorption optique). Ces paires sont séparées par le champ électrique de jonction ΔU , un photoeffet en résulte par la succession des étapes suivantes dans le cas d'un semi-conducteur type p :



SC



(CE)

Recombinaison

Séparation

Réactions interfaciales

SC : Semi-conducteur

CE : Contre électrode

En circuit fermé, l'illumination de l'électrode produit un photocourant i_{ph} qui dépend de la longueur d'onde, du potentiel d'électrode et du couple rédox. i_{ph} commence à se manifester au-delà d'un potentiel caractéristique appelé potentiel de la bande plate V_{bp} . Ce potentiel V_{bp} est mesuré par la méthode du photocourant I_{ph} en accord avec la relation [152]:

$$I_{ph} \propto (V_{bp} - V)^{1/2} \quad (I-7)$$

En faisant varier le potentiel lors du tracé des courbes intensité-potentiel ($I-V$), la valeur de V_{bp} correspond à une valeur du photocourant nulle.

Le potentiel électrique de jonction ΔU déplace les électrons vers l'interface SC-électrolyte où ils réduisent l'oxydant Ox si le potentiel $E^\circ(\text{Ox/Red})$ est plus positif que le potentiel V_{bp} . Parallèlement, les trous t^+ atteignent la contre électrode vers le circuit extérieur où ils réagissent avec les réducteurs Red (fig. I-3).

L'absorption des photons lumineux dans un cristal est donnée par la formule [153] :

$$I(x) = I_0 \exp\{-\alpha(\lambda) x\} \quad (I-8)$$

I_0 : Intensité du flux incident.

$I(x)$: Intensité du flux au point x.

$\alpha(\lambda)$: Coefficient d'absorption qui est fonction de la longueur d'onde λ .

L'absorption de la lumière se produit sur la profondeur de pénétration $l = 1/\alpha$ (fig. I-3). Cette distance doit être petite comparée à l'épaisseur de la région de la charge spatiale (RCS) W et à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires L (distance minimale parcourue par les électrons avant d'être recombinaisonnés).

Pour avoir un meilleur rendement quantique (rapport du nombre d'électrons mesuré par le courant électrique au nombre de photons mesuré par le flux lumineux), un semi-conducteur doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

- La grosseur des grains d doit être plus grande que la longueur de pénétration de la lumière l . Cette condition est importante quand le matériau est utilisé à l'état d'électrode afin d'empêcher la recombinaison des paires (e^-t^+) aux joints de grains ;
- La longueur W de la région de la charge spatiale (RCS) doit également excéder la profondeur de pénétration l pour que toutes les paires (e^-t^+) puissent être séparées sous l'effet du champ électrique de jonction. En effet c'est dans cette région que le potentiel électrique de jonction ΔU prédomine.

Dans le cas contraire les paires (e^-t^+) se recombinaisonnent avant d'atteindre la région spatiale et elles ne pourront pas contribuer au photocourant.

Les bandes interdites E_g sont déterminées à partir des spectres de réflectance diffuse, qui donnent la transmittance du matériau $T(\%)$ en fonction de la longueur d'onde λ selon la loi [154]:

$$T(\lambda) = T_0 \exp\{-\alpha(\lambda) a\} \quad (I-9)$$

où a est l'épaisseur du matériau, α le coefficient d'absorption optique et T_0 la valeur maximale de la transmittance.

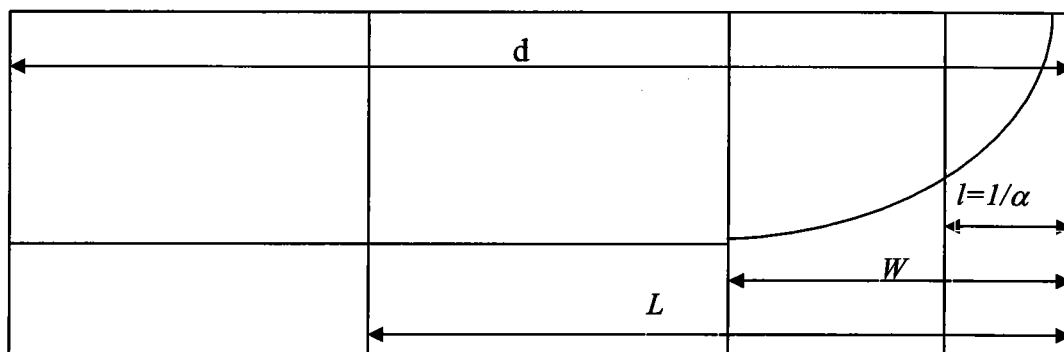


Figure I-3. Profondeur de pénétration de la lumière $1/\alpha$, épaisseur de la charge spatiale W , longueur de diffusion des porteurs minoritaires L et l'épaisseur du grain d .

I-4. Principe de la photocatalyse hétérogène appliqué à la dégradation de composés organiques en solution aqueuse.

Lorsqu'un semi-conducteur illuminé absorbe une lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite, un électron (e^-) est éjecté de la bande de valence Bv vers la bande de conduction Bc en générant simultanément un trou (t^+) dans la Bv (fig.I-4).

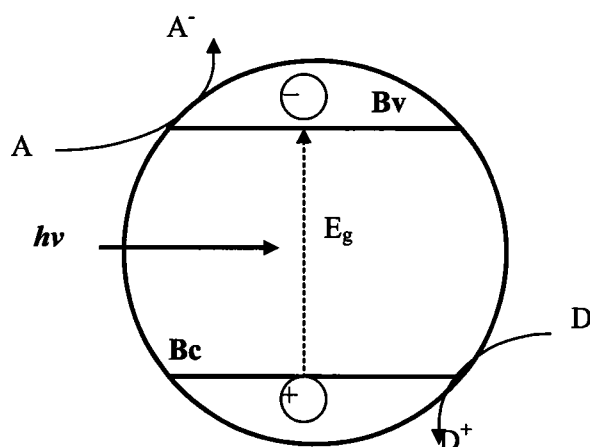
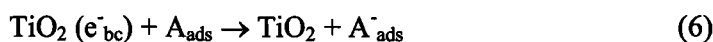
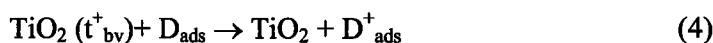
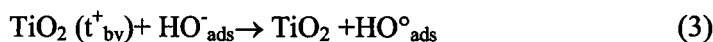
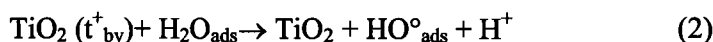
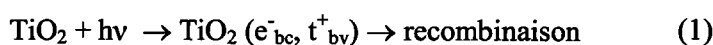


Figure I-4. Diagramme simplifié d'un processus photocatalytique hétérogène d'une particule semi-conductrice sous illumination.

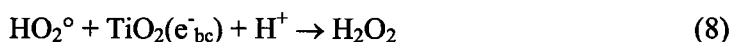
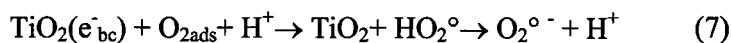
Les e^-_{bc} et les t^+_{bv} peuvent se recombiner soit à la surface, soit au sein du SC en quelques nanosecondes. L'énergie ainsi perdue est dissipée sous forme de chaleur (effet radiatif). Dans le cas contraire, les e^-_{bc} et les t^+_{bv} migrent vers la surface pour réagir avec un accepteur (A) ou un donneur (D) d'électron adsorbé ou proche de la surface. Les réactions redox anodiques et cathodiques se produisent simultanément sur la même particule. Le niveau d'énergie le plus bas de la Bc est le potentiel de réduction des photoélectrons et le niveau le plus haut de la Bv représente la capacité oxydative des phototrous. Chaque valeur de potentiel reflète la capacité du système à induire des réactions de réduction et d'oxydation. D'un point de vue thermodynamique, les couples redox adsorbés peuvent être photoréduits par les électrons de la Bc, s'ils possèdent un potentiel redox plus positif que le potentiel de la Bv (éventuellement plus positif que V_{fb} pour un SC de type n) et photooxydés par les trous de la Bv si leur potentiel redox est plus négatif que celui de la Bv (éventuellement plus négatif que V_{fb} pour un SC de type p). L'efficacité de la photocatalyse dépend étroitement de la compétition entre différents processus de transport de charges et de recombinaisons [155-157]. Pour certains types de semi-conducteurs comme par exemple TiO_2 où la bande de valence est formée d'orbitales 2p de l'oxygène, le positionnement des bandes d'énergie est fonction du pH de la solution et varie de 59mV par unité de pH [158]. Cette propriété peut être mise à profit pour ajuster les bandes d'énergie de façon à améliorer la réactivité.

Le processus photocatalytique hétérogène est une succession complexe de réactions qui peuvent être représentées dans le cas d'un SC (comme TiO_2) dans une solution contenant deux couples redox comme suit :



De nos jours, un débat est ouvert concernant le phénomène d'oxydation. Est ce que les molécules sont directement oxydées à la surface du SC ou alors par l'intermédiaire des radicaux OH° sous leurs formes libres ou adsorbées ? Dans tous les cas, le produit final de l'oxydation d'un substrat organique conduit à la formation de CO_2 et H_2O . Généralement, le

produit A est O_2 . Ce dernier est transformé en radical super oxyde anionique ($O_2^{\circ -}$) puis en HO_2° , ce qui représente une forme additionnelle de radicaux, contribuant à la dégradation de produits organiques. Les réactions mises en jeux sont les suivantes :



I-5. Propriétés de TiO_2 nanocristallin.

TiO_2 existe communément sous deux formes cristallines : l'anatase et le rutile. La largeur de la bande interdite pour chacune des formes est respectivement de 3,23 eV et 3,02 [159]. Grâce à un gap important combiné au positionnement de la bande de valence, les trous générés sont hautement oxydants. Il a été observé que généralement la forme anatase était nettement plus active que la forme rutile. La forme commerciale de TiO_2 la plus largement utilisée en photocatalyse provient de la compagnie Allemande Degussa sous le nom de TiO_2 -P25. Ce produit formé d'environ 80% d'anatase et de 20% de rutile possède une excellente photoactivité. Sa taille de cristallite est estimée à 30nm et sa surface spécifique de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Les énergies de la bande de valence et de conduction à pH=0 sont respectivement de +2,9 V/ENH et -0.3 V/ENH [160].

Il est très difficile de caractériser TiO_2 tant ses propriétés physico-chimiques dépendent très étroitement de sa méthode de synthèse. Depuis les années 90, des efforts importants ont été entrepris pour la préparation de TiO_2 en nanoparticules. Ceci est du à l'accroissement des propriétés photocatalytiques observées à cette échelle de la matière. L'intérêt de TiO_2 en nanoparticule et la variation de ses propriétés physico-chimiques sont illustrés au travers de trois domaines d'application en pleine expansion : la photocatalyse hétérogène, l'application photovoltaïque et la mouillabilité. Pour chaque domaine nous donnerons des exemples concrets de travaux afin d'illustrer les phénomènes physico-chimiques se produisant.

I-5.1 Cellules photovoltaïques à base de semi-conducteur nanocristallin.

O'Regan et Grätzel [161] ont mis au point une nouvelle génération de cellules photovoltaïques à haut rendement de conversion et possédant une stabilité remarquable. Elle est basée sur l'utilisation de TiO_2 nanocristallin poreux sensibilisé par un colorant de type $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{SCN})$. Depuis, un nombre très important de travaux a été réalisé, d'une part pour confirmer les premiers résultats [162] et d'autre part pour améliorer et comprendre les phénomènes physiques et chimiques se produisant dans ce système [163-165]. Une représentation de cette cellule est donnée sur la figure suivant :

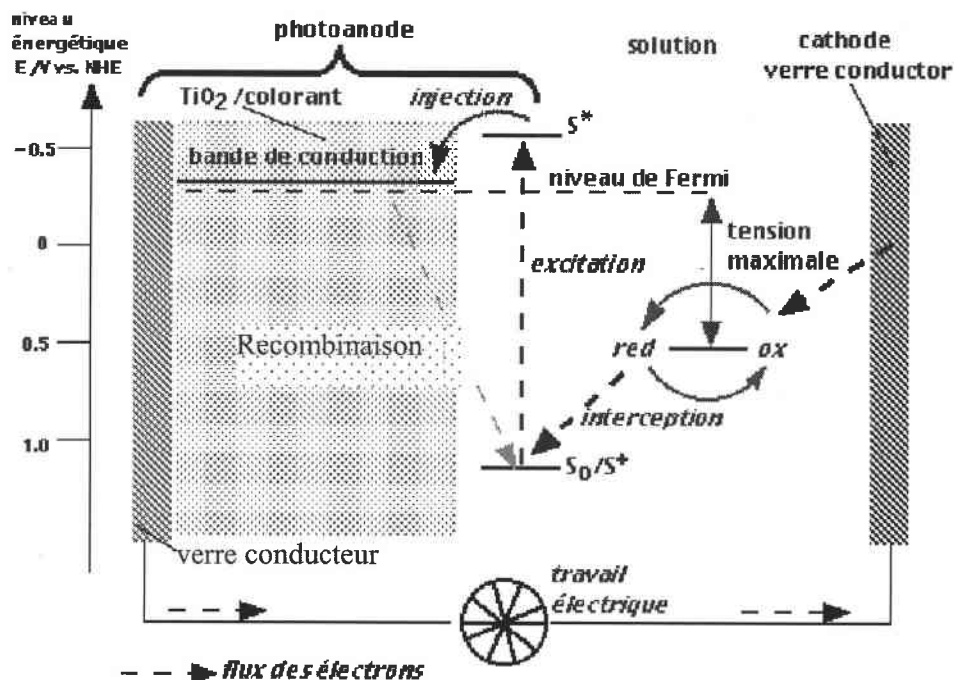


Figure I-5. Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant.

Le photosensibilisateur (S) est greffé à la surface d'un oxyde semi-conducteur sous la forme d'une couche monomoléculaire. Il absorbe les rayons solaires incidents et passe à un état excité S^* , il est alors à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du dioxyde de titane. Les électrons ainsi injectés traversent la couche et sont ensuite recueillis par un collecteur de courant qui permet de les diriger vers un circuit externe avec production d'énergie électrique. Le retour de l'électron dans la bande de conduction sur le colorant oxydé

S^+ (recombinaison) est beaucoup plus lent que la réduction de S^+ par le médiateur (réd) en solution (interception). De ce fait la séparation de charge est efficace. Le médiateur oxydé (ox) est réduit à la contre-électrode. La tension maximale débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur et le niveau de Fermi du semi-conducteur. Le champ électrique régnant dans le matériau permet l'extraction de cet électron vers le support de verre conducteur. La charge positive est transférée du colorant (S^+) à un médiateur (iodure) présent dans la solution dans laquelle baigne la cellule (interception). Ce médiateur, alors oxydé en triiodure, diffuse à travers la solution. Ainsi, le cycle des réactions redox est bouclé, transformant l'énergie solaire absorbée en un courant électrique, sans changement de la composition de quelque partie du système que ce soit. Exposée à la lumière directe du soleil, chaque molécule sensibilisatrice subit environ 20 fois par seconde cette transformation cyclique. La machine moléculaire fonctionne donc à une fréquence de 20 Hz.

D'une manière plus pratique, une cellule solaire nanocristalline (fig.I-6) a une durée de vie de 20 ans et le coût du module est de 0,60 dollar par watt de puissance crête (Wp). A titre de comparaison, les cellules au silicium coûtent actuellement 5 dollars/Wp. Un avenir très prometteur est sans doute promis à cette technologie.

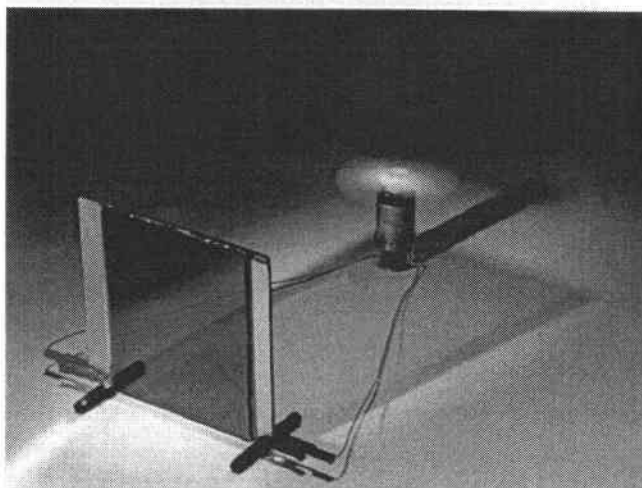


Figure I-6. Cellule solaire nanocristalline.

I-5.2 Photocatalyse hétérogène.

Wang et al [167] ont rapporté qu'il y a une taille de particule de TiO_2 nanocristallin optimum pour la photooxydation du chloroforme. Dans ce cas, elle est de l'ordre de 10nm. Cette taille a été déterminée en prenant comme paramètre la réactivité de surface par rapport à la recombinaison des e^-/t^+ . Les tests ont été réalisés en dopant TiO_2 par du Fe^{3+} et par Nb^{5+}/Pt . L'introduction du Fe^{3+} est basée sur l'idée d'utiliser cet ion comme piège superficiel affectant les e^-/t^+ à travers leur capture, voire leur relaxation. Nb^{5+} est plutôt utilisé comme dopant dans les larges particules, l'idée étant d'accroître la distribution du champ électrique dans le matériau. Dans les deux cas, le résultat est que la concentration optimale en dopant dépend de la taille des particules.

M. Tomkiewicz et al. [168] ont aussi étudié le TiO_2 aérogel. Ce dernier est un matériau très poreux possédant une grande surface spécifique et une taille de cristallite généralement inférieure à 30 nm.

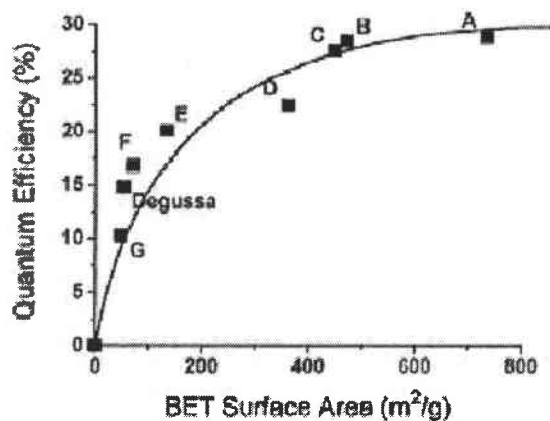


Figure I-7. Rendement quantique de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique en fonction de la surface spécifique de TiO_2 aérogel [168].

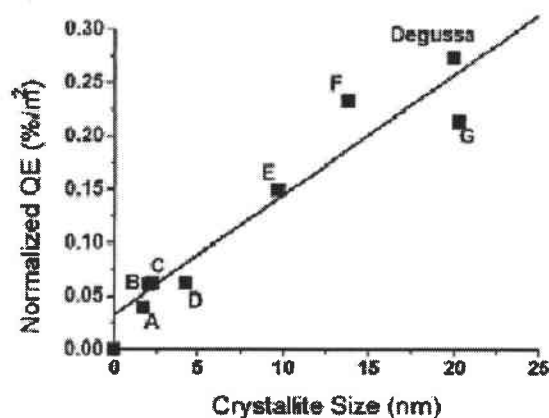


Figure I-8. Rendement quantique par unité de surface de la dégradation de l'acide salicylique en fonction de la taille de cristallite de TiO_2 aérogel [168].

Sur la figure I-7 et I-8, nous pouvons observer la dépendance du rendement quantique vis-à-vis de la surface spécifique et de la taille de cristallite, l'acide salicylique étant pris comme modèle pour la détermination de la photoactivité. Le résultat le plus important de ce travail est qu'une grande surface spécifique n'est pas synonyme d'un haut rendement de conversion. Cela s'explique par le fait que le substrat pénètre très difficilement dans les

mésosphères. La lumière absorbée au sein des mésosphères servant à générer les électrons et les trous ne participe que très peu à la dégradation du polluant car les e^-/h^+ doivent diffuser à la surface des mésosphères pour interagir avec le polluant. Les pertes par recombinaison des charges sont importantes lors du processus de migration.

I-5.3 Influence de la lumière sur la mouillabilité de TiO_2 .

L'illumination de TiO_2 par une lumière UV, peut induire une modification de l'état de sa surface et permettre ainsi un meilleur étalement de l'eau ou de molécules hydrophobes à sa surface [171,172]. La lumière induit le changement de la surface, hydrophobique à hydrophylique. Initialement, ce phénomène a été attribué à l'oxydation de substance organique oleophilique adsorbée à la surface sous illumination. Cependant, plus récemment une étude du phénomène par APM et FTIR [171] a permis de démontrer que la génération d'une surface amphiphilique est due à la réduction réversible de Ti^{4+} en Ti^{3+} sous illumination de TiO_2 . Ce dernier, adsorbe préférentiellement les groupements hydroxyles. Les sites réduits peuvent être réoxydés par l'air et regagner l'état d'hydrophobie. La lumière induit la création et la distribution alternative de régions hydrophyliques et hydrophobiques. L'irradiation par les ultrasons d'une surface amphiphilile facilite grandement la conversion de surface amphiphilile en surface hydrophobe [172]. Ce phénomène chimique de surface a été observé sur TiO_2 monocristallin et sur TiO_2 polycristallin déposés sur différents substrats. Cette propriété est d'une importance capitale dans son application industrielle comme antitarnissement ou comme revêtement autonettoyant.

I-6 References

- [1] A. Hagfeld, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 49.
- [2] W. A. Badawy, in: R. E. White, B. E. Conway, J.O'M. Bockris (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 30, Plenum Press, New York, 1996, pp.187-259.
- [3] W. Jaegermann, in : R. E. White, B. E. Conway, J.O'M. Bockris (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 30, Plenum Press, New York, 1996, pp.1-185.
- [4] A. J. Nozik, R. Mimming, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 1.
- [5] A. Fujishima, D.A. Tryk, in: K. Honda (Ed.), *Functionality of molecular Systems*, Vol. 2, Springer-Verlag, Tokyo, 1999, pp. 196-224.
- [6] N. Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [7] L. M. Peter, in: R. G. Compton, G. Hancock (Eds.), *Applications of Kinetic Modeling*, Vol. 37, Elsevier, Amsterdam, 1999, pp. 223-279.
- [8] A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72(1969)108.
- [9] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238(1972)37.
- [10] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, *Appl. Phys. Lett.*, 73(1998)1991.
- [11] K. Rajeshwar and J. G. Ibanez, *J. Chem. Educ.*, 72/11(1995) 1044.
- [12] L. B. Khalil, M. W. Rophael and W. E. Mourad, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36/2(2002) 125.
- [13] S. Tawkaew, S. Yin and T. Sato, *Int. J. Inorg. Mater.*, 3/7 (2001) 855.
- [14] N. Yassaa, B.Y. Meklati, A. Cecinato and F. Marino, *Chemosphere*, 45 /3 (2001) 315.
- [15] N. Yassaa, B.Y. Meklati and A. Cecinato, *Atmospheric Environment*, 35/35(2001)6003.
- [16] Wan-Kuen Jo, Jung-Hoon Park and Hee-Dong Chun, *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*, 148 (2002) 109.
- [17] V. Isidorov, E. Klokova, V. Povarov and S. Kolkova, *Catalysis Today*, 39/3(1997) 233.
- [18] R. J. Farrauto and R. M. Heck, *Catalysis Today*, 55/ 1-2 (2000) 179.
- [19] M. Anpo, M. Matsuoka, K. Hanou, H. Mishima, H. Yamashita and H. H. Patterson, *Coordination Chemistry Reviews*, 171/ 1 (1998) 175.
- [20] B. O'Regan and M. Graetzel, *Nature*, 1991, 336, 737-739.
- [21] J. Augstovski, J. Hinden and C. Stalder, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1063.
- [22] A. K. Ghosh and H. P. Maruska, *Idid.*, 124 (1977) 1516.
- [23] C. Stalder and J. Augstovski, *Idid.*, 126 (1979) 2007.

- [24] J. F. houlihan, D. B.Armitage, T. Hoovler, D. Bonaquist and L. N. Mulley, *Mater. Res. Bull.*, 13 (1978) 2007.
- [25] A. Monnier and J. Augstovski, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1090.
- [26] Y. Matsumoto, J.Kurimoto,T.Shimizu,and E.Sato, *Idid.*, 128 (1981) 1090.
- [27] P. Salvador, *Solar Energy Mater.*, 2 (1980) 413.
- [28] G. Campet, J. Verniolle,J. P. Doumerc and J. Claverie, *Mater. Res. Bull.*, 1 (1980) 413.
- [29] V. Brezova, A. Blazcova, L. Karpinsky, J. Groskova, B. Havlinova, V. Jorik, M.Ceppan, *J. Photochem. Photobio. A:Chemistry*, 109 (1997) 177.
- [30] T. Ohno, F. Tanigawa, K. Fujihara, S. Izumi, M. Matsumura, *J. Photochem. Photobio. A:Chemistry*, 127 (1999) 107.
- [31] J-W. Yoon,T. Sasaki, N. Koshizaki and E.Traversa, *Scripta mater.*, 44 (2001) 1865.
- [32] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, *Applied catalysis*, submitted.
- [33] H.P. Maruska and A.K. Ghosh, *Solar Energy Mater.*, 1(1979) 237.
- [34]P. H.M. de Korte,L.G.J. de Haarte, R.U.E. t'Lam and G.Blasse, *Solide State Commun.*, 38 (1981) 213.
- [35] G.Blasse, R. H. M. de Korte and A. Mackor, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (1981) 1499.
- [36] I.Watanabe, Y. Matsumoto and E.Sato, *J. Electroanal. Chem.*, 133 (1982) 359.
- [37] P. Salvador, C. Gutierrez and J.B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, 53 (1982) 7003.
- [38] P. Salvador,V.M. Fernandez and C. Gutierrez, *J. Appl. Phys.*, 53 (1982) 323.
- [39] M. Matsumara, M. Hiramoto and H.Tsubomura,J. Electrochem. Soc.,130(1983)326.
- [40] G. Bin-Daar,M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough and A. Hammett, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*,I 79 (1983)1199.
- [41] M. Matsumura, Y. Nomura and H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50 (1977)2535.
- [42] M. T. Spilter and M. Calvin, *J. Phys. Chem.*, 65(1977)4294.
- [43] P.K. Ghosh and T. G. Spiro, *J. Amer. Chem. Sos.*, 102(1980)5543.
- [44] S. Anderson,E. C. Constable, M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hammett, K.R. Seddon and R.D. Wright, *Nature*, 280(1979)571.
- [45] T. Osa and M. Fujihara, *Nature*, 269(1976)349.
- [46] A. Hammett, M.P. Dare-Edwards, R.D. Wright, K.R. Seddon and J.B. Goodenough. *J. Phys. Chem.*,83(1979)3280.
- [47] T. Iwasaki, S. Oda,T. Sawada and K. Honda, *Ibid.*,84(1980)2800.
- [48] T. Iwasaki, S. Oda,T. Sawada and K. Honda, *Ibid.*,89(1980)1060.

- [49] N. Minami, T. Watanabe, A. Fijishima and K. Honda, Ber. Bunsenges., *Phys.Chem.*, 83 (1979) 476.
- [50] T.Miyasaka and Honda, *Surf. Sci.*, 101(1980)541.
- [51] K. Itho, Y. Chiyokawa, M.Hakao and K. Honda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 106(1984)1620.
- [52] H. Hada, Y. Yonezawa and H. Inaba, Ber. Bunsenges. *Phys.Chem.*, 85(1981)425.
- [53] M. Matsumara, K. Mitsuda, N. Yoshizawa and H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54(1981)692.
- [54] M. Matsumara, S. Mitsudaira, H. Tsubomura, M. Takata and H. Yanajida, *Int. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, 19(1980)415.
- [55] D. W. Deberry and A. Vichbeck, *J. Electrochem. Soc.*, 130(1983)249.
- [56] Y. Cho, W. Chio, *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*, 148(13)(2002)129.
- [57] J. R. Whit and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 89(1985)1947.
- [58] M. D. Ward and J. R. Whit and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 87(1983)27.
- [59] H. Mettee, J. Otwsos and M. Calvin, *Solar Energy Mater.*, 4(1981)443.
- [60] C. Leygraf, M. Hendewerk and G. A. Somorjai, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* 79 (1982)5739.
- [61] M. P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hammett and P. Trevellick, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1 79(1983)2027.
- [62] P. Marchant, R. Collins, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, *J. Solid State Chem.*, 27(1979)307.
- [63] H. L. Sanchez, H. Steinfink and H. S. Whit, *Ibid.*, 41(1979)1831.
- [64] K. Sieber, H. Lewa, K. Kowitakis, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, *ibid.* 47(1983)361.
- [65] A.F. Sammells and P; Ang, *J. Electrochem. Soc.*, 126(1979)1831.
- [66] M. P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hammett and N.D. Nicholson, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1 77(1981)643.
- [67] F. P. Koffyberg and F. A. Benko, *J. Electrochem. Soc.*, 128(1981)2476.
- [68] Idem, *J. Appl. Phys.*, 53(1982)1173.
- [69] K. Rajeshwar, P. Singh and J. DuBow, *Electrochem. Acta*, 23 (1978)1117
- [70] G. Hodes, S. T. Fonash, A. Heller and B. Miller, in "advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", edited by H. Gerischer, Wiley –Interscience, New York, 1985.
- [71] I. B. Rufus, B. Viswanathan, V. Ramakrishnan and J. C. Kuriacose, *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*, 91(1995) 63.

-
- [72] I. O. Oladeji and L. Chow, *J. Electrochem. Soc.*, 7(1997)2342.
- [73] I. O. Oladeji, L. Chow, J.R. Lieu, W.K. Chu, A.N.P. Bustamante, C. Fredricksen and A.F. Schulte, *Thin Solid Films*, 359(2000)154.
- [74] S. A. Galloway, P.R. Edwards and K. Durise, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 57(1999)61.
- [75] I. O. Oladeji, L. Chow, C. S. Ferekides, V. Viswanathan, Z. Zhao, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 61(2000)203.
- [76] J. Gautron, P. Lemasson, F. Rabago and R. Triboulet, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 1868.
- [77] J. Gautron, J.P. Dalbera and, *Surf. Sci.* 99 (1980) 5140.
- [78] P. Lemasson and J. Gautron, *J. Electroanal. Chem.*, 119 (1981) 289.
- [79] A. Heller, B. A. Parkinson and B. Miller, *Appl. Phys. Lett.*, 33(1978)512.
- [80] C. Gronet and N.S. Lewis, *Appl. Phys. Lett.*, 43(1983)115.
- [81] A. Heller, B. Miller, S. S. Chu and Y. T. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101(1979)7633.
- [82] W. D. Johnston, Jr. H. Leamy, B. A. Parkinson, A. Heller and B. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, 127(1980)90.
- [83] C. Gronet and N.S. Lewis, *Nature*, 300(1983)733.
- [84] C. Gronet and N.S. Lewis, *Appl. Phys. Lett.*, 43 (1983) 115.
- [85] C. Levy-Clement, A. Heller, W. A. Bonner and B. A. Parkinson, *Ibid.*, 129 (1982)1701.
- [86] A. Heller, B. Miller, H. Lewerenz and K. J. Bechmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102(1980)6555.
- [87] A. Heller, B. Miller and F. A. Theil, *Appl. Phys. Lett.*, 38(1981)282.
- [88] S. Menezes, H. J. Lewerenz, F. A. Theil and K. J. Bechmann, *Ibid.*, 38(1981)710.
- [89] C. R. Dickson and A. J. Nozik, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100(1978)8007.
- [90] Y. Taniguchi, H. Yoneyama and H. Tomura, *ibid.*, 55(1982)2034.
- [91] H. Yoneyama, S. Mayumi and H. Tamura, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 68.
- [92] H. Uchida, H. Yoneyama and H. Tamura, *Ibid.* 127 (1981) 99.
- [93] M. A Butler, G. W. Arnold and D. K. Brice, *Ibid.*, 129 (1982) 2735.
- [94] M. A. Butler and D. S. Ginley, *Appl. Phys. Lett.*, 42 (1983) 582.
- [95] D. S. Ginley and M. B. Chamberlain, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 2141.
- [96] Y. Yonezawa, M. Okai, M. Isthino and H. Hada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 2873.

- [97] M. Wright, R. G. Austin, A. Bocarsly, , O.Haas, K.D. Leeg, L.Nadjo and M.C. Palazzotto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 602.
- [98] J.M. Bolts, A. Bocarsly, M.C. Palazzotto, E. G. Walton, N. S. Lewis and M. S. Wrighton, *Ibid.*, 101 (1979) 1378.
- [99] C. Gronet, N. S. Lewis, G. Cogan and J.Gibbons, *Ibid.*, 80 (1983) 1152.
- [100] A. Heller, H. J. Lewerenz and B. Miller, *Ibid.*, 103 (1981) 200.
- [101] D.J.Harrison, G.S. Calabrese, A.J.Ricco, J.Dresner and M.S. Wrighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4212.
- [102] G.S. Calabrese, M.S. Lin, J.Dresner and M.S. Wrighton, *Ibid.*, 104 (1982) 2412.
- [103] W. Kautek, J. Gobrecht and H. Gerischer, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 84(1980)1034.
- [104] H.J. Lewrenz, A. Heller and F. DiSalvo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102(1980)1877.
- [105] H.J. Lewrenz, A. Heller, H. G. Leamy and S. D. Ferris, *ACS Symp. Ser.*, 146(1981)17.
- [106] D. Canfield, T. Furtak and B. A. Parkinson, *J. Appl. Phys.*, 51(1980)6018.
- [107] H. Bruna and A. J. bard, *J. Electrochem. Soc.*, 129(1982)673.
- [108] D.S. Ginley, R.M. Biefeld, B. Parkinson and K. Kam, *J. Electrochem. Soc.*, 129(1982)145.
- [109] G. Djemal, N. Muller, U. Lachish and D. Cahen, *Solar Energy Mater.*, 5(1981)403.
- [110] H. Tributsh and O. Gorochev, *Electrochem. Acta.*, 27(1982)215.
- [111] R. Guittard, R. Heindl, R. Persons, A. M. Redon and H. Tributsh, *J. Electroanal. Chem.*, 111(1980)401.
- [112] R. Heindl, R. Persons, A. M. Redon, H. Tributsh and J. Vigneron, *Surf. Sci.*, 115(1982)91.
- [113] H. Ezzaquia, R. Heindl, R. Persons and H. Tributsh, *J. Electroanal. Chem.*, 145(1983)279.
- [114] H. Gerischer, J. Gobrecht and J. Turner, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 59(1980)601.
- [115] C. Levy-Clement, N. LeNagard, O. Gorochov and A. Chevy, *J. Electrochem. Soc.*, 131(1984)
- [116] C. Byvik, B. Reichman and R.W. Coleman, *Ibid.*, 128(1981)237.
- [117] S. M. Ahmed and H. Gerischer, *Electrochem. Acta*, 24(1979)705.
- [118] W. Kautek, H. Gerischer, *Ibid.*, 84(1980)645.
- [119] S. Menezes, F. Disolvo and B. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, 127(1980)1751.
- [120] C. P. Kubiak, L. F. Schneemeyer and M. S. Wrighton, *Ibid.*, 102(1980)6898.

- [121] F. R. F. Fan, H. S. White, B. L. Wheeler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 102(1980)5142.
- [122] D. Canfield and B. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 103(1981)1279.
- [123] G. Calabrese and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 103(1981)6273.
- [124] W. Kautek and H. Gerischer, *Surf. Sci.*, 119(1982)46.
- [125] C. Levy-Clement, A. Heller, W. A. Bonner and B. A. Parkinson, *Ibid.*, 129(1982)1701.
- [126] G. Calabrese, R. M. Buchana and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 104(1982)5786.
- [127] G. Calabrese, R. M. Buchana and M. S. Wrighton, *Ibid.*, 105(1983)5594.
- [128] F.P. Koffyberg and F. A. Benko, *J. Appl. Phys. Lett.*, 37(1980)320.
- [129] V. Nguyen, S. Subbarao, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, *Mater. Res. Bull.*, 14(1979)1535.
- [130] V. Nguyen, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, *J. Solid State Chem.*, 36(1981)241.
- [131] E. R. Whipple, S.N. Subbarao and F.P. Koffyberg, *Ibid.*, 34(1980)231.
- [132] M. Robbins, K.L. Bachmann, V.G. Lambrecht, F.A. Thiel, J. Thomson, R.G. Vadimsky, S. Menezes, A. Heller and B. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, 125(1978)831.
- [133] V. Y. Rud, Y. V. Rud and H. W. Schock, *Semicond. Sci. Technol.*, 15(2000)625.
- [134] V. Y. Rud, V.F. Gremenok, Y. V. Rud and R.N. Bekimbetov, I.V. Bodnar, *Semiconductors*, 33(10)(1999)1097.
- [135] S. Menezes, H.J. Lewerenz and K. H. Bachmann, *Nature*, 305(1983)615.
- [136] R. Tenne, Y. Greenstein and D. Cahen, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1506.
- [137] I.V. Bodnar, V.F. Gremenok, V. Y. Rud, Y. V. Rud, *Semiconductors*, 33(7)(1999)740.
- [138] V. Y. Rud, Y. V. Rud and H. W. Schock, *Solid State Phenomena*, 67(1999)421.
- [139] H. Kung, H. Jarrett, A. Sleight and A. Ferretti, *J. Appl. Phys.*, 48(1977)2463.
- [140] P. Stroble, F.P. Koffyberg and A. Wold, *J. Solid State Chem.*, 31(1980)209.
- [141] J. Hormaddy, S. Subbarao, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, *Ibid.*, 33(1980)24.
- [142] K. Dwight and A. Wold, *ACS Symp. Ser.*, 146 (1981)207.
- [143] H. Leiva, K. Dwight and A. Wold, *J. Solid State Chem.*, 42(1982)41.
- [144] G. Lu and S. Li, *Int. J. Hydrogen Energy*, 17(1992)767.
- [145] J. L. Gautier, J. Brenet et R. Fuentealba, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 305(II) (1987)957.
- [146] Y. Bessekhoud and M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27(4) (2002) 357.
- [147] Y. Bessekhoud, M. Trari and J. P. Doumerc, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28(1) (2003) 43.
- [148] Y. Bessekhoud, M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy*, submitted.

-
- [149] M. Trari and Y. Bessekhoud, *Private communication*.
- [150] H. Gerisher, *J. Electroanal. Chem.*, 58 (1975) 263.
- [151] I. Mukhopdhyay, M. Sharon, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 67.
- [152] D. E. Scaife, *Solar Energy*, 25 (1980) 41.
- [153] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "ELECTROCHIMIE Principes, Méthodes et Applications", Masson (1983).
- [154] Th. Pauporté, D. Lincot, *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 5 (1995) 289.
- [155] N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 104 (1997) 1.
- [156] D.M. Blake, Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, NREL/TP-340-22197, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Co., 1997.
- [157] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [158] M.D. Ward, J.M. White, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 27.
- [159] K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 1067.
- [160] S.T. Martin, H. Herrmann, M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 (1994) 3323.
- [161] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353 (1991) 737.
- [162] X. Hagfelds, B. Didriksson, T. Palmqvist, H. Lindström, S. Södergren, H. Rensmo, S.E. Lindquist, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 31 (1994) 481.
- [163] M. Grätzel, K. kalyanasundaram, *Cur. Sci.*, 66 (1994) 706.
- [165] M. Grätzel, Semiconductor nanoclusters, in: P.V. Kamat, D. Meisel (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 103, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [166] M. Grätzel, in: *Proceedings of the DOE Workshop on : Research Opportunities in Photochemical Sciences*, 1996.
- [167] C.C. Wang, Z. Zhang, J.Y. Ying, *Nanostr. Mater.*, 9 (1997) 583.
- [168] M. Tomkiewicz, S. Kelly, in: E. Pelizzetti (Ed.), *Fine Particles Science and Technology. From Micro to Nano Particles*, Reidel, Dordrecht, 1996.
- [169] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 2188.
- [170] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature*, 388 (1997) 431.

