



THESE
Pour l'obtention du Grade de



DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

N° d'ordre : 357

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac.

Pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LOME

(Faculté des Sciences)

Secteur de Recherche : Chimie Théorique Physique, analytique (Poitiers)

Chimie de l'Eau et de l'Environnement (Lomé)

Présentée par :

KODOM Tomkouani

Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux

Directeurs de Thèse :

Nicolas ALONSO-VANTE, Professeur à l'Université de Poitiers et Gbandi DJANEYE-BOUNDJOU, Maître de conférences à l'Université de Lomé.

Soutenue le 26 Avril 2011

Devant la Commission d'Examen

JURY

Honoré Kossi KOUMAGLO	Professeur à l'Université de Lomé	Examineur
Jean Boukary LEGMA	Professeur à l'Université de Ouagadougou	Rapporteur
Jean-Marie HERRMANN	Directeur de Recherche IRCELYon-CNRS	Rapporteur
Nicolas ALONSO-VANTE	Professeur à l'Université de Poitiers	Examineur
Gbandi DJANEYE-BOUNDJOU	Maître de conférences à l'Université de Lomé	Examineur

Remerciements

A Gbandi Djaneye-Boundjou, Directeur de thèse, Maître de Conférences de Chimie à l'Université de Lomé,

A Nicolas Alonso-Vante, Directeur de thèse, Professeur de Chimie à l'Université de Poitiers,

A Alain Straboni, Directeur Général de l'entreprise de recherche et développement S'tile, Professeur à l'Université de Poitiers,

A Bertrand Gombert, Chercheur au Laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Université de Poitiers,

A Kossi Napo, Professeur de Physique à l'Université de Lomé,

A Bernard Legube, Professeur à l'Ecole nationale d'Ingénierie de Poitiers,

A David Blangis, Chercheur et collaborateur de Mr Straboni,

Et à tous ceux que j'ignore, je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour votre vision dans la mise au point du projet Aquati-sol dont la vocation est de développer de bons photocatalyseurs et des réacteurs adéquats pour le traitement des eaux par photocatalyse.

De ce projet, est née ma thèse dont l'aboutissement a lieu grâce à votre courage et votre conseil sans cesse. Merci pour avoir supporté mes bonnes et mauvaises humeurs pendant mon séjour au Laboratoire de Catalyse de Chimie Organique (LACCO), équipe Electrocatalyse et au laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Eau.

A mes deux directeurs de thèse, j'exprime ma profonde gratitude pour votre encadrement sans faille, votre soutien financier et moral, vos conseils et vos disponibilités sans cesse pour m'écouter. Je ne le dirai pas assez que c'est votre renommé et votre niveau scientifique très élevé qui a fait de ce sujet de thèse très attrayant pour plusieurs bacheliers de fond. Merci pour avoir supporté mon stress régulier et merci aussi pour votre exigence pour une autonomie et un travail rigoureux.

Un grand merci à Bertrand Gombert dont les conseils et la disponibilité m'ont aidé dans la conception du réacteur et la réalisation des tests de photocatalyse.

J'adresse aussi mes sincères remerciements au Professeur Jean-Boukary Legma de l'Université de Ouagadougou et au Directeur de Recherche CNRS Jean-Marie Herrmann de l'Université de Lyon I (IRCElyon) pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait le professeur Kossi Koumaglo pour évaluer ce travail. A vous tous, j'exprime ma profonde gratitude.

Je voudrais ensuite remercier chaleureusement tous les permanents de l'Equipe Electrocatalyse du LACCO particulièrement Jean-Michel Léger, Boniface Kokoh, Karine Servat, Teko Napporn, Jean-Christophe Guillon pour votre apports divers pour la réussite de mes travaux dans votre laboratoire.

A tous les doctorants et stagiaires de cette équipe Electrocatalyse, j'exprime ma profonde gratitude pour votre soutien, votre conseil, votre amitié que vous m'avez témoigné tout le long de mes séjours. Mes sincères remerciements s'adressent particulièrement à Laure Timperman, Aldo Gago Rodriguez, Souad Mokrane, Alioune Sow, Jiwei Ma, Pradel Tonda, Nourjane.

J'ai eu la chance d'être accepté et bien intégré dans le Laboratoire de Chimie des Eaux de l'Université de Lomé depuis 2005. Que les deux responsables de ce Laboratoire à savoir les Professeurs Gbandi Djaneye-Boundjou et Liman Moctar Bawa trouvent ici ma profonde gratitude. Vous ne ménagez aucun effort pour le déroulement au mieux de ce Laboratoire qui est une référence en matière de technologie de l'eau dans notre pays. Merci pour votre soutien.

A Nambo Phintè, Victor Doni, Ingénieurs de recherche et piliers importants du LCE, Dr. Maxime Gnazou, Yann Ayah, G. Boguido, et tous les stagiaires, j'adresse mes sincères remerciements pour vos soutiens moral, financier et matériel. Je pense humblement que vous êtes les meilleurs et les mieux placés dans ce cadre pour ma réussite.

Mes sincères remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de Chimie de l'Université de Lomé pour votre sens très élevé de la discipline Chimie, ce qui m'aurait inoculé ce virus de la Chimie.

Je suis très reconnaissant à tous mes collègues doctorants du département de Chimie (Sabi, Tcheguéni, Koledzi, Tchakala, Akpatakou, Novidzro), au grand frère Dr Koriko pour votre amitié et vos soutiens divers.

A ma famille, ma femme Marceline, Ma mère Marie, mon Père Daou, merci pour présence sans cesse et votre immense apport pour mon avancement.