- [171] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 135.
- [172] N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Langmuir*, 14 (1998) 5918.

Chapitre II :
Préparation, optimisation et étude de
dioxyde de titane nanocristallin.

Chapitre II : Préparation, optimisation et étude de dioxyde de titane nanocristallin.

II-1	Introduction.	P39
II-2	Partie expérimentale.	P40
	<i>II-2.1. Préparation des catalyseurs.</i>	P40
	<i>II-2.2. Caractérisation des catalyseurs.</i>	P43
	<i>II-2.3. Détermination de la photoactivité.</i>	P43
II-3	Résultats et discussions.	P44
	<i>II-3.1. Caractérisation des catalyseurs</i>	P46
	<i>II-3.2. Activité photocatalytique.</i>	P49
II-4	Conclusion intermédiaire.	P53
II-5	Optimisation de la méthode de synthèse 4.	P53
	<i>II-5.1. Effet du Méthanol.</i>	P54
	<i>II-5.2. Effet de l'eau.</i>	P56
	<i>II-5.3. Effet de HPC.</i>	P58
	<i>II-5.4. Effet de la température et du temps de reflux.</i>	P59
	<i>II-5.5. Photoactivité du catalyseur optimisé en fonction du type de molécule à dégrader.</i>	P61
II-6	Conclusion.	P63
II-7	Références.	P64

II- Préparation, optimisation et étude de dioxyde de titane nanocristallin.

II-1. Introduction.

Ces dernières années, la décomposition photocatalytique de polluants organiques en milieu aqueux a fait l'objet d'une grande attention [1-4]. L'intérêt de l'utilisation de ce procédé réside dans l'utilisation d'une source d'énergie propre, renouvelable et gratuite « le soleil ». Quant TiO₂ est exposé à une source lumineuse d'énergie supérieure ou égale à son band gap (390 nm), une paire d'électron - trou (e^- , h^+) est générée. Les électrons et les trous photogénérés sont séparés par le champ électrique dans la région de charge spatiale et migrent dans des directions opposées pour réagir séparément à la surface formant ainsi une anode et une cathode.

L'une des limitations majeures de l'utilisation de TiO₂ comme photocatalyseur est son faible rendement quantique, combiné à la nécessité d'exploiter des radiations dans l'ultraviolet qui représentent moins de 5% du spectre solaire. Néanmoins, quelques améliorations des performances photocatalytiques de ce matériau ont été obtenues en préparant TiO₂ sous forme de nanoparticules. L'influence de la taille des cristallites sur l'effet quantique a été observée lors de l'hydrogénation photocatalytique de CH₃CCH en phase gazeuse [5]. Cependant, très peu de travaux relatent les capacités photocatalytiques de TiO₂ sous forme de nanocristaux en milieu aqueux dans la littérature.

TiO₂ nanocristallin est généralement synthétisé par hydrolyse d'une solution acide de sel de Ti(IV), par oxydation de TiCl₄ en phase gazeuse [6-8] ou alors par hydrolyse d'alkoxyde de titane [9,10]. Chacune de ces techniques de préparation permet d'obtenir un produit d'une grande pureté et très divisé.

Ce chapitre décrit la préparation de TiO₂ nanocristallin en utilisant différents précurseurs et différentes procédures de préparation, le but étant d'étudier les nouvelles propriétés résultantes et de les relier aux aptitudes photocatalytiques des catalyseurs préparés.

II-2. Partie expérimentale.**II-2.1. Préparation des catalyseurs.**

Les produits utilisés pour la synthèse de TiO₂ sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ou de traitement préalable à leur utilisation (tableau II-1).

Tableau II-1. Produits utilisés pour la préparation des catalyseurs.

Produits	Abréviation	Formule chimique	Pureté (%)	Origine
Tétraisopropylorthotitanate	TIPT	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	97	Aldrich
Tétrachlorure de titane	TiCl ₄	TiCl ₄	99	Aldrich
Ethanol absolu	EtOH	C ₂ H ₅ OH	99,9	Labosi
Méthanol absolu	MeOH	CH ₃ OH	99,9	Labosi
n-Hexane	-	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	99	Labosi
Hydroxypropyl cellulose P.M 100.000	HPC	-	-	Aldrich
1,4-Cyclohexane diol	CHD	C ₆ H ₁₄ O ₂	99	Aldrich
Triéthanol amine	TEA	C ₆ H ₁₅ NO ₃	99	Fluka
Agar-Agar	-	-	pur	Prolabo

(a) Méthodes de synthèse.

Les trois premières méthodes de synthèse comportent une étape propre à chacune et une étape commune.

1^{ère} étape : Modification des précurseurs.

Méthode 1 : le TIPT et le CHD sont dissout en proportions égales (1 :1) dans 300 ml d'éthanol absolu. Le mélange est chauffé sous agitation pendant 3 heures à 80°C. Après refroidissement, une quantité contrôlée d'eau (500 ml) est ajoutée goutte à goutte au mélange.

Méthode 2 : le TIPT est ajouté goutte à goutte à une solution basique (pH~9) de H₂O₂ (200ml, 3.6M) sous agitation, préalablement refroidie à 5°C. Un gel de coloration jaune est obtenu instantanément dès que les deux solutions sont mises en contact.

Méthode 3 : Une solution de TEA est ajoutée goutte à goutte au TIPT sous agitation dans un rapport molaire TEA/TIPT=0.5.

2^{ème} étape : Emulsion- Gélification.

Les solutions obtenues par les méthodes précédentes sont mélangées individuellement à 100 ml d'hexane. Chaque solution est portée à pH 6 par ajout

d'hydroxyde d'ammonium ou d'acide nitrique si nécessaire, puis émulsifiée en additionnant un surfactant (Agar-Agar 10⁻² g/ml). Chaque mélange est agité pendant 1 heure. Le gel formé est filtré, lavé à l'éthanol puis dispersé dans de l'eau distillée. Une fois le gel reposé, il est lavé une deuxième fois avec de l'eau, de l'éthanol, et chauffé à 30°C pendant 12 heures.

Méthode 4 : préparation de TiO₂ par la méthode Sol-Gel. Le TIPT est dissout dans un mélange MeOH / EtOH sous agitation en proportion molaire 1 :1:10 et mis sous reflux à 60°C pendant 6 h. De l'eau est ajoutée (préalablement chauffée à 60°C) goutte à goutte à la solution durant cette période. Le précipité est lavé successivement avec de l'eau et de l'éthanol, puis séché dans une étuve à 130°C pendant 12h.

Méthode 5 : TiCl₄ est ajouté goutte à goutte et sous agitation à 500 ml d'eau distillée refroidie préalablement à 0°C. Le pH de la solution est ajusté par l'addition goutte à goutte d'une solution de NaOH 1M. TiO₂ précipite entre pH 2 et pH 3. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite, après lavages successifs du produit avec de l'eau et de l'éthanol.

Méthode 6 : Cette méthode de préparation est très largement inspirée par celle décrite par K. D. Kim, H. T. Kim [11], et comporte deux étapes.

Etape 1 : Un mélange 70% eau et 30% alcool (MeOH+EtOH, 1:10) est introduit goutte à goutte dans une solution contenant (TIPT, HPC, Alcool). La solution est continuellement agitée sous atmosphère inerte (Argon) pendant 60 minutes.

Etape 2 : Deux solutions contenant (H₂O+Alcool) et (TIPT, HPC, Alcool) sont ajoutées à la solution résultante de l'étape 1. Le mélange obtenu est vigoureusement agité pendant 60 minutes. Le précipité formé est centrifugé, lavé avec EtOH plusieurs fois, puis chauffé à 70°C pendant 12h. Le HPC (10⁻²g/ml) est utilisé afin de prévenir l'agglomération des particules pendant leur formation. Les différentes étapes de cette préparation sont reportées à la figure II-1.

Les produits issus des différentes méthodes de préparation sont calcinés pendant 2h ou 10h à 550°C avec une vitesse de montée en température de 5°C/minute.

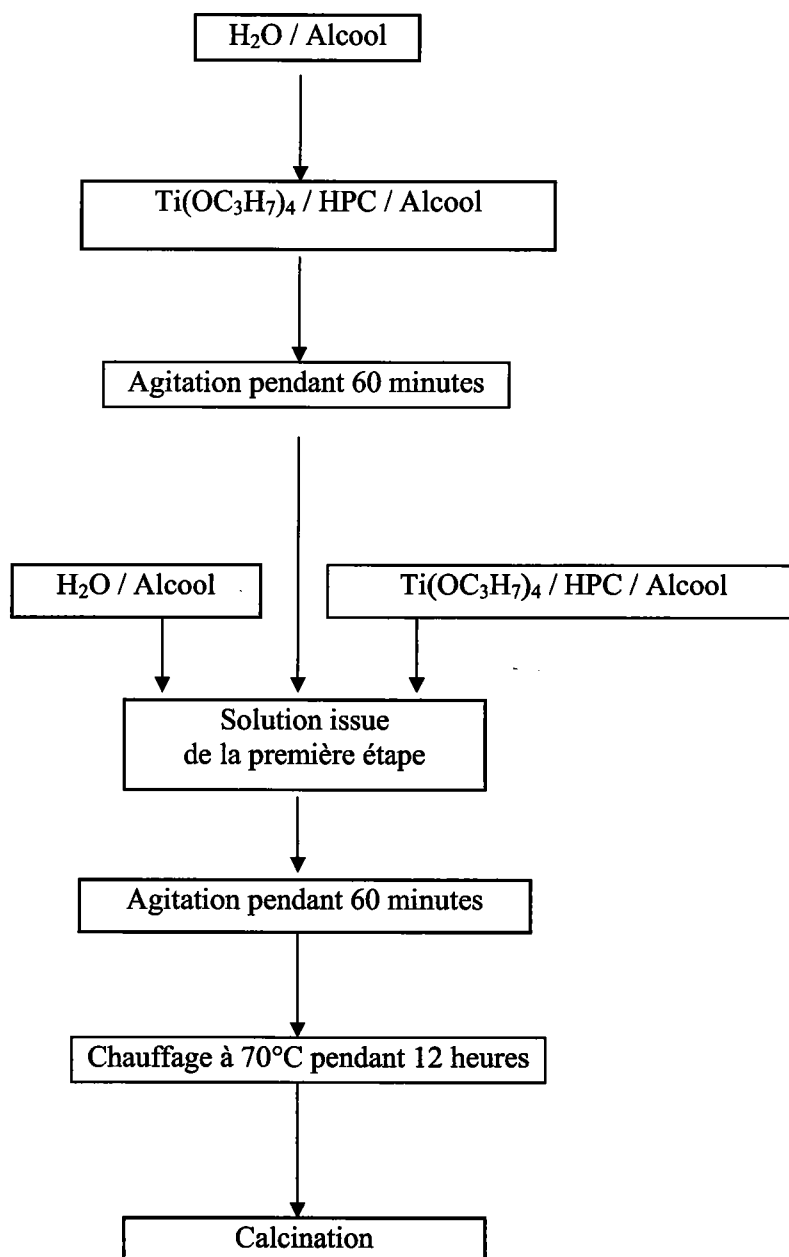


Figure II-1. Diagramme de préparation de TiO₂ selon la méthode 6.

II-2.2. Caractérisation des catalyseurs.

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre a été utilisée pour l'identification des phases cristallines, la détermination des pourcentages d'anatase et de rutile présents et la taille des cristallites de ces deux phases respectives. Les intensités du pic anatase (101) et du pic rutile (110) sur le spectre des rayons X ont été considérées pour la détermination du pourcentage de chaque phase et la taille des cristallites. Le pourcentage massique X de rutile dans chaque échantillon est déterminé par la relation suivante [9] :

$$X = (1 + (0.8 I_A/I_R))^{-1}$$

Où I_A et I_R sont les intensités des pics correspondant respectivement aux phases anatase et rutile.

Le diamètre L des cristallites a été déterminé en utilisant la formule de Scherer appliquée aux pics caractéristiques de chacune des phases présentes :

$$L = K\lambda / (\beta \cos \theta)$$

Où λ est la longueur d'onde de la radiation de l'anticathode, ici Cu K α = 0.15418 nm, K est une constante généralement égale à 0.9, β est la largeur à mi-hauteur du pic considéré après correction de la ligne de base.

L'observation de la morphologie des grains a été réalisée par microscopie électronique à balayage (SEM). Un microscope de marque HITACHI S2500 a été utilisé.

La surface spécifique des catalyseurs préparés a été déterminée par la technique (BET).

II-2.3. Détermination de la photoactivité.

La photoactivité de chaque catalyseur est définie comme étant l'aptitude à dégrader une molécule organique en solution aqueuse. La benzamide ne s'adsorbe pas sur TiO₂ et sa dégradation est principalement due aux radicaux en solution et non pas à des phénomènes d'adsorptions préférentielles. Le mécanisme de dégradation de la benzamide a été étudié par C. Maillard et al [12]. Pour ces raisons, ce composé a été choisi comme modèle de polluant. Aucun traitement préalable n'a été effectué sur la benzamide. Pour chaque test catalytique, 500 mg de catalyseur sont dispersés dans 500 ml d'une solution de benzamide de concentration 20 mg/l. Le mélange est placé sous ultrasons pendant 5 min, puis irradié sous

agitation dans une chambre solaire de type « Atlas Suntest CPS+ » simulant le spectre solaire. La source lumineuse est une lampe à vapeur de xénon ayant un spectre de radiation compris entre 300 et 800 nm. La cinétique de dégradation de la benzamide est suivie par un HPLC équipé par une colonne C18. Un prélèvement est effectué à intervalle de temps régulier, filtré (Whatmann, 0,45 µm) puis analysé. Le pH du mélange avant irradiation n'est pas ajusté et le pH de la solution contenant de la benzamide seule est de l'ordre de 8.

II-3. Résultats et discussions

Les méthodes de synthèse de 1 à 3 ont été utilisées dans le but d'obtenir un gel de bonne tenue mécanique en un minimum de temps et ce en faisant varier la nature du précurseur. Bien que ces méthodes n'aient pas été optimisées, nous arrivons à obtenir un gel rigide en un peu moins d'une heure. Il est connu que la vitesse de gélation est très largement dépendante du pH de la solution. Le fait de fixer le pH de la solution ($5 < \text{pH} < 6$) a contribué efficacement au résultat obtenu.

D'après les observations de Mizukami et al [13] les réactions se déroulant en solution (méthode 1) donnent plutôt lieu à des réactions de complexation. En effet, plusieurs réactions de trans-énolisation peuvent être envisagées entre l'alkoxyde et le cyclohexane-diol. Cela donne lieu à la formation de différents intermédiaires susceptibles de former des complexes en solution. Cependant, il a été reporté que l'alkoxyde de titane pouvait réagir avec le cyclohexane diol formant ainsi un chélate monomère en solution [14]. Dans nos conditions expérimentales (méthode 1), aucune formation de gel n'a été observée et ce jusqu'à l'étape de gélation.

Il est connu qu'en solution aqueuse, Ti(IV) en présence de peroxyde d'hydrogène, donne lieu à la formation d'un gel de coloration jaune intense caractéristique de peroxy-complexes. L'ion peroxytitanato de formule $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$ est aussi appelé acide peroxytitanique [15]. Le mécanisme de formation de ce dernier semble très complexe et n'a pas pu être complètement élucidé. Cependant, Tengvall et al [16] proposent le mécanisme suivant, mais en partant du titane métallique dans une solution de H₂O₂ à pH~11:



Un excès de peroxyde d'hydrogène est nécessaire pour stabiliser le peroxyde de titane. En effet, l'excès de H₂O₂ diminue lentement en solution tout en dégageant de l'oxygène gazeux, ce qui peut être observé visuellement à la surface du gel. A partir d'une concentration critique de H₂O₂, le gel de coloration jaune peut être obtenu spontanément, même dans une solution à pH neutre.

Lorsque le peroxyde d'hydrogène est substitué par le TEA, l'espèce formée est stable et soluble en solution aqueuse [17].

Dans tous les cas, le gel est obtenu rapidement avec une très bonne tenue mécanique.

La méthode 4 a été réalisée pour étudier l'effet du mélange éthanol /méthanol sur les propriétés physico-chimiques de TiO₂.

TiCl₄ est l'un des précurseurs les plus utilisés pour la préparation de TiO₂. La taille et la morphologie des grains dépendent de la température d'hydrolyse, du rapport [H₂O]/[Ti⁴⁺] et des conditions du traitement thermique [18, 19]. Cette méthode permet de former directement TiO₂ à très basse température selon la réaction:



Lors de l'ajout de TiCl₄ dans de l'eau distillée préalablement refroidie à 0°C dans de la glace, un dégagement de chlore est observé. La réaction est exothermique, le pH de la solution devient alors fortement acide et le précipité de (TiO₂, n H₂O) ne se forme que pour un pH supérieur à 2.

TiO₂ préparé à partir de la méthode 6 dépend de la concentration des réactants (TIPT/EAU/Alcool), de la dispersion (volume de solvant et d'eau utilisée), de la quantité de HPC utilisé, de la température du bain, pour chaque étape. Le but de cette méthode est de préparer TiO₂ en nanoparticules, grâce à l'utilisation de HPC comme agent inhibiteur de l'agglomération des grains pendant leur formation.

II-3.1. Caractérisation des catalyseurs

Un traitement thermique est généralement utilisé pour améliorer la cristallinité des composés amorphes. Quant TiO₂ est calciné à haute température, sa structure cristalline subit des transformations de phase et passe successivement de l'état amorphe à la forme anatase puis à la structure rutile. La température de chaque transition est étroitement liée à : la méthode de synthèse ; la nature du précurseur utilisé et les conditions de calcination. Généralement, la transition de l'état amorphe à la forme anatase est achevée entre 350°C et 450°C, la transformation de l'anatase au rutile se produit dans un intervalle de température relativement large, entre 600°C et 1100°C [20].

Les spectres de rayons X réalisés sur les différents produits calcinés pendant 10h à 550°C ont montré un meilleur taux de cristallinité que ceux calcinés pendant 2h à 550°C. De plus, une différence importante de niveau de la cristallisation est observée pour une même durée de traitement thermique (figure II-2). Les catalyseurs issus de précurseurs organométalliques cristallisent plus facilement que ceux issus de précurseurs minéraux (dans nos conditions de synthèse). Les pics sur les spectres de diffraction des produits issus de la méthode 4 et 6 sont plus fins que ceux obtenus avec les autres méthodes de préparation dans les mêmes conditions de calcination. Ceci indique un haut niveau de cristallisation. L'analyse du spectre de rayon X de l'échantillon issu de la méthode 4 révèle l'existence d'un mélange de phase anatase et rutile, avec 24% en masse de rutile. Ce pourcentage est très proche de celui observé pour TiO₂-P25.

Tableau II-2. Quelques propriétés physiques des catalyseurs obtenus.

Durée du T-T		Méthode 1	Méthode 2	Méthode 3	Méthode 4	Méthode 5	Méthode 6
2 h	L ¹ (nm)	7.92	19.81	13.21	19.87	-	23.23
	S ¹ (m ² g ⁻¹)	44.5	-	23.1	17.2	14.9	6.7
10 h	L ² (nm)	10.02	20.24	13.21	19.81	17.23	39.65
	S ² (m ² g ⁻¹)	32.07	-	19.50	14.00	15.4	6.8

L : diamètre des cristallites, S : surface spécifique, T-T : traitement thermique.

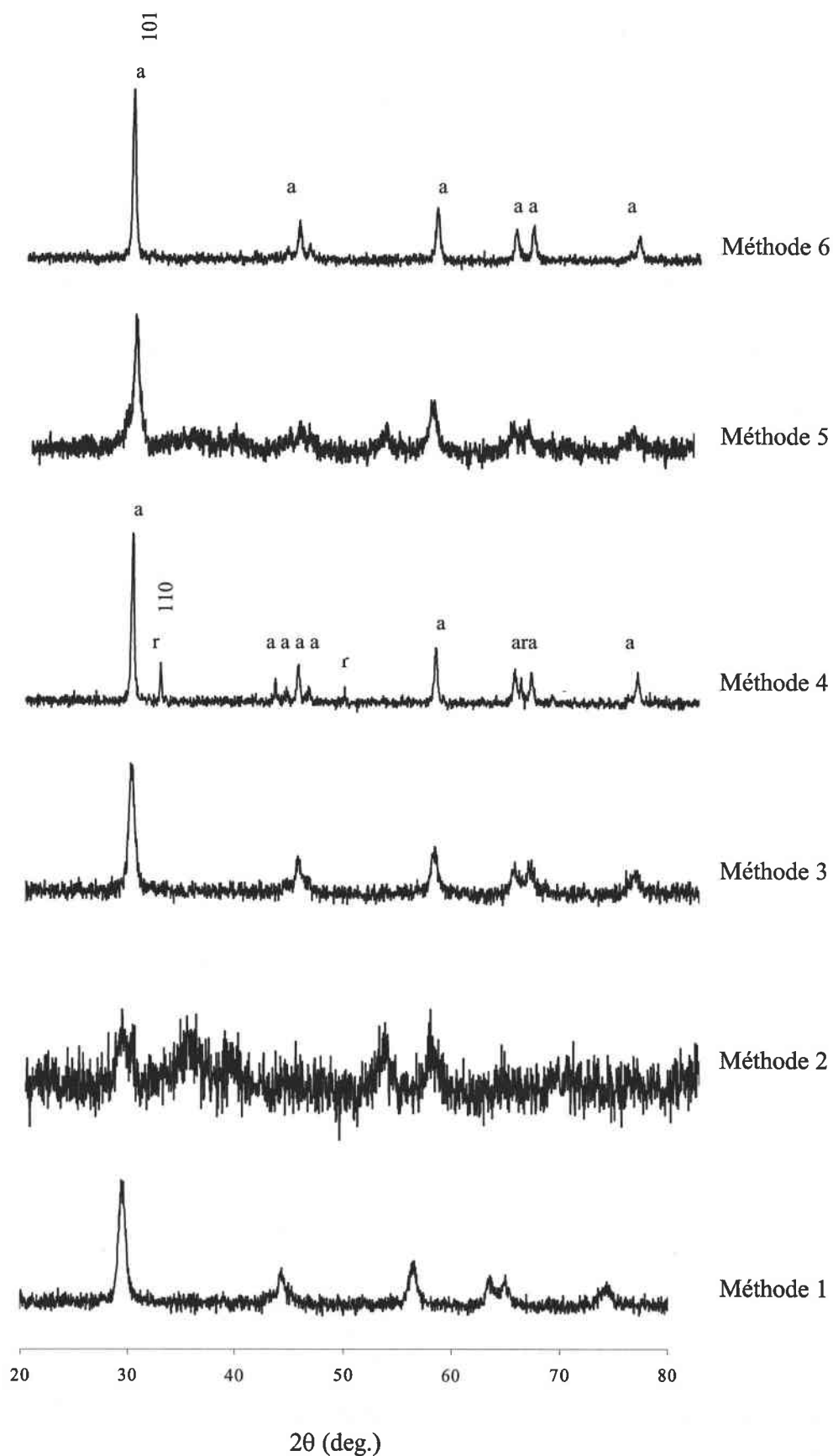


Figure II-2. Spectres XRD de TiO₂ préparé par la méthode *Sol-Gel* en utilisant différents précurseurs et calciné à 550°C pendant 10h.

La taille des cristallites a été estimée à partir de l'équation de Scherrer, cette méthode est généralement admise pour la détermination de la taille moyenne des cristallites. Les résultats obtenus sont reportés au tableau II-2. Dans tous les cas, la taille des cristallites ne dépasse pas 40 nm. Les plus petites tailles sont observées pour les catalyseurs préparés par la méthode 1 (7 nm à 10 nm). On note également que la méthode 1 conduit logiquement aux surfaces spécifiques les plus élevées (44,5 m²g⁻¹).

Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage ont montré une très bonne homogénéité des échantillons préparés par la méthode 1. Les agrégats formés par la technique d'émulsion-gélification ont un diamètre de l'ordre de 0,4µm (figure II-3). Les produits formés sous reflux (méthode 4) présentent deux distributions d'agglomérats de tailles différentes. Les particules obtenues sont de géométrie sphérique avec des diamètres centrés entre 1 et 0,2µm.

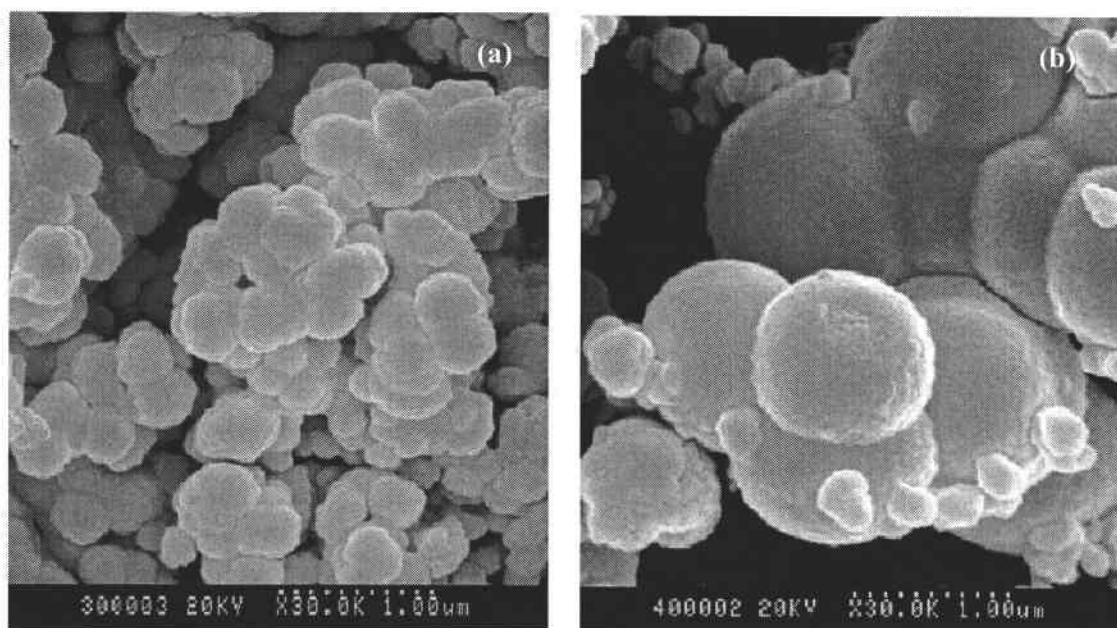


Figure II-3. Images SEM d'agrégats de TiO₂ calcinés 10h à 550°C:
(a) Méthode 1 (b) Méthode 4.

II.3.2 Activité photocatalytique.

L'activité photocatalytique a été étudiée en utilisant la benzamide comme modèle représentatif des composés aromatiques possédant une fonction amide. Dans nos conditions expérimentales, la photolyse directe de la benzamide n'a pas été observée et la dégradation photocatalytique de la benzamide est attribuée par conséquent uniquement aux radicaux hydroxydes OH[•] et/ou superoxydes O₂^{•-}. Ces deux types de radicaux sont générés respectivement par la réaction de OH[•] adsorbé à la surface du semi-conducteur avec les trous « t⁺ » de la bande de valence et la réaction de O₂ adsorbé avec les électrons « e⁻ » de la bande de conduction. L'oxygène est généré *in vivo* par oxydation de H₂O par les trous. Ces réactions se produisent à la surface de TiO₂. Quelque soit le catalyseur étudié, l'adsorption de la benzamide n'a pas été observée. C. Maillard et al [12] ont étudié et identifié la plupart des intermédiaires réactionnels produits lors de la photodégradation de la benzamide en solution aqueuse. En premier lieu, une mono hydroxylation se produit sur le cycle aromatique en trois positions : *ortho*, *méta* et *para* par rapport au groupement amide. La *para*-benzoquinone et l'*ortho*-hydroquinone ont aussi été identifiés et sont formées pendant la seconde étape de dégradation. Le mécanisme général est reporté à la figure II-4.

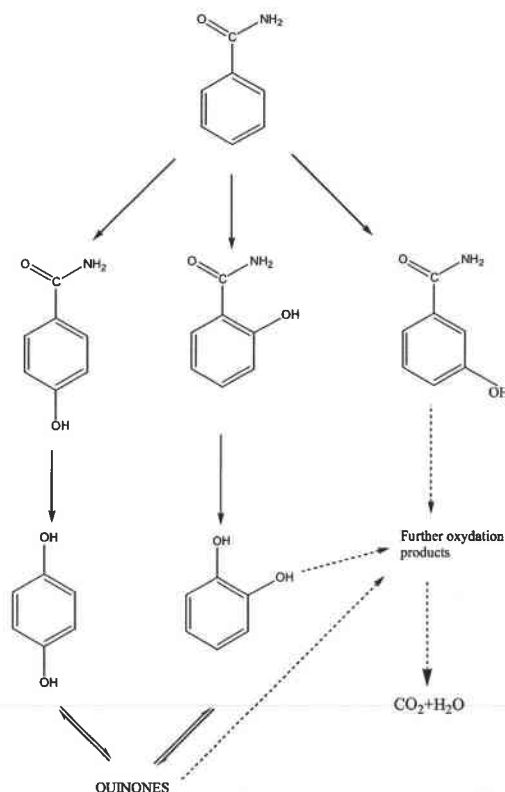


Figure II-4. Mécanisme de dégradation photocatalytique de la benzamide en présence de TiO₂ d'après C. Maillard et al [12].

L'activité photocatalytique des catalyseurs traités à 550°C pendant 10h est plus importante que celle observée pour les catalyseurs calcinés pendant 2h. Ceci peut être attribué à la meilleure cristallisation observée après 10h de calcination bien que cette durée ait aussi pour effet de diminuer la surface spécifique. D'après ces résultats, nous pouvons conclure dans le cas de la benzamide que le paramètre le plus déterminant sur la photoactivité semble être le degré de cristallinité. De plus, ce dernier évolue selon le sens inverse de la surface spécifique. Cela confirme les études faites dans le laboratoire sur la dégradation de la benzamide.

La figure II-5 présente l'évolution de la concentration de la benzamide en fonction du temps pour les catalyseurs issus de la méthode 4. L'effet du traitement thermique peut être observé confirmant l'activité observée pour les catalyseurs calcinés pendant 10h à 550°C. TiO₂ calciné pendant 2h présente une courbe de dégradation à priori surprenante. Au début, la concentration de la benzamide diminue régulièrement en fonction du temps puis un palier est observé quand environ 50% de la benzamide sont dégradées (après 30 minutes d'irradiation). Après 60 min., la dégradation reprend. Ce phénomène peut être sans doute attribué à l'adsorption des intermédiaires réactionnels à la surface du semi conducteur qui vont réagir préférentiellement à la benzamide. En effet, le maximum de la concentration des intermédiaires est observé quand la vitesse de dégradation de la benzamide est proche de zéro. Ce phénomène peut être mis à profit pour faire de la dégradation sélective entre deux polluants organiques dont l'un des deux serait adsorbé.

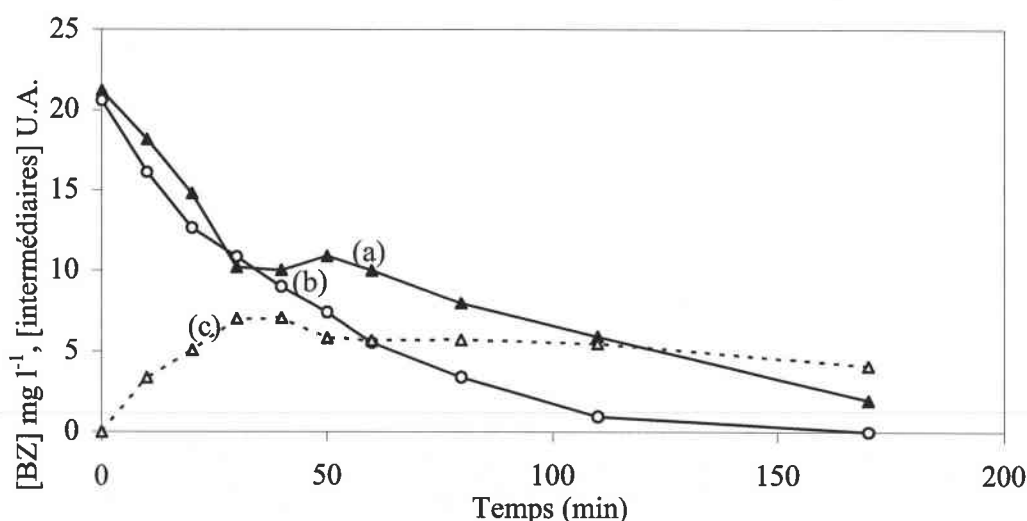


Figure II-5. Dégradation de la benzamide par TiO₂ préparé par la méthode 4: (a) après 2h à 550°C, (b) après 10h à 550°C (c) concentration des intermédiaires de dégradation.

La photoactivité des catalyseurs résultant de la méthode 6 est indépendante du temps du traitement thermique (figure II-6). Ceci est attribué au fait que les échantillons possèdent une cristallinité similaire ainsi que des valeurs de surface spécifique proches ($\sim 6.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

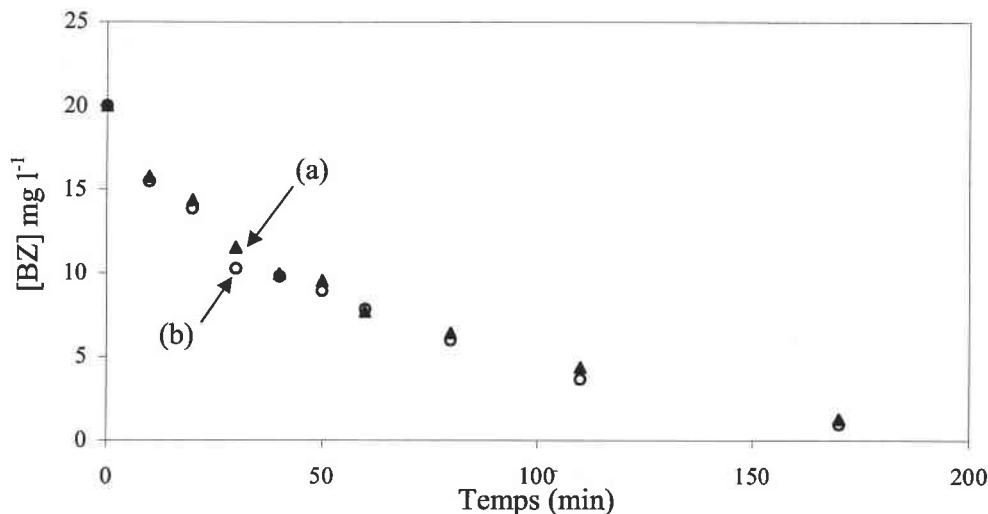


Figure II-6. Dégradation de la benzamide par TiO₂ issu de la méthode de préparation 6 : (a) après 2h à 550°C, (b) après 10h à 550°C.

La photoactivité de l'ensemble des catalyseurs calcinés à 550°C pendant 10h est reportée sur la figure II-7. Les catalyseurs issus des méthodes 2, 3 et 5 montrent une faible photoactivité, ce qui peut s'expliquer par leur faible cristallinité observée lors de l'analyse par diffraction X. Le caractère amorphe de chaque produit induit une haute concentration de défauts. Chaque défaut agit comme centre de recombinaison pour les électrons et les trous générés sous irradiation [21].

La même photoactivité est observée pour TiO₂ préparé par les méthodes 1 et 6, bien que leurs propriétés physiques soient différentes. Pour le catalyseur issu de la méthode 6, sa faible surface spécifique est compensée par son haut niveau de cristallisation. Alors que la surface spécifique du catalyseur issu de la méthode 1 ($32.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) compense sa cristallinité modérée. Aussi, une faible taille de cristallite ($\sim 10 \text{ nm}$) implique un grand nombre de particules, chacune agissant comme un générateur de radicaux nanophotoélectrochimique.

L'effet de la coexistence des deux phases cristallines : anatase et rutile, peut être observé sur le catalyseur issu de la méthode 4 (calciné pendant 10h à 550°C). En effet, sa photoactivité est largement supérieure à celle observée pour les autres catalyseurs, et très proche du TiO₂-P25. Cependant, la surface spécifique du catalyseur résultant de cette méthode de préparation est bien inférieure à celle du TiO₂-P25 (14 m²g⁻¹ pour ≈ 50 m²g⁻¹ dans le cas du P25).

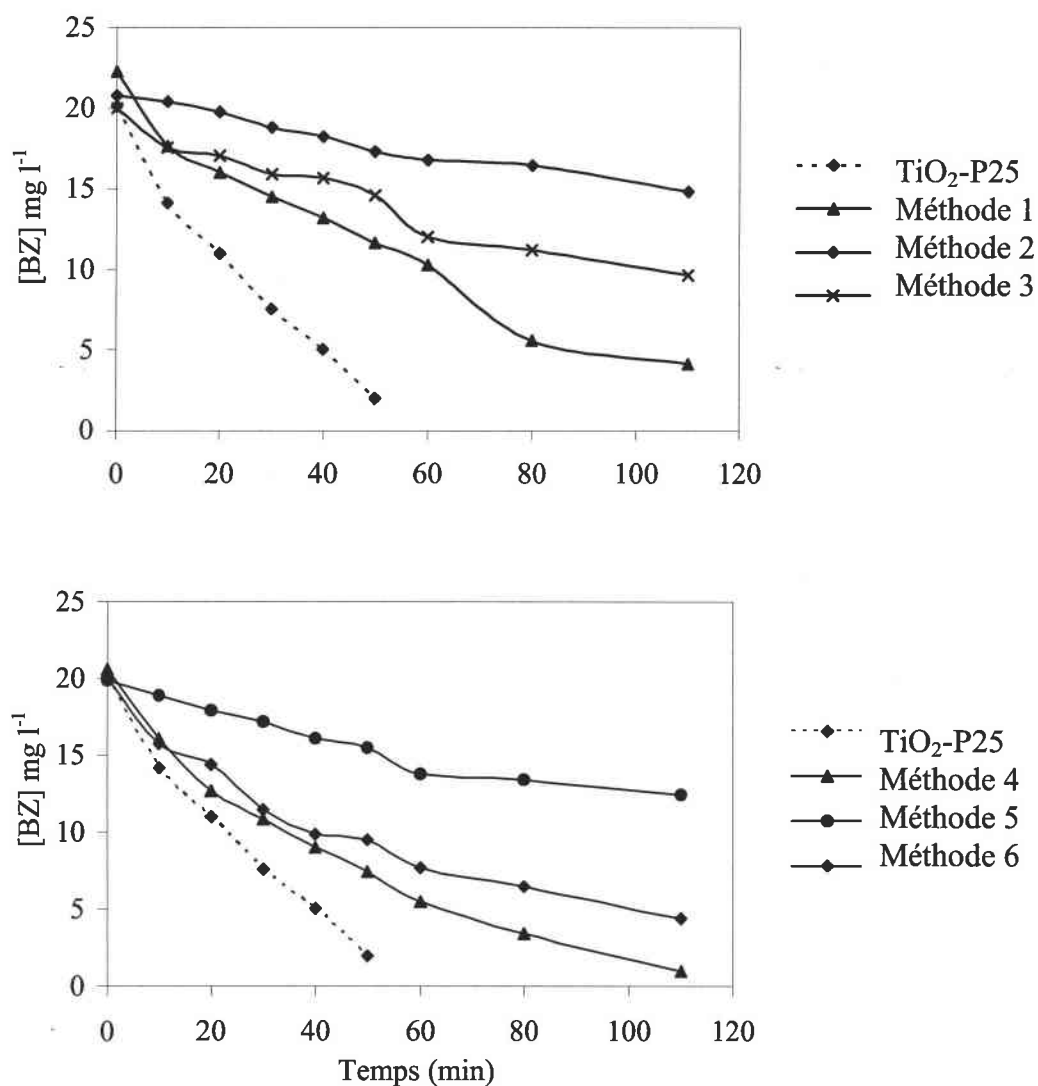


Figure II-7. Dégradation de la benzamide par TiO₂ préparé par différentes méthodes et calciné 10h à 550°C.

II-4. Conclusion intermédiaire.

TiO₂ sous forme de nanoparticules a été préparé par différentes méthodes avec des tailles de cristallites variant de 8 nm à 40 nm. L'effet de la modification du précurseur peut être observé sur les catalyseurs issus du procédé d'émulsification-gélation. En modifiant le précurseur par du 1,4-cyclohexane diol, le produit obtenu après calcination à 550°C pendant 10h est constitué d'une phase anatase unique avec une taille de cristallite centrée autour de 10 nm et une surface spécifique proche de celle de TiO₂-P25. De plus, une grande homogénéité des agrégats est observée par microscopie électronique à balayage avec un diamètre centré à 0,4 µm. En utilisant le même procédé de synthèse, et en modifiant le précurseur par du peroxyde d'hydrogène et du triéthanol amine, des nanoparticules de TiO₂ ont été aussi obtenues. Cependant, un faible niveau de cristallinité est observé à partir des résultats de l'analyse radiocristallographique. Quant à la photodégradation de la benzamide, le photocatalyseur préparé à partir du 1,4-cyclohexane diol paraît être le plus actif.

En ce qui concerne les autres méthodes de préparation, la meilleure photoactivité a été obtenue par le catalyseur préparé sous reflux et calciné à 550°C pendant 10h. L'analyse par DRX a révélé la présence de deux phases cristallines anatase et rutil, avec un pourcentage en rutil proche de celui du TiO₂-P25. La taille de ses cristallites est inférieure à celle de TiO₂-P25. Deux types d'agglomérats (de géométrie sphérique) ont été observés par MEB, avec deux distributions centrées autour de 1µm et 0,2 µm.

A partir des propriétés physico-chimiques des différents catalyseurs et au vu des résultats de la photoactivité, nous pouvons conclure que la cristallinité est un facteur déterminant pour la dégradation de la benzamide. Il n'y a pas de relation évidente entre la surface spécifique et la photoactivité dans notre cas.

II-5. Optimisation de la méthode de synthèse 4.

Après avoir testé les différentes méthodes de synthèse reportées ci-dessus, nous avons choisi d'optimiser celle qui a produit le catalyseur le plus performant, à savoir la méthode 4. Quatre paramètres ont été pris en compte : la quantité de méthanol ; la quantité d'eau utilisée ; la durée et la température du reflux. Les tests de photoactivité ont été effectués avec

le vert de malachite oxalate (VM). Le catalyseur le plus efficace avec le VM est ensuite testé avec la benzamide (BZ) et l'acide 4-hydroxybenzoïque (4-HBZ). Ces trois types de composé organique représentent respectivement une pollution due à l'industrie du textile (VM étant un colorant), aux pesticides et à l'extraction d'huile d'olive. La BZ et le 4-HBZ sont analysés par HPLC et le VM par spectroscopie UV Visible, sa longueur d'onde d'absorption maximale étant de 618 nm. Typiquement, 125mg de catalyseur sont dispersés dans 250ml de VM (10 mg/L). Le mélange est passé 2 minutes aux ultrasons puis irradié. Des prélèvements sont effectués à intervalle de temps réguliers.

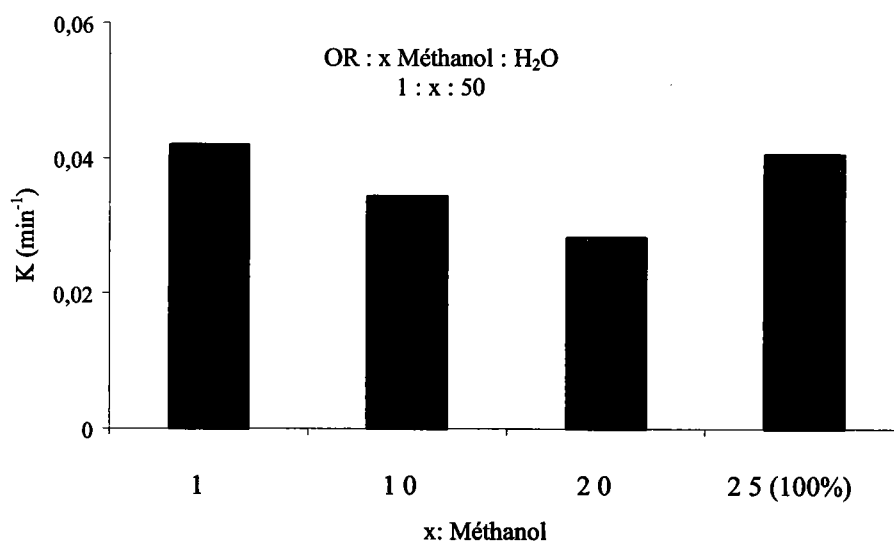
II-5.1. Effet du Méthanol.

Les rapports molaires sont donnés par rapport au groupement alkoxyde (OR) du précurseur Ti(OR)₄ (où R est le groupement iso-propyle) et l'activité photocatalytique est exprimée en constante de vitesse en accord avec une cinétique d'ordre 1 après 30 minutes d'irradiation.

La figure II-8 représente la variation de la constante de vitesse de dégradation du VM en fonction du rapport molaire OR/méthanol. Nous observons que la quantité de méthanol utilisée lors de la synthèse a une influence directe sur l'activité du catalyseur obtenu. En effet, pour une faible ou une forte concentration en méthanol, le catalyseur se révèle très efficace. Cependant, pour des concentrations intermédiaires, la photoactivité du catalyseur obtenu diminue sensiblement. Si nous comparons les propriétés physiques du catalyseur le plus actif avec celles du moins actif, seule la taille des cristallites des phases rutilés respectives varient. La proportion de phase anatase et rutilé est pratiquement la même dans les deux cas. Quant à la surface spécifique, sa variation n'est pas significative et sa valeur reste relativement faible (tableau II-3). La proportion en méthanol conduisant au catalyseur le plus actif est sélectionnée pour étudier l'effet de l'eau (1 : 1).

Tableau II-3. Quelques propriétés de TiO₂ fonction de paramètres de synthèses.

N° d'échantillon	Rapport OR : Méthanol : Eau	Température du bain (°C)	Temps de reflux (h)	Pourcentage Massique de chaque phase ^a	Taille de cristallite (nm) ^b
1	1:1:50	65	3	A: 91.3 R: 8.7	$D_A = 20.44$ $D_R = 41.06$
2	1:20:50	65	3	A: 89,66 R:10.34	$D_A = 20.40$ $D_R = 20.53$
3	1:1:1	65	3	A: 62.35 R:37.66	$D_A = 20.45$ $D_R = 25.66$
4	1:1:75	65	3	A: 50.82 R:49.18	$D_A = 20.45$ $D_R = 25.66$
5	1:1:75, 10%Wt HPC	65	3	A: 100 R: 00.00	$D_A = 20.45$ $D_R = 00.00$
6	1:1:75	55	3	A:91.35 R:8.65	$D_A = 22.71$ $D_R = 13.68$
7	1:1:75	75	3	A: 87.50 R:12.50	$D_A = 20.40$ $D_R = 25.66$
8	1:1:75	75	9	A: 94.12 R:5.88	$D_A = 20.25$ $D_R = 20.52$

^a A : Phase anatase, R :Phase rutile^b D_A : diamètre de cristallite anatase, D_R : diamètre de cristallite rutile.Figure II-8. Effet du méthanol sur la photoactivité de TiO₂ (VM).

II-5.2. Effet de l'eau.

L'effet de la quantité d'eau utilisée pendant la préparation de TiO₂ sur sa photoactivité peut être observé sur la figure II-9. La photoactivité est proportionnelle à la quantité d'eau utilisée. La meilleure photoactivité est obtenue pour le catalyseur ayant un rapport molaire alcoxyde / eau de 1 : 75.

Livage et al [22] ont montré que la méthode de synthèse *Sol-Gel* peut être décrite par trois types de réactions : réaction de permutation alcoolique, réaction d'hydrolyse et réaction de condensation. Cette dernière est constituée de réactions compétitives d'alkoxolation, d'oxolation et d'olation. L'ensemble des réactions est reporté ci-dessous :

1-Permutation alcoolique

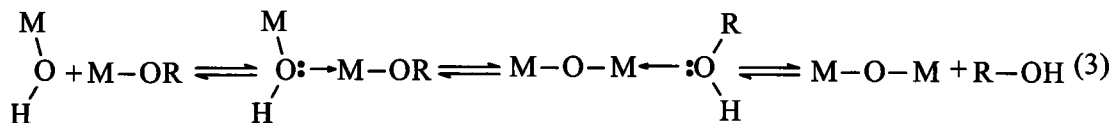


2-Réaction d'hydrolyse

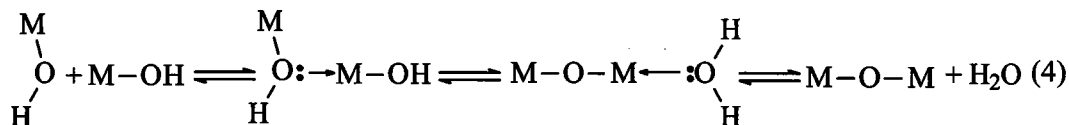


3. Réactions de condensation.

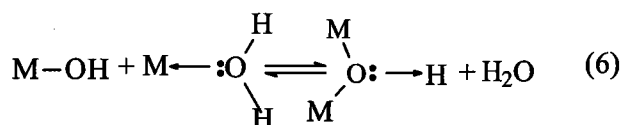
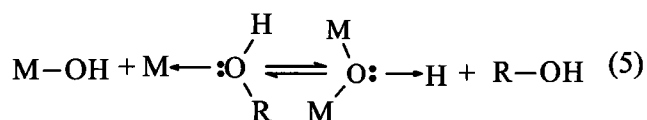
Alcoxolation:



Oxolation :



Olation :



(Dans notre cas, $M=Ti^{4+}$, $R=i-C_3H_7$)

La structure finale du gel dépend de la contribution relative des réactions d'alkoxolation (Eq.(3)), oxolation (Eq.(4)) et d'olation (Eqs. 5 et 6), car ces réactions développent un réseau tridimensionnel dont le squelette est formé d'atomes de titane. La quantité d'eau utilisée durant la préparation détermine la contribution de chaque réaction. Pour une faible quantité d'eau, la vitesse d'hydrolyse est faible (Eq.2) et l'excès d'alkoxyde de titane dans le solvant favorise le développement de chaînes Ti-O-Ti à travers la réaction d'alkoxolation (Eq.3)). Le fait que Ti soit tétra-coordiné avec quatre atomes d'oxygène, le développement de chaînes Ti-O-Ti résulte de squelette polymérique tridimensionnel avec un proche arrimage. Pour une quantité moyenne en eau, une forte vitesse d'hydrolyse (Eq.(2)) favorise la formation de Ti(OH)₄ et réduit la contribution relative de l'alkoxolation (Eq.(3)). L'excès d'eau inhibe le développement de chaînes Ti-O-Ti par oxolation (Eq. (4)), due au déplacement de l'équilibre chimique en faveur de la création d'espèces Ti-OH. Par conséquent, les particules de premier ordre sont moins encombrées à cause de la présence de quantités importantes de Ti-OH et au faible développement des squelettes polymériques tridimensionnels.

Pour un excès d'eau, la formation de $\text{Ti}(\text{OH})_4\text{O}^+\text{H}_2$ par la coordination de l'eau sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (phénomène de solvation) est favorisée. Il en résulte la formation d'espèces réactives $\text{Ti}-\text{HO}^+-\text{Ti}$ qui peuvent contribuer au développement de chaînes polymérique $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ par la réaction d'olation (Eq.(6)). D'autre part, l'excès d'eau qui favorise la formation de $\text{Ti}-\text{OH}$ par déplacement d'équilibre chimique donne lieu également à la formation d'espèces $\text{Ti}-\text{O}^+\text{H}-\text{H}$. Ces dernières sont très réactives et se condensent en générant d'autres $\text{Ti}-\text{OH}$ et/ou H_2O (Eq. 6) ou alcool (Eq.5) produisant des chaînes $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$. En définitive, la quantité d'eau utilisée pendant la procédure de gélation est déterminante, car elle sélectionne les mécanismes mis en jeu durant la formation du gel. Le nombre de sites actifs du catalyseur résultant est donc tributaire de la quantité d'eau utilisée pendant la préparation.

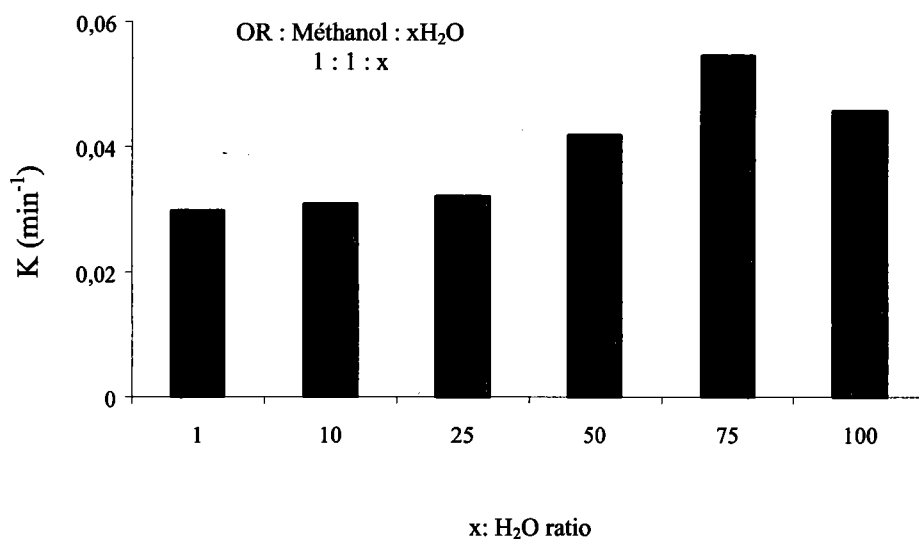


Figure II-9. Effet de l'eau sur la photoactivité de TiO₂ (VM).

II-5.3. Effet de HPC.

HPC est communément utilisé pour contrôler la taille de cristallite de TiO₂. Son rôle est de prévenir l'agglomération du matériau pendant la procédure de calcination. Dans notre cas, HPC a pour effet de stabiliser la phase cristalline. En effet, nous avons obtenu dans chaque cas une phase anatase pure. Contrairement aux autres catalyseurs, pour lesquels HPC

n'est pas utilisé, un mélange de phase anatase rutile dans des proportions différentes est observé. De plus, une augmentation sensible de la surface spécifique est obtenue en utilisant HPC (tableau 5-1). Malheureusement, l'amélioration de ces propriétés n'a pas conduit à une amélioration des performances de TiO₂, montrant au contraire une diminution de la photoactivité. Ceci peut être expliqué par la détérioration des propriétés de surface induites par la combustion de HPC pendant le traitement thermique et la génération de défaut jouant le rôle de centre de recombinaison électron-trou.

Tableau II-4. Surface spécifique et constante de vitesse de dégradation du VM par les différents TiO₂.

N° d'échantillon	S _{BET} (m ² /g)	k (min ⁻¹) ¹
1	7.7	0.0419
2	4.9	0.0282
3	6.6	0.0298
4	7.4	0.0546
5	26.4	0.0444
6	35	0.0429
7	24	0.0743
8	26.6	0.0495

¹ Constante de vitesse (cinétique de pseudo ordre un).

II-5.4. Effet de la température et du temps de reflux.

La figure II-10 illustre l'influence de la température du bain sur la photoactivité du produit final. Les constantes de vitesse de dégradation augmentent avec la température jusqu'à 75°C. La meilleure photoactivité est obtenue à une température de 75°C. Cette dernière est supérieure à la température d'évaporation du solvant (éthanol et méthanol). Quand la température du bain est de 85°C, la constante de vitesse de dégradation diminue. L'effet du temps de reflux a aussi été étudié pour une température de 75°C et nous pouvons observer sur la figure II-11 que 3h sous reflux sont largement suffisantes pour obtenir une

photoactivité intéressante. A, ce niveau, nous pouvons conclure que le meilleur catalyseur est obtenu pour des proportions molaires respectivement OR : méthanol : eau de 1 : 1 : 75 et un reflux de 3h à 75°C.

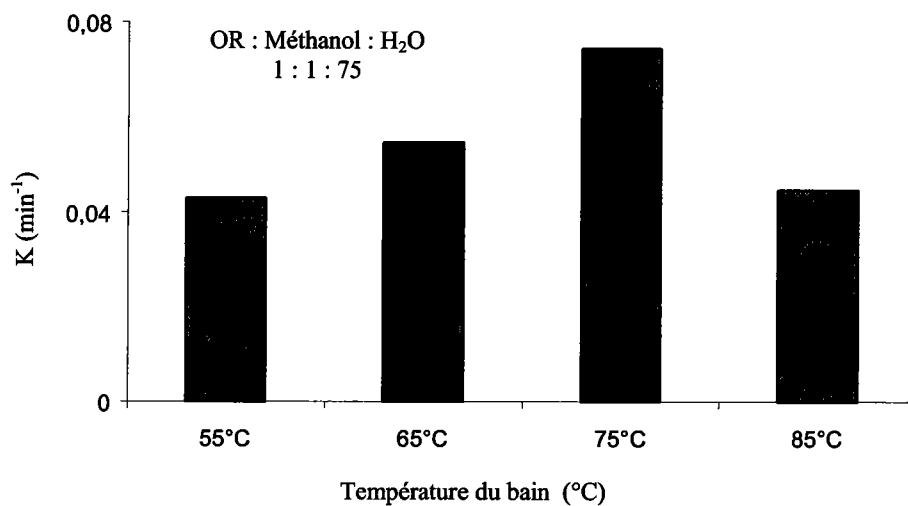


Figure II-10. Effet de la température du bain sur la photoactivité de TiO₂ (VM).

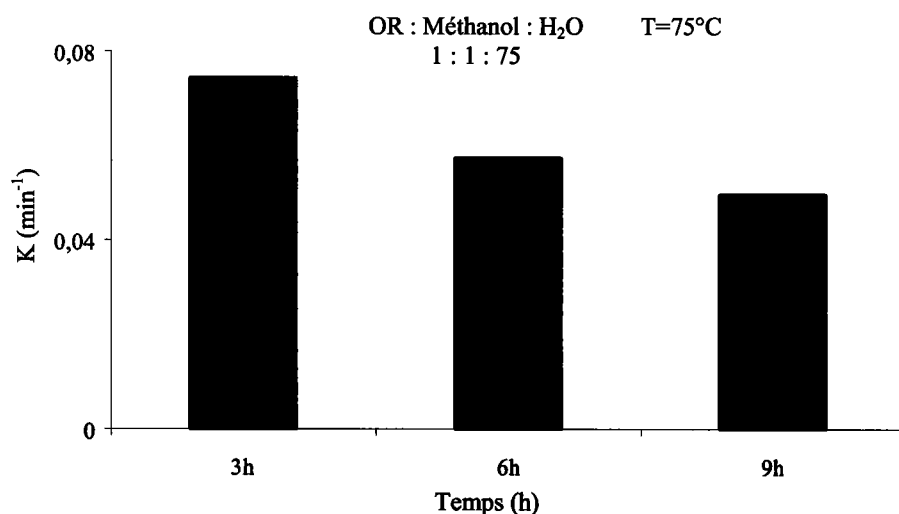


Figure II-11. Effet du temps reflux sur la photoactivité de TiO₂ (VM).

II-5.5. Photoactivité du catalyseur optimisé en fonction du type de molécule à dégrader.

L'efficacité du catalyseur optimisé (M4) a été appliquée à trois modèles de polluants organiques : le vert de malachite oxalate comme colorant, l'acide 4-hydroxybenzoïque comme acide organique et la benzamide comme base organique.

La figure II-12 compare l'efficacité du catalyseur optimisé avec celle du TiO₂-P25 pour chaque type de molécule à dégrader. Pour la dégradation du VM, la photoactivité du catalyseur optimisé est proche de celle observée pour le TiO₂-P25. Dans le cas du 4-HBZ, nous observons pratiquement la même photoactivité que le TiO₂-P25. Quant à la benzamide, les résultats montrent une faible photoactivité de notre catalyseur par comparaison au TiO₂-P25. Ce fait peut être attribué au développement d'une certaine affinité à dégrader préférentiellement la molécule utilisée lors du processus d'optimisation. De ce fait, les paramètres de synthèse qui donnent lieu à une dégradation efficace du vert de malachite ne sont pas optimaux pour la dégradation de la benzamide. Bien au contraire, l'activité de TiO₂ avant l'optimisation est supérieure au TiO₂-M4. Il nous paraît évident que le développement d'un catalyseur universel paraît difficile et qu'il faut au contraire s'orienter vers le développement de photocatalyseurs spécifiques à chaque type de polluant.

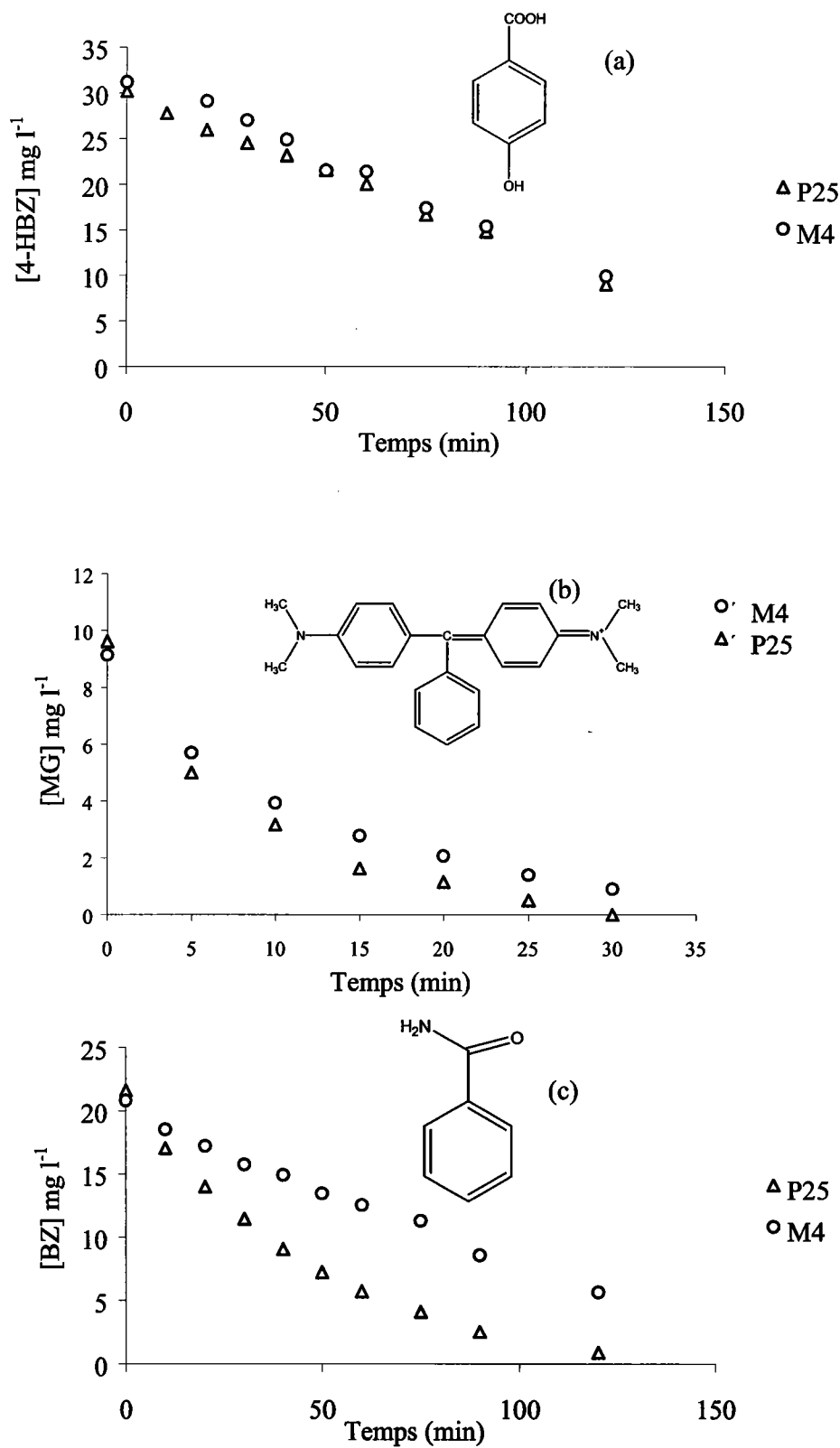


Figure II-12. Comparaison de la photoactivité de TiO₂ optimisé et le TiO₂-P25 pour : (a) l'acide 4-hydroxybenzoïque, (b) le vert de malachite, (c) la benzamide.

II-6. Conclusion.

Dans la première partie de ce travail, nous avons préparé TiO₂ sous forme de nanoparticules en utilisant différentes méthodes de synthèse. Après avoir testé plusieurs précurseurs de nature organique ou minérale, nous avons obtenu du TiO₂ avec des tailles de cristallites, des surfaces spécifiques et des niveaux de cristallinités différents. Les tests catalytiques réalisés en utilisant la benzamide comme modèle de polluant ont révélé que l'efficacité de dégradation de cette dernière est indépendante de la taille des cristallites et de la surface spécifique mais dépend fortement de la méthode de synthèse. Pour cette raison nous avons choisi d'affiner la méthode de synthèse 4. Lors de l'optimisation de cette méthode nous avons utilisé le vert de malachite oxalate comme modèle de polluant à dégrader. Les conditions optimales pour l'obtention du catalyseur le plus actif sont obtenues pour un rapport molaire entre le groupe alkoxyde du précurseur, le méthanol et l'eau 1 : 1 : 75, respectivement. Le mélange est maintenu à 75°C pendant 3h. Ces conditions produisent le meilleur photocatalyseur pour la dégradation du vert de malachite. Cependant, l'application de ce catalyseur à l'acide 4-hydroxybenzoïque et à la benzamide montre une efficacité limitée par comparaison au TiO₂-P25. En effet, la même photoactivité est observée avec la 4-HBZ, et une désactivation par rapport au catalyseur non optimisé avec la benzamide. A partir de l'ensemble des résultats que nous avons obtenus, nous pouvons conclure que l'optimisation d'une méthode de synthèse en utilisant un seul type de polluant n'est pas suffisante car il apparaît une certaine spécificité dans la dégradation du polluant. Nous assumons qu'il n'est sans doute pas possible de mettre au point un catalyseur universel. Il est cependant préférable d'améliorer les performances des catalyseurs fonctionnant pour un type donné de polluant tel que les colorants ou les phénols. Ceci d'autant plus, si le traitement de ces polluants est onéreux et peu efficace par les méthodes classiques. Les polluants doivent être traités à la source avant qu'ils ne deviennent un mélange complexe pour lequel il est difficile de trouver un photocatalyseur universel.

II-7. Références

- [1] D.A Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochimica Acta*, 45(2000) 2363.
- [2] S. Malato, J. Blanco, A.Vidal, C. Richter, *Applied Catalysis B: Environnemental*, 967(2001) 1.
- [3] A. Piscopo, D. Robert, J. V. Weber, *Applied Catalysis B: Environnemental*, 2 (2001)117.
- [4] Y. Bessekhoud, M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 357.
- [5] M. Ampo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kudama, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 4305.
- [6] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriiaudeau, S. J. Teichner, P. J. Vergnon, *Colloid Interface Sci.*, 39 (1972) 79.
- [7] L.Y. Shi, C.Z. Li, D.Y. Fang, *Mater. Rev.*, 12 (1998) 23.
- [8] L. Shi, C. Li, A. Chen, Y. Zhu, D. Fang, *Materials Chemistry and Physics*, 66 (2000) 51.
- [9] K.S. Mazdiasni, *Ceram Int.*, 8 (1982) 42.
- [10] M. Yan, W. Rhodes, L. Sprintger, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 61(1982) 911.
- [11] K.D. Kim, H.T. Kim, *Powder Technology*, 119 (2001) 164.
- [12] C. Maillard, C. Guillard, P. Pichat, *New J. Chem.*, 16 (1992) 821.
- [13] F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, T. Tsuchiya, K. Shimizu, S. Imai, J. Imamura, 1987, Preparation of catalysts IV, B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, Poncelet, G. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 45.
- [14] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth ed., Vol 24, Wiley, New-York, 289(1997).
- [15] F. A. Cotton; G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed.; John Wiley and Sons: New York, 1988.
- [16] P.Tengvall, T. P. Vikinge, I. Lundström, A. B. Liedberg, *Colloid Interface Sci.*, 160 (1993) 10.
- [17] A.Y. Stekheev, E.S. Shpiro, *J. Phys. Chem.*, 97(1993) 5668.
- [18] Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, *Journal of European Ceramic Society*, 20 (2000) 2153.
- [19] Y. Zhang, G. Xiong, N. Yao, W. Yang, X. Fu, *Catalysis Today*, 68 (2001) 89.
- [20] J. Ovenston, K. Yanagisawa, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2770.

[21] C. Kittel, "*Physique de l'état solide*", Dunod Université (1988).

[22] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.*, 18 (1988) 259.

Chapitre III :

Modification de TiO₂ par Li, Na et K.

Chapitre III : Modification de TiO_2 par Li, Na et K.

III-1	Introduction.	P67
III-2	Expérimentale.	P69
	<i>III-2.1. Préparation des catalyseurs.</i>	P69
	<i>III-2.2. Caractérisations des échantillons.</i>	P69
	<i>III-2.3. Détermination de la Photoactivité.</i>	P70
III-3	Résultats et discussions.	P70
	<i>III-3.1. Analyse DSC.</i>	P70
	<i>III-3.2. Analyses structurales.</i>	P73
	<i>III-3.3. Détermination du pH_{pzc} des catalyseurs.</i>	P75
	<i>III-3.4. Evaluation de la photoactivité de TiO_2 dopé au alcalin.</i>	P78
	<i>III-3.3.1. Effet du sodium.</i>	P78
	<i>III-3.3.2. Effet du Potassium.</i>	P80
	<i>III-3.3.3. Effet du Lithium.</i>	P82
III-4	Investigation du rôle de Li sur la photodégradation de la Malachite Green.	P86
III-5	Conclusion.	P93
III-6	Références.	P95

III- Modification de TiO_2 par Li, Na et K.

III-1. Introduction.

Le dioxyde de titane TiO_2 peut être utilisé pur ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques. Il a été montré dans certain cas que le dopage donne lieu à une augmentation de sa photoactivité. Les paramètres déterminants pouvant influencer les propriétés des matériaux dopés sont : la méthode de synthèse, la concentration, la nature du dopant et le traitement thermique. V. Brezová et al [1] ont montré que la présence d'atomes ou d'ions tels que : Li^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pt^0 , Ce^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+} peut modifier de manière significative la photoactivité de TiO_2 préparé par la méthode *Sol-Gel*. L'effet individuel de chaque ion métallique sur l'activité de TiO_2 dopé est un problème complexe. Néanmoins, une augmentation significative de la photoactivité est observée lorsque TiO_2 est dopé par Li^+ , Zn^{2+} et Cd^{2+} par rapport à TiO_2 pur, avec un effet maximum atteint dans le cas de la photodécomposition du phénol par Li^+ dopant TiO_2 . L'effet du dopage de TiO_2 par Li^+ et Rb^+ a aussi été étudié par T. López et al [2]. Le catalyseur nanocristallin dérivant d'une préparation Sol-Gel a été appliqué à la photodégradation de la 2,4-dinitroaniline. Les résultats obtenus montrent une inhibition de l'activité. Celle-ci a été attribuée à la présence de Li dans le réseau cristallin de TiO_2 jouant le rôle de piège à électron sous la forme de Li-O ou de piège à trou sous la forme Li^0 . Ces deux exemples contradictoires illustrent la difficulté à proposer une explication claire de l'influence du dopage de TiO_2 par un métal sur sa photoactivité.

D'autre part, l'immobilisation de TiO_2 sur des lames ou des fibres de verre est un procédé largement utilisé pour résoudre les problèmes de filtration dus à l'utilisation du semiconducteur en suspension. Cependant, il a été reporté que pendant le traitement thermique, une migration de Na^+ du substrat vers la couche de TiO_2 se produit. Ce phénomène a pour conséquence la création de centre de recombinaison électron-trou dû à la présence de Na^+ dans les mailles de TiO_2 [3,4]. Ceci, induit une diminution notable de la photoactivité de TiO_2 en fonction de la température du traitement thermique utilisée durant la préparation.

A. W. Morawski et al [5] ont reporté la préparation de TiO_2 dopé au potassium par la méthode d'imprégnation. KNO_3 , K_2CO_3 , KOH et du potassium métallique ont été utilisés.

L'activité photocatalytique des catalyseurs préparés a été déterminée sur une solution de phénol. $\text{KNO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ et KOH/TiO_2 n'ont montré aucune activité photocatalytique envers la décomposition du phénol. Cependant, K-TiO_2 s'est révélé être un photocatalyseur plus actif que TiO_2 pur. Ce matériau est formé d'un mélange de TiO_2 , de perovskite $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ et d'autres composés à structure lamellaire. Les auteurs ont attribué l'activation du catalyseur à une augmentation de la création d'électrons et de trous induite par la présence du potassium. Plus récemment, J. Grzechulska et al [6] ont noté une grande aptitude de KOH/TiO_2 à décomposer du pétrole dans l'eau. Le catalyseur est formé d'un mélange complexe d'oxydes bimétalliques à base de K et de Ti, qui serait responsable de l'augmentation de la photoactivité.

Le but de ce travail est d'essayer de préciser l'effet des alcalins (Li, Na, K) sur la photoactivité de TiO_2 . Pour cela, nous avons préparé TiO_2 dopé à différentes concentrations d'alcalins par deux méthodes : Sol-Gel et imprégnation. Tous les catalyseurs résultants ont été caractérisés. Leur photoactivité a été évaluée en terme d'aptitude à dégrader trois types de polluants : le vert de malachite comme colorant, l'acide 4-hydroxybenzoïque comme représentatif d'acides organiques et la benzamide comme base organique. L'effet de la concentration de chaque alcalin sur la dégradation de chaque modèle de polluant a été étudié et discuté.

III-2. Partie expérimentale.

III-2.1. Préparation des catalyseurs.

Les produits utilisés pour la synthèse de TiO_2 dopé sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ni de traitement préalable. Il s'agit : du tétraisopropylorthotitanate $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (Aldrich 97%), du LiNO_3 (Aldrich 99,9%), NaNO_3 (Aldrich 99,9%), KNO_3 (Aldrich 99,9%), d'éthanol (SDS-France 99,9%), méthanol (SDS-France 99,9%), TiO_2 -P25 (Degussa), vert de malachite (VM) (Reactifs RAL. France), acide 4-hydroxybenzoïque (Aldrich 99%), benzamide (Aldrich 99%).

Pour la préparation des catalyseurs, les méthodes suivantes ont été adoptées :

- (a) **Méthode sol-gel** : Une solution de $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ est dispersée dans un mélange de méthanol et d'éthanol dans un rapport molaire de 1 : 1 : 10 et chauffée 3h dans un

bain-marie à 75°C . Un volume d'eau approprié est ajouté goutte à goutte au mélange [7]. Dans chaque cas, l'eau contient un nitrate d'alcalin ANO_3 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) en concentration contrôlée et dans des rapports molaires de 1%, 3% et 5% en $\text{A}^+/\text{Ti}^{4+}$. Après gélification les produits sont séchés à 110°C pendant 12h. Le traitement thermique est réalisé sous air à 550°C pendant 10h avec une rampe de montée en température de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Les produits résultants de cette méthode de préparation sont appelés $x\%\text{A-TiO}_2 d$ avec ($x = 0, 1, 3, 5$ et $d = \text{direct}$).

- (b) **Méthode d'imprégnation** : Nous avons aussi préparé TiO_2 dopé par la méthode d'imprégnation. TiO_2 pur préparé par la méthode *Sol-Gel* selon les paramètres optimisés détaillés au chapitre II est dispersé en solution aqueuse contenant une concentration appropriée en A^+ . La solution est agitée pendant 1h après avoir été soumise aux ultrasons pendant 15 min. L'eau est ensuite éliminée par chauffage dans une étuve à 110°C pendant 12h. Après avoir homogénéisé chaque produit obtenu par un broyage au mortier, les poudres sont calcinées à 400°C pendant 1h avec une vitesse de chauffage de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Les produits résultants de cette méthode de préparation sont appelés $x\%\text{A-TiO}_2 i$ avec ($x = 0, 1, 3, 5$ et $i = \text{indirect}$).

III-2.2. Caractérisations des échantillons.

Avant d'effectuer les traitements thermiques, des échantillons de chaque préparation sont analysés par *DSC* (Differential Scanning Calorimetry). Les échantillons d'un poids d'environ 10 mg sont placés dans un creuset en aluminium puis chauffés sous air à 550°C avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les analyses radiocristallographiques des catalyseurs obtenus ont été effectuées afin d'identifier les phases en présence et d'estimer la taille des cristallites. Les tailles des cristallites des phases anatase et rutil sont déterminées à partir de l'équation de Scherer en utilisant les largeurs à mi-hauteur des pics caractéristiques des phases en présence.

Le pH du point de charge zéro (pH_{pzc}) est mesuré par la méthode « pH drift Method » [8]. Pour ce faire, 500 ml d'une solution 0,01M NaCl a été préparée et barbotée avec de l' N_2 pour éliminer et prévenir le CO_2 . A partir de cette solution mère, cinq autres solutions dont les pH varient de 3 à 12 ont été préparées par addition d' HCl ou NaOH . 10 mg de catalyseur ont été

ajoutés à 10 ml de chacune de ces cinq solutions. Le pH final est mesuré après 24h et comparé au pH initial. L'intersection de la droite $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ avec la courbe $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ correspond au pH_{pzc} de chaque catalyseur.

III-2.3. Détermination de la Photoactivité.

Une chambre solaire de type « ATLAS Suntest CPS+ » équipée d'une lampe à vapeur de Xénon simulant une radiation solaire naturelle a été utilisée pour l'ensemble des tests photocatalytiques. Quand le VM est utilisé comme polluant, typiquement, 125 mg de catalyseur sont dispersés dans 250 ml de solution de VM (10 mg l^{-1}). Avant l'irradiation, le mélange est soumis aux ultrasons pendant 2 min afin de disperser le catalyseur, puis maintenu 1h dans le noir. Sous irradiation, un prélèvement (5 ml) est effectué à intervalles de temps réguliers, centrifugé puis analysé par spectroscopie UV Visible (Shimadzu PC1201) au maximum d'absorbance du VM (618 nm).

Les cinétiques de dégradation de la BZ et de la 4-HBZ sont suivies par Chromatographie liquide haute performance équipée d'une colonne C18. 125 mg de catalyseur sont dispersés dans 250 ml d'une solution de concentration de 20 mg l^{-1} dans le cas de la BZ et de 30 mg l^{-1} dans le cas de la 4HBZ. Avant irradiation les mélanges sont passés 2 minutes aux ultrasons. Un prélèvement de 10 ml est effectué à intervalle de temps régulier, filtré (Watmann, $0,45 \mu\text{m}$) puis analysé.