A tous ceux que j'ai oubliés ou ignorés, merci !

Dieu bénisse tout le monde !!!

Résumé

Ce présent mémoire a porté sur l'étude et la caractérisation des couches minces de quelques photocatalyseurs non dopés et dopés à l'azote et ou avec le fluor ou le soufre. Les qualités photocatalytiques de l'oxyde de titane sont limitées par sa large bande interdite de 3,2 eV. Le dopage vise une plus grande sensibilisation du matériau obtenu. Il a été réalisé par la méthode hydrothermale en ce qui concerne le dioxyde de titane (P25) (TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-N}$). Le dioxyde de titane a été également synthétisé par la méthode sol gel. Le dopage à l'azote a été réalisé dans les deux cas en utilisant le chlorure d'ammonium comme précurseur d'azote. La synthèse par précipitation d'autres photocatalyseurs ($\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$) a été également réalisée. Les couches minces sont préparées par la technique d'électrophorèse ou par la technique « doctor blade ».

L'analyse par DRX indique que la phase anatase est dominante. La spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie d'action montrent une plus importante sensibilisation des matériaux dopés pouvant absorber jusqu'aux environs de 500 nm. L'analyse thermogravimétrique montre une stabilité induite due à la présence de l'azote dans les photocatalyseurs sol gel et la spectroscopie infrarouge indique l'existence de l'azote par la bande de vibration N-H ou N-O à 1431 cm^{-1} . La voltampérométrie et la chronoampérométrie ont été utilisées pour mettre en évidence la photoactivité de ces matériaux. L'augmentation du taux de dopage entraîne une diminution du photocourant. Le mécanisme par lequel le dopage induit une sensibilisation dans le domaine visible a été étudié via la spectroscopie d'impédance électrochimique et la variation du potentiel de circuit ouvert sous illumination. Le potentiel de bande plate et la densité de donneurs sont calculés. Le dopage induit un déplacement positif du potentiel de bande plate et une augmentation des densités de donneurs majoritaires. Ainsi, les impuretés créeraient des niveaux énergétiques au dessus de la bande de valence et ces états énergétiques sont responsables de l'absorption des photons de plus faible énergie que 3,2 eV. Cependant ces états énergétiques introduits par les impuretés agissent aussi comme des centres de recombinaison et diminuent le photocourant.

La photoactivité de TiO_2 (P25), $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25), TiO_2 sol gel et de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{-1}$ sol gel ($\text{TiO}_{1,86}\text{N}_{0,14}$) déposés sur acier inoxydable 304L a été étudiée pour la photodégradation des colorants Reactive Black 5 et Reactive Orange 16 dans un réacteur de laboratoire. Sous la lumière UV, les couches de TiO_2 (P25) et $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25) d'une part, de TiO_2 sol gel et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{-1}$ sol gel d'autre part, ont des activités similaires. Cependant, dans le domaine visible, les photocatalyseurs dopés permettent mieux une décoloration des colorants et ce

comportement confirme les propriétés photoélectrochimiques et physicochimiques rapportées dans ce mémoire de thèse. Le pH et la concentration en peroxyde d'hydrogène du milieu réactionnel ont été étudiés. Pour une concentration de 16,1 $\mu\text{mol/L}$ du colorant le domaine de pH qui s'étend de 2,1 au pH libre de la solution du colorant est assez favorable pour la photooxydation des colorants réactifs utilisés. L'ajout du peroxyde d'hydrogène au mélange réactionnel accélère la vitesse de dégradation des colorants. Enfin, les mesures du potentiel de surface des photocatalyseurs, au cours des tests de photodégradation, ont permis de montrer aussi l'existence d'un décalage positif des potentiels pour les matériaux dopés à l'azote.

Mots clés :

Dioxyde de titane, dopage, synthèse sol gel, sensibilisation, photoélectrochimie, potentiel de bande plate, Colorants, photooxydation

Summary

This work reports on the study and the characterization of thin layers of titanium dioxide undoped and doped either with nitrogen and/or with fluorine or sulphur. Titanium dioxide possesses a large band gap ~ 3.2 eV. The reduction of the optical threshold energy of TiO_2 and the consequent possibility of using economical and ecological sunlight instead of UV irradiation in photocatalysis is expected to have tremendous applications. Doping was made by hydrothermal method with regard to titanium dioxide (P25) (TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-N}$). Titanium dioxide was also synthesized by sol gel method. Ammonium chloride was used as nitrogen precursor. The synthesis by precipitation was also used for other photocatalysts ($\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$). Thin layers were prepared by electrophoresis or "doctor blade" techniques.

X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy analyses demonstrated that both samples were anatase phase. The UV-Visible spectroscopy and action spectra showed that doped materials absorb visible light until 500 nm. Thermal analysis shows that doped nitrogen in TiO_2 could prevent phase transition of anatase to rutile and then stabilize the anatase phase. FTIR analysis indicates that some nitrogen atoms in N-doped materials existed in the form of N-H or N-O. The photoelectrochemical studies via voltammetry and chronoamperometry, were used to show the photoactivity of these materials. The increase of doping precursor reduces the photocurrent. The mechanism by which doping induces a shift in the visible spectrum was studied via the electrochemical impedance spectroscopy and the change of the open circuit

potential. The flat band potential as well as the density of donors is calculated. Doping induces a positive shift of the flat band potential as well as an increase of majority carriers' density. This shift means that the impurities would create energy levels close to the valence band and would be responsible of visible light absorption. However, these states also act as recombination centers and decrease the photocurrent.

The photoactivity of TiO_2 (P25), $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25), TiO_2 sol gel and of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_{x-1}$ sol gel ($\text{TiO}_{1,86}\text{N}_{0,14}$) deposited on stainless steel 304L was studied towards photooxidation of Reactive Black 5 and Reactive Orange 16 as model pollutants using a flow loop reactor equipped with UV lamp (BLB) or visible lamp (Cool Daylight) as sources of light. The dye photooxidation is similar for TiO_2 (P25) and $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25), also for TiO_2 sol gel and

$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_{x-1}$ sol gel under UV light. However, under visible light, N-doped photocatalyst allows a better photodegradation and this behavior is in agreement with photo-electrochemical and physico-chemical studies. The pH range 2.1 to 6 is favorable for the photooxidation in our working conditions. In the same way the addition of hydrogen peroxide to the dye solution accelerates the degradation processes. During the photodegradation test, the measurements of the surfaces potential of photocatalysts show also a positive shift for N-doped photocatalyst.

Keys Words

Titanium dioxide, doping, sol-gel synthesis, sensitizing, photo-electrochemistry, flat band potential, dyes, photo-oxidation

Table des Matières

Introduction Générale	13
Chapitre I : Revue bibliographique	16
I.1. Introduction.....	17
I.2. Semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques.....	17
I.2.1. Dioxyde de titane, TiO ₂	18
I.2.2. Modifications de TiO ₂	19
I.2.3. Dopage de TiO ₂	22
I.2.3.1. Dopage de TiO ₂ avec de l'azote.....	23
I.2.3.2. Dopage du dioxyde de titane avec d'autres éléments non métalliques.....	26
I.2.4. Autres photocatalyseurs.....	28
I.2.5. Conclusion.....	30
I.3. Photocatalyse.....	31
I.3.1. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	31
I.3.2. Applications de la photocatalyse.....	36
I.3.3. Photocatalyse et nanostructure du dioxyde de titane : division de la matière.....	38
I.3.4. Force et faiblesse de la photocatalyse.....	38
I.3.5. Conclusion.....	40
I.4. Préparation de couches minces de dioxyde de titane.....	40
I.5. Photoélectrochimie, Interface semi-conducteur/électrolyte.....	49
I.5.1. Définition.....	49
I.5.2. Interfaces semi-conducteur/électrolyte.....	50
I.5.3. Electrodes.....	52
I.5.4. Courant d'oxydation et courant de réduction.....	52
I.5.5. Electrolyte.....	53
I.5.6. Modélisation d'une interface semi-conducteur/électrolyte.....	55
Chapitre II : Méthodes expérimentales	64
II.1. Composés chimiques utilisés.....	65

II.2.	Synthèses des photocatalyseurs.....	68
II.2.1.	Dioxyde de titane sol gel.....	68
II.2.2.	Dopage des photocatalyseurs à l'azote.....	69
II.2.2.1.	Dopage du TiO ₂ (P25) Degussa à l'azote.....	69
II.2.2.2.	Dopage du dioxyde de titane sol gel.....	70
II.2.3.	Co-dopage des photocatalyseurs.....	71
II.2.3.1.	Cas du TiO ₂ sol gel par la méthionine : TiO _x N _y S _z	71
II.2.3.2.	Synthèse de TiN _x O _y F _z	71
II.3.	Préparation des couches minces.....	72
II.3.1.	Préparation de la suspension	72
II.3.2.	Préparation des couches minces par électrophorèse.....	73
II.3.3.	Préparation des couches minces par « doctor blade ».....	74
II.4.	Caractérisations physicochimiques des photocatalyseurs.....	74
II.4.1.	Caractérisations spectroscopiques.....	75
II.4.2.	Analyse thermique : ATD.....	76
II.4.3.	Microscopie électronique à balayage : MEB.....	77
II.5.	Caractérisations photoélectrochimiques des photocatalyseurs.....	77
II.5.1	Matériel utilisé.....	77
II.5.1.1.	Cellule photoélectrochimique.....	77
II.5.1.2.	Potentiostat.....	78
II.5.1.3.	Chambre Noire ou cage de Faraday.....	79
II.5.1.4.	Sources lumineuses.....	79
II.5.1.5.	Monochromateur.....	79
II.5.1.6.	Photoradiomètre.....	79
II.5.1.7.	Shutter.....	80
II.5.1.8.	Optiques.....	80
II.5.2.	Montage expérimental.....	80
II.5.3.	Préparation des électrodes.....	81
II.5.4.	Autres électrodes.....	82
II.5.5.	Techniques photoélectrochimiques utilisées	83
II.5.5.1.	Voltampérométrie cyclique ou linéaire.....	83
II.5.5.2.	Chronoampérométrie.....	83
II.5.5.3.	Potentiométrie.....	83