III-3. Résultats et discussions.

III-3.1. Analyse DSC.

Les résultats obtenue pour les échantillons $x\%\text{A-TiO}_2$ ($\text{A} = \text{Li, Na, K, } x = 0, 1, 3, 5$) sont présentés figures III-1(a-c). Dans chaque cas, un pic endothermique est observé en dessous de 100°C . Ce pic correspond sans doute au départ de l'eau adsorbée et de l'eau de coordination de TiO_2 qui aurait initialement précipité sous forme hydraté. Ce pic peut être attribué à l'élimination de solvant résiduel [9].

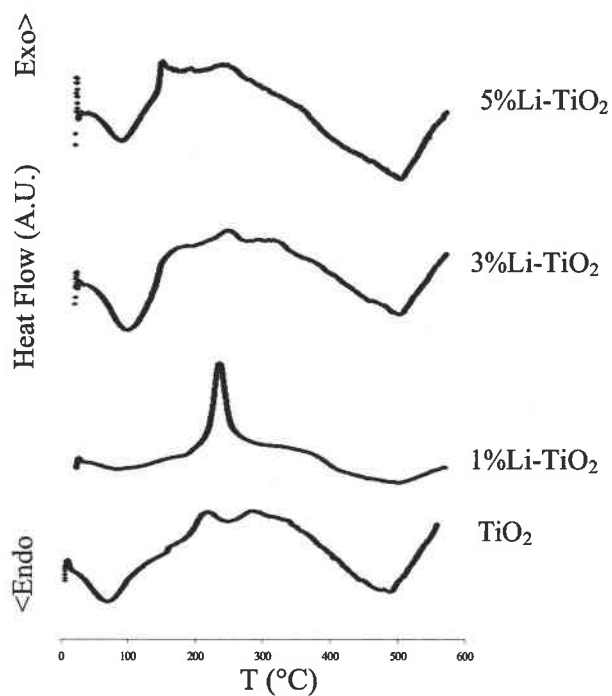


Figure III-1-a. DSC of $x\%\text{Li-TiO}_2$ ($x=0,1,3,5$)

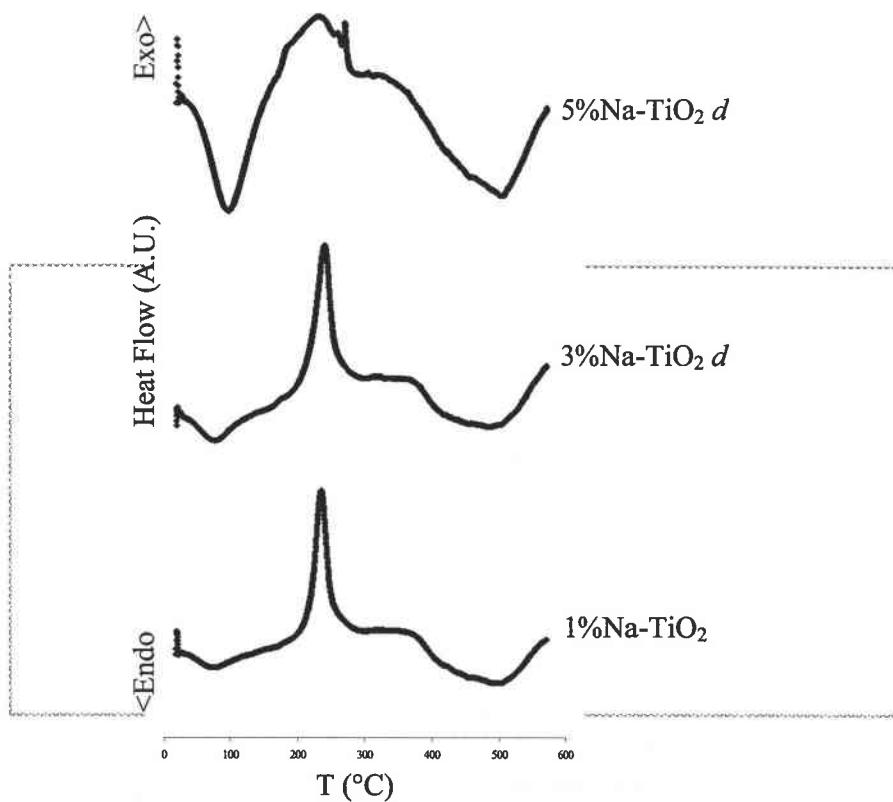


Figure III-1-b. DSC de $x\%\text{Na-TiO}_2$ ($x = 0, 1, 3, 5$).

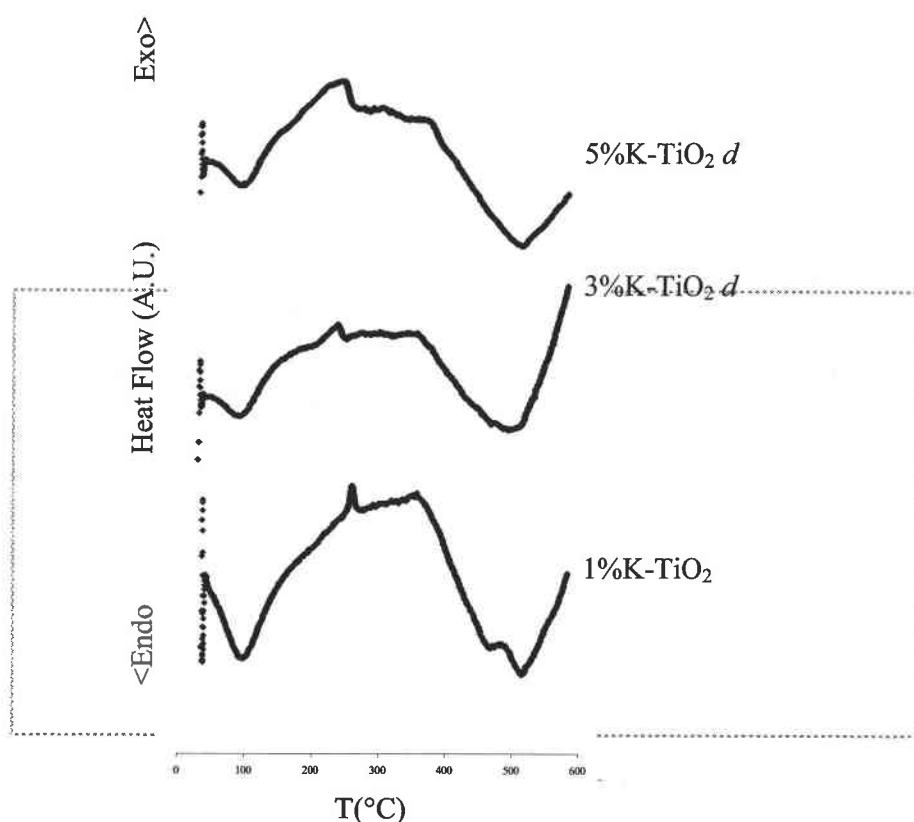


Figure III-1-c. DSC of $x\%\text{K-TiO}_2 d$ ($x=0.1, 3.5$)

Quelque soit la concentration, un autre pic exothermique apparaît entre 200°C et 400°C. Il peut être attribué à la décomposition et à l'élimination de groupements organiques résiduels (alkoxyde non hydrolysé) incorporés à l'intérieur des particules et au passage d'une phase cristalline amorphe à une phase anatase [10]. Pour les échantillons : 1%Li-TiO₂ d, 1%Na-TiO₂ d, 3%Na-TiO₂ d, un fort pic exothermique est observé à 240°C. Celui-ci peut être attribué à la formation de TiO₂ anatase propre et aucune autre variation du flux thermique n'est observée jusqu'à 400°C. De ce point de vue, nous pouvons considérer qu'en proportion adéquate, Li⁺ et Na⁺ peuvent induire la formation de phase anatase pure à basse température.

Le début d'un pic exothermique aux environs de 500°C peut être observé sur les figures III-1(a-c) et correspond à la transition de phase anatase- rutile [10].

III-3.2. Analyses structurales.

A l'exception du 3%Li- TiO_2 pour lequel 14,28% en poids de rutil a été détecté, les spectres de diffraction x effectués sur l'ensemble des catalyseurs préparés montrent la présence unique d'anatase. Le niveau de cristallinité de chaque catalyseur dépend de la nature et de la quantité d'alcalin utilisée notamment avec les catalyseurs préparés par la méthode Sol - Gel.

Le lithium a pour effet d'augmenter le niveau de cristallinité. Ce niveau dépend (principalement) de sa concentration. Il semble cependant que le sodium n'a pas d'effet sur la cristallinité du produit final. Le potassium a joué par contre un rôle prépondérant dans la cristallisation des catalyseurs. En effet, une diminution sensible de la cristallinité est observée en fonction de l'augmentation de la concentration en potassium.

A concentration en alcalin égale, une diminution de la cristallinité est observée de Li à K (figure III-2). Les catalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation sont constitués dans tous les cas d'anatase pur ayant un haut niveau de cristallinité. Ceci s'explique par le traitement thermique à 550°C précédant la procédure d'imprégnation. Dans tous les cas, le rutil présent dans le TiO_2 pur préparé à 550°C, se transforme en anatase après la procédure d'imprégnation et le deuxième traitement thermique.

Le rayon ionique des ions Li^+ , Na^+ et K^+ en fonction de l'indice de coordinance est : Li^+ (6) : 0,076 nm, Na^+ (6) : 0,106 nm, et K^+ (8,12) : 0,151 nm, 0,164 nm [11]. Si nous comparons ces rayons avec celui de Ti^{4+} (6) : 0,061 nm seul Li^+ peut être introduit dans le réseau de TiO_2 par substitution de Ti^{4+} ou par insertion en Li^0 dans des sites interstitiels [2]. Quant à Na^+ et K^+ , ils restent à la surface de TiO_2 pour former des liaisons avec l'oxygène ou des phases secondaires. Dans notre cas, nous n'avons pas observé de formation de phases secondaires, ce qui est très probablement dû à leurs faibles concentrations ou au manque de sensibilité de l'appareil de DRX.

La taille des cristallites déterminée à partir des spectres de diffractions X, varie de 6,79 nm à 26,89 nm (tableau III-1). Les tailles de cristallites les plus faibles sont obtenues pour TiO_2 dopé au potassium et les tailles les plus grandes sont obtenues pour TiO_2 dopé au lithium. Ces résultats sont en accord avec les niveaux de cristallinité observés.

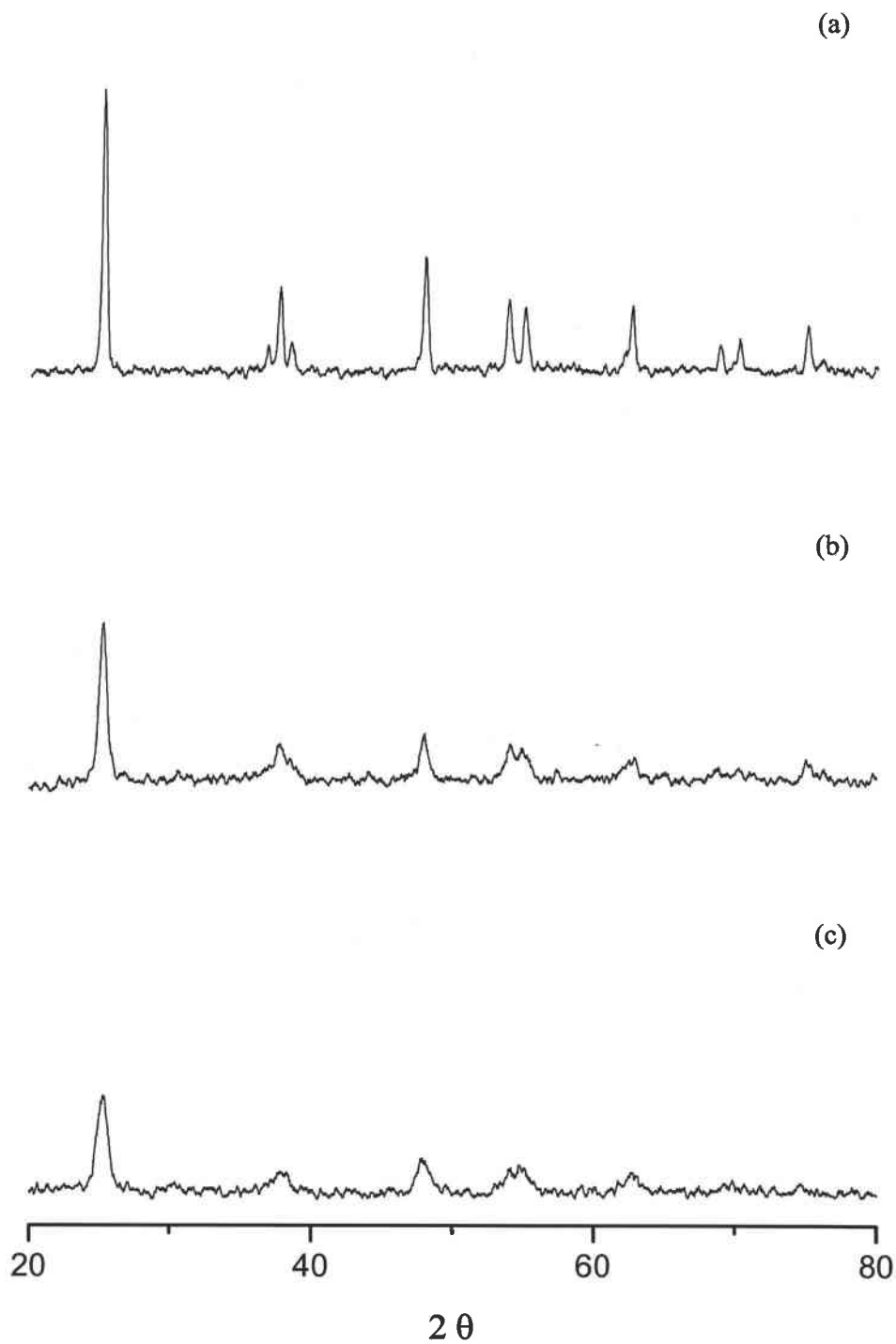


Figure III-2. Spectre de DRX : (a) 5%Li- TiO_2 d, (b) 5%Na- TiO_2 d and (c) 5%K- TiO_2 d.

III-3.3. Détermination du pH_{pzc} des catalyseurs.

Le pH du point de charge zéro (pH_{pzc}) a été déterminé pour tous les photocatalyseurs par la méthode « pH drift » (figure III-3). TiO_2 pur est dispersé dans des solutions aqueuses présentant des pH différents. Pour un pH initial (pH_i) inférieur à 5,5 le pH final (pH_f) est légèrement supérieur au pH_i , ce qui indique une diminution de l'acidité en solution. L'augmentation du pH en solution peut s'expliquer par la neutralisation des protons H^+ par les sites basiques de TiO_2 . Lorsque le pH_i est compris entre 5,5 et 7, le pH_f est constant et indépendant de pH_i . Cette stabilisation du pH à 6,6 correspond au pH_{pzc} . En effet la courbe pH_f en fonction du pH_i est coupée par la droite pH_i égal pH_f à cette valeur. Pour un pH_i supérieur à 7, le pH_f est légèrement inférieur au pH_i , ce qui indique une diminution de la basicité. Cela est dû à la neutralisation d'une partie des OH^- par les sites acides de TiO_2 .

Les catalyseurs contenant 1% d'alcalin 1%A- TiO_2 avec ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) possèdent deux propriétés caractéristiques différentes. En premier lieu, quand le pH_i est inférieur à 5,5, les mêmes observations que TiO_2 pur peuvent être faites, indiquant une faible concentration des sites basiques. Cependant, pour un pH_i supérieur à 5,5, un pH_f constant est obtenu et ce jusqu'à un pH_i de 10. Ce phénomène indique la présence d'une grande concentration de sites acides contrairement à TiO_2 pur. La capture d'ions OH^- s'effectue à la surface du catalyseur.

L'étude de la variation du pH des solutions lorsque des catalyseurs contenant 3% d'alcalin 3%A- TiO_2 sont dispersés, a révélé que dans tous les cas le pH_f est constant ($3,5 < \text{pH}_i < 10$). L'augmentation de la concentration en alcalin n'a pas eu pour seul effet d'augmenter la concentration en sites acides mais aussi de créer des sites basiques plus importants que dans le TiO_2 pur quand la concentration en alcalin atteint une valeur critique (supérieure à 1%). Dans ce cas, le pH de la solution est imposé par le catalyseur.

L'accroissement des sites acides à la surface de TiO_2 dopé par les alcalins peut être attribué à l'augmentation de la concentration en alcalin hautement électropositif. Quand les catalyseurs sont dispersés dans une solution aqueuse bidistillée, une élévation de la conductivité de la solution est observée. Ce changement de conductivité est révélateur d'une dissolution partielle des alcalins dans la solution. Ce phénomène est responsable de la création de sites basiques à la surface des semiconducteurs en accord avec la réaction suivante :

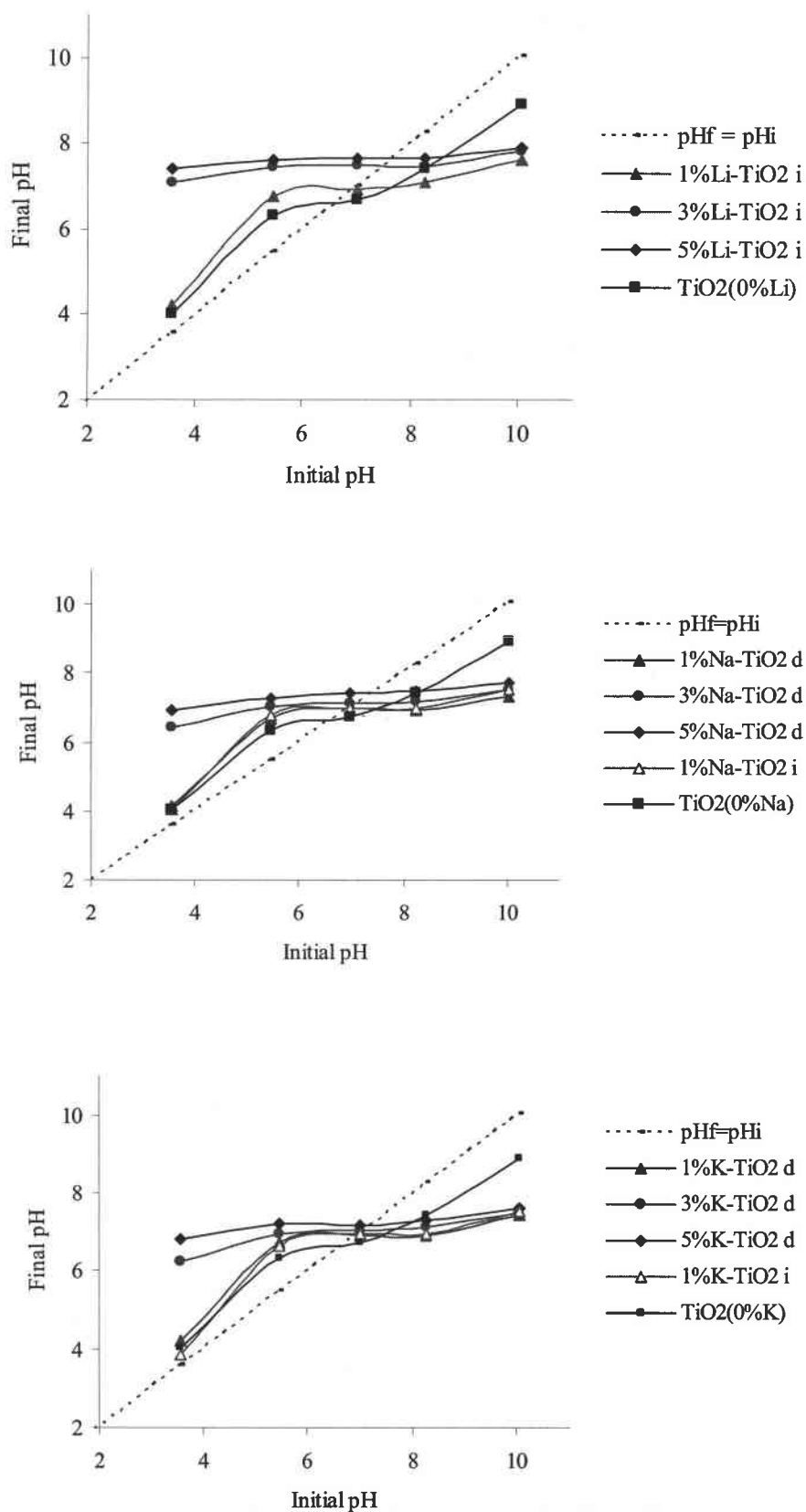
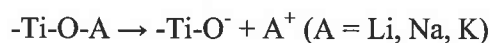


Figure III-3. Détermination du pH_{pzc} par la méthode *pH-drift* de $x\%\text{A-TiO}_2$ (A=Li, Na, K).



De ce point de vu, le dopage de l'oxyde de titane par les alcalins peut être considéré comme une voie alternative pour augmenter d'une part la concentration en sites acides et d'autre part la concentration des sites basiques.

Les pH_{pzc} des catalyseurs obtenus sont reportés au tableau III-1, nous pouvons remarquer que la variation du pH_{pzc} diminue en fonction de l'augmentation de l'électropositivité. En effet, le pH_{pzc} de TiO_2 dopé à différentes concentrations en potassium est pratiquement constant.

Tableau III-1. Quelques propriétés physiques des catalyseurs préparés.

Catalyseurs	Tailles des cristallites (nm)	pH_{pzc}
TiO_2 pur	20.40	6.6
1%Li- TiO_2 <i>d</i>	20.35	7.2
3%Li- TiO_2 <i>d</i>	24.67	7.4
5%Li- TiO_2 <i>d</i>	26.89	7.9
1%Li- TiO_2 <i>i</i>	17.47	7.00
3%Li- TiO_2 <i>i</i>	17.47	7.45
5%Li- TiO_2 <i>i</i>	17.47	7.7
1%Na- TiO_2 <i>d</i>	12.23	7
3%Na- TiO_2 <i>d</i>	12.23	7.15
5%Na- TiO_2 <i>d</i>	10.79	7.4
1%Na- TiO_2 <i>i</i>	17.47	7
1%K- TiO_2 <i>d</i>	12.23	7
3%K- TiO_2 <i>d</i>	10.19	7.05
5%K- TiO_2 <i>d</i>	6.79	7.2
1%K- TiO_2 <i>i</i>	17.47	7

III-3.4. Evaluation de la photoactivité de TiO_2 dopé au alcalin.

La photoactivité des catalyseurs préparés a été étudiée en utilisant trois modèles: le vert de malachite (VM), l'acide 4-hydroxybenzoïque (4-HBZ) et la benzamide (BZ). L'efficacité de chaque catalyseur est exprimée en terme de demi-vie.

III-3.3.1. Effet du sodium.

L'effet de la concentration en sodium sur l'activité photocatalytique de TiO_2 peut être observé figures III-4, III-5, III-6. Un effet de désactivation de TiO_2 en fonction de la concentration et de la méthode de préparation est observé lorsque le VM et la 4-HBZ sont dégradés. Cette désactivation est d'autant plus significative pour les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel (directe). Ces premiers résultats semblent en accord avec les observations de Fernández et al. [3] dans le cas des photocatalyseurs supportés. Lors de la dégradation de la 4-HBZ, nous observons que TiO_2 contenant 1% de Na et préparé par la méthode d'imprégnation possède une photoactivité comparable aux catalyseurs non dopés. Lorsque la concentration en Na augmente une diminution significative de la photoactivité est observée.

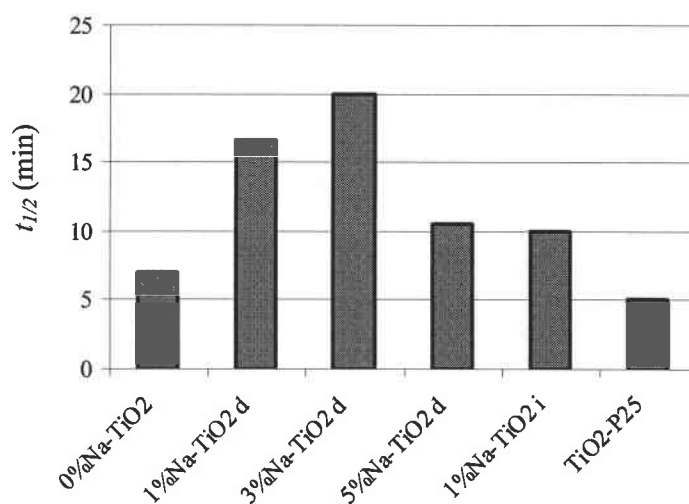


Figure III-4. Temps de demi vie du VM en fonction de TiO_2 dopé par Na.

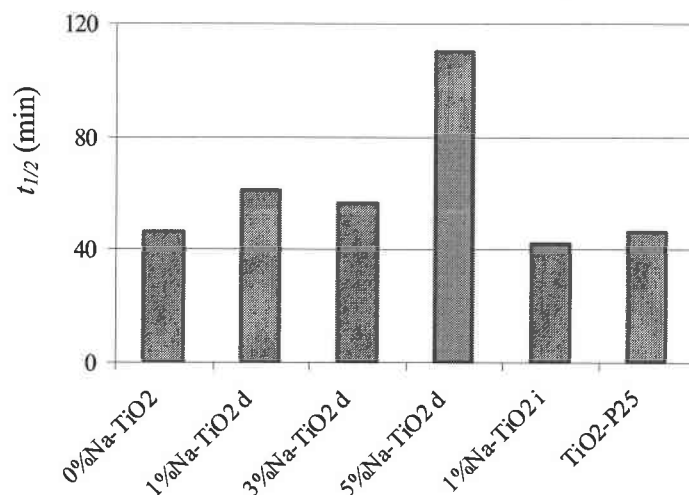


Figure III-5. Temps de demi vie de la 4-HBZ en fonction de TiO_2 dopé par Na.

En ce qui concerne la dégradation de la BZ, TiO_2 pur préparé par la méthode Sol-Gel a révélé une faible photoactivité par rapport à TiO_2 -P25 (figure III-6). Dans ce cas, le dopage de TiO_2 par Na a permis d'augmenter fortement l'efficacité du catalyseur. La meilleure photoactivité est obtenue pour le TiO_2 dopé par 1% en Na et préparé par la méthode d'imprégnation. Le catalyseur ainsi obtenu est plus actif que le TiO_2 -P25. Ce résultat est en désaccord avec les travaux reportés sur les références 7 et 8.

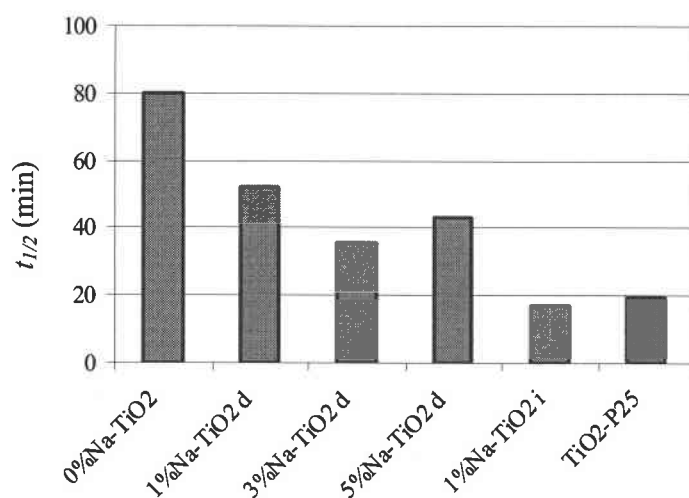


Figure III-6. Temps de demi vie de la BZ en fonction de TiO_2 dopé par Na.

La plupart des auteurs attribuent la désactivation des catalyseurs supportés à la présence de sodium dans les mailles de TiO_2 [3,4]. Deux types de procédures sont généralement adoptés pour la préparation de TiO_2 supporté : soit le support en verre est plongé dans du gel puis calciné, soit le gel est traité thermiquement jusqu'à l'obtention du catalyseur souhaitable, puis dispersé dans une solution acide. Le support en verre est alors plongé dans la solution puis l'eau est éliminée par évaporation avant qu'un traitement thermique à haute température soit effectué. Dans tous les cas, la contamination du catalyseur par le sodium est attribuée à sa migration du support vers l'interface catalyseur-support lors du traitement thermique, quand la température dépasse une valeur critique. Cette valeur dépend de la nature du verre utilisé comme support.

Dans notre cas, l'ajout de Na est intentionnel et contrôlé. A partir des résultats obtenus, on ne peut attribuer au sodium systématiquement le fait de désactiver TiO_2 car dans certains cas, l'effet est inverse. Ces deux effets contradictoires dépendent fortement de la concentration en Na, de la méthode d'introduction de Na dans les mailles de TiO_2 et de la nature de la molécule à dégrader.

A ce niveau nous pouvons conclure que lorsque l'on prépare du TiO_2 supporté et qu'une désactivation de ce dernier s'accompagne d'une contamination au sodium, cette inhibition ne peut être attribuée systématiquement à la seule présence de Na. Nous suggérons que dans le cas 'd'empoisonnement' de TiO_2 supporté, nous avons plutôt l'association de plusieurs effets due à la migration du support vers TiO_2 d'autres contaminants tel que Ca, K et Mg [12,13] qui associés à Na induise la désactivation.

III-3.4.2. Effet du Potassium.

Sur la figure III-7, nous observons une importante augmentation du temps de demi-vie du VM en fonction de l'augmentation de la concentration en potassium. D'après l'analyse des spectres des rayons X, la désactivation de TiO_2 peut s'expliquer par la faible cristallinité du catalyseur. Habituellement, lorsqu'un colorant organique est adsorbé à la surface de TiO_2 , des électrons migrent de la bande LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) du colorant vers la bande de conduction de TiO_2 quand le système est éclairé. Ce phénomène induit une extension du spectre d'absorption du catalyseur et par conséquent des radicaux

supplémentaires sont générés. Généralement, ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de la photoactivité du semi-conducteur en fonction de l'augmentation de l'adsorption du photosensibilisateur. Malheureusement, ce phénomène n'a pas été observé dans notre cas, et ceci en raison de la grande concentration en défaut.

Concernant la dégradation de la 4-HBZ (figure III-8) on note que pour le TiO_2 dopé à 1% en K, la photoactivité reste inchangée. Pour des concentrations plus importantes (3% et 5% en K) une désactivation du catalyseur est observée. Cependant, la photodégradation devient plus importante que pour TiO_2 pur lorsque le dopage se fait par la méthode d'imprégnation et que le catalyseur contient 1% de K.

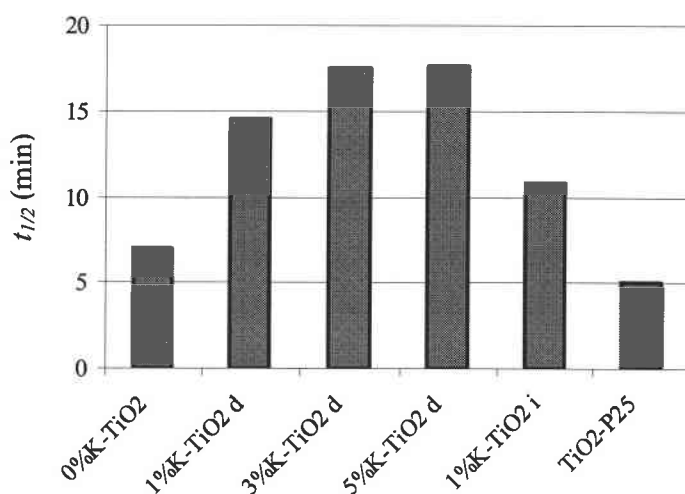


Figure III-7. Temps de demi vie du VM en fonction de la concentration en K dans TiO_2 .

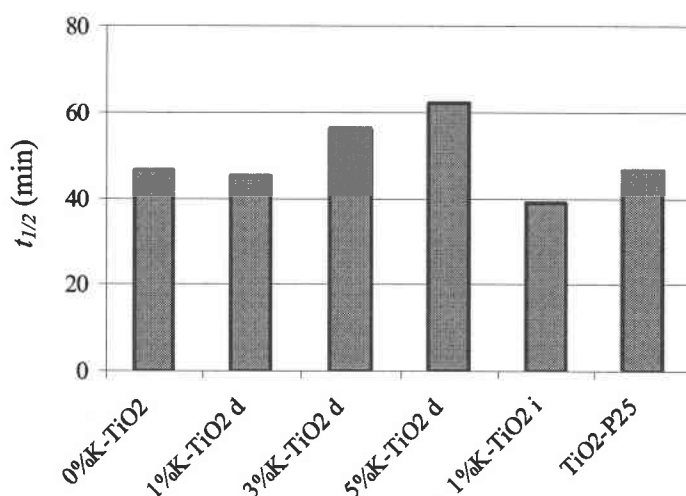


Figure III-8. Temps de demi vie de la 4-HBZ en fonction de la concentration en K dans TiO_2 .

Dans le cas de la dégradation de la benzamide (BZ), le potassium contribue efficacement au développement de l'activité de TiO_2 . En effet, le temps de demi réaction est divisé par quatre pour le catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation. De plus, 1%K- TiO_2 i possède la même photoactivité que TiO_2 -P25. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Morawski et al [5]. Les auteurs ont attribué l'activation de TiO_2 à une plus grande efficacité de création d'électrons et de trous induite par la présence du potassium.

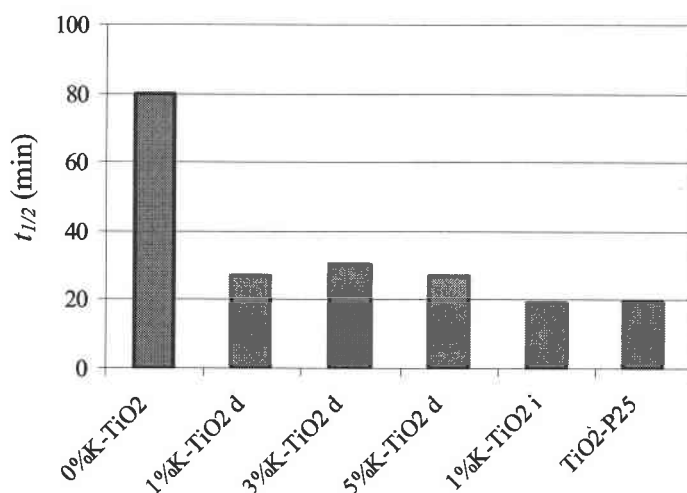


Figure III-9. Temps de demi vie de la BZ en fonction de TiO_2 dopé par K.

III-3.4.3. Effet du Lithium.

L'effet du lithium sur l'activité photocatalytique de TiO_2 en présence de BZ est très significatif (figure III-10). Le temps de demi vie de la BZ est divisé par quatre lorsque TiO_2 est dopé par Li (comparable à TiO_2 -P25). Toutefois, la méthode de synthèse des catalyseurs et la concentration en Li a un effet prépondérant sur l'activité du catalyseur final. L'effet de Li sur TiO_2 est spectaculaire lorsque le catalyseur est préparé par technique d'imprégnation à 1% en Li. Au contraire, quand les catalyseurs sont préparés par la méthode directe une activité comparable au TiO_2 -P25 est obtenue à partir de 5% en Li. Le dopage de TiO_2 préparé par la méthode sol-gel peut être considéré comme une voie alternative permettant d'accroître les performances photocatalytiques pour la dégradation de la BZ.

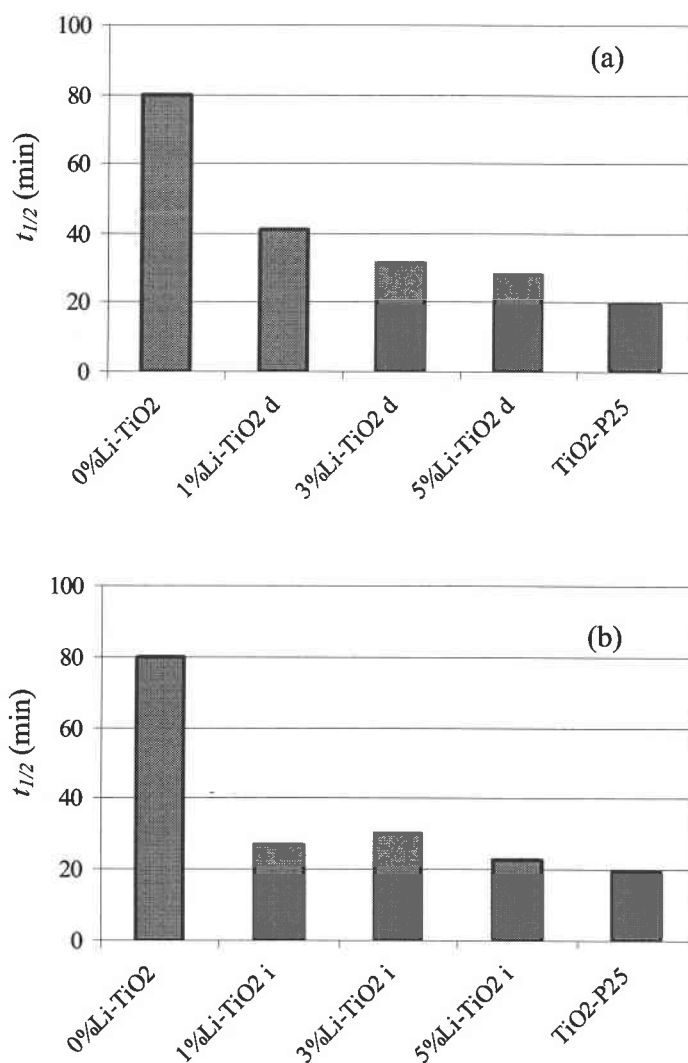


Figure III-10. Temps de demi vie de la BZ en fonction de TiO_2 dopé par K et préparé par : (a) Sol-Gel (b) imprégnation.

Lors de la dégradation de la 4-HBZ avec du TiO_2 dopé par Li, deux effets opposés sont observés. Pour les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel (directe), une importante diminution de l'activation de TiO_2 est observée et ceci quelle que soit la concentration en dopant. Au contraire, pour les catalyseurs préparés par la méthode indirecte (imprégnation), un accroissement de la photoactivité est observé par rapport au TiO_2 pur, en particulier pour une faible concentration en Li (1%). Cependant, lorsque la concentration en Li augmente, une diminution de la photoactivité est observée (figure III-11).