II.5.5.4.	Spectroscopie d'action.....	83
II.6.	Impédance électrochimique.....	84
II.7.	Tests photocatalytiques ou de photodégradation.....	84
II.7.1.	Montage expérimental.....	84
II.7.2.	Suivi de la photodégradation.....	87
II.7.3.	Mesure du potentiel des couches pendant les tests photocatalytiques.	88
II.7.4.	Modèle de Langmuir-Hinshelwood.....	88
Chapitre III : Caractérisations Physicochimiques des matériaux étudiés.....		91
III.1.	Introduction.....	92
III.2.	Spectroscopie Raman.....	92
III.3.	Diffraction des rayons X de différents photocatalyseurs	95
III.3.1.	Etudes comparatives de TiO ₂ (P25), TiO ₂ -N (P25), TiO ₂ sol gel et de TiO _{2-x} N _{x-1} sol gel.....	96
III.3.2.	Diffraction des rayons X de photocatalyseurs sol gel.....	97
III.3.3.	TiO _x N _y S _z : synthèse Sol gel avec la méthionine comme précurseur d'azote et du soufre.....	100
III.3.4.	Diffraction des rayons X des photocatalyseurs TiO _x N _y F _z	101
III.3.5.	Conclusion.....	102
III.4.	Spectres UV- visibles des photocatalyseurs.....	103
III.4.1.	Spectres UV-Visible de photocatalyseurs TiO ₂ (P25) et TiO ₂ -N (P25).....	103
III.4.2.	Spectres UV-Visible de photocatalyseurs TiO ₂ sol gel et TiO _{2-x} N _x sol gel avec divers taux de dopage.....	105
III.4.3.	Spectroscopie UV-Visible du TiO ₂ sol gel dopé au soufre et à l'azote (TiO _x N _y S _z) et du photocatalyseur obtenu par précipitation- calcination (TiO _x N _y F _z).....	107
III.5.	Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier, FTIR.....	110
III.6.	Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle, ATG-ATD.....	111
III.7.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	115
III.8.	Conclusion.....	118

Chapitre IV: Aspect Photoélectrochimie et spectroscopie d'impédance des matériaux photocatalyseurs	119
IV.1. Introduction.....	120
IV.2. Voltampérométrie à l'obscurité.....	120
IV.3. Caractéristiques courant-potentiel : voltammétrie cyclique et linéaire sous l'illumination polychromatique (lumière blanche).....	122
IV.4. Voltampérométrie linéaire sous lumière polychromatique des photocatalyseurs sol gel	126
IV.6. Etudes des influences de quelques facteurs sur les photocourants.....	127
IV.6.1. Influence de l'intensité de la lumière sur l'activité photoélectrochimique de quelques photocatalyseurs.....	127
IV.6.2. Influence du substrat sur l'activité photocatalytique des couches de TiO ₂ (P25) et TiO ₂ -N (P25).....	129
IV.6.3. Influence de la concentration du méthanol sur l'activité photoélectrochimique de quelques photocatalyseurs.....	130
IV.6.4. Influence du peroxyde d'hydrogène sur les caractéristiques courant-potentiel.....	131
IV.7. Caractéristique courant-potentiel des couches sol gel sans et en présence du colorant Reactive Black 5.....	133
IV.8. Potentiel de Circuit ouvert, relation avec les phénomènes de recombinaison....	135
IV.9. Spectroscopie d'action.....	137
IV.9.1. Spectre caractéristique de la lampe ILC technology et de la lampe Xénon ASB-XE -175 -200 W.....	138
IV.9.2. Spectres d'action de quatre photocatalyseurs.....	138
IV.10. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	141
IV.11. Détermination du potentiel de bande plate par la méthode des potentiels de circuit ouvert.....	150
IV.12. Etude photoélectrochimique du photocatalyseur TiO _x N _y F _z obtenu par précipitation et traitement thermique sous azote.....	153
IV.12.1. Caractéristiques <i>j-E</i>	153
IV.12.2. Evolution du photocourant avec le temps	155
IV.12.3. . Caractéristiques <i>j-E</i> : une étude comparative avec les couches de	

	TiO ₂ et de TiO _{2-x} N _x sol gel.....	157
IV.13.	Caractéristiques courant-potentiel des matériaux TiO _x N _y S _z	160
IV.14.	Conclusion.....	161
Chapitre V : Etudes de la photodégradation de deux colorants en solution aqueuse sur un réacteur du laboratoire.....		162
V.1.	Introduction.....	163
V.2.	Impact environnemental des colorants.....	163
V.3.	Spectres d'absorption des deux colorants étudiés.....	163
V.4.	Essais de photooxydation en utilisant les couches minces du dioxyde de titane (P25).....	164
	V.4.1. Photolyse, Adsorption et Photooxydation de RO16 et RB5.....	164
	V.4.2. Etude du vieillissement des couches de TiO ₂ (P25) déposées sur de l'acier inoxydable.....	166
V.5.	Influence de quelques facteurs en photocatalyse.....	169
	V.5.1. Influence de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation des deux colorants réactifs.....	169
	V.5.2. Influence du pH initial sur la photodégradation des colorants.....	170
	V.5.3. Influence du peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂).....	173
V.6.	Photooxydation du Reactive Black 5 avec les couches de TiO ₂ sol gel et de TiO _{2-x} N _x -1 sol gel déposés sur acier inoxydable	176
V.7.	Photooxydation sous la lumière UV et la lumière Visible en utilisant les couches de TiO ₂ (P25) et TiO ₂ -N (P25).....	178
V.8.	Variation du potentiel de surface pris par les couches pendant la photooxydation du Reactive Black 5.....	180
V.9.	Photooxydation du RB5 à pH = 2,1 : comparaison de la photoactivité de quatre catalyseurs sous illumination UV et sous illumination Visible.....	182
V.10	Photooxydation du RB5 en présence du peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂ à 37×10 ⁻³ mol/L.....	183

Conclusion générale	186
Perspectives	189
Références Bibliographiques	190
Productions Scientifiques de la thèse	196