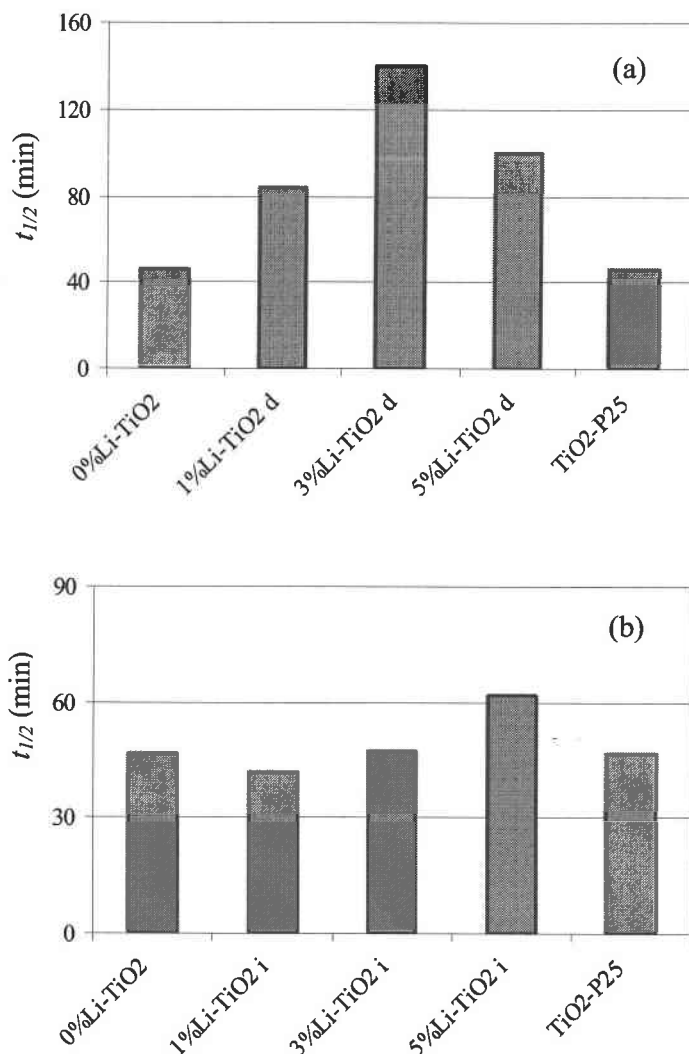


Figure III-11. Temps de demi vie de la 4-HBZ en fonction de TiO_2 dopé par Li et préparé par : (a) Sol-Gel (b) imprégnation.

La figure III-12, représente la variation du temps de demi vie du VM en fonction de la concentration en Li (méthode Sol-Gel (a), méthode d'imprégnation (b)). Nous observons que le Lithium donne lieu à deux effets opposés suivant la méthode utilisée. Dans le cas des catalyseurs préparés par la méthode sol-gel, le dopage par Li a pour effet de diminuer l'activité photocatalytique. La photoactivité des catalyseurs dopés est plus faible que la photoactivité du catalyseur pur. Cependant, la photoactivité de TiO_2 dopé avec 5% en Li est meilleure que celle de TiO_2 pur. Les catalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation et dopé au Lithium sont moins actifs que TiO_2 pur pour des concentrations en Li inférieures ou

égale 1%. Néanmoins, pour des concentrations en Li plus importantes une forte activation des catalyseurs est observée pour atteindre une vitesse de dégradation importante en présence de 5% de Lithium.

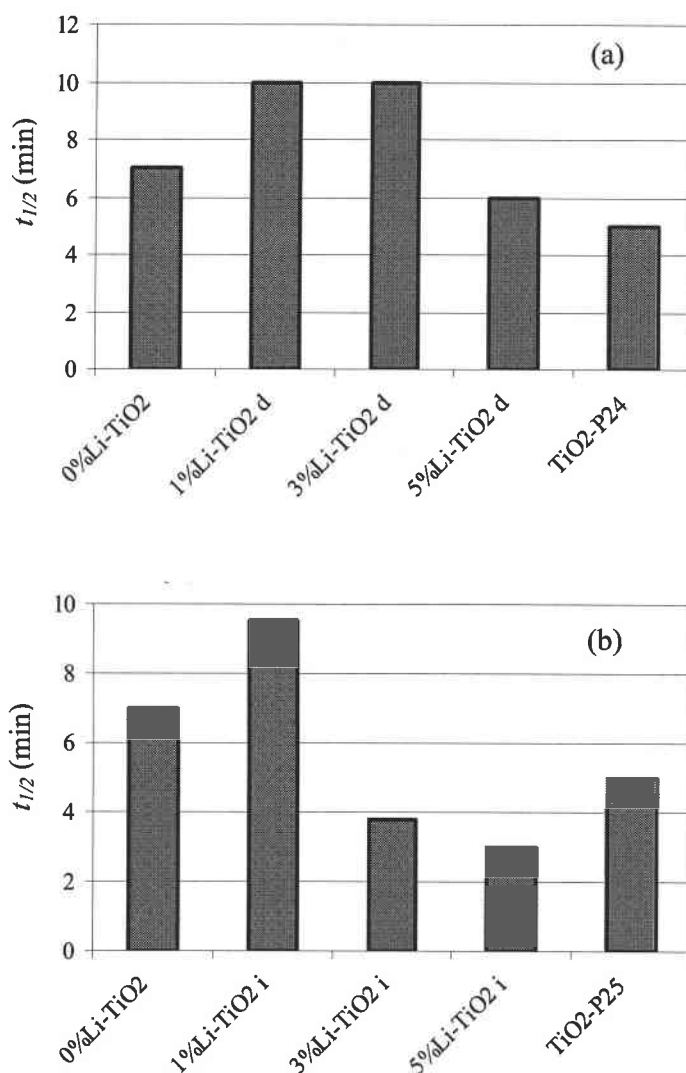


Figure III-12. Temps de demi vie du VM en fonction de TiO_2 dopé par Li et préparé par : (a) Sol-Gel (b) imprégnation.

Les résultats obtenus avec les catalyseurs dopés par le lithium sont très prometteurs dans le cas de la dégradation du vert de malachite. Nous avons donc choisi de mener plus loin nos investigations afin d'approfondir les mécanismes qui ont permis cette forte activation.

III-4. Investigation du rôle du Lithium sur la photodégradation du vert de malachite.

Le vert de malachite est certainement le fongicide et l'ectoparasiticide le plus utilisé en aquaculture à travers le monde depuis 1936 (Foster and Woodburg, 1936), c'est aussi le plus efficace pour ses applications. Le vert de malachite est également un colorant organique très utilisé pour colorer différents matériaux comme le cuir, les fibres acryliques ou le papier. La conséquence d'une utilisation massive de ce type de molécule est la production de grands volumes d'eau résiduelle colorée dans l'écosystème, source de pollution non-esthétique, d'eutrophisation et de perturbation accrue de la vie aquatique [14]. Différentes techniques sont mises en oeuvre pour le traitement de cette pollution, telles que : l'adsorption, le traitement biologique (biodégradation) et des méthodes chimiques (chloration, ozonolyse). Plus récemment, de nouvelles méthodes ont été mises au point pour la décontamination de ces eaux comme la floculation, l'osmose inverse ou l'adsorption sur des charbons activés [15-17]. Cependant, les méthodes classiques sont insuffisamment performantes pour le traitement de grande quantité d'eau contaminée et les nouvelles méthodes présentent l'inconvénient de créer des déchets contenant une pollution plus concentrée. Les technologies les plus prometteuses pour le traitement de telles eaux sont : l'oxydation électrochimique, la coagulation combiné à d'autre technique et le traitement par des boues activées [18].

Au vu des résultats que nous avons obtenus dans le cas de la photodégradation du VM en présence de catalyseurs dopés au lithium, la photocatalyse hétérogène nous semble être une technique prometteuse pour la décontamination de ces eaux résiduelles. Il nous paraît donc indispensable de mieux comprendre l'effet et le rôle du lithium sur l'activité du dioxyde de titane.

La figure III-13 présente les courbes de dégradation du vert de malachite en fonction de la concentration en Li et en fonction de la méthode de préparation des catalyseurs. Pour une concentration en Li donnée, une meilleure photoactivité est observée pour les catalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation que pour les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel. Ceci peut être attribuée à une distribution plus favorable du lithium sur une nanoparticule (voir agglomérat) de TiO_2 , c.a.d une distribution homogène en utilisant la méthode *Sol-Gel* et concentré en surface en utilisant la méthode *d'imprégnation* (Schéma III-1).

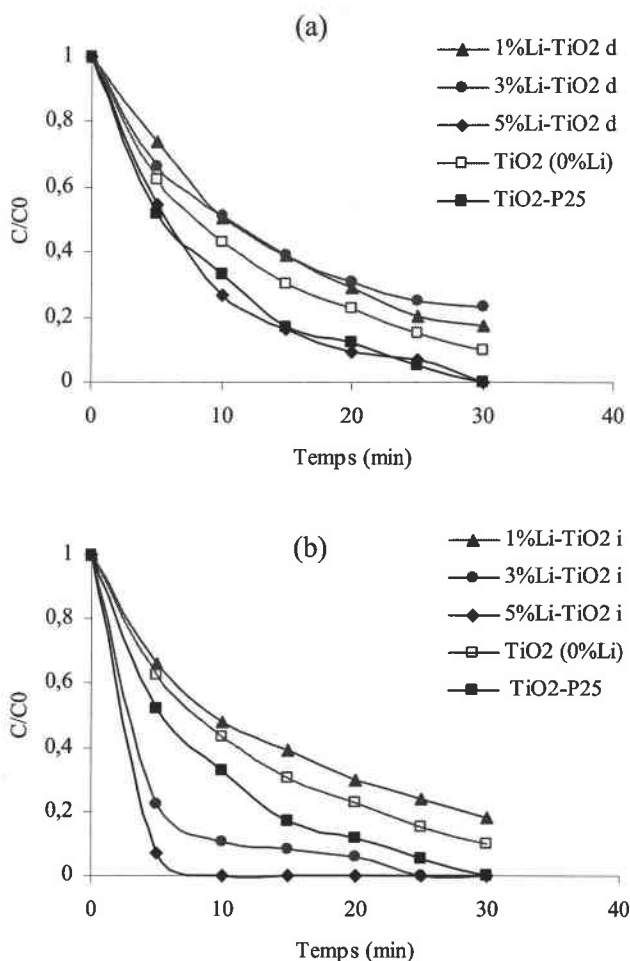


Figure III-13. Dégradation photocatalytique du VM par TiO_2 dopé au Li préparé par : (a) méthode sol-gel (b) imprégnation.

La présence du Lithium dans les mailles de TiO_2 peut avoir des répercussions sur les propriétés électroniques de TiO_2 qui est naturellement un semi-conducteur de *type-n*. Ce dernier devient alors un semi-conducteur de *type-p*. Cependant, pour confirmer ce fait il est impératif de mesurer par effet Hall la concentration en électrons ou en trous ou le pouvoir thermoélectrique, le signe positif ou négatif nous indiquant le mode de conduction par trous ou par électrons. Nous pouvons aussi raisonnablement considérer que lorsque les catalyseurs dopés sont préparés par la méthode d'imprégnation, le lithium est présent à la surface des cristallites et la semi-conductivité de *type-n* de TiO_2 est maintenue.

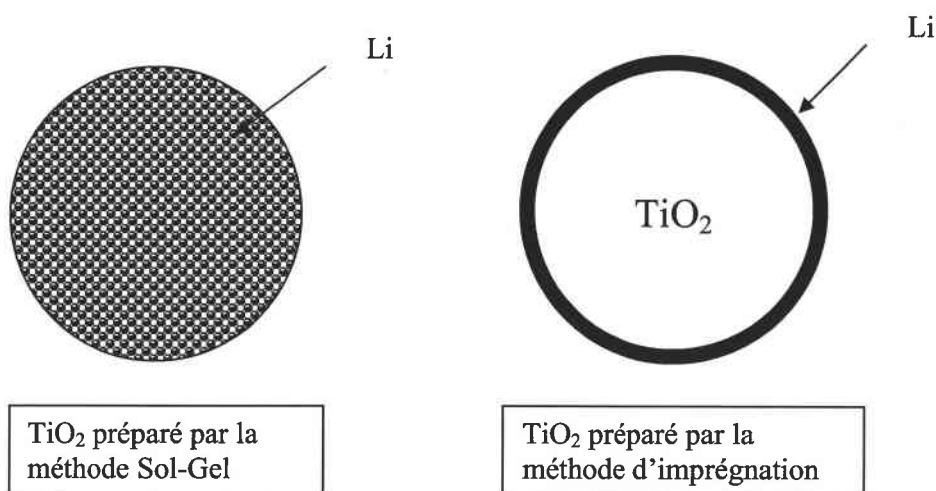


Schéma III-1. Schématisation de la distribution du lithium dans TiO_2 en fonction de la méthode de synthèse.

Lors de la caractérisation de TiO_2 dopé au Lithium par la méthode pH-drift, nous avons montré qu'une certaine quantité de Li était dissoute en solution et avait pour conséquence de créer des charges négatives à la surface du catalyseur. Ce phénomène est susceptible d'induire une plus grande adsorption du VM par attraction électrostatique sur les catalyseurs dopés que sur TiO_2 pur. En effet, la quantité de VM adsorbé augmente lorsque le pourcentage en Li augmente. Ce phénomène est plus important sur les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel que sur les catalyseurs préparés par la méthode d'impregnation à concentration identique en Li (Tableau III-2). Rappelons à ce niveau que le VM est un colorant organique cationique.

Tableau III-2. Pourcentage de VM adsorbé sur x %Li- TiO_2 *d*, *i* ($x = 0, 1, 3, 5$).

Catalyseurs	Ads %
TiO_2 pure	14
1%Li- TiO_2 <i>d</i>	18
3%Li- TiO_2 <i>d</i>	21
5%Li- TiO_2 <i>d</i>	28
1%Li- TiO_2 <i>i</i>	15
3%Li- TiO_2 <i>i</i>	20
5%Li- TiO_2 <i>i</i>	21

d : Méthode directe (sol-gel)

i : Méthode indirecte (imprégnation)

Sous illumination, le VM, adsorbé sur la surface du catalyseur dopé au lithium, injecte des électrons dans la bande de conduction de TiO_2 et par conséquent, plus de radicaux peroxydes ($\text{O}_2^{\cdot-}$) sont générés : d'une part, à partir de la génération intrinsèque d'électrons par le catalyseur et d'autre part, par le phénomène d'injection d'électrons. A certaines concentrations, la présence de Li à la surface de TiO_2 a pour effet de déplacer le potentiel de la bande de conduction dans la région de charge spatiale vers des valeurs plus négatives [19], ce qui a pour conséquence d'augmenter le champ électrique à travers la zone de pliage W (figure III-14). Ces effets améliorent le transfert d'électrons de la bande LUMO du VM vers la bande de conduction de Li- TiO_2 et augmentent efficacement la séparation de charge dans le semi-conducteur. Le colorant adsorbé à la surface de TiO_2 absorbe la lumière et injecte très rapidement un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur avec une constante typique de vitesse de 10^{12} - 10^{14} s^{-1} [20].

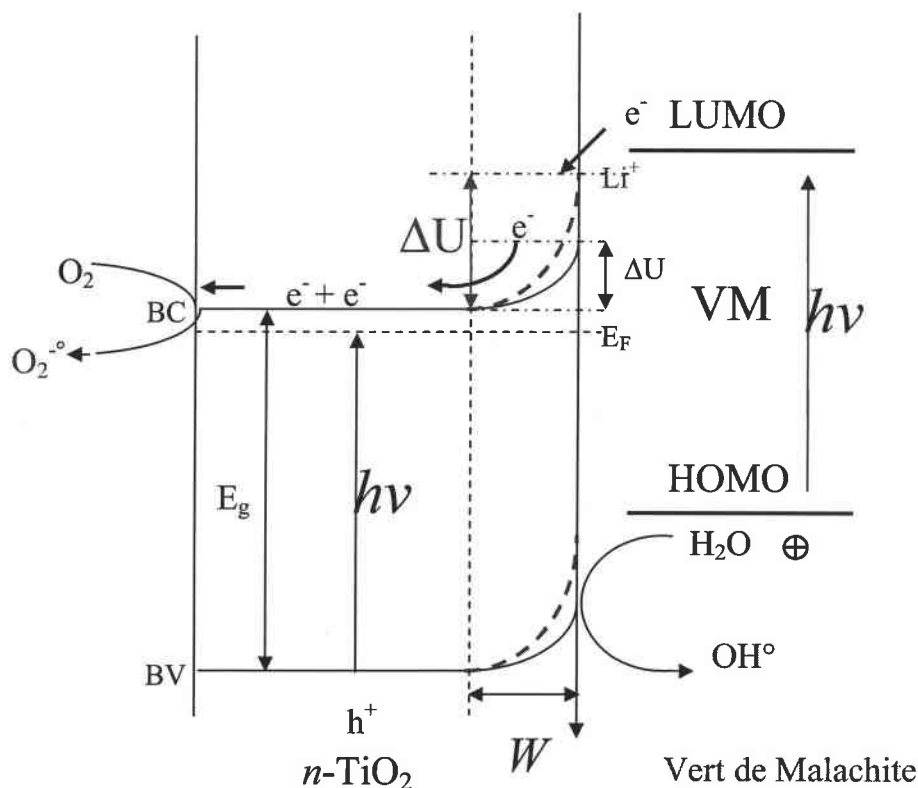


Figure III-14. Illustration du transport de charges se produisant entre le VM et $n\text{-TiO}_2$.

Nous avons préparé $\text{TiO}_2\text{-P25}$ dopé avec 5% de Li dans des conditions similaires au 5%Li- TiO_2 *i* par la méthode d'impregnation. Le résultat des tests catalytiques a révélé que le lithium a aussi dans ce cas pour effet d'augmenter les performances du $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (figure III-15). Cependant, la meilleure activité photocatalytique est obtenue en utilisant le 5%Li- TiO_2 *i*, ce qui indique que le matériau de départ a une influence sur les propriétés du matériau final.

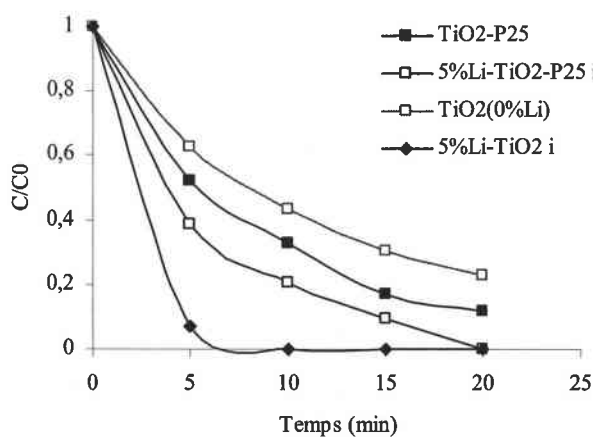


Figure III-15. Dégradation du VM par TiO_2 (sol-gel) et $\text{TiO}_2\text{-P25}$ modifiés par Li.

L'effet de la présence d'ions Li^+ en solution sur l'activité photocatalytique de TiO_2 a aussi été étudié. Pour ce faire, nous avons dissout du LiNO_3 dans les mêmes proportions que celles utilisées dans la préparation des catalyseurs. Nous avons comparé l'aptitude à dégrader le VM par TiO_2 pur préparé par la méthode Sol-Gel au TiO_2 -P25 (figure III-16). Etant donné la faible surface spécifique de ces deux catalyseurs, Li^+ n'est pas adsorbé. Il apparaît alors que seul le Li présent à la surface de TiO_2 permet d'augmentation les performances photocatalytiques sur la dégradation du VM et que le lithium dissout en solution ne joue aucun rôle dans le processus photocatalytique.

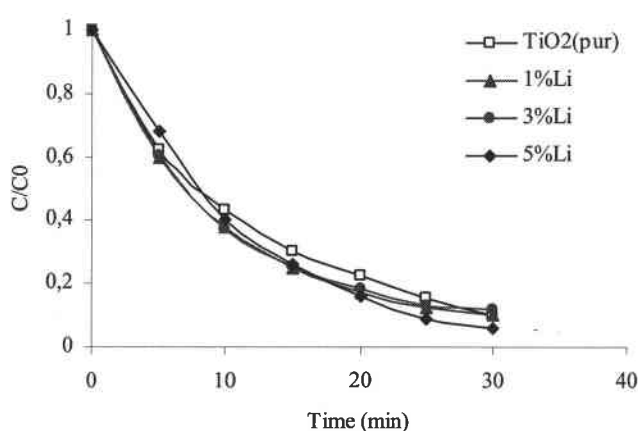


Figure III-16. Dégradation du VM en présence de TiO_2 pur et Li^+ à différentes concentrations.

Pour confirmer notre interprétation du phénomène d'injection d'électrons, nous avons étudié le comportement de notre catalyseur sur un autre colorant : Orange II. L'orange II est un colorant organique acide, dont la formule développée est représentée figure III-17. Que ce soit sur le TiO_2 pur, le TiO_2 -P25 ou le 5%Li- TiO_2 , cette molécule n'est pas adsorbée à pH naturel (pH compris entre 5,8 et 7,9). La dégradation de l'orange II en présence de ces trois semi-conducteurs a révélé que le TiO_2 -P25 est le plus performant des trois et que le TiO_2 pur et le 5%Li- TiO_2 i présentaient la même photoactivité (figure III-17). Ce résultat indique que nous pouvons obtenir une activation de TiO_2 par le Li uniquement dans le cas où le colorant est adsorbé. Par conséquent, il est évident que le Lithium joue un rôle prépondérant dans le phénomène d'injection d'électron lorsque le photosensibilisateur est adsorbé.

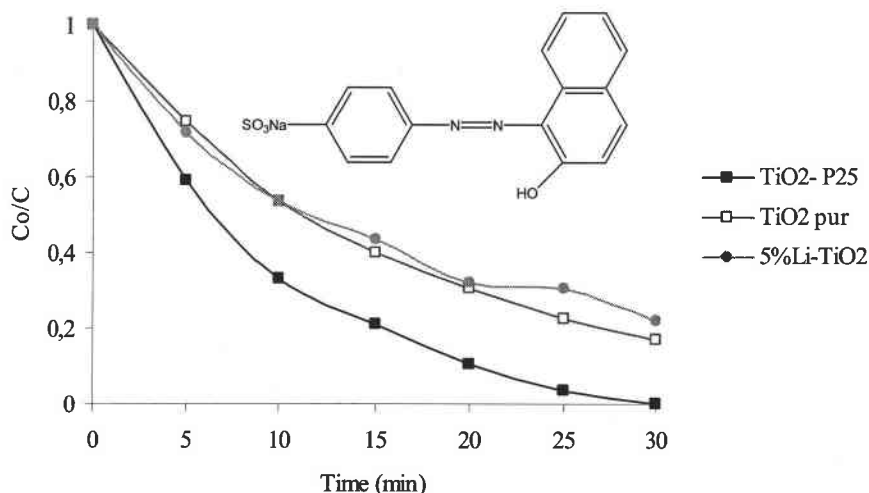


Figure III-17. Dégradation de Orange II par TiO_2 pur et 5%Li- TiO_2 *i*.

Le temps de vie du catalyseur 5%Li- TiO_2 *i* en terme de décoloration a été étudié. La figure III-18 représente la variation de la concentration en VM en fonction du temps, une quantité appropriée de VM est ajoutée à différents moments afin de compenser l'évolution de sa concentration dans l'eau. Après 40 minutes d'irradiation, la vitesse de dégradation du VM diminue drastiquement. Ce fait peut être attribué à l'accumulation de produits intermédiaires issus de la dégradation du VM qui peuvent réagir préférentiellement à la surface du catalyseur. La concentration d'intermédiaires réactionnels augmente en solution et inhibe l'adsorption du VM. Par conséquent, l'injection d'électron dans la bande de conduction de TiO_2 devient très difficile. Dans ces conditions, la génération des radicaux $\text{O}_2^{\cdot-}$ et $\text{OH}^{\cdot}$ n'est due qu'au catalyseur sous illumination, le VM et le Li ne jouent aucun rôle.

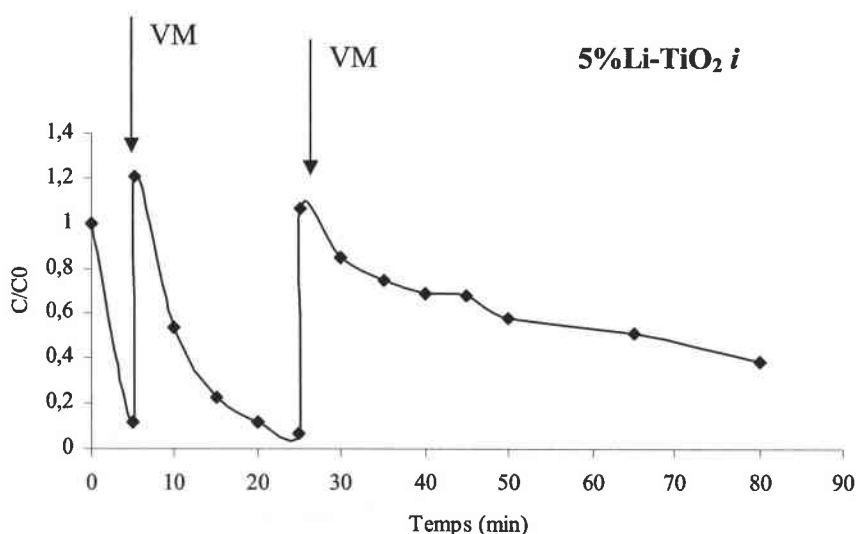


Figure III-18. Dégradation préférentielle des intermédiaires réactionnels issus de la dégradation du vert de malachite.

III-5. Conclusion.

Des nanoparticules de TiO_2 dopé par des alcalins (Li, Na, K) ont été préparées par méthode Sol-Gel et par technique d'imprégnation. Les résultats d'analyses DRX et DSC suggèrent que les alcalins ont en général l'effet de promouvoir la phase cristalline anatase. La détermination du pH_{pzc} à partir de la méthode pH drift, a permis de montrer qu'il n'y a pas de différence significative entre les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel et les catalyseurs préparés par la technique d'imprégnation. De plus, nous avons observé que pour un dopage de 1% en alcalin, une augmentation de la concentration en sites acides se produit et que pour des concentrations de 3% et 5% un accroissement des sites basiques est aussi remarqué. L'augmentation des sites acides est attribuée à la présence d'alcalins fortement électropositifs à la surface de TiO_2 . Quant à l'augmentation des sites basiques, elle a été attribuée à la migration de A^+ , de la surface de TiO_2 vers la solution. Ceci a pour effet de générer des charges de surface négatives sur le catalyseur. A ce stade, nous pouvons considérer que le dopage de TiO_2 par des alcalins est une méthode attractive, qui permet d'accroître ses propriétés d'acido-basiques.

Les tests photocatalytiques ont révélé que l'activité des catalyseurs est fortement liée au type de molécule à dégrader, à la concentration et au type d'alcalin utilisé pendant la préparation. De plus, les catalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation se sont montrés, en général, plus efficaces que les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel. Tous les catalyseurs contenant 1% en alcalin et préparés par la technique d'imprégnation se sont révélés être plus performants sur la dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque que le catalyseur commercial TiO_2 -P25. TiO_2 pur préparé par la méthode sol-gel a une faible photoactivité pour la dégradation de la benzamide en comparaison au TiO_2 -P25. Cependant, en imprégnant ce dernier par une faible concentration en alcalin, une activation se produit, en particulier pour 1% en Na. La photoactivité devient alors meilleure que la référence TiO_2 -P25.

L'activité photocatalytique de TiO_2 pour la dégradation du vert de malachite a été fortement améliorée lorsque TiO_2 est dopé par le lithium à différentes concentrations (3% et 5%) et préparé par la méthode d'imprégnation. Une augmentation de l'adsorption du vert de malachite accompagne l'accroissement de la concentration en Li. Cette forte activation de TiO_2 est attribuée à une distribution favorable du Lithium, qui induit une meilleure injection

d'électron de la bande LUMO du VM vers la bande de conduction du catalyseur. Ce phénomène a pour effet d'augmenter la production des radicaux en solution. Nous pouvons donc considérer que 5%Li-TiO₂ est un photocatalyseur très prometteur pour la dégradation de colorants susceptibles d'être adsorbés à sa surface, car ses performances sont largement supérieures au catalyseur commercial TiO₂-P25.

A partir de l'ensemble de ces résultats, nous pouvons conclure qu'à faible concentration les alcalins ont pour effet d'accroître les performances de TiO₂ et qu'il n'est pas raisonnable d'attribuer systématiquement la désactivation de TiO₂ supporté uniquement à la contamination par le sodium. Nous suggérons que dans le cas 'd'empoisonnement' de TiO₂ supporté, nous avons plutôt l'association de plusieurs effets due à la migration du support vers TiO₂ d'autres contaminants comme par exemple Ca, K et Mg qui associés à Na induise une désactivation.

III-6. Références.

- [1] V. Brezová, A. Blažková, L. Karpinský, J. Grošková, B. Havlínová, V. Jorík, M. Čeppan,, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 109(1997) 177.
- [2] T. López, J. Hernandez-Ventura, R. Gómez, F. Tzompantzi, E. Sánchez, X. Bokhimi, A. García, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 167 (2001) 101.
- [3] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri and Y. Ait-Ichou, *Appl. Catal. B: Environ.*, 7 (1995) 49.
- [4] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg and A. Heller, *J. Mater. Res.*, 10 (1995) 2842.
- [5] A. W. Morawski, J.Grzechulska and K. Kalucki, *J. Phys. Chem Solids*, 57 (1996) 1011.
- [6] J.Grzechulska, M. Hamerski and A. W. Morawski, *Wat. Res.*, 34 (2000) 1638.
- [7] Y. Bessekhoud, D. Robert and J.V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 157 (2003) 47.
- [8] G. Newcombe, R. Hayes, M. Dribas, *Colloids Surf.*, A78 (1993) 65.
- [9] D. Beydoun and R. Amal, *Materials Science and Engineering*, B94 (2002) 71.
- [10] H. Xie, Q. Zhang, T. Xi, J. Wang and Y. Liu, *Thermochimica Acta*, 381 (2002) 45.
- [11] R.D.Shannon, *Acta Crystallography*, A32 (1976) 751.
- [12] J.Yu, X. Zhao, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 97.
- [13] M. Karches, M. Morstein, P. R. von Rohr, R. L. Pozzo, J. L. Giombi and M. A. Baltanás, *Catalysis Today* 72 (2002) 267.
- [14] F. Herrera, A. Lopez, J. Kiwi, *J. Photochem. Photobiol.*, A135 (2000) 45.
- [15] P. J. Halliday, S. Beszedits, *can. Text. J.*, 103 (1986) 78.
- [16] G.S. Gupta, G. Prasad, V.N. Singh, *Wat. Res.*, 24 (1990) 45.
- [17] K. R. Kamakrishn, T. Viraraghavan, *Wat. Res. Sci. Technol.*, 36 (1997) 189.
- [18] S.H. Lin, C.F. Peng, *Wat. Res.*, 30 (1996) 587.

- [19] Y. Liu, A. Hagfeld, X.R. Xiao, S. E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 55 (1998) 267.
- [20] Y. Tachibana, J.E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J.R. Durrant, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 20056.

Chapitre IV :

**Applications photocatalytiques de
quelques hétérojonctions à base de TiO_2
à des dégradations de composés
organiques en solution aqueuse.**

Chapitre IV : Applications photocatalytiques de quelques hétérojonctions à base de TiO_2 à des dégradations de composés organiques en solution aqueuse.

IV-1	Introduction.	P98
IV-2	Partie expérimentale.	P101
	<i>IV-2.1. Produits</i>	P101
	<i>IV-2.2. Préparation des semi-conducteurs et des jonctions.</i>	P101
	<i>IV-2.2.1. Préparation des semi-conducteurs à base de sulfure.</i>	P101
	<i>IV-2.2.2. Préparation d'oxydes semi-conducteurs.</i>	P102
	<i>IV-2.3. Analyse radiocristallographique (XRD).</i>	P102
	<i>IV-2.4. Spectroscopie UV-VIS en mode reflectance diffuse.</i>	P102
	<i>IV-2.5. Mesure de l'activité photocatalytique.</i>	P103
IV-3	Résultats et discussions.	P104
	<i>IV-3.1. Analyses radiocristallographiques.</i>	P104
	<i>IV-3.2. Spectroscopie UV-VIS en mode de reflectance diffuse.</i>	P107
	<i>IV-3.3. Evaluation de l'activité Photocatalytique des hétérojonctions.</i>	P109
	<i>IV-3.3.1. Rappel sur le processus de transfert d'électrons entre deux semi-conducteurs.</i>	P109
	<i>IV-3.3.2. Etude des jonctions à base de semi-conducteurs sulfurés/TiO_2.</i>	P111
	<i>(a) Etude de la jonction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$.</i>	P111
	<i>(b) Etude de la jonction CdS/TiO_2.</i>	P116
	<i>(c) Synthèse des résultats.</i>	P121
	<i>IV-3.3.3. Etude des jonctions à base d'oxydes/TiO_2.</i>	P123
	<i>(a) Etude de la jonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.</i>	P123
	<i>(b) Etude de la jonction $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.</i>	P126
	<i>(c) Etude de la jonction $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.</i>	P127
	<i>(d) Etude de la jonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.</i>	P131
IV-4	Conclusion.	P133
IV-5	Références.	P134

IV- Applications photocatalytiques de quelques hétérojonctions à base de TiO_2 à des dégradations de composés organiques en solution aqueuse.

IV-1. Introduction.

La majorité des oxydes semi-conducteurs utilisés en photocatalyse (par exemple TiO_2 ou SrTiO_3) sont considérés comme des matériaux à large bande interdite. Ils ont l'avantage d'être d'une grande stabilité photoélectrochimique et d'avoir un positionnement adéquat de leur potentiel de bande plate V_{bp} pour induire des réactions d'oxydo-reduction sans avoir à imposer un potentiel extérieur. Cependant, ces oxydes n'absorbent qu'une faible fraction du spectre solaire et ne présentent qu'un intérêt limité si leurs spectres d'absorption ne sont pas étendus à la lumière visible [1]. Ceci tient du fait que pour ces oxydes, la bande de valence dérive principalement des orbitales profondes $2p$ de l'oxygène relativement stable, alors que la bande de conduction (à caractère cationique) se situe à une énergie beaucoup plus élevée [2,3].

Pour améliorer les performances photocatalytiques du dioxyde de titane différentes stratégies ont été proposées comme par exemple : changer les propriétés électriques en variant la taille des cristallites [4,5] ou alors en dopant TiO_2 par des métaux de transitions afin d'induire un changement du bande gap par effet 'batho-chromic' [6]. Le procédé de dopage a aussi pour effet de changer la concentration en électron ou en trou, d'augmenter la concentration des porteurs de charges et d'améliorer la conductivité. Néanmoins, le dopage entraîne également le changement de quelques propriétés physiques comme le temps de vie des paires électron-trou, les propriétés d'adsorptions et la stabilité vis-à-vis de la photocorrosion [2]. De plus, il est possible d'étendre le spectre d'adsorption de TiO_2 non-poreux dans la région du visible en adsorbant à sa surface une monocouche de colorant. Cependant, le système résultant ne présente qu'une faible efficacité de capture de la lumière [7]. L'adsorption de couche supplémentaire de colorant diminue l'efficacité d'injection des électrons, conséquence d'une filtration interne. A cela s'ajoute d'autres problèmes comme par exemple: le faible recouvrement de l'absorption du sensibilisateur par rapport au spectre d'émission solaire ; un faible couplage électronique entre le colorant à l'état excité et les états accepteurs du semi-conducteur, et la stabilité du photosensibilisateur.

Il est possible de substituer le colorant organique par un semi-conducteur à bande interdite réduite susceptible d'agir comme sensibilisateur [8]. Le système est formé alors d'une jonction entre deux semi-conducteurs. Dans cette configuration un certain nombre d'avantages sont obtenus par rapport à l'utilisation de colorant organique [9,10] :

- 1- La force motrice d'injection d'électron peut être optimisée à travers l'effet de confinement ;
- 2- Le sensibilisateur idéal (gap de 1.5 eV) peut être plus facilement obtenu par un semi-conducteur à bande gap réduit ;
- 3- Des électrodes hautement stabilisées peuvent être obtenues par une modification appropriée de leurs surfaces.

N. Serpone, E. Borgarello et M. Grätzel sont les premiers à avoir mis en évidence le transfert d'électrons entre particules, et à l'avoir rapidement appliqué à l'amélioration des processus de réductions sur TiO_2 [11]. Ce phénomène peut aussi être appliqué aux processus de photooxydation.

Le but de ce travail est d'étendre le spectre d'absorbance de la lumière de TiO_2 dans le domaine du visible afin d'obtenir une meilleure exploitation du spectre solaire. Nous avons sélectionné les semi-conducteurs suivants pour former des jonctions avec TiO_2 :

- i) Bi_2S_3 qui est un matériau lamellaire dont la bande interdite ($E_g = 1,3\text{eV}$) est à transition optique directe. Ses propriétés font de lui un semi-conducteur attractif pour des applications en photovoltaïque et pour la préparation de photodiodes [12,13]. Il fait aussi partie de la famille des matériaux solides utilisée comme refroidisseur thermoélectrique basée sur l'effet Peltier [14]. Les propriétés physico-chimiques de Bi_2S_3 sont très dépendantes de sa méthode de préparation [15,16].
- ii) CdS est un important semi-conducteur par ses propriétés électroniques et optiques, et à son potentiel d'application dans la conversion de l'énergie solaire ($E_g = 2,4\text{eV}$) (cellules photoélectrochimiques et photocatalyse hétérogène) [17,18].

- iii) L'oxyde de cuivre Cu_2O qui est un important semi-conducteur de type p [19-21]. Il a fait l'objet de recherches intensives car il possède une bande interdite de transition optique directe de 2,2 eV. Cette propriété fait de lui un matériau attractif pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique ou chimique [22,23]. Récemment, il a été montré que Cu_2O est un photocatalyseur efficace pour la production d'hydrogène (≤ 600 nm) à partir de l'eau, sous irradiation visible. Une grande stabilité vis-à-vis de la photocorrosion a aussi été observée dans ce travail. Cependant, son rôle exact n'est pas clair [24-26]. Une photocathode à base de l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ en couche mince a été étudiée par W. Siripala et al. [27]. Ils ont observé qu'en fixant le potentiel à 1V, une forte aptitude à produire de l'hydrogène est obtenue, à cela s'ajoute une grande stabilité photoélectrochimique.
- iv) Bi_2O_3 en couche mince qui est un matériau très intéressant car il peut avoir différentes valeurs de bande interdite, un indice de réfraction élevé, une permittivité diélectrique élevée et de remarquables propriétés de photoconductivité et de photoluminescence [28].
- v) ZnMn_2O_4 qui est un spinelle semi-conducteur de type p possédant une bande interdite très attractive $E_g = 1,3$ eV, il a récemment démontré une grande aptitude à produire de l'hydrogène à partir de l'eau et à stoker des sulfures sous forme de polysulfures sous lumière visible [29].
- vi) Fe_2O_3 qui est l'un des semi-conducteurs les plus étudié en photocatalyse depuis sa première utilisation comme photoélectrode capable de produire de l'hydrogène à partir de l'eau [30]. La jonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ a déjà fait l'objet d'une étude dans le but de démontrer le transfert d'électrons entre les deux semi-conducteurs et d'évaluer son efficacité sur la dégradation de quelques chlorophénols [31].

Nous allons démontrer dans ce chapitre l'injection d'électron lorsque elle a lieu pour ces jonctions par la détermination des performances photocatalytiques sous lumière Visible. De plus, le comportement de ces jonctions dans des conditions réelles (lumière UV-Visible)

sera aussi étudié afin d'observer la part de recombinaisons des trous et des électrons pouvant se produire lorsque les deux semi-conducteurs sont excités.

IV-2. Partie expérimentale.

IV-2.1. Produits.

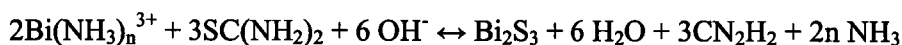
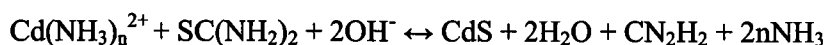
Les produits utilisés pour la synthèse des différents semiconducteurs sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ou d'autres traitements préalables. Il s'agit de :

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich) , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (Labosi), Thiourée $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (Aldrich), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (Labosi), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Prolabo), MnCl_2 (Prolabo), HPC (hydroxypropyl-cellulose, MW: 100 000) (Aldrich), Cu_2O powder < 5 poudres (Aldrich), Fe_2O_3 poudre < 5 microns (Aldrich). TiO_2 -P25 (Degussa), orange II (Sigma Chemical Co.), benzamide (Aldrich), Acide 4-hydroxybenzoïque (Aldrich).

IV-2.2. Préparation des semi-conducteurs et des jonctions.

IV-2.2.1. Préparation des semi-conducteurs à base de sulfure.

CdS et Bi_2S_3 sont préparés par réactions directes entre leurs sels correspondants et la thiourée dans une solution aqueuse d'ammoniaque $[\text{NH}_4\text{OH}]$: 14,4M à 85°C pendant 1h. Les réactions qui se produisent sont les suivantes :



Nous avons aussi préparé les jonctions CdS/TiO_2 et $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ par précipitation de CdS ou Bi_2S_3 dans une solution contenant une quantité appropriée de TiO_2 préalablement dispersé et soumise aux ultrasons pendant 15min. Les pourcentages massiques du sensibilisateur (CdS ou Bi_2S_3) par rapport à la masse totale de catalyseur sont égaux à 10%, 30% et 50%. Les produits obtenus sont lavés successivement avec de l'acétone, de l'eau et de l'éthanol puis séchés une nuit à 110°C. Les échantillons contenant du Bi_2S_3 sont chauffés à

l'air pendant 1h à 240°C. Les échantillons contenant du CdS sont chauffés pendant 1h à 400°C. La vitesse de montée en température dans chaque cas est de 3°C/min.

IV-2.2.2. Préparation d'oxydes semi-conducteurs.

Bi_2O_3 a été préparé par dissolution de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ dans une solution de NaOH (1M) contenant de l'HPC (10^{-2} g/ml). Le précipité obtenu est filtré puis lavé à l'eau. Le produit est séché pendant une nuit à 110°C puis calciné à l'air 1h à 500°C.

La spinelle ZnMn_2O_4 a été préparée par dissolution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de MnCl_2 dans des proportions stœchiométriques dans une solution NH_4OH (14,4M). Le précipité est récupéré par filtration, puis chauffé à 110°C pendant une nuit. L'échantillon est homogénéisé par broyage dans un mortier et calciné à 400°C pendant 10h. Après refroidissement, la poudre est broyée une deuxième fois dans un mortier et chauffée à 850°C pendant 72h.

Cu_2O et Fe_2O_3 sont utilisés comme photocatalyseurs sans traitement préalable.

IV-2.3. Analyse radiocristallographique (XRD).

Les analyses radiocristallographiques¹ des catalyseurs obtenus et des catalyseurs commerciaux ont été effectuées afin d'identifier les phases en présence et d'estimer la taille de cristallite de chacune d'entre elle. La taille des cristallites est déterminée à partir de l'équation de Scherer en utilisant les largeurs à mi-hauteur des pics caractéristiques des phases en présence.

IV-2.4. Spectroscopie UV-VIS en mode réflectance diffuse.

Les spectres d'absorbances et de réflectances² des composés purs et en jonctions ont été effectués en utilisant un spectrophotomètre UV-VIS-NIR Bruins équipée d'une sphère d'intégration. BaSO_4 a été utilisé comme référence de mesure pour tous les échantillons. L'enregistrement des spectres a été effectué sous air et à la température ambiante. La longueur

¹ Nous remercions vivement le Pr. C. Boulanger de l'université de Metz pour les analyses de DRX effectuées dans son laboratoire.

² Nous remercions chaleureusement le Pr. P. Pichat de l'Ecole Centrale de Lyon pour sa disponibilité et pour les analyses de spectroscopie UV-Visible effectuées au sein de son laboratoire.

d'émission varie de 200 à 1000 nm dans le but d'étudier les propriétés spectrales des matériaux.

IV-2.5. Mesure de l'activité photocatalytique.

Dans ce travail, le transfert d'électron des photosensibilisateurs vers TiO_2 est étudié par l'efficacité de la jonction à dégrader trois molécules modèles sous lumière visible : l'orange II (OII), l'acide 4-hydroxybenzoïque (4-HBZ) et la benzamide (BZ). Afin de préciser le comportement de chacune des jonctions sous irradiation solaire réelle et d'observer la part de recombinaison de charges susceptible de se produire, des tests photocatalytiques sont parallèlement réalisés sous lumière UV-Visible. Une chambre solaire de type « ATLAS Suntest CPS+ » équipée d'une lampe à vapeur de Xénon simulant une radiation solaire naturelle a été utilisée pour l'ensemble des tests photocatalytiques. Une plaque de PMMA de 12 mm d'épaisseur est utilisée comme filtre optique afin limiter l'irradiation par la lumière non filtrée. Les béchers sont enroulés dans du papier d'aluminium pour empêcher la lumière non filtrée d'atteindre les catalyseurs. Quand l'Orange II est utilisé comme modèle, 50 mg de TiO_2 et la quantité appropriée de semi-conducteurs sont dissouts dans 100 ml de solution (10 mg l^{-1}). Avant irradiation, le mélange est soumis aux ultrasons pendant 2 min afin de disperser les catalyseurs, puis abandonné 1h dans le noir. Pendant l'irradiation, des prélèvements (5ml) sont effectués à intervalle de temps régulier, puis analysés par spectroscopie UV-Visible (Shimadzu PC1201) au maximum d'absorbance de orange II (485 nm) (après centrifugation).

Les cinétiques de dégradation de la BZ et de la 4-HBZ sont suivies par Chromatographie liquide haute performance sur une colonne C18. 125 mg de TiO_2 et la quantité appropriée de semi-conducteurs est dispersée dans 250 ml d'une solution à 20 mg l^{-1} dans le cas de la BZ et à 30 mg l^{-1} dans le cas de la 4-HBZ. Avant irradiation les mélanges sont soumis 2 minutes aux ultrasons. Des prélèvements de 10 ml sont effectués à intervalles de temps régulier, filtrés (Whatmann, $0,45 \mu\text{m}$) puis analysés.

IV-3. Résultats et discussions.

IV-3.1. Analyses radiocristallographiques.

La figure IV-1 représente les spectres XRD des jonctions CdS/TiO_2 à différentes concentrations en CdS , préparés par précipitation de CdS en présence de TiO_2 et chauffés 1h à 400°C .

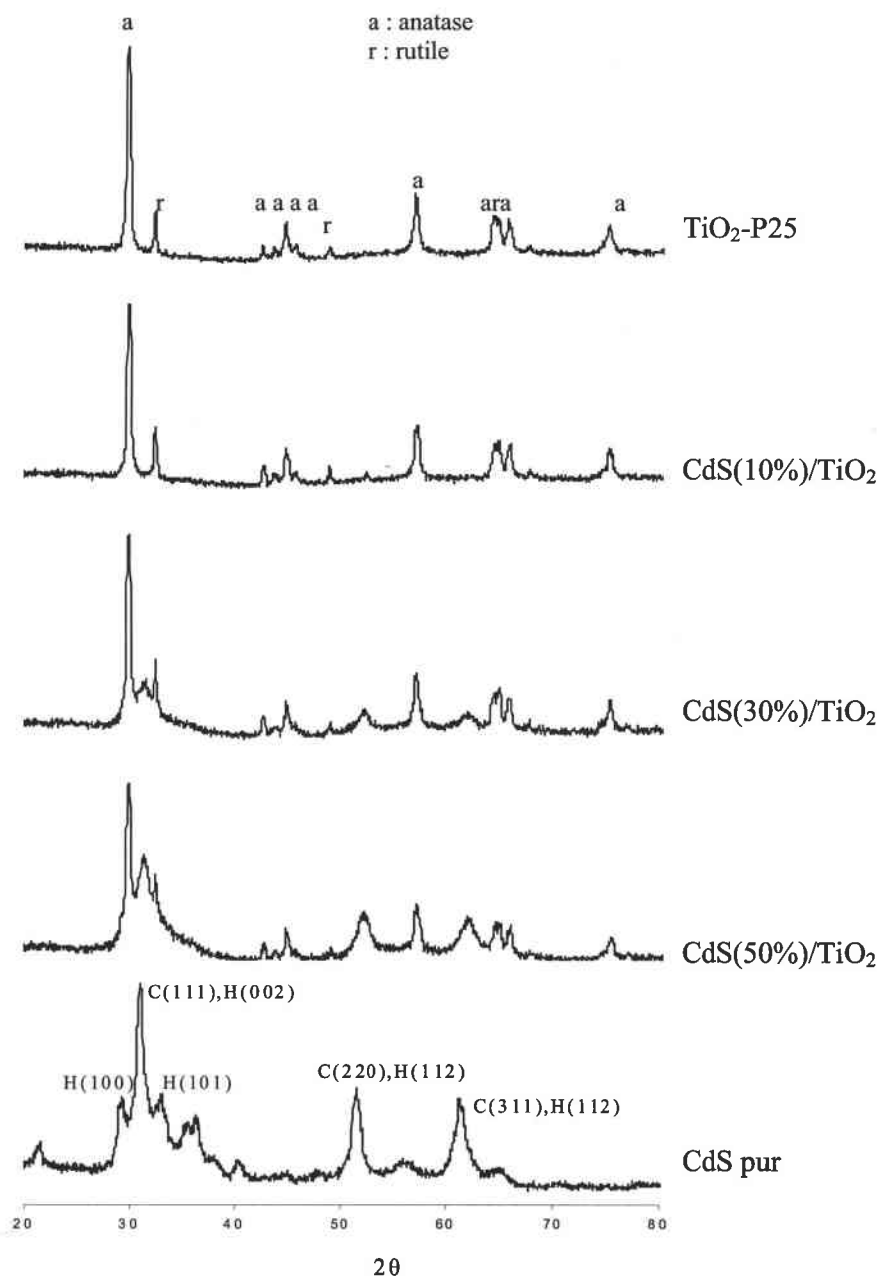


Figure IV-1. Spectres XRD des jonctions CdS/TiO_2 préparées par précipitation de CdS en présence de TiO_2 .

Nous observons que la structure cristalline de TiO_2 n'a pas été altérée par le traitement thermique et que l'on obtient un mélange de phases anatase et rutile. A faible concentration (10%), la présence de CdS n'est mise en évidence que par la présence d'un pic localisé à $52,22^\circ$. Pour des concentrations supérieures, d'autres pics apparaissent. Certains d'entre eux provoquent l'apparition d'épaulements sur les pics anatase et rutile de TiO_2 . Le spectre XRD du CdS pur montre la présence d'un mélange de phases. Tous les pics sont indexés et attribués à la présence de CdS cristallisant dans les phases *Cubique* et *Hexagonale* en accord avec les fichiers JCPDS no. 10-454 et no. 41-1049. Il est connu que la phase Cubique est métastable [32]. La transformation de la phase cristalline Cubique vers l'Hexagonale peut être induite par le traitement thermique, ou alors, par irradiation des rayons X pendant la procédure d'analyse. Il a été reporté très récemment que CdS est très sensible aux radiations des rayons X [33].

L'analyse XRD des jonctions $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ a révélé qu'à faible concentration en Bi_2S_3 , aucune modification du spectre de TiO_2 n'est observée. Cependant, pour des concentrations supérieures à 10% en Bi_2S_3 , des pics additionnels à ceux de TiO_2 sont observés. Le spectre de Bi_2S_3 pur a révélé que la plus grande part de la phase cristalline est amorphe bien que certains pics puissent être attribués à la présence de Bismuthinite cristallisant dans une structure *Orthorhombique* en accord avec la fiche JCPDS no. 17-320.

Il est connu que Bi_2O_3 possède quatre structures polymorphes et peut former plusieurs composés non stœchiométriques et de phases impures [34]. L' α - Bi_2O_3 (structure *Monoclinique*) se forme à basse température et est la plus stable [35,36]. La forme tétragonale est constituée d'une superstructure à deux dimensions de β - Bi_2O_3 , cette dernière est métastable [34]. La forme cubique γ est obtenue à des températures comprises entre 730°C et 820°C . Cette forme n'existe à température ambiante que si elle est stabilisée par des impuretés [34]. Dans tous les cas chaque température de transition dépend étroitement de la méthode de synthèse. Le spectre de diffraction de Bi_2O_3 est donné sur la figure IV-2. L'allure du spectre, la hauteur et la largeur des pics indique que la poudre est hautement cristallisée. Tous les pics sont indexés et attribués à la Bismite cristallisant dans une structure *Monoclinique* en accord avec le fichier JCPDS no. 41-1449. La taille des cristallites est estimée à partir de la largeur à la mi-hauteur du pic (1 2 0). Elle est de 62,41 nm.

L'analyse *XRD* de Cu_2O commercial utilisée a révélé que le produit est également hautement cristallisé. Tous les pics ont été indexés et attribués à la cuprite cristallisant dans une structure Cubique selon le fichier JCPDS no. 5-667. La taille des cristallites estimée à partir du pic (1 1 1) est de l'ordre de 35,48 nm. Le spectre *XRD* de ZnMn_2O_4 a révélé l'existence d'une phase unique possédant une bonne cristallinité. Tous les pics ont été indexés et attribués à un oxyde spinelle cristallisant dans une structure *tétragonale* en accord avec le fichier JCPDS no. 45-505. La taille de cristallite a été estimée à 93,56 nm en considérant le pic (2 1 1). L'oxyde de fer commercial Fe_2O_3 utilisé dans ce travail est d'un bon niveau de cristallisation. Ses pics de diffraction ont été indexés en utilisant la fiche JCPDS no. 33-664. Il cristallise selon un système *Rhomboédrique*. La taille de cristallite a été estimée à 48,61 nm en considérant le pic (1 0 4).

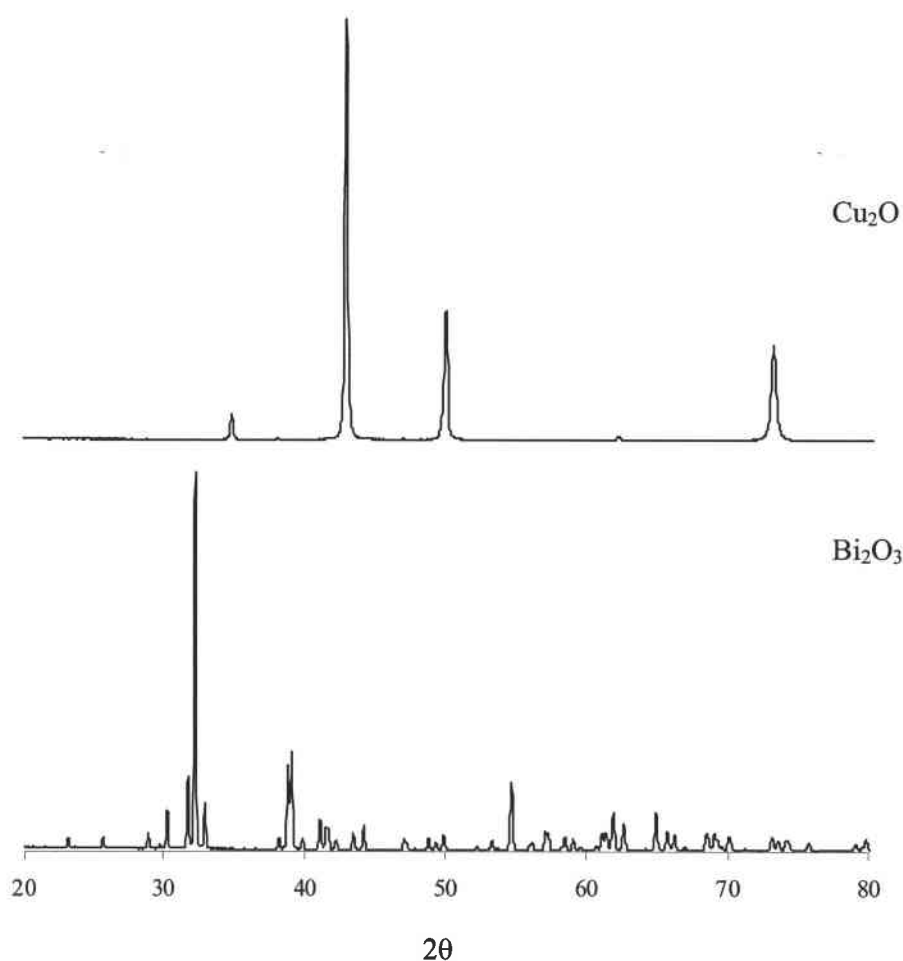


Figure IV-2. Spectre XRD de Cu_2O et Bi_2O_3 .

IV-3.2. Spectroscopie UV-VIS en mode de réflectance diffuse.

La figure IV-3 présente l'absorbance normalisée de CdS pur, TiO_2 -P25, des jonctions CdS(50%)/ TiO_2 et CdS(10%)/ TiO_2 préparées par précipitation de CdS sur TiO_2 et la jonction CdS(50%) / TiO_2 préparée par le mélange direct des deux constituants en fonction de la longueur d'onde incidente. Nous observons que la jonction préparée par précipitation a pratiquement le même profil spectral que CdS pur et aucune absorbance ne peut être attribuée à la présence de TiO_2 . Ceci est certainement dû au recouvrement total de la surface de TiO_2 par CdS qui va jouer le rôle d'écran vis-à-vis du rayonnement incident, dans ces conditions seul CdS est excité. Au contraire, la jonction formée d'un mélange direct de CdS et de TiO_2 dans les mêmes proportions massiques possède deux pics qui peuvent être attribués lorsque la longueur d'onde (λ) est comprise entre 600 nm et 400 nm à l'excitation de CdS et pour $\lambda \leq 400$ nm à l'excitation de TiO_2 . Cette jonction permet bien une sensibilisation de TiO_2 dans le visible pour $\lambda \leq 600$ nm. Quand à la jonction CdS(10%)/ TiO_2 , elle possède la même allure spectrale que la jonction précédemment décrite bien qu'elle contienne beaucoup moins de CdS. Cependant, l'excitation ne se produit que pour $\lambda \leq 550$ nm. A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que les jonctions à base de CdS peuvent être sensibilisées par la lumière visible.

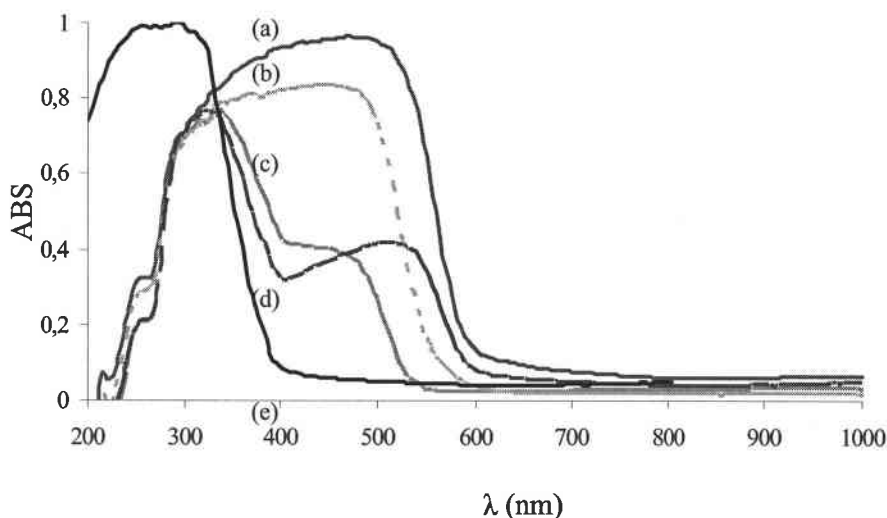


Figure IV-3. Variation de l'absorbance normalisée en fonction de la longueur d'onde de : CdS (a), CdS(50%) / TiO_2 (b) et CdS(10%) / TiO_2 (c) préparées par précipitation, CdS(50%)/ TiO_2 (d) préparée par mélange et TiO_2 -P25 (e).

La réponse spectrale à la lumière des jonctions $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ préparées par précipitation de Bi_2S_3 sur TiO_2 est donnée sur la figure IV-4. Bi_2S_3 qui absorbe la totalité du spectre visible lorsqu'il est seul, joue un rôle prépondérant dans l'extension du spectre d'absorbance de TiO_2 lorsqu'il est en jonction. En effet, à faible concentration (10%), Bi_2S_3 étend le spectre d'absorbance de la jonction jusqu'à 800 nm, et pour des concentrations plus importantes la totalité du spectre visible est absorbé. Toutefois, pour une concentration de 50%, il semble que Bi_2S_3 forme aussi un écran sur TiO_2 .

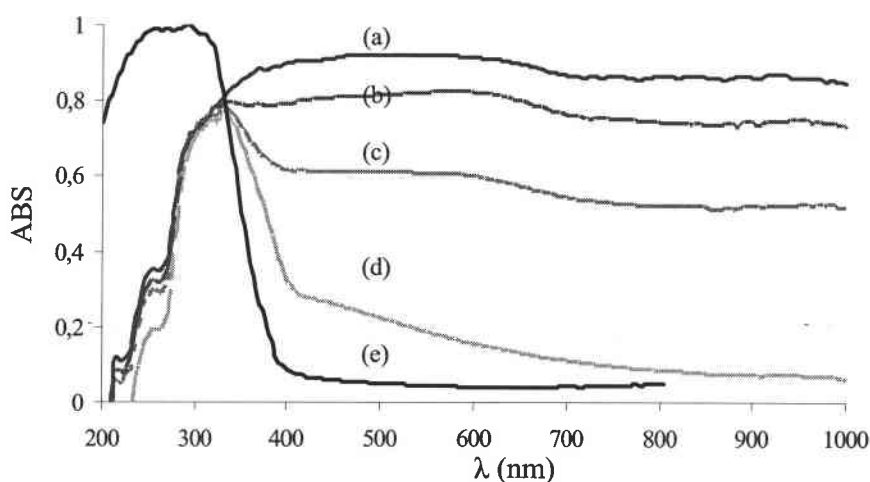


Figure IV-4. Variation de l'absorbance normalisée en fonction de la longueur d'onde de : Bi_2S_3 (a), $\text{Bi}_2\text{S}_3(50\%)/\text{TiO}_2$ (b), $\text{Bi}_2\text{S}_3(30\%)/\text{TiO}_2$ (c), $\text{Bi}_2\text{S}_3(10\%)/\text{TiO}_2$ (d) préparées par précipitation, $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (e).

Les spectres d'absorbance des jonctions à base d'oxydes $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ préparées par mélange directe de leurs constituants sont représentés sur la figure IV-5. Quelle que soit la concentration en Cu_2O les jonctions absorbent pour $\lambda \leq 650$ nm. De plus, l'absorbance augmente en fonction de l'augmentation de la concentration en Cu_2O .

Nous pouvons conclure que le spectre d'absorbance des jonctions étudiées se situe dans le domaine du visible et que la méthode de formation de ces jonctions (mélange direct, précipitation) peut certainement avoir une influence déterminante sur leur activité photocatalytique.

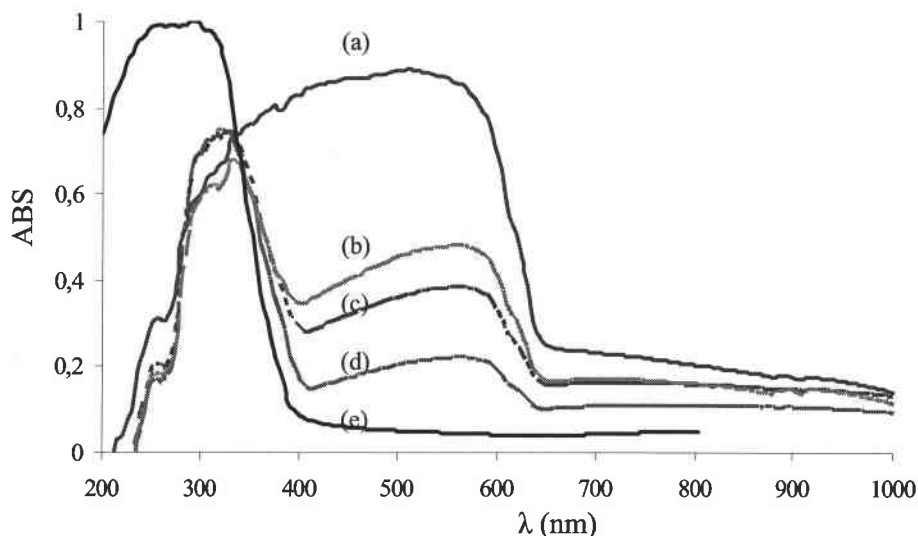


Figure IV-5. Variation de l'absorbance normalisée en fonction de la longueur d'onde de : Cu_2O (a), $\text{Cu}_2\text{O}(50\%)/\text{TiO}_2$ (b), $\text{Cu}_2\text{O}(30\%)/\text{TiO}_2$ (c), $\text{Cu}_2\text{O}(10\%)/\text{TiO}_2$ (d) préparées par mélange, $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (e).

IV-3.3. Evaluation de l'Activité Photocatalytique des hétérojonctions.

IV-3.3.1. Rappel sur le processus de transfert d'électrons entre deux semi-conducteurs.

L'utilisation de deux semi-conducteurs en jonction avec des bandes de conduction et de valence à des niveaux d'énergies différents est considérée actuellement comme une bonne conception d'électrode pour permettre d'une part d'améliorer la séparation des charges, et d'autre part d'augmenter le temps de vie des porteurs de charges pour accroître l'efficacité du transfert de charges interfaciales vers le substrat adsorbé. Pour un transfert d'électrons efficace entre un semi-conducteur (considéré comme photosensibilisateur) et TiO_2 , la bande de conduction de TiO_2 doit être plus anodique que la bande correspondante du sensibilisateur.

Sous une irradiation de lumière visible, seul le sensibilisateur est excité. Les électrons générés dans sa bande de conduction sont injectés dans la bande de conduction du TiO_2 (non activé). Si la bande de valence du sensibilisateur est plus cathodique que la bande de valence de TiO_2 , alors les trous générés restent dans le sensibilisateur et ne peuvent migrer vers TiO_2 . Ces conditions thermodynamiques favorisent le phénomène d'injection d'électrons. Une illustration de transfert d'électrons entre deux particules est représentée figure IV-6.

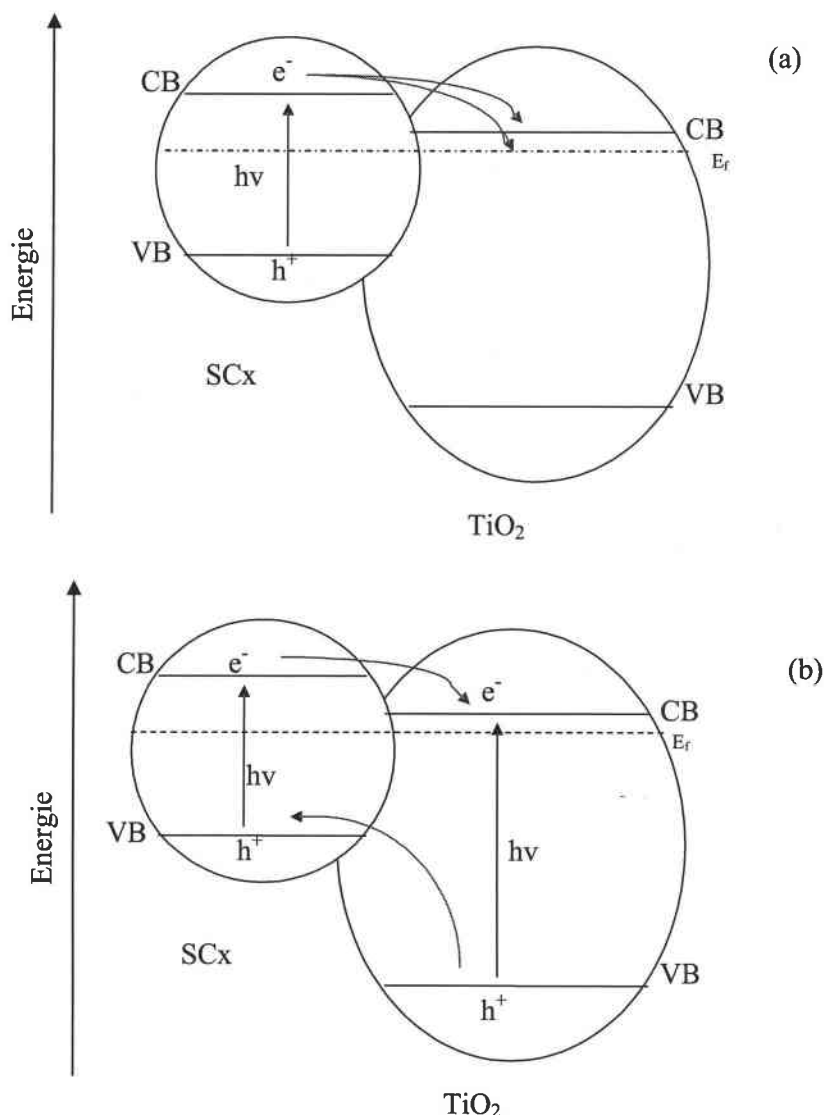


Figure IV-6. Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre un SC à bande interdite réduite et TiO_2 en jonction : (a) sous lumière Visible, (b) sous lumière UV-Visible.

Quand le système est sous irradiation *UV-Visible*, les deux semi-conducteurs sont excités. Les électrons sont injectés du sensibilisateur vers TiO_2 comme dans le cas d'une excitation par la lumière Visible. Il en résulte alors une forte concentration d'électrons dans la bande de conduction de TiO_2 , car à l'injection d'électrons par le sensibilisateur s'ajoute les électrons générés naturellement par TiO_2 . L'interface TiO_2 /électrolyte est par conséquent très riche en électron. Les trous générés dans la bande de valence de TiO_2 sont transférés vers la bande de valence du sensibilisateur. A ces derniers s'ajoute les trous générés naturellement par le

sensibilisateur. Il en résulte également une grande concentration en trous à l'interface photosensibilisateur/électrolyte.

Précisions :

Les processus que nous décrivons se produisent dans le cas où les bandes d'énergies des deux semi-conducteurs sont idéalement positionnées les une par rapport aux autres et que les processus de recombinaisons sont négligeables. Dans la réalité, différentes configurations de positionnement de bandes d'énergies peuvent être envisagées et les pertes de charges par recombinaison peuvent être relativement importantes.

IV-3.3.2. Etude des jonctions à base de semi-conducteurs sulfurés/ TiO_2 .

(a) Etude de la jonction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$.

Pour notre étude, nous avons préparé Bi_2S_3 par la méthode décrite dans la section expérimentale sans avoir optimisé la méthode de synthèse.

L'adsorption de orange II (OII) à la surface de TiO_2 n'a pas été observée dans nos conditions expérimentales. Lorsque TiO_2 pur est soumis à une lumière visible, la dégradation de OII n'est pas observée d'une manière significative pendant les 30 premières minutes d'irradiation. Dans le noir, OII est fortement adsorbé sur Bi_2S_3 pur (~15% de la concentration initiale (C_i)). Cependant, quand le test photocatalytique est effectué, une forte photodésorption est observée et aucune dégradation n'est alors constatée.

La figure IV-7 représente la dégradation de OII par les jonctions $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ sous lumière Visible. Quand la jonction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ est obtenue par le mélange des deux semi-conducteurs dans la solution contenant le substrat et que le système est soumis à la lumière visible, la photodégradation de OII se produit. De plus, il semble que l'activité photocatalytique est inversement proportionnelle à la concentration en Bi_2S_3 dans la jonction. Le transfert d'électrons entre particules se produit lorsque les deux semi-conducteurs sont en contact.

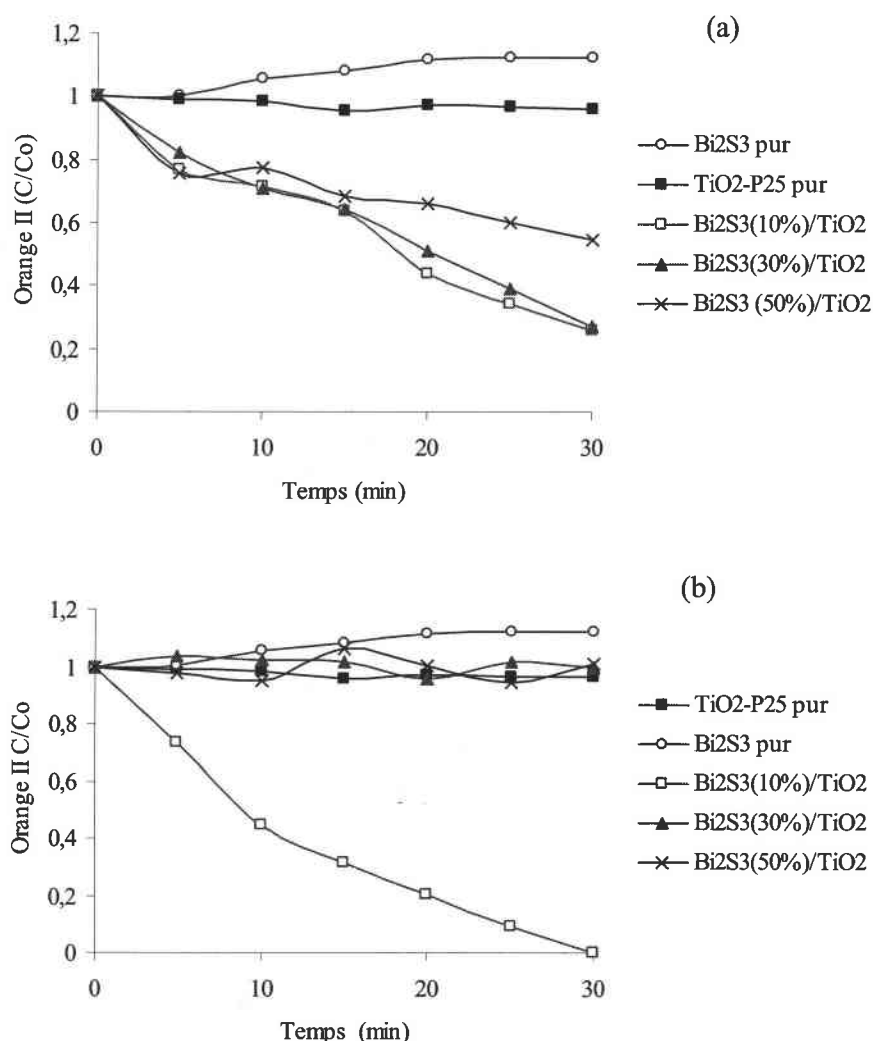


Figure IV-7. Dégradation de Orange II sous lumière *Visible* par les jonctions $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ préparées par : (a) mélange directe, (b) précipitation de Bi_2S_3 en présence de TiO_2 .

L'augmentation de la quantité de Bi_2S_3 peut avoir deux effets : augmenter la quantité d'électrons générés et augmenter la probabilité de collision entre les particules. Ces deux effets sont théoriquement positifs pour augmenter l'efficacité de la dégradation. Cependant, le phénomène inverse est observé. Ceci peut être la conséquence d'un phénomène de dissipation des charges par recombinaison lorsque la concentration en Bi_2S_3 atteint un seuil critique.

Quand, la jonction est obtenue par précipitation de Bi_2S_3 en présence de TiO_2 , à l'exception de $\text{Bi}_2\text{S}_3(10\%)/\text{TiO}_2$, aucune dégradation de OII n'est observée sous la lumière Visible. Il est fortement probable que l'augmentation de la concentration en Bi_2S_3 induise la formation d'un film qui va encapsuler les particules de TiO_2 . Ceci a pour effet de bloquer les électrons de la bande de conduction de TiO_2 provenant de l'excitation de Bi_2S_3 . Par conséquent, les électrons ne peuvent pas réagir pour produire des radicaux et dégrader OII. Dans le cas d'une faible concentration en Bi_2S_3 ($\text{Bi}_2\text{S}_3(10\%)/\text{TiO}_2$), une grande vitesse de dégradation de OII est observée sous la lumière visible. Dans ce cas, Bi_2S_3 est présent à la surface de TiO_2 , mais une partie de la surface de TiO_2 est libre. Dans ces conditions, les électrons sont injectés avec une grande efficacité due à une bonne surface de contact entre Bi_2S_3 et TiO_2 .

La figure IV-8 représente la dégradation de OII sous une irradiation UV-VIS. La même photoactivité que TiO_2 pur a été obtenue en utilisant les jonctions préparées par le mélange direct des deux semi-conducteurs et ce quelque soit la concentration en Bi_2S_3 . Dans ces conditions, les deux semi-conducteurs sont sans doute excités par la lumière. Cependant, une grande part des charges créées est recombinaison. L'efficacité des jonctions $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ obtenues par la précipitation de Bi_2S_3 sur la dégradation de OII est fortement dépendante de la concentration en Bi_2S_3 . La vitesse de dégradation de OII diminue quand la concentration en Bi_2S_3 augmente. La vitesse de dégradation de OII en utilisant $\text{Bi}_2\text{S}_3(10\%) / \text{TiO}_2$ est deux fois plus grande que celle de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ par exemple. Dans ces conditions, les électrons sont injectés avec une grande efficacité de la bande de conduction de Bi_2S_3 vers la bande de conduction de TiO_2 due au fait que les deux semi-conducteurs sont en contact permanent. L'accumulation des électrons générés naturellement par TiO_2 excité contribue aussi à augmenter la dégradation de OII par les radicaux. Le processus de recombinaison des électrons et des trous est certainement très faible pour cette jonction.

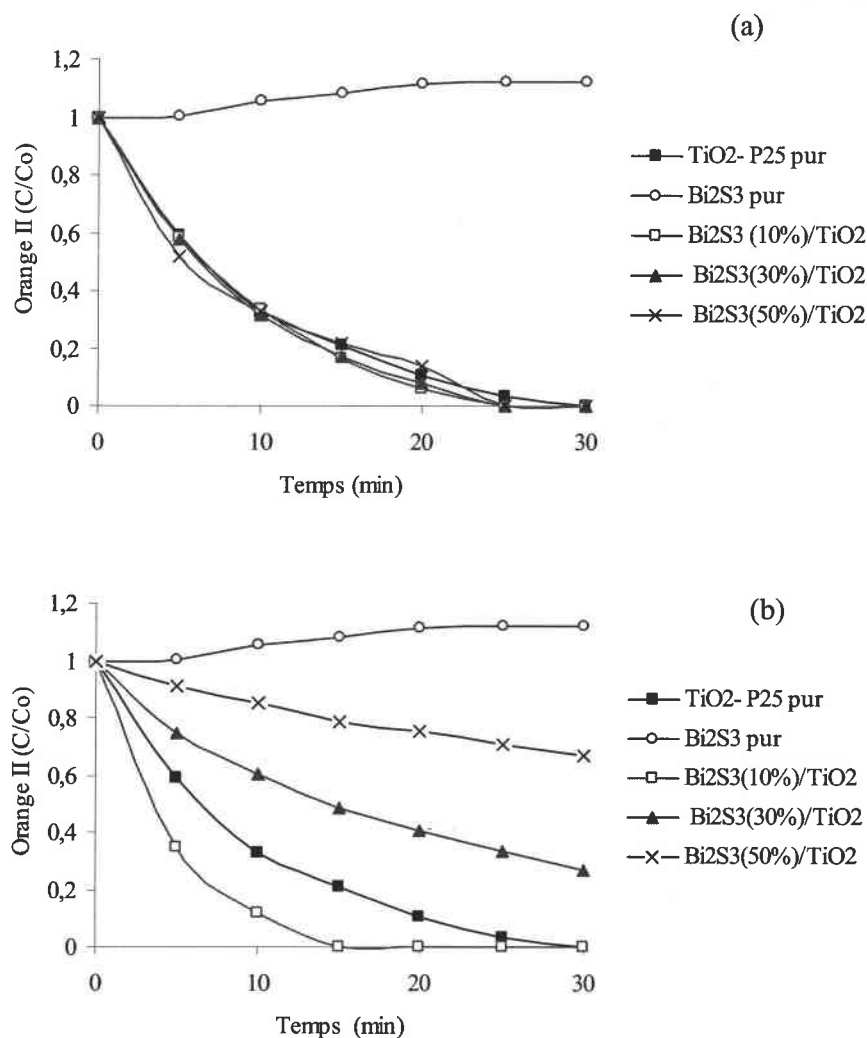


Figure IV-8. Dégradation de Orange II sous lumière *UV-Visible* par les jonctions $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ préparées par : (a) mélange directe, (b) précipitation de Bi_2S_3 en présence de TiO_2 .