Introduction générale

L'augmentation des déchets urbains et industriels dans l'environnement prend des proportions inquiétantes et donc affecte dangereusement la qualité de la vie. Dans l'optique de maintenir un cadre de vie acceptable, d'énormes efforts doivent être déployés en vue de l'élimination ou de la transformation en des produits utiles des déchets qui sont produits quotidiennement. La constitution des déchets est variable en fonction de la nature des produits transformés. En suivant leur cycle dans l'environnement, on les retrouve dans le sols, les eaux et dans l'atmosphère. Ils peuvent se retrouver alors chez l'homme à partir de la chaîne alimentaire ou par exposition. Certains de ces produits comme les colorants et les pesticides peuvent être persistants et leur élimination dans les eaux demande suivant des techniques traditionnelles (ozonation, chloration, filtrations, adsorption sur charbon actif...) de gros moyens en amont et en aval [1]. Faute de moyens, le problème de gestion des déchets se pose avec acuité dans les pays en voie de développement notamment les pays d'Afrique subsaharienne. Dans ces pays, il existe à côté des industries officiellement installées, des petites unités artisanales qui produisent des quantités importantes d'effluents liquides ou solides. Ces effluents souvent déversés dans l'environnement sans aucun traitement préalable, polluent les sites occupés par ces unités, les retenus d'eau et les cours d'eau avoisinants. Dans le cas des cours d'eau par exemple, les rejets des effluents issus des activités humaines peuvent également avoir des impacts graves sur le développement de la pêche. A long et à court terme, les effluents liquides et les lixiviats des effluents solides peuvent atteindre les nappes phréatiques qui alimentent de nombreux puits et forages dont les eaux sont utilisées pour la consommation humaine.

Il faut trouver des systèmes efficaces et économiquement intéressants pour traiter les effluents avant leur rejet dans l'environnement. L'exploitation des travaux de *Honda et Fujishima* [2] publié en 1970 a été depuis ce temps le centre d'intérêt de plusieurs auteurs dans le domaine de la photocatalyse. Les études ont souvent porté sur le dioxyde de titane TiO_2 . Le choix du TiO_2 est dû à sa facile accessibilité, son moindre coût, sa non toxicité et sa stabilité chimique [3, 4]. Selon des résultats déjà obtenus, la phase anatase est considérée comme le meilleur catalyseur pour son activité photocatalytique.

Les premiers travaux concernant ce photocatalyseur ont porté sur les suspensions aqueuses. Pour une utilisation pratique, ce système présente des limites telles que l'effet d'écran et la récupération de TiO_2 à la fin de la réaction. La faible pénétration de la lumière dans le milieu réactionnelle due à l'effet d'écran empêche cette lumière d'activer les suspensions de TiO_2 plus

profondes et atténue l'efficacité du système. L'introduction en aval de l'étape de filtration de l'eau traitée est nécessaire pour la récupération du catalyseur.

Dans le souci d'éviter ces difficultés, de nombreux travaux ont été effectués en vue de fixer ou de déposer le photocatalyseur sur un substrat adéquat [3]. Les méthodes de dépôts généralement utilisées sont le dépôt physique en phase vapeur (PVD), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et l'anodisation ou oxydation anodique. Ces méthodes nécessitent un dispositif lourd et donc coûteux [5]. Des méthodes plus simples et moins coûteuses sont mises au point. Il s'agit principalement de l'électrophorèse, de la méthode sol gel, de l'imprégnation ou encore de la sédimentation. Ces procédés de dépôts, quoique simples à mettre en œuvre, sont limités par la faiblesse de la tenue mécanique du dépôt et du phénomène de craquage mais un contrôle minutieux au cours du dépôt éliminerait ces problèmes. L'une des limites de la fixation du photocatalyseur est la réduction de la surface active néanmoins l'étape de filtration de l'eau traitée est contournée.

Seuls les rayonnements UV sont capables d'activer le photocatalyseur TiO_2 . A part la lumière artificielle, il est possible d'exploiter l'énergie solaire pour s'en servir en photocatalyse. Pour accroître ou étendre les possibilités pour le catalyseur d'absorber dans le visible et élargir le champ d'application du système, le dopage ou la modification de ce catalyseur s'avère indispensable. La modification du catalyseur peut entraîner une augmentation de l'activité photocatalytique. Cependant, le dopage avec l'azote, le charbon actif, le soufre voire le fluor a montré une bonne efficacité à accroître l'absorbance de TiO_2 dans le visible. Plusieurs travaux ont permis de conclure que le dopage avec les éléments non métalliques s'avèrent plus intéressants car les cations métalliques bien qu'ils favorisent une absorption de la lumière visible, constitueraient des centres de recombinaison pour les trous et les électrons photogénérés [6, 7] entraînant la réduction de l'efficacité. Parmi ces éléments anioniques, l'azote a fait l'objet de nombreuses études depuis la publication d'Asahi et al [8]. Par la technique spectroscopique des rayons X ou ultra-violet et la résonance électromagnétique, il est prouvé que l'azote interstitiel ou substitutionnel est responsable d'un effet bathochrom c'est-à-dire déplacement de l'absorbance des UV vers le visible.

Ce travail a pour objectif le dopage du dioxyde de titane en vue de sa sensibilisation dans le domaine visible. Il s'agira de déterminer à partir de la technique hydrothermale ou la synthèse dans des conditions bien définies le matériau de dopage pouvant avoir la meilleure activité photocatalytique. L'azote a été le principal dopant utilisé et les tests photocatalytiques seront réalisés avec couches minces de différents photocatalyseurs déposés sur un support par

électrophorèse et/ou par la méthode « doctor blade ». Il s'agira aussi de faire à la fois des études photoélectrochimiques et photocatalytiques pour en déduire des corrélations.

Le présent mémoire comporte cinq chapitres.

Le premier chapitre présente l'étude bibliographique qui porte sur :

- les semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques
- les méthodes d'oxydation avancées, la photocatalyse
- préparation des couches minces de dioxyde de titane
- la photoélectrochimie et l'interface semi-conducteur/électrolyte

Le chapitre 2 concerne les méthodes expérimentales. La présentation et la synthèse des photocatalyseurs ainsi que la méthode de dépôt sur acier ou sur verre conducteur vont faire l'objet de la première partie. Les caractérisations physicochimiques et les techniques photoélectrochimiques sont exposées. Enfin nous décrivons les méthodes et le plan expérimental adoptés dans les tests de photodégradation de composés organiques en solution aqueuse.

Le chapitre 3 porte sur les résultats des caractérisations physico-chimiques des différents photocatalyseurs. Cette étude fondamentale permet de déterminer la nature et les différentes compositions des photocatalyseurs.

Les résultats de la caractérisation photoélectrochimique des couches sont exposés dans le chapitre 4. Les densités de courant (courant d'obscurité et photocourant) permettront une appréciation de la photoactivité des couches. L'impédance électrochimique a fait l'objet d'un paragraphe de ce chapitre et vient en confirmation du décalage des bandes dû au dopage par une détermination du potentiel de bande plate ainsi que la densité de donneurs d'électrons.

Le dernier chapitre est une étude sur la photooxydation ou la photodégradation de molécules organiques, à savoir, les colorants réactifs. Les rayonnements UV ainsi que Visibles ont été utilisés individuellement pour confirmer la sensibilisation des matériaux dopés dans le visible. Certains paramètres dont la concentration initiale en colorant, le pH et aussi l'ajout d'un accepteur d'électrons (peroxyde d'hydrogène) vont faire l'objet de cette étude.

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Introduction

Depuis près de quatre décennies, de nouvelles techniques d'oxydation avancées (MOAs) se développent et permettent d'éliminer les composés organiques les plus récalcitrants et dangereux, quelque fois de l'ordre de μg dans les eaux. Ainsi la sonolyse, la radiolyse et la photocatalyse sont des techniques physico-chimiques basées sur l'utilisation des entités radicalaires pour oxyder les molécules organiques [9]. Particulièrement la photoélectrocatalyse, mis en route en 1972 avec les travaux de *Fujishima et Honda* [2], est devenue l'une des méthodes de la chimie verte pour la dépollution basée sur l'utilisation d'un semi-conducteur photo-sensibilisateur [10]. Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus attractif et prometteur pour la photocatalyse [11].

I.2. Semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques

Les matériaux semi-conducteurs font parties de notre vie quotidienne et leur apport est d'une grande importance. De nos jours, les problèmes environnementaux à savoir le réchauffement climatique, la pollution atmosphérique, la pollution de l'eau peuvent trouver une de leur solution par le biais des semi-conducteurs : les cellules photovoltaïques pour une énergie propre, les couches photocatalytiques pour traiter l'air et les eaux ou réduire la pollution dans les eaux industrielles et estuaires dont l'impact environnemental est sans précédent. Un semi-conducteur absorbe une radiation de longueur d'onde λ (nm) donnée par la relation[12] :

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{1240}{E_g(\text{eV})} \quad \text{Equation 1}$$

où E_g est l'énergie de la bande interdite du semi conducteur.

La lumière absorbée suit la loi d'extinction suivante [12]:

$$I = I_o \exp(\alpha L) \quad \text{Equation 2}$$

où I est l'intensité absorbée et I_o l'intensité de la lumière incidente, α est le coefficient d'extinction et L est la longueur de la zone traversée par la lumière.

Nous allons nous intéresser aux semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques parmi lesquels nous avons en premier rang le dioxyde de titane TiO_2 mais aussi le dioxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de tungstène (WO_3), l'oxyde ferrique (Fe_2O_3), l'oxyde de zinc (ZnO), le sulfure de zinc (ZnS) etc.

I.2.1. Dioxyde de titane, TiO₂.

Le dioxyde de titane est constitué de trois principales phases cristallines à savoir l'anatase, le rutile et la brookite [13, 14]. Les trois phases cristallines sont toutes constituées d'octaèdres d'oxygène autour d'atome de titane soit une maille de formule TiO₆ mais avec une organisation différente d'une phase à l'autre.

Le rutile est la forme la plus abondante et cristallise dans le réseau de Bravais quadratique. Le rutile est formé des octaèdres d'atomes d'oxygène reliés de façon régulière dans la direction [001].

Les atomes sont bien organisés dans chaque face et contribuent ainsi à la stabilité de la phase rutile.

L'anatase tout comme le rutile a une structure tétraédrique (encore dit quadratique) dans le réseau de Bravais.

Par contre l'anatase est constitué des octaèdres d'oxygène irréguliers lui conférant une structure allongée [15].

La brookite a une structure orthorhombique dont les octaèdres constitués par les atomes d'oxygène sont organisés régulièrement. Elle est moins abondante et largement moins attractive en photocatalyse.

Le dioxyde de titane est un matériau solide cristallin et peut être détecté ou reconnu par diffraction aux rayons X.

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur à grande bande interdite « gap ». Le gap du TiO₂ est indirect c'est-à-dire, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne se situent pas à valeur identique du module du vecteur d'onde k sur le diagramme E(k). La valeur de l'énergie de la bande interdite dans l'anatase est de 3,23 eV. Ainsi la longueur d'onde des radiations absorbables par l'anatase est de 384 nm.

La bande interdite du rutile s'évalue à 3 eV correspondant à la longueur d'onde de 411 nm.