Dans la suite, nous avons uniquement testé l'efficacité de la jonction la plus performante ($\text{Bi}_2\text{S}_3(10\%)/\text{TiO}_2$) sur les autres modèles. L'acide 4-Hydroxybenzoïque (4-HBZ) est faiblement adsorbé par Bi_2S_3 . Sa dégradation se produit efficacement sous lumière visible (figure IV-9). Cela indique une grande aptitude d'injection d'électrons. Sous une irradiation UV-VIS, une vitesse rapide de dégradation de 4-HBZ par $\text{Bi}_2\text{S}_3(10\%)/\text{TiO}_2$ est observée. Contrairement au TiO_2 -P25 où 120 min sont nécessaires pour éliminer totalement la 4-HBZ, seul 80 min d'irradiation sont nécessaires pour cette jonction.

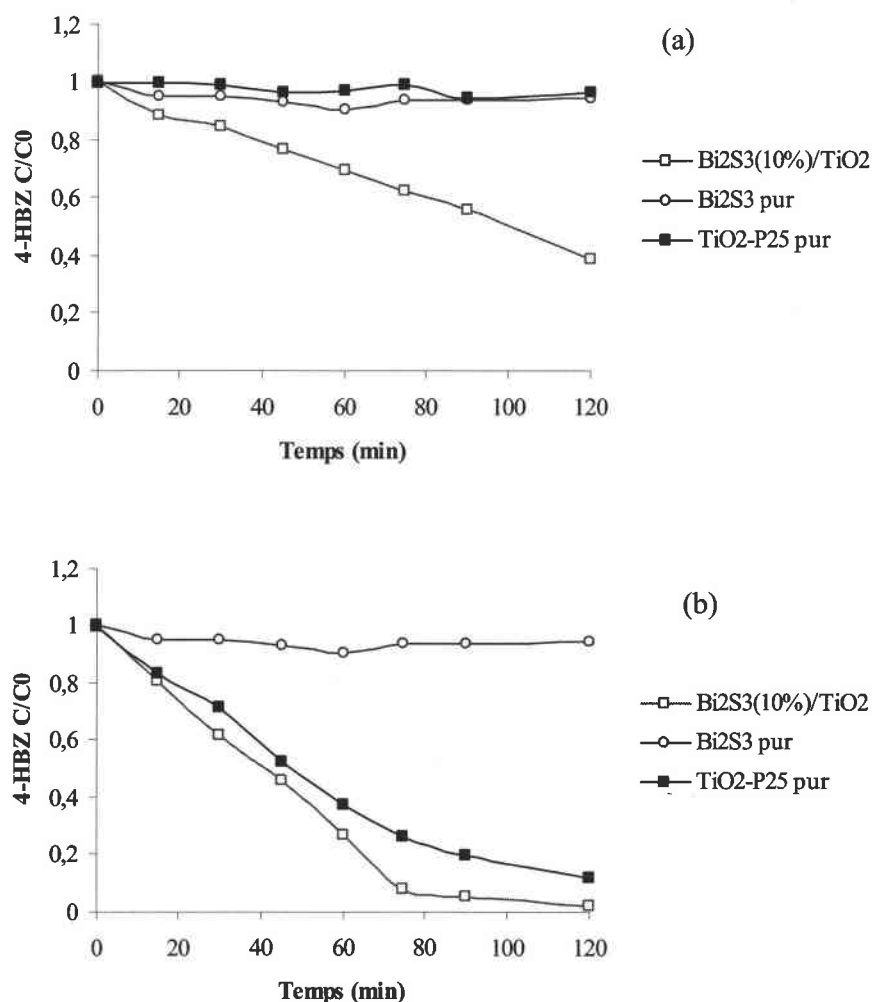


Figure IV-9. Dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque par la jonction $\text{Bi}_2\text{S}_3(10\%)/\text{TiO}_2$ sous lumière : (a) Visible, (b) UV-Visible.

Dans le cas de la benzamide (BZ), aucune adsorption n'est observée sur Bi_2S_3 ou sur TiO_2 . La figure IV-10 représente la dégradation de la BZ en présence de $\text{Bi}_2\text{S}_3(10\%)/\text{TiO}_2$ sous lumière visible. Nous pouvons observer que l'efficacité de la jonction sur la dégradation de la BZ est très faible. En effet, moins de 30% de la concentration initiale est dégradée après 60 min d'irradiation. Néanmoins, l'efficacité de la jonction augmente sous irradiation UV-VIS, mais elle reste faible en comparaison à $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

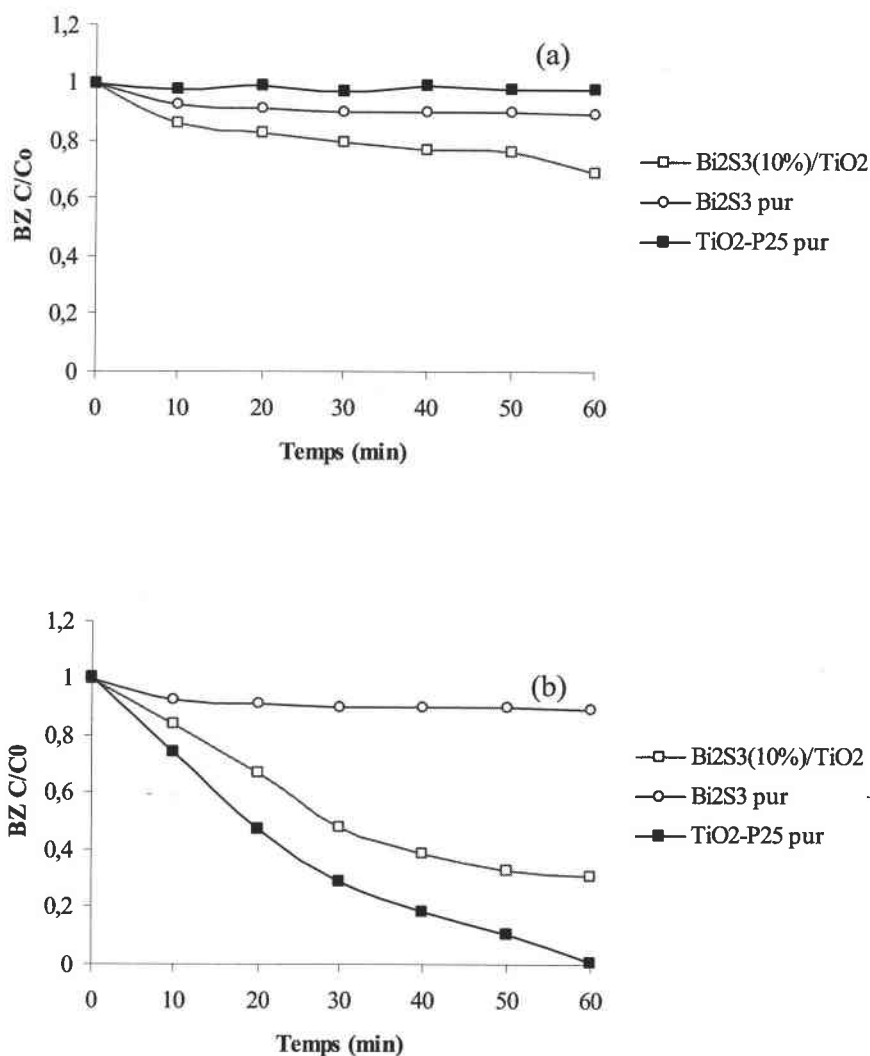


Figure IV-10. Dégradation de la benzamide par la jonction $\text{Bi}_2\text{S}_3(10\%) / \text{TiO}_2$ sous lumière : (a) *Visible*, (b) *UV-Visible*.

(b) Etude de la jonction CdS/TiO_2 .

OII est adsorbé sur CdS pur (~11%Ci). La figure IV-11 donne l'évolution de la dégradation de OII par la jonction CdS/TiO_2 à différentes concentrations en CdS sous la lumière visible. Quand la jonction est obtenue par le mélange direct de CdS et TiO_2 , l'efficacité de la dégradation est fortement dépendante de la concentration en CdS. En effet, la vitesse de dégradation de OII augmente lorsque la quantité de CdS augmente. CdS absorbe la lumière visible et génère des électrons et des trous. Les électrons sont injectés dans la bande de conduction de TiO_2 et les radicaux sont produits. La meilleure efficacité est obtenue par la

jonction $\text{CdS}(50\%)/\text{TiO}_2$. Lorsque les jonctions sont obtenues par précipitation de CdS en présence de TiO_2 , une faible efficacité de dégradation de OII est observée. Dans ce cas, CdS pur est plus efficace que la jonction. La surface de TiO_2 est certainement recouverte d'un film de CdS et le contact entre la solution et TiO_2 est insuffisant pour permettre une formation efficace des radicaux.

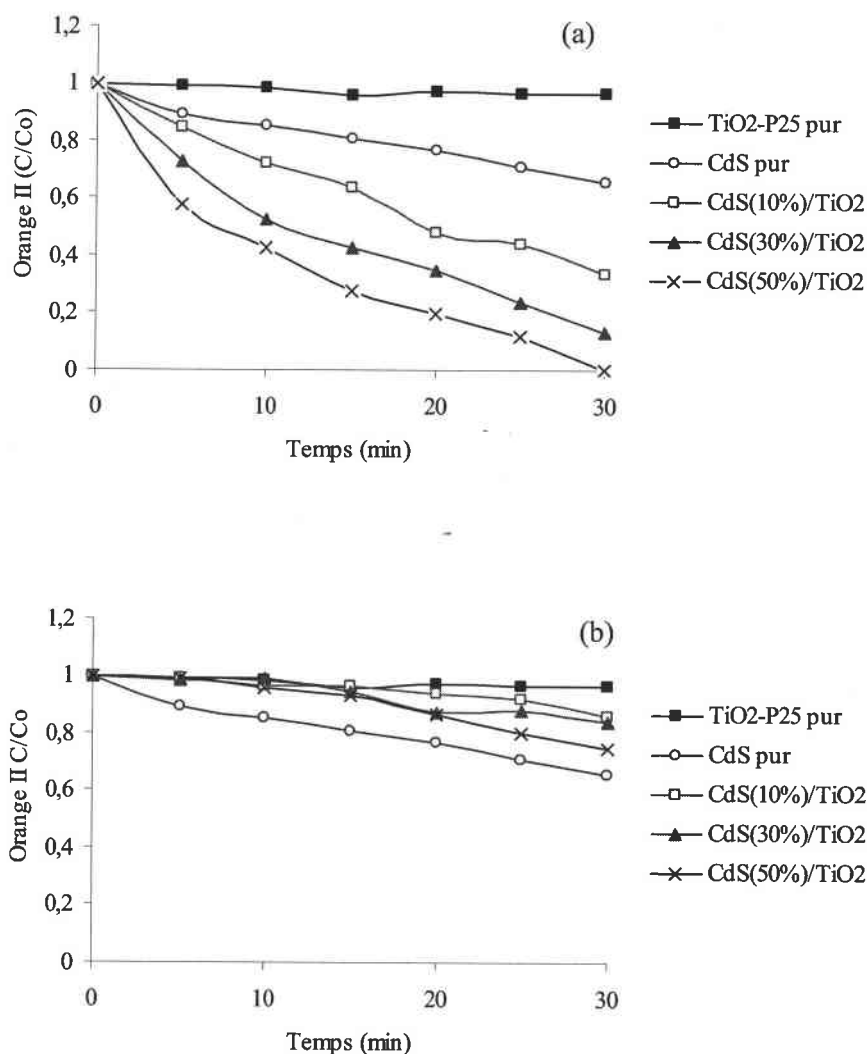


Figure IV-11. Dégradation de l'Orange II sous lumière Visible par les jonctions CdS/TiO_2 préparées par : (a) mélange direct, (b) précipitation de CdS en présence de TiO_2 .

Quand les jonctions préparées par le mélange direct des deux semi-conducteurs sont soumises à une irradiation UV-VIS, une légère activation est constatée (figure IV-12). Dans

ce cas, la concentration en CdS ne semble pas être un facteur déterminant. En effet, la vitesse de dégradation de OII ne varie pas de façon significative lorsque la concentration en CdS augmente. Le même phénomène est observé dans le cas de la jonction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$. Pour les jonctions préparées par précipitation, nous observons que l'efficacité de la jonction augmente sous irradiation UV-VIS. Cependant, cette efficacité reste inférieure à celle observée pour TiO_2 pur. Nous avons sélectionné la jonction $\text{CdS}(50\%)/\text{TiO}_2$ pour étudier son efficacité sur la BZ et la 4-HBZ sous irradiation VIS et UV-VIS dans la suite.

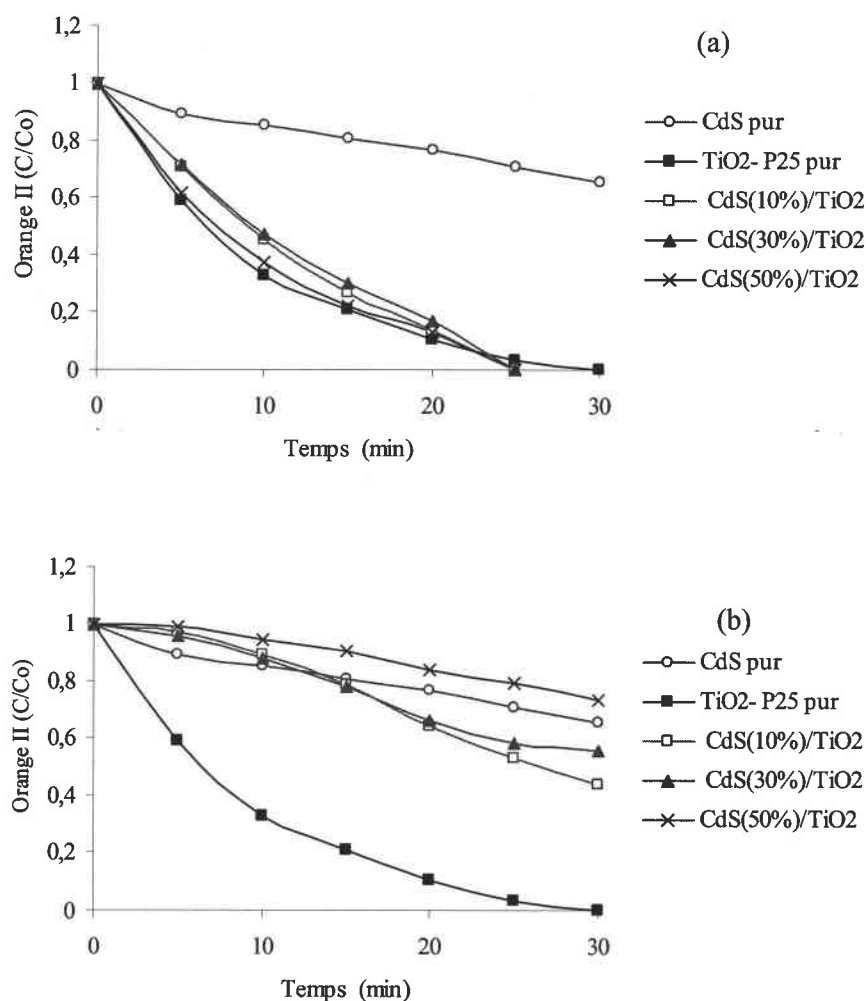


Figure IV-12. Dégradation de l'Orange II sous lumière *UV-Visible* par les jonctions CdS/TiO_2 préparées par : (a) mélange direct, (b) précipitation de CdS en présence de TiO_2 .

La BZ n'est pas adsorbée par CdS dans le noir. Que se soit en présence de CdS pur ou de $\text{CdS}(50\%)/\text{TiO}_2$, la vitesse de dégradation de la BZ est très faible sous la lumière VIS (figure IV-13). Sous lumière UV-VIS, les performances de la jonction augmente. Toutefois,

elles restent inférieures à ceux observées pour TiO_2 -P25. La dégradation de 4-HBZ a été observée en présence de $\text{CdS}(50\%)/\text{TiO}_2$ sous lumière visible. Cela prouve que des électrons sont injectés dans les bandes de TiO_2 . Une augmentation de la photoactivité de cette même jonction est observée sous irradiation UV-VIS. La même vitesse de dégradation que dans le cas de TiO_2 pur est observée (figure IV-14).

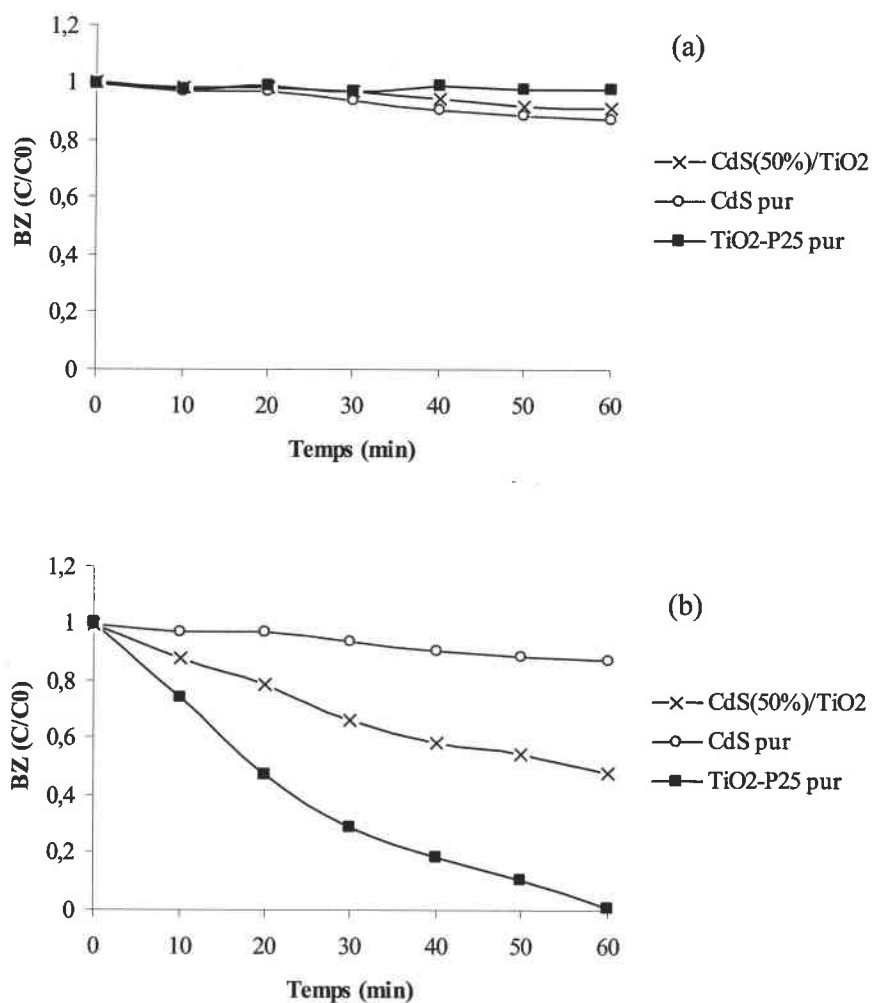


Figure IV-13. Dégradation de la benzamide par la jonction $\text{CdS}(50\%)/\text{TiO}_2$ sous lumière : (a) Visible, (b) UV-Visible.

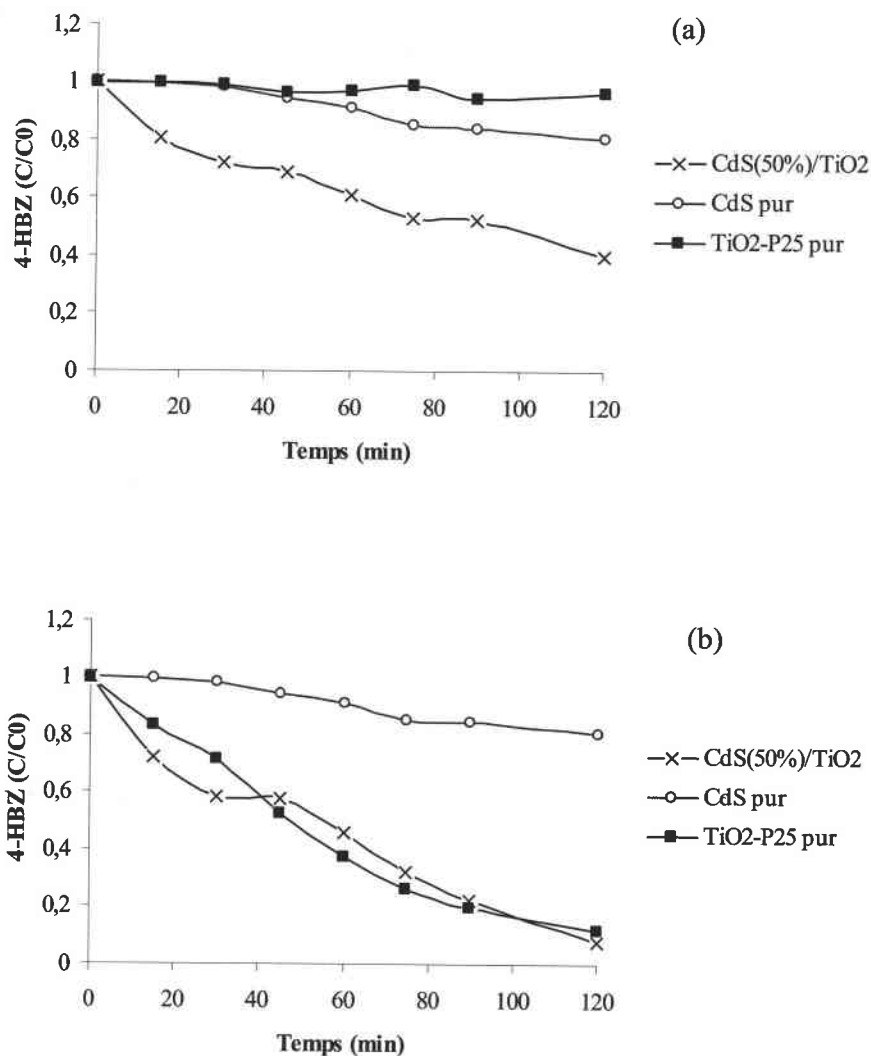


Figure IV-14. Dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque par la jonction $\text{CdS}(50\%)/\text{TiO}_2$ sous lumière : (a) *Visible*, (b) *UV-Visible*.

A partir des résultats obtenus, nous pouvons conclure que la jonction $\text{CdS}(50\%)/\text{TiO}_2$ peut être utilisée pour dégrader certains composés organiques en solution aqueuse sous la lumière visible. Alors que sous irradiation UV-VIS, ses performances sont très proches de ceux observées pour $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

(c) Synthèse des résultats.

La figure IV-15 représente le positionnement des bandes énergétiques de CdS, Bi_2S_3 et TiO_2 à pH 7 [16,37]. Les conditions thermodynamiques pour une injection effective d'électrons de Bi_2S_3 vers TiO_2 et de CdS vers TiO_2 sont respectées. En effet, la bande de conduction de Bi_2S_3 localisée à -0,76 eV est plus anodique que la bande de conduction de TiO_2 (-0,5 eV) et la bande de conduction de TiO_2 est plus cathodique que la bande de conduction de CdS localisée à -0,95 eV. En général, plus la différence d'énergie entre les bandes de conduction de deux semi-conducteurs est grande, plus la force motrice d'injection d'électrons est importante. Cependant, nous remarquons que la jonction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ est plus efficace que la jonction CdS/ TiO_2 . Cette observation peut être attribuée à deux facteurs : l'efficacité spectrale d'absorbance de Bi_2S_3 ($E_g \sim 1,3$ eV) et la proximité de sa bande de conduction avec celle de TiO_2 . Cette dernière propriété favorise la cinétique du transfert d'électrons [1]. Il est à noter qu'un niveau de potentiel idéalement positionné est un facteur important mais non suffisant pour un transfert d'électrons optimum entre deux particules. Il ne faut pas oublier que la géométrie des particules, la texture de surface, la taille des particules et la concentration en défaut jouent aussi des rôles significatifs.

Les mesures de photoactivité ont révélé que lorsque le substrat n'est pas adsorbé à la surface de Bi_2S_3 et CdS, les jonctions correspondantes avec TiO_2 ne sont pas efficaces. Ce qui est observé en particulier dans le cas de la dégradation de la benzamide. Quand les jonctions sont irradiées, les trous restent sur le sensibilisateur (CdS et Bi_2S_3). Par conséquent si les trous n'arrivent pas à induire un processus d'oxydation, une grande part des charges générées sont perdues par recombinaison ou par photocorrosion de CdS ou Bi_2S_3 . Pour un transfert d'électrons efficace entre deux semi-conducteurs, les trous doivent réagir avec une vitesse suffisamment importante à la surface pour induire une forte séparation des charges et limiter le risque de photocorrosion.

CdS a été considéré par le passé comme étant un semi-conducteur prometteur en photocatalyse. Cependant, sa tendance à la photocorrosion a limité son utilisation à des domaines et à des conditions particulières. Néanmoins, en utilisant ce semi-conducteur en jonction avec un autre, une très bonne stabilité photoélectrochimique est observée [38].

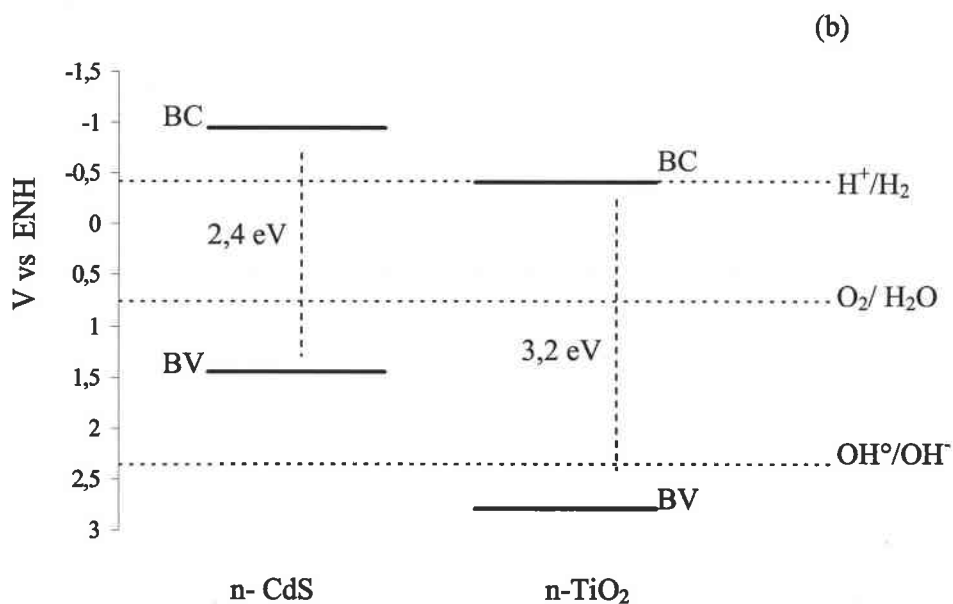
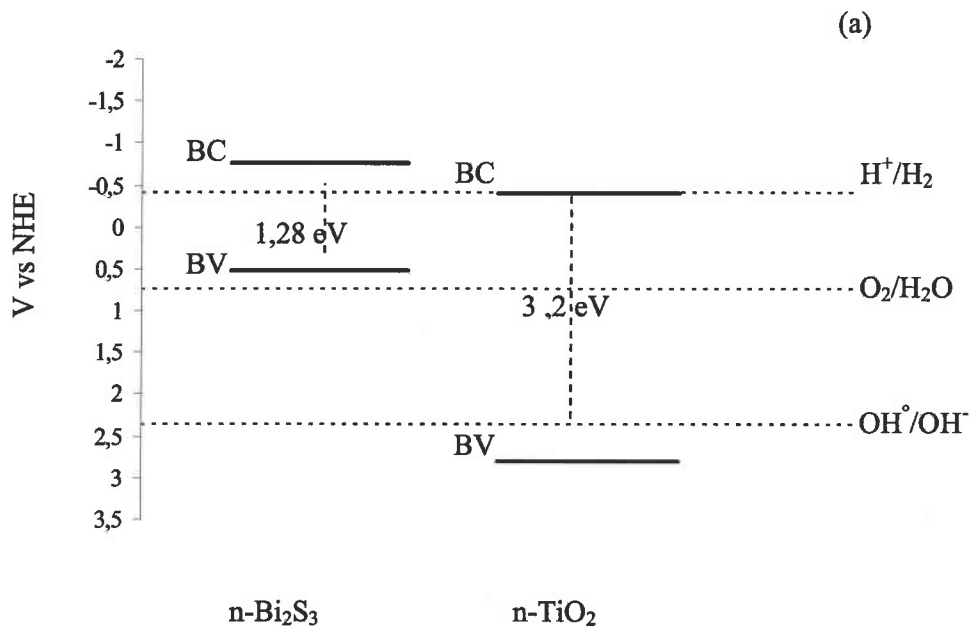


Figure IV-15. Diagrammes énergétiques des hétérojonctions $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ (a) et CdS/TiO_2 (b) à pH 7 [16, 37].

*IV-3.3.3. Etude des jonctions à base d'oxydes/ TiO_2 .**(a) Etude de la jonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.*

La jonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ a été étudiée dans le but de former une photodiode capable d'induire des processus d'oxydation et de dégrader des composés organiques en solution. Dans le noir, l'orange II est adsorbé sur Cu_2O pur (~20%Ci). Les tests photocatalytiques réalisés sous lumière visible ont montré que la couleur de la solution évolue de l'orange vers le rouge sans variation de pH. Cependant, la longueur d'onde d'absorption maximale de la solution reste inchangée. Ceci indique qu'un processus redox s'est produit lors de l'illumination de Cu_2O . Néanmoins, la dégradation de l'orange II par Cu_2O n'est pas confirmée. Lorsque Cu_2O est mélangé à TiO_2 , la dégradation de l'orange II se produit en moins de 30 min sous lumière visible (figure IV-16). Dans ce cas, il s'agit bien d'une dégradation, car la solution devient incolore. Nous avons aussi observé que la quantité en Cu_2O joue un rôle significatif, car la photoactivité est proportionnelle à la concentration de Cu_2O dans la jonction. Cependant, lorsque la concentration en Cu_2O est supérieure à 30% du poids total en catalyseur, la vitesse de dégradation atteint une saturation. L'activité photocatalytique de la jonction observée sous irradiation visible, indique bien que les électrons générés dans la bande de conduction de Cu_2O peuvent être injectés dans la bande de conduction de TiO_2 et générer des radicaux en solution. A partir de ce résultat nous pouvons dire que Cu_2O agit comme un photosensibilisateur.

Dans des conditions d'irradiation UV-VIS, Cu_2O a pour effet de désactiver TiO_2 -P25, sauf lorsque les mêmes masses sont utilisées. Ce fait peut être attribué à l'augmentation du processus de recombinaison des charges lorsque les deux semi-conducteurs sont excités. Cet effet dépend de la concentration en sensibilisateur. La jonction la plus efficace ($\text{Cu}_2\text{O}(50\%)/\text{TiO}_2$) est sélectionnée pour étudier son comportement sur la dégradation des autres modèles.

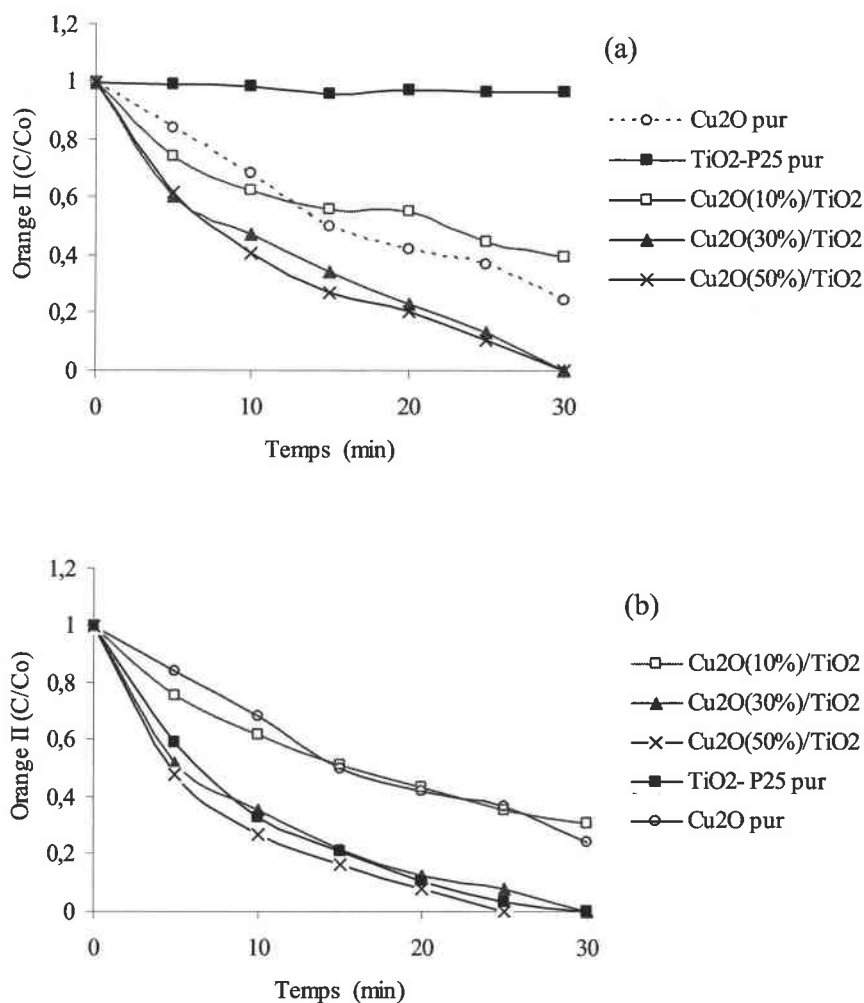


Figure IV-16. Dégradation de Orange II par la jonction $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ sous lumière : (a) Visible, (b) UV-Visible.

La BZ est adsorbée sur Cu_2O pur dans le noir et sous illumination. En effet, plus de 16% de la concentration initiale en BZ est adsorbée sous irradiation. Dans le cas de la jonction, une diminution de 20% de la concentration initiale en BZ est observée après 1h d'irradiation sous lumière visible. Cependant, dans ce cas il s'agit d'une dégradation car l'apparition d'intermédiaires réactionnels est observée par l'analyse chromatographique. Quand la jonction est soumise à une irradiation UV-VIS, la dégradation de la BZ n'est pas observée en début d'expérience. Néanmoins, après 40 minutes, la dégradation de la BZ se produit et la présence d'intermédiaires réactionnels est observée. Après 1h d'irradiation, nous observons que la couleur de Cu_2O change de rouge vif à un rouge sombre. Ceci indique certainement un phénomène de photocorrosion.

A partir des résultats que nous avons obtenus, nous concluons que la jonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ est inadéquate pour dégrader la benzamide bien que le transfert d'électron entre les deux semi-conducteurs soit démontré. Une grande part des charges créées est perdue par des processus de recombinaisons ou par photocorrosion de Cu_2O .

L'acide 4-hydroxybenzoïque est faiblement adsorbé sur Cu_2O (3%Ci). Lorsque la jonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ est soumise à une lumière visible, seule 15% de la concentration initiale en 4-HBZ est dégradée en 120 minutes. Sous lumière UV-VIS, une amélioration de la photoactivité de la jonction est obtenue (figure IV-17), mais les performances sont très en dessous de celles du TiO_2 -P25 pur.

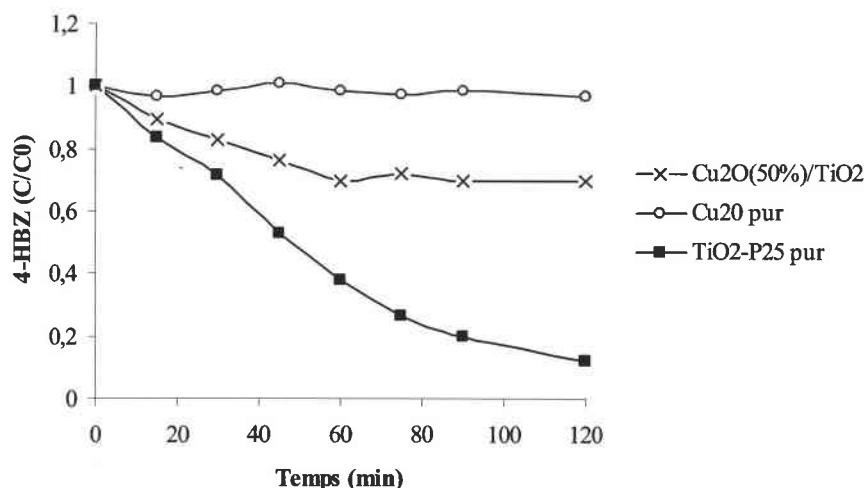


Figure IV-17. Dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque par la jonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ sous irradiation UV-Visible.

Le diagramme énergétique des bandes de conduction et de valences de Cu_2O et de TiO_2 à pH 7 est donné sur la figure IV-18 [27,1]. Comme nous pouvons le constater, la bande de conduction de Cu_2O est localisée à $-1,54$ eV, cette valeur est plus négative que le potentiel de la bande de conduction de TiO_2 ($-0,41$ eV). Dans ce cas, les conditions thermodynamiques pour un transfert de charge entre Cu_2O et TiO_2 sont respectées. Ceci est confirmé dans le cas de la dégradation de l'orange II. Cependant les conditions thermodynamiques sont importantes mais pas suffisantes pour une utilisation efficace de la jonction. D'autres

paramètres comme la cinétique des réactions à la surface des deux semi-conducteurs sont aussi des facteurs déterminants. Les trous générés par Cu_2O doivent réagir rapidement pour induire une séparation efficace des charges. Si les trous n'arrivent pas à induire rapidement un processus d'oxydation, il est fort probable que la photocorrosion du sensibilisateur se produise [31]. Nous croyons que ce phénomène se produit dans le cas de la dégradation de la BZ et de la 4-HBZ.

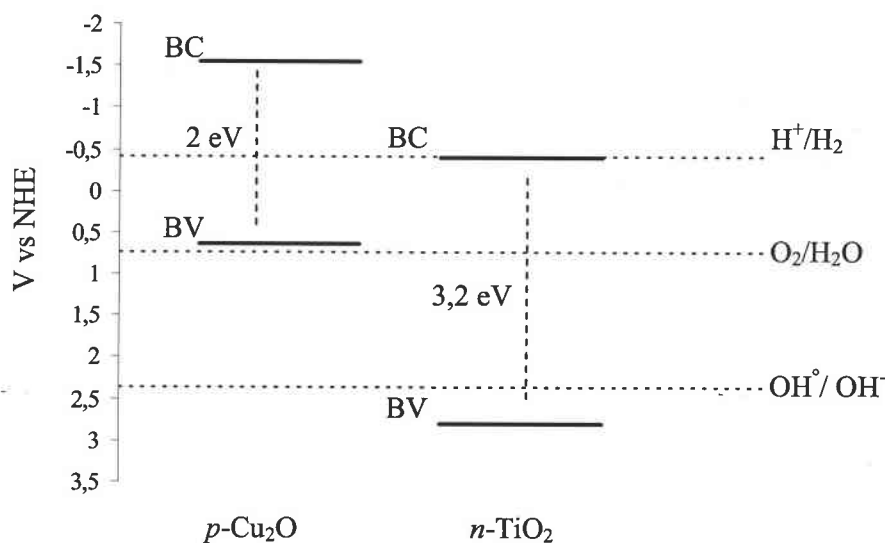


Figure IV-18. Diagramme énergétique de la jonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ [27,1].