Pour les applications photocatalytiques, la phase cristalline anatase est prouvée être la plus active par rapport au rutile [13, 16, 17]. Dans les commerces on trouve le TiO₂ (P25) Degussa constitué de 80% d'anatase et de 20% rutile, le TiO₂ PC(500) ou PC(50), le TiO₂ Hombikat UV100 etc. Les trois derniers sont constitués principalement de la phase anatase. Le TiO₂ (P25) Degussa a une surface spécifique de 50 m²/g. *Simonsen et al.* [18] dans leur étude des propriétés surfaciques de quatre photocatalyseurs, montrèrent par diffraction des rayons X que le TiO₂ (P25) n'est constitué que de 75,6% d'anatase alors que le rutile fait 21,6%. Les 2,8%

restant seraient probablement constitués de la forme amorphe de TiO_2 et de ce fait les proportions 80 et 20 ne sont que des valeurs arrondies.

Il existe une transformation allotropique de la phase anatase au rutile. Cette transformation commence à une température de 500 °C et devient effective à partir de 700 °C [19]. Ainsi il est donc possible que l'anatase se transforme en rutile si l'on ne contrôle pas bien la température. Les indices de réfraction des trois phases du dioxyde de titane sont dans l'ordre anatase, brookite et rutile, respectivement 2,52, 2,63, 2,72 alors que les densités sont dans cet ordre 3,84, 4,11 et 4,26 g/cm³ [13].

Le dioxyde de titane a fait l'objet de nombreuses et profondes recherches pour diverses applications. Le TiO_2 est utilisé en catalyse hétérogène. Pour la propriété autonettoyante et la purification de l'air, le TiO_2 est incorporé dans le matériau servant de construction de murs. Les parpaings ou les briques contenant du TiO_2 dans la partie supérieure ont été utilisés pour construire la cathédrale « Misericordia » de Rome en Italie et « l'Ecole de Musique » de Chambéry en France [20]. Cependant, l'efficacité est limitée par certains facteurs dont la recombinaison très rapide (de l'ordre des nanosecondes) entre les trous et les électrons en l'absence de réducteurs ou d'oxydants libérant ainsi de la chaleur dans le matériau. Le dioxyde de titane a une activité photocatalytique relativement faible en l'absence de promoteurs de porteurs de charges [21] et n'est suffisamment activé que sous les radiations UV. La modification de surface avec certains métaux de transition ou le dopage avec certains anions de certains éléments comme N, P, C etc. permet d'accroître ainsi l'activité photocatalytique du dioxyde de titane.

I.2.2. Modifications de TiO_2

Les modifications de surface avec les métaux nobles et certains métaux de transition permettent une bonne séparation entre les deux charges et donc une augmentation de l'activité de TiO_2 [22]. *Ibhadon et al.* reportèrent que les modifications de surfaces de semi-conducteurs photocatalytiques sont bénéfiques car elles limitent le phénomène de recombinaison et en conséquence augmentent les réactions photocatalytiques soit l'activité du photocatalyseur [23]. Les métaux affectent l'état surfacique des semi-conducteurs en se constituant comme une barrière qui joue le rôle de piège d'électrons photogénérés libérant ainsi les trous pour les processus de photooxydation.

La modification de surface avec l'argent est intéressante pour trois raisons particulières :

- L'énergie de la bande interdite d'argent étant plus petite que celle du TiO₂, les électrons sont facilement transférés du TiO₂ vers l'argent car il en résulte des sous bandes de plus faible niveau d'énergie entre les particules d'argent entourant celles de TiO₂. Les électrons sont séparés des trous photogénérés par un champ électrique laissant donc les trous libres pour réagir avec les espèces comme OH⁻ et H₂O donnant lieu à des radicaux OH[°] qui oxydent les substances organiques.
- Les nanoparticules de Ag sont susceptibles par une résonance plasmique d'induire une augmentation locale de champ électrique qui permettrait la production de paires électron-trou [3] .
- Les particules d'argent peuvent augmenter le rendement quantique en transférant de façon plus efficace les électrons aux molécules d'oxygène. Les molécules d'oxygène vont être ainsi transformées en radicaux superoxyde O₂[°]. Ces radicaux vont subir des réactions pour donner des radicaux hydroxyles via la formation de peroxyde d'hydrogène. En effet *Li et al.* [22] montrèrent que les particules d'argent déposées à la surface du dioxyde de titane constituaient des sites où les électrons s'accumulent. La modification avec de l'argent peut se faire par des méthodes de précipitation, d'imprégnation de la couche du photocatalyseur dans une suspension colloïdale d'Ag ou par la méthode de photoréduction sous irradiation ultraviolette.

Hu et al. [24] étudièrent les performances du système Ag/TiO₂ par rapport au cas du TiO₂ seul.

L'un des métaux les plus utilisés pour la modification surfacique de TiO₂ est le platine. C'est un métal noble de grande activité catalytique.

Il est démontré que la surface de TiO₂ favorise la formation de liaisons Ti-O-Pt conduisant à une forte absorption de la lumière visible [25]. L'effet de la modification avec du platine sur l'absorption de la lumière visible a été étudié par plusieurs chercheurs. *Li et Li* [26] montrèrent que l'incorporation des nanoparticules de platine (0,75% en poids) augmente l'activité photocatalytique du TiO₂ vis-à-vis de la photodégradation du méthyle orange et du bleu de méthylène et de plus cette modification augmente l'absorbance de TiO₂ dans le visible. Il se crée une barrière de Schottky entre les nanoparticules de Pt et de TiO₂ permettant ainsi des nanoparticules de Pt de transférer plus efficacement ces électrons photogénérés à leurs accepteurs en l'occurrence l'oxygène.

L'incorporation de Pt dans le dioxyde de titane se fait par plusieurs procédés comme :

- dispersion de TiO₂ dans une solution de H₂PtCl₆: 6H₂O ;
- la méthode de photoréduction à partir de H₂PtCl₆.

L'or est aussi souvent décrit comme le métal intéressant pour performer l'activité de TiO₂ en milieu basique ou en milieu acide. *Zhao et al.* [27] ont observé une réponse sous lumière visible et sa diminution sous irradiations UV par apparition d'un photocourant lorsque le TiO₂ est modifié avec les nanoparticules d'or. *Kamat* [20] a publié une revue sur le comportement de films nanostructurés d'anatase modifié avec les nanoparticules d'or en solution colloïdale. Ces électrodes montrèrent une bonne réponse photocatalytique avec l'électrolyte NaOH désoxygéné. *Baeck et al.* [28] constatèrent une augmentation de 20 et 40% de la photodécomposition de l'eau par du TiO₂ modifié avec de l'Or par rapport au TiO₂ seul. D'autres auteurs reportèrent aussi que la modification avec de l'or augmente l'absorption des radiations visibles [29, 30].

Le palladium utilisé dans le processus catalytique d'hydrogénation et de déshydrogénation s'avère aussi intéressant pour mieux activer le dioxyde de titane. Un tel système est utilisé dans les piles à combustible au méthanol direct (DMFC). En effet *Wang et al.* [31] reportèrent qu'avec 3% en poids du palladium dans les nanotubes de TiO₂ utilisés comme anode dans une DMFC, on obtient une meilleure oxydation du méthanol en milieu acide. La modification est faite par réduction de PdCl₂ par l'éthylène glycol dans un bain d'huile à 120 °C.

Au côté de ces métaux nobles, d'autres métaux de transition comme le nickel, le chrome, le vanadium, le ruthénium ou leurs oxydes ou chalcogénures sont aussi utilisés pour la modification surfacique du dioxyde de titane.

Le nickel est l'un des métaux très utilisés dans la catalyse car ayant une bonne activité catalytique et peu coûteux par rapport au Pt. En photocatalyse, des essais de modifications avec le Ni ont montré aussi des résultats concluants. Ce métal peut être déposé sur une matrice de TiO₂ à partir des précurseurs comme NiSO₄ et NiCl₂ qui sont réduits par un champ électrique (méthode d'électrodéposition : $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$).

Dans leurs travaux sur la modification du TiO₂ avec du Nickel, *Zhou et al.* [32] constatèrent que le complexe Ni/TiO₂ développait un grand photocourant de l'ordre du facteur 2 par rapport au TiO₂ seul. De plus le dioxyde de titane modifié présente une réponse (photocourant ou courant anodique) en dessous de potentiel 0 V/Ag/AgCl indiquant une faible perte d'énergie donc diminution du phénomène de recombinaison. Ils conclurent que le composite photoanodique Ni/TiO₂ montre une bonne séparation de charges (e⁻ et h⁺) lui afférant une application photocatalytique.

Le ruthénium associé au dioxyde de titane est un bon catalyseur. Il est souvent incorporé accompagné des éléments de la colonne d'oxygène : Ru_xSe_y, RuO₂ [23]. Le chalcogénure

Ru_xSe_y a été utilisé par *Villarréal et al.* pour la modification de surface de TiO_2 fixé sur le verre conducteur SnO_2 par électrophorèse [33].

La modification du photocatalyseur se traduit par des effets bénéfiques dus à la séparation des électrons et des trous (barrière de Schottky) ou au transfert des électrons à leurs accepteurs. L'un des avantages de la modification est donc d'empêcher les recombinaisons.

Les particules ou ions métalliques constituent des pièges pour les électrons ou les trous [34] selon le mécanisme suivant :



D'autres métaux de transition ont été utilisés pour la modification de TiO_2 , tels le chrome [35], le fer III [34] et le cadmium Cd [36]. Les lanthanides (La, Eu, Pr, Nd, Em) sont souvent aussi utilisés comme dopants du dioxyde de titane car ils sont susceptibles d'accroître la surface active du photocatalyseur (en diminuant la taille des cristallites) et permettant aussi une bonne adsorption des composés organiques. Cette dernière propriété permet aux ions lanthanides de former plus facilement des complexes avec des composés organiques (bases de Lewis) via leurs orbitales f. D'autre part la présence de ces ions crée des défauts de Ti^{3+} dans le TiO_2 et cela limite la recombinaison des paires électron-trou [37].

1.2.3. Dopage de TiO_2

De nombreux travaux ont été effectués concernant le dopage du TiO_2 avec de l'azote, du charbon actif (CA), du soufre, du phosphore ou de certains halogénures comme le fluor.

Ce dopage vise de façon globale à augmenter le rendement photocatalytique du dioxyde de titane. L'effet positif obtenu diffère selon les impuretés utilisées. Le dopage se distingue de la modification car dans le cas du dopage, l'impureté entre dans la structure du corps dopé et peut former des liaisons avec ses atomes.

I.2.3.1. Dopage du TiO₂ avec de l'azote.

Les travaux de *Asahi et al.* en 2001 [8] ont donné un engouement sur la recherche de l'incorporation de l'azote dans la matrice de TiO₂. La formule TiO_{2-a}N_b représente la formule du complexe résultant du dopage avec l'azote pour lequel a et b sont reliés par un facteur de 1, 3/2, 2. *Asahi et al.* [8] ont montré que l'insertion des atomes d'azote de façon à avoir la stœchiométrie TiO_{2-2x}N_x avec $x = 0,0075$ permettait un déplacement d'absorption dans le visible jusqu'à $\lambda = 500$ nm. *Pingxiao et al.* [36] ont montré aussi