(b) Etude de la jonction $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

L'orange II est adsorbé sur Bi_2O_3 pur ($\sim 8\%$ Ci) et sa dégradation est observée sous lumière visible. La figure IV-19 (a) représente la variation de la concentration en orange II en fonction du temps en utilisant Bi_2O_3 comme sensibilisateur de TiO_2 sous irradiation visible. Nous observons que la photoactivité de la jonction est proportionnelle à la quantité de Bi_2O_3 . Ce fait est attribué à l'augmentation du nombre d'électrons générés par l'augmentation de la concentration en Bi_2O_3 et leurs injections dans la bande de conduction de TiO_2 . Ce phénomène induit une augmentation du nombre de radicaux en solution. L'effet est encore plus remarquable lorsque le système est soumis à une irradiation UV-VIS (figure IV-19 (b)). En effet, nous observons une augmentation de la photoactivité pour l'ensemble des jonctions.

De plus, l'activité de la jonction $\text{Bi}_2\text{O}_3(50\%)/\text{TiO}_2$ est meilleure que celle de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ pur (20 minutes sont nécessaires pour dégrader OII alors que pour $\text{TiO}_2\text{-P25}$ il faut 30 minutes). Nous avons donc sélectionné cette jonction afin d'étudier ses performances sur l'acide 4-hydroxybenzoïque et sur la benzamide.

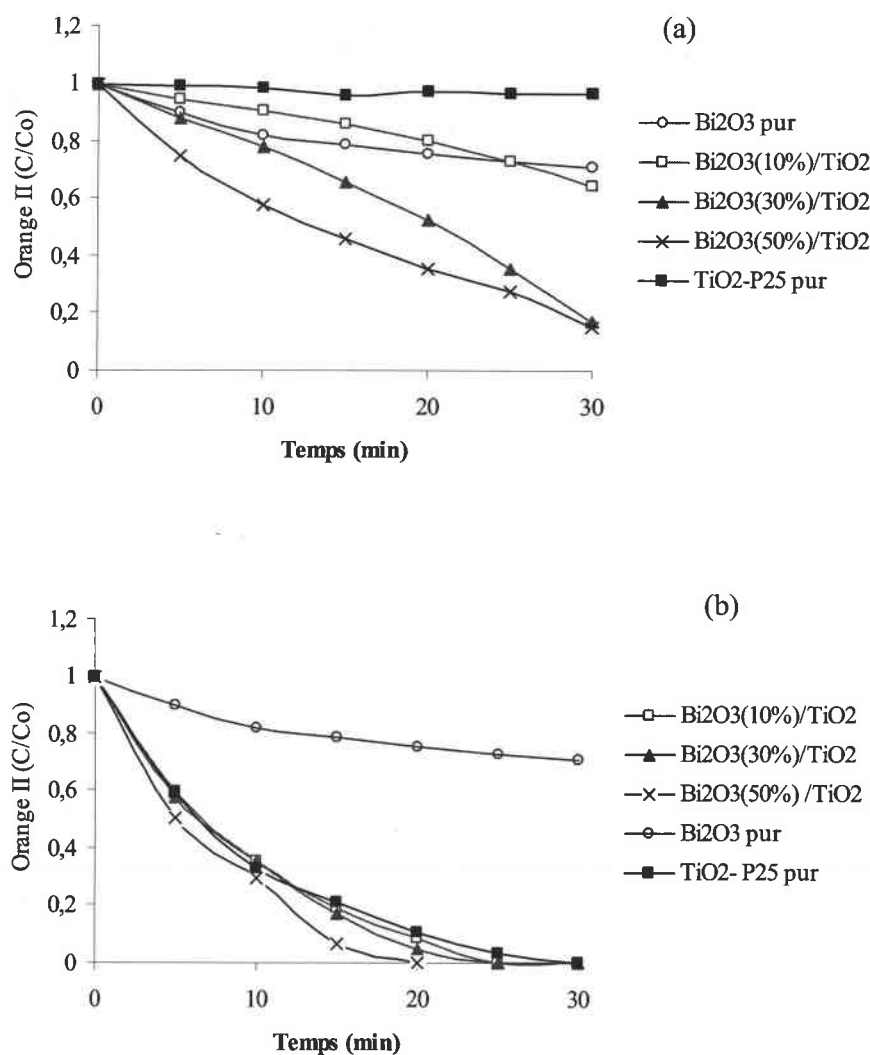


Figure IV-19. Dégradation de l'Orange II par la jonction $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sous lumière : (a) Visible, (b) UV-Visible.

Quand la benzamide est utilisée comme modèle et le système soumis à une lumière visible, moins de 10% de la concentration initiale en BZ est éliminée par Bi_2O_3 après en 1h

d'irradiation. Dans le cas de la jonction, 20% de BZ sont dégradées en 1h d'irradiation. Dans tous les cas, l'adsorption de la BZ sur Bi_2O_3 et TiO_2 n'est pas observée. Néanmoins, nous avons constaté qu'à la fin des tests photocatalytiques, la couleur de Bi_2O_3 change de jaune à gris. Ce changement est révélateur d'un processus de photocorrosion. La figure IV-20 représente la variation de la concentration en BZ en fonction du temps et en présence de Bi_2O_3 pur, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ et TiO_2 sous irradiation UV-VIS. Nous pouvons observer une augmentation sensible de la photoactivité de la jonction en comparaison à celle observée sous lumière visible. Cependant, la vitesse de dégradation de la BZ par cette jonction reste faible en comparaison à celle obtenue par TiO_2 -P25 pur.

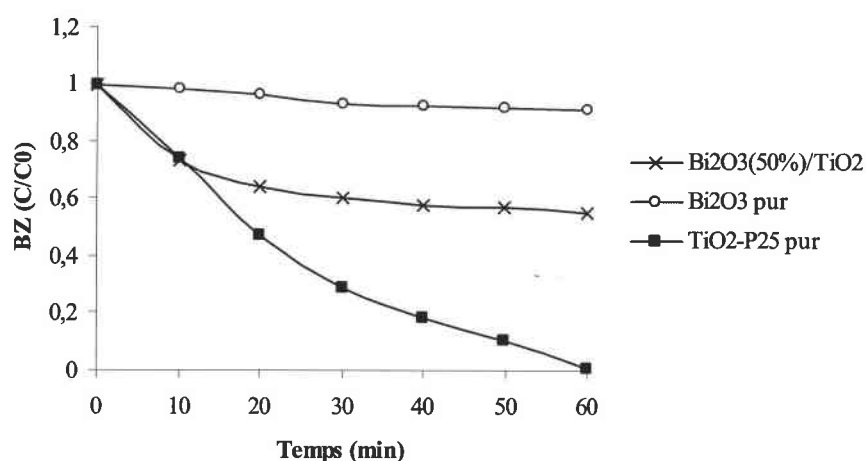


Figure IV-20. Dégradation de la benzamide par la jonction $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sous irradiation UV-Visible.

Dans le cas de l'acide 4-hydroxybenzoïque, une adsorption à la surface de Bi_2O_3 pur se produit dans le noir (~20%Ci). Cependant, une forte désorption est observée sous irradiation. Les tests photocatalytiques utilisant Bi_2O_3 pur ont révélé que ce dernier n'est pas capable de dégrader le 4-HBZ. Néanmoins, lorsqu'il forme une jonction avec TiO_2 , plus de 33% de la concentration initiale en 4-HBZ est dégradé après 120 minutes d'irradiation. La figure IV-21 représente la photoactivité de la jonction sous lumière UV-VIS. Dans ce cas, 66% de la concentration initiale est dégradé en 120 minutes d'irradiation. Cependant, cette vitesse reste en dessous de celle observée dans le cas de TiO_2 pur. Au vu des résultats obtenus on peut considérer que le transfert d'électrons se produit entre Bi_2O_3 et TiO_2 et que l'efficacité de cette jonction est fortement tributaire du type de molécule à dégrader.

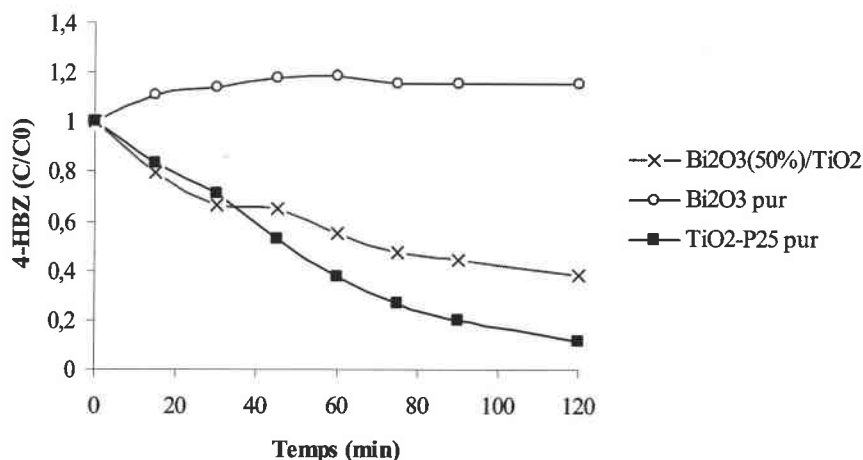


Figure IV-21. Dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque par la jonction $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sous irradiation UV-Visible.

(c) Etude de la jonction $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

L'orange II est adsorbé sur ZnMn_2O_4 dans le noir ($\sim 5\% \text{Ci}$). Cependant, sous irradiation une désorption est observée. Quand, la jonction $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ est soumise à une lumière visible, aucune dégradation de OII n'est observée et ce quelque soit la quantité de TiO_2 utilisée. Ce résultat indique que les électrons générés par ZnMn_2O_4 ne sont pas transférés dans la bande de conduction de TiO_2 . Par conséquent, les radicaux ne peuvent être générés. Lorsque le système est sous lumière UV-VIS, il y a dégradation de l'orange II (figure IV-22). Toutefois, nous avons aussi observé que la vitesse de dégradation diminue lorsque la quantité de ZnMn_2O_4 utilisée augmente et que dans tous les cas, cette dernière est inférieure à celle observée pour TiO_2 pur. Il est possible que dans ces conditions, ZnMn_2O_4 induit une dissipation des charges créées par TiO_2 par recombinaisons des électrons et des trous et diminue par conséquent la quantité de radicaux susceptibles de réagir. Les mêmes observations faites dans le cas de orange II sont faits dans le cas de la benzamide et de l'acide 4-hydroxybenzoïque. Dans tous les cas, le transfert d'électrons entre ZnMn_2O_4 et TiO_2 n'a pas été observé quelque soit la quantité de ZnMn_2O_4 utilisée ou la nature de polluant à dégrader.

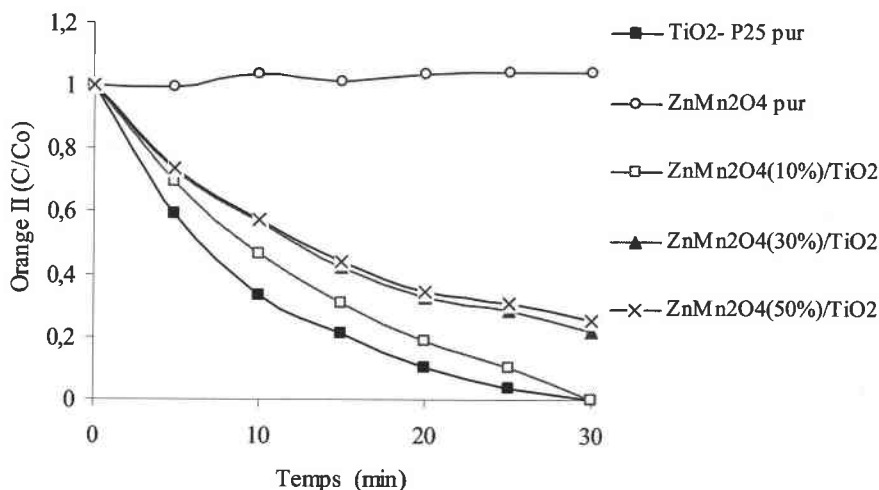


Figure IV-22. Dégradation de Orange II par la jonction $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sous irradiation UV-Visible.

La figure IV-23 représente le positionnement des bandes énergétiques de ZnMn_2O_4 et TiO_2 à pH 7 par rapport à l'électrode normale à hydrogène. La bande de conduction de ZnMn_2O_4 est localisée à +0,062 eV [29,31], cette valeur est supérieure à l'énergie de la bande de conduction de TiO_2 . Dans ces conditions, les électrons de la bande de conduction de ZnMn_2O_4 ne peuvent être transférés vers la bande correspondante de TiO_2 . Cependant, les électrons de la bande de conduction de TiO_2 peuvent être injectés dans la bande correspondante de ZnMn_2O_4 . Ce fait explique la diminution de l'activité de TiO_2 lorsque les deux semi-conducteurs sont excités. En vu du positionnement de la bande de valence de ZnMn_2O_4 nous pouvons aussi supposer que les trous générés dans la bande de valence de TiO_2 sont transférés vers ZnMn_2O_4 . Le sens de ces deux types de transferts induit forcément un appauvrissement des charges effectives sur TiO_2 et par conséquent le nombre de radicaux créés. Ce phénomène favorise ainsi une augmentation des charges sur ZnMn_2O_4 mais pas sur TiO_2 . A partir de cette analyse, nous pouvons conclure que cette configuration d'électrode n'est pas adéquate pour dégrader des composés organiques en solution, mais peut être intéressante dans le cas de la production d'hydrogène par voie photocatalytique à partir de l'eau car elle permet d'augmenter la concentration des charges sur ZnMn_2O_4 .

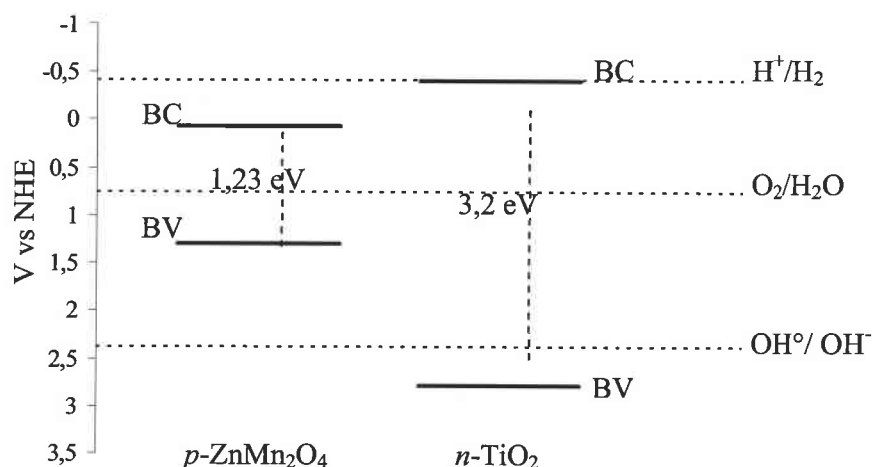


Figure IV-23. Diagramme énergétique de la jonction $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ [29,31].

(d) Etude de la jonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

L'adsorption de orange II sur Fe_2O_3 a été observée dans le noir ($\sim 3\% \text{Ci}$). Les tests photocatalytiques ont révélé que Fe_2O_3 commercial n'est pas photoactif. Lorsque la jonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ est sous irradiation visible, une très faible dégradation de orange II est observée. La figure IV-24 représente la variation de la concentration en orange II en fonction du temps lorsque les jonctions sont sous irradiation UV-VIS. Nous pouvons observer que Fe_2O_3 a pour effet de désactiver TiO_2 . Cependant, cette diminution de l'activité catalytique est moins importante que dans le cas de la jonction $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. Nous avons testé l'efficacité de cette jonction sur l'acide 4-hydroxybenzoïque et sur la benzamide. Le même résultat que dans le cas de orange II est obtenu. Il semble que Fe_2O_3 commercial que nous avons utilisé dans cette étude ne soit pas photoactif.

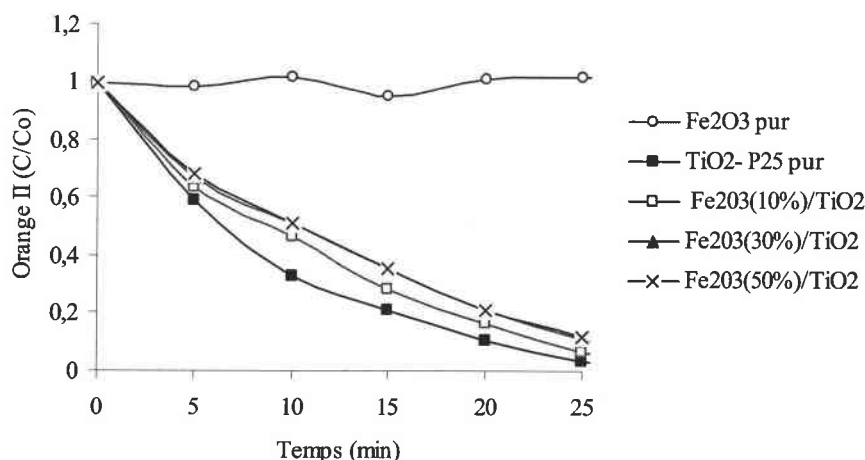


Figure IV-24. Dégradation de orange II par la jonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sous irradiation UV-Visible.

La figure IV-25 représente le positionnement des bandes énergétiques de Fe_2O_3 et TiO_2 à pH 7 par rapport à l'électrode normale à hydrogène [31]. La bande de conduction de Fe_2O_3 est localisée à +0,26 eV. Cette valeur est supérieure au potentiel de la bande de conduction de TiO_2 . D'un point de vu thermodynamique, le transfert d'électrons se fait de la bande de conduction de TiO_2 vers la bande de conduction de Fe_2O_3 . Cette configuration de jonction ne présente pas d'intérêt pour une application de jonction car elle induit une dissipation des charges créées par TiO_2 .

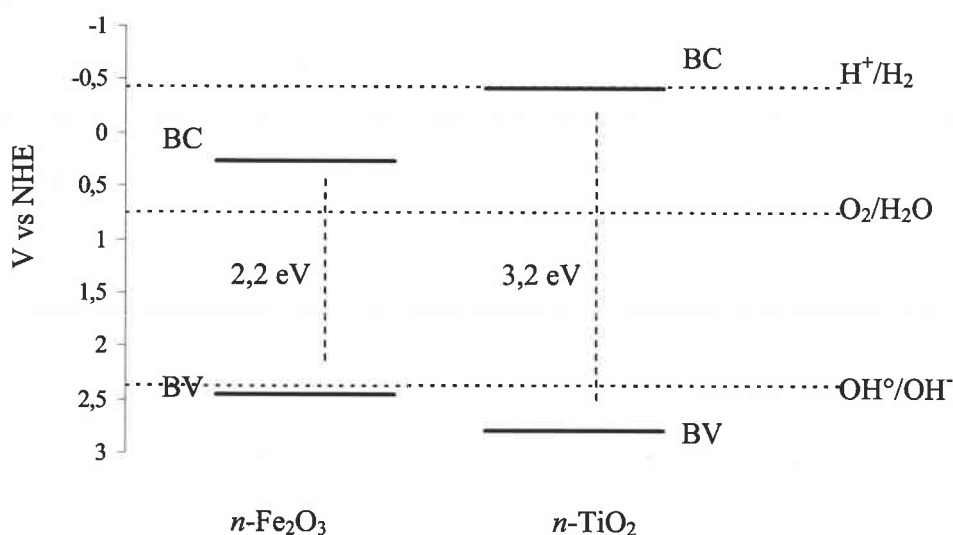


Figure IV-25. Diagramme énergétique de la jonction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ à pH 7 [31].

IV-4 Conclusion.

Nous avons étudié dans ce travail les jonctions suivantes : CdS/TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. L'analyse par DRX des matériaux a montré un bon niveau de cristallisation dans tous les cas, à l'exception de Bi_2S_3 où un caractère amorphe prononcé est observé. Les spectres d'absorbance *UV-Visible* réalisés sur les jonctions CdS/TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ et $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ ont révélé qu'une extension du spectre d'absorbance de TiO_2 était obtenue en particulier pour la jonction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ où l'absorbance débute pour des longueurs d'onde inférieure à 800 nm. Toutefois, nous avons aussi constaté que la méthode de préparation de la jonction pouvait induire dans certaines conditions la création d'un écran optique sur TiO_2 lorsque le sensibilisateur recouvre sa surface. Ce fait est confirmé par les tests catalytiques pour les jonctions CdS/TiO_2 et $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ lorsque de fortes concentrations sont utilisées. Dans le cas des jonctions CdS/TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ l'injection d'électrons du sensibilisateur vers TiO_2 a clairement été démontrée par l'activité photocatalytique de ces dernières observée sous illumination visible et interprétée par le positionnement des bandes d'énergies de chaque constituant. L'utilisation de modèles ayant une structure chimique différente a permis de conclure que pour un transfert d'électrons efficace entre deux semi-conducteurs, les trous doivent réagir avec une vitesse suffisamment importante à la surface pour induire une forte séparation des charges et limiter le risque de photocorrosion. La jonction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ à 10% en Bi_2S_3 et préparée par précipitation, nous paraît comme étant très prometteuse au vu de ses performances photocatalytique sous lumière Visible et UV-Visible. En effet, sous irradiation solaire (irradiation UV-Visible), le temps de dégradation de orange II par cette jonction est divisé par deux par rapport à $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Alors que pour l'acide 4-hydroxybenzoïque, le temps de dégradation est réduit de 30%. Un autre avantage pratique de cette jonction est que les particules sédimentent facilement et que l'étape cruciale de récupération du catalyseur est sensiblement simplifiée.

IV-5. Références.

- [1] A. J. Nozik, R. Memming, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 13061.
- [2] J. B. Goodenough, Proceedings of the Second European Conference, Veldhoven, the Netherlands, Jun 1982.
- [3] D. E. Scaife, *Sol. Energy*, 25 (1980) 41.
- [4] Y. Xu, Z. Z. Zhu, W. Chen, G. Ma, *Chin. J. Appl. Chem.*, 8 (1991) 28.
- [5] M. Ampo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 4305.
- [6] K. Wilke, H. D. Breuer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 121(1999) 49-53.
- [7] H. Tributsch, *Photochem. Photobiol.*, 16 (1972) 261.
- [8] H. Gerisher and M. J. Lubke, *Electroanal. Chem.*, 204 (1986) 225.
- [9] R. Vogel, K. Pohl and H. Weller, *Chem. Phys. Lett.*, 174 (1990) 241.
- [10] R. Vogel, P. Hoyer and H. Weller, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 3183.
- [11] N. Sepone, E. Borgarello and M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 32.
- [12] B. B. Nayak, H. N. Acharya, G. B. Mitra, B. K. Mathur, *Thin Solid Films*, 105 (1983) 17.
- [13] L.G. Farrugia, F. J. Lawlot, N. C. Norman, *Polyhedron*, 14 (1995) 311.
- [14] P. Boudjouk, M. P. Remington Jr., D.G. Grier, B. R. Jarabek, G. J. McCarthy, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 3538.
- [15] M. E. Rincon, R. Suarez and P. K. Nair, *J. Phys. Chem. Solids*, 57 (1996) 1947.
- [16] Y. Bessekhoud, M. Mohammedi and M. Trari, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 3 (2002), 339.
- [17] K. Hu, M. Brust, A. Bard, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 1160.
- [18] H. Weller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 41.
- [19] I. Grozdanov, *Mater. Lett.*, 19 (1994) 281.
- [20] M.Y. Shen, T. Yokouchi, S. S. Koyama, T. Goto, *Phys. Rev. B*, 56 (1997) 13066.
- [21] W. Shi, K. Lim, X. Liu, *J. Appl. Phys.*, 815(1997) 2822.

-
- [22] R. N. Brsikman, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 27 (1992) 361.
- [23] L. C. Olsen, F. W. Addis, W. Miller, *Sol. Cells*, 7 (1982) 247.
- [24] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Commun.*, (1998) 357.
- [25] S. Ikeda, T. Takata, T. Kondo, G. Hitoki, M. Hara, J.N. Kondo, K. Domen, H. Hosono, H. Kawazoe, A. Tanaka, *Chem. Commun.*, (1998) 2185.
- [26] P. E. De Jongh, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, *Chem. Commun.*, (1999) 1069.
- [27] W. Siripala, A. Ivanovskaya, T. F. Jaramillo, S. Baeck, E. W. McFerland, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, In Press.
- [28] L. Leontie, M. Caraman, M. Delibas, G. I. Rusu, *Materials Research Bulletin*, 36 (2001) 1629.
- [29] Y. Bessekhoud, M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 357.
- [30] H. Mettee, J. Otws and M. Calvin, *Solar Energy Mater.*, 4 (1981) 443.
- [31] N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 85 (1995) 247.
- [32] O. Zelaya-Angel, F.L. de Castillo-Alvarado, J. Avendano-Lopez, A. Escamilla-Esquivel, G. Contreras-Puente, R. Lozada-Morales, G. Torres-Delgado, *Solid State Commun.*, 104 (1997) 161.
- [33] W. Wang, Z. Liu, C. Zheng, C. Xu, Y. Liu, G. Wang, *Materials Letters*, 57 (2003) 2755.
- [34] J. W. Medernach, R.L. Snyder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 (11)(1978) 494.
- [35] L.G. Sillen, *Z. Kristallogr.*, 103 (1941) 274.
- [36] E. M. Levin, R.S. Roth, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, 68 (2) (1964) 189.
- [37] R. Flood, B. Enright, M. Allen, S. Barry, A. Dalton, H. Doyle, D. Tynan and D. Ftzmaurice, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 39(1995) 83.
- [38] H. Fujii, M Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of molecular catalysis*, 129 (1998) 61.

Conclusion générale.

Conclusion générale.

Ce travail nous a permis d'explorer trois voies pour améliorer l'activité photocatalytique de TiO_2 :

En premier lieu, nous avons préparé des nanoparticules de TiO_2 par émulsification-gélification, hydrolyse et traitement thermique. Le précurseur de départ (Tétraisopropylorthotitanate : $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) a réagi avec du 1,4-Cyclohexane diol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$), du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et du Triéthanol amine ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$). Le Tétrachlorure de titane (TiCl_4) a également été utilisé comme précurseur. Nous avons démontré le rôle bénéfique d'un mélange des solvants éthanol et méthanol. Les méthodes de synthèse développées ont permis d'obtenir du TiO_2 possédant des tailles de cristallites et des surfaces spécifiques variant respectivement de 8 nm à 40 nm et de $6,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ à $44,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Les tests de photoactivité ont permis d'observer que la dégradation de la benzamide dépendait fortement de la cristallinité du catalyseur alors que la surface spécifique ne semble avoir que peu d'importance. Nous avons sélectionné et optimisé la méthode la plus performante. Quatre paramètres ont été pris en compte : le volume de méthanol, le volume d'eau utilisée, la durée et la température du reflux. Les tests de photoactivité ont été effectués avec le vert de malachite oxalate (VM). Il a été observé que tous ces paramètres jouent un rôle important dans l'activité du catalyseur. Les conditions optimums sont : un rapport molaire entre le groupe alkoxyde du précurseur, le méthanol et l'eau 1 : 1 : 75, respectivement. Le mélange est maintenu à 75°C pendant 3h. Ces conditions conduisent au meilleur photocatalyseur pour la dégradation du vert de malachite. Cependant, l'application de ce catalyseur à l'acide 4-hydroxybenzoïque et à la benzamide montre une efficacité limitée par comparaison au TiO_2 -P25. En effet, la même photoactivité est observée avec 4-HBZ, et une désactivation par rapport au catalyseur non optimisé avec la benzamide. Ce travail nous a permis de constater que l'optimisation d'une méthode de synthèse en utilisant un seul type de polluant n'est pas suffisante car il apparaît une certaine spécificité dans la dégradation du polluant. Ce travail a servi de base pour la préparation de TiO_2 nanocristallin dopé avec des alcalins.

La seconde partie de la thèse a été consacrée à la préparation de TiO_2 nanocristallin dopé par des métaux alcalins à différentes concentrations en utilisant la méthode sol-gel et la technique d'imprégnation. Les analyses XRD ont permis d'observer que la formation de

phase unique anatase était fortement favorisée dans tous les cas. La technique de pH-drift pour la détermination du pH_{pzc} a permis de mettre en évidence que les alcalins jouent un rôle prépondérant dans la modification des propriétés de surface du TiO_2 . En effet, nous avons observé que pour un dopage de 1% at. en alcalin, une augmentation de la concentration en sites acides se produit alors que pour des concentrations de 3% et 5%, un accroissement des sites basiques est obtenu. L'activité photocatalytique a été déterminée en utilisant le vert de malachite, l'acide 4-hydroxybenzoïque et la benzamide comme polluant. Dans ce cas aussi, nous avons noté que l'activité des catalyseurs dépendait fortement de la molécule à dégrader. Néanmoins, nous avons observé que les catalyseurs préparés par la technique d'imprégnation étaient les plus performants. Dans le cas de la dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque, les catalyseurs contenant 1% at. d'alcalin et préparés par imprégnation sont, dans tous les cas, meilleurs que le TiO_2 -P25. Lors de la dégradation de la benzamide nous avons observé que le sodium n'a pas systématiquement pour effet de désactiver TiO_2 tel que reporté par différents auteurs, car une augmentation des performances a été observée. De plus, le catalyseur le plus performant (1%Na- TiO_2) a une activité supérieure au TiO_2 -P25. A partir de ces résultats, nous suggérons que dans le cas 'd'empoisonnement' de TiO_2 supporté sur du verre, nous avons plutôt l'association de plusieurs effets due à la migration du support vers TiO_2 d'autres contaminants tel que Ca, K et Mg qui associés à Na induisent la désactivation.

Le dopage de TiO_2 par Li, Na, K en faible quantité (1% at.) et en utilisant la technique d'imprégnation pour préparer les catalyseurs, donne dans l'ensemble de très bon résultats. En effet, une augmentation sensible des performances photocatalytiques par rapport à TiO_2 -P25 (Degussa) est observée. Le dopage de TiO_2 par 3% at. et 5% at. en Li par imprégnation a permis une augmentation remarquable de la vitesse de décoloration du vert de malachite par rapport au TiO_2 -P25, due sans doute à un fort accroissement du phénomène d'injection d'électrons induit par la présence de Li. Ce catalyseur nous semble très prometteur dans le cas de la dégradation de colorant susceptible de s'adsorber sur TiO_2 .

Dans la troisième partie du mémoire, nous avons préparé des semi-conducteurs à bases de sulfures et d'oxydes métalliques susceptibles de former des hétérojonctions avec TiO_2 . Dans cette partie du travail nous avons utilisé la benzamide, l'acide 4-hydroxybenzoïque et l'orange II comme colorant. Nous avons utilisé orange II comme molécule à dégrader pour éviter une éventuelle interférence entre l'injection d'électron due au photosensibilisateur et

celle due au colorant. Ce dernier phénomène est très limité lorsque le colorant n'est pas adsorbé. L'injection d'électrons du sensibilisateur vers TiO_2 a clairement été démontrée, dans le cas des jonctions CdS/TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ par l'activité photocatalytique observée sous illumination visible et interprétée par le positionnement des bandes d'énergies de chaque constituant. L'analyse par spectroscopie UV-Visible a montré que l'absorption de la lumière pour les jonctions CdS/TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ débute respectivement à 550 nm, 800 nm et 650 nm. L'activité photocatalytique des jonctions varie fortement avec le type de molécule à dégrader, en particulier si la molécule à dégrader n'est pas adsorbée sur le sensibilisateur. Ce fait a permis de conclure que pour un transfert d'électrons efficace entre deux semi-conducteurs, les trous doivent réagir avec une vitesse suffisamment importante à la surface pour induire une forte séparation des charges et limiter le risque de photocorrosion. De plus, l'extension du spectre d'absorbance de TiO_2 est une condition nécessaire mais non suffisante pour accroître les performances photocatalytiques de TiO_2 dues au phénomène complexe de recombinaison des charges.

La variation des méthodes de synthèse de TiO_2 , la configuration d'hétérojonction et la variation du type de polluant à dégrader (dans notre cas : la benzamide, l'acide 4-hydroxybenzoïque, le vert de malachite et orange II) nous a permis d'observer que l'optimisation d'une méthode de synthèse (ou de configuration d'hétérojonction) en utilisant un seul type de polluant n'est pas suffisante car il apparaît une certaine spécificité dans la dégradation du polluant. Nous en déduisons qu'il n'est sans doute pas possible de mettre au point un catalyseur universel. Il est cependant possible d'améliorer sensiblement les performances d'un catalyseur pour un type donné de polluant.

Perspectives.

"The important thing is not to stop questioning. Curiosity has its own reason for existing. One cannot help but be in awe when one contemplates the mysteries of eternity... Never lose a holy curiosity." . Albert Einstein.

Perspectives.

A la suite des travaux que nous avons effectué et aux vues des résultats obtenus deux voies de développement nous semblent intéressantes à réaliser :

- 1- Faire une étude des nouvelles propriétés physiques de TiO_2 dopé par les alcalins, comme par exemple : une étude par SPE (Spectroscopie photoélectrochimique), déterminer quelques constantes physiques comme la concentration des porteurs de charges, la conductivité et la mobilité des porteurs de charges ainsi que l'étude des mécanismes de conduction. Une étude sur la texture des catalyseurs obtenus serait aussi très bénéfique (surface spécifique, distribution et taille des pores, SEM et TEM avant et après dispersion en solution). Une étude par XPS nous permettrait de connaître la composition de la surface et l'état d'oxydation des alcalins selon la méthode de synthèse et la concentration en alcalin.
- 2- Il semble très intéressant de développer les jonctions suivantes : $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ pour cela deux voies sont possible : 1) varier les méthodes de synthèses des sensibilisateurs pour l'obtention du meilleur photo-effet possible lorsqu'ils sont seuls et 2) préparer du TiO_2 nanocristallin mésoporeux car il présente une meilleure surface d'échange avec la solution et la région de charge spatiale (RCS) est quasiment inexistante dans ce matériaux. La RCS peut avoir joué le rôle de barrière de potentiel lors du transfert d'électron entre les sensibilisateurs et TiO_2 -P25 dans le cas de notre étude. Il est aussi impératif d'étudier ces jonctions supportées en couches minces sur du verre conducteur par EPS. Des tests de photodégradations de composées organiques volatiles (COV) sous lumière visible permettraient d'avoir une meilleure opinion sur les potentialités d'applications de ces jonctions dans le domaine industriel (applications dans le domaine automobile et domestique).

Propriétés photocatalytiques de TiO₂ nanocristallins dopés par des cations (Li⁺, Na⁺ et K⁺) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques / TiO₂.

Résumé.

Dans ce travail nous avons cherché à améliorer les propriétés photocatalytiques de TiO₂ selon plusieurs voies. D'une part en préparant des nanoparticules de TiO₂, dopé TiO₂ par différents cations métalliques et d'autre part par la formation d'hétérojonctions avec des sulfures ou des oxydes métalliques.

Les préparations de nanoparticules de TiO₂ ont été réalisées par la technique d'émulsification-gélation, hydrolyse et reflux. Le précurseur de départ (Tétraisopropylorthotitanate Ti(OC₃H₇)₄) a été modifié par du 1,4 Cyclohexane diol (C₆H₁₄O₂), du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et de la Triéthanol amine (C₆H₁₅NO₃). Le Tétrachlorure de titane (TiCl₄) a également été utilisé comme précurseur. Nous avons obtenu différents échantillons de TiO₂ possédant des tailles de cristallites et des surfaces spécifiques variant respectivement de 8 à 40 nm et de 6,7 à 44,5 m²g⁻¹ selon la méthode de synthèse utilisée. L'activité photocatalytique des catalyseurs a permis d'observer que la dégradation de la benzamide dépend fortement de la cristallinité mais pas de la surface spécifique. Nous avons choisi d'optimiser la méthode de synthèse par reflux car elle conduit au TiO₂ le plus actif pour cette molécule. Le vert de malachite oxalate a ensuite été utilisé comme polluant. Les conditions optimums ont été les suivantes : un rapport molaire entre le groupe alkoxyde du précurseur, le méthanol et l'eau 1 : 1 : 75, respectivement. Le mélange est maintenu à 75°C pendant 3h. L'activité du catalyseur obtenue est très proche de celle de TiO₂-P25¹(Degussa), de plus avec l'acide 4-hydroxybenzoïque nous avons obtenu la même photoactivité que TiO₂-P25. Cependant, lorsque nous avons refait le test avec la benzamide une activité du catalyseur moindre est observée.

TiO₂ nanocristallin dopé par des alcalins (Li, Na, K) a été préparé pour différentes concentrations en utilisant la méthode sol-gel et la technique d'imprégnation. Une augmentation sensible des performances photocatalytiques de TiO₂ dopé par Li, Na et K par rapport à TiO₂-P25 est observée pour des concentrations faibles en alcalin (1% atomique). De

¹ Le TiO₂-P25 commercialisé par la firme Degussa et le photocatalyseur de référence du marché.

plus, ce travail a permis de démontrer que le sodium n'a pas systématiquement pour effet de désactiver TiO_2 tel que reporté par différents auteurs, car une augmentation des performances a aussi été observée dans notre cas. Nous suggérons que pour 'l'empoisonnement' de TiO_2 supporté, nous avons plutôt l'association de plusieurs effets due à la migration du support vers TiO_2 d'autres contaminants tel que Ca, K et Mg qui associés à Na induise une désactivation. Le dopage de TiO_2 par 5% en Li a permis une augmentation importante de la vitesse de décoloration de la MG par apport au TiO_2 -P25 (probablement dû à un accroissement du phénomène d'injection d'électron induit par la présence de Li).

Nous avons enfin clairement démontré l'existence du phénomène d'injection d'électrons dans le cas des jonction suivantes : CdS/TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ par l'étude de l'activité photocatalytique observée sous illumination visible et interprétée par le positionnement des bandes d'énergies de chaque constituant. L'étude a aussi permis de conclure que pour un transfert d'électrons efficace entre deux semi-conducteurs, les trous doivent réagir avec une vitesse suffisamment importante à la surface pour induire une forte séparation des charges et limiter le risque de photocorrosion. De plus, l'extension du spectre d'absorbance de TiO_2 est une condition nécessaire mais pas suffisante pour accroître les performances photocatalytiques de TiO_2 due au phénomène complexe de recombinaison des charges. La jonction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ à 10% en Bi_2S_3 préparée par précipitation, nous paraît comme étant très prometteuse au vu de ses performances photocatalytiques sous lumière Visible et UV-Visible.

La variation des méthodes de synthèse de TiO_2 , la configuration d'hétérojonction et la variation du type de polluant à dégrader (dans notre cas : la benzamide, l'acide 4-hydroxybenzoïque, le vert de malachite et orange II) nous a permis d'observer que l'optimisation d'une méthode de synthèse (ou de configuration d'hétérojonction) en utilisant un seul type de polluant n'est pas suffisante car il apparaît une certaine spécificité dans la dégradation du polluant. Nous assumons qu'il n'est sans doute pas possible de mettre au point un catalyseur universel. Il est cependant préférable d'améliorer les performances des catalyseurs pour un type donné de polluant tels que les colorants ou les phénols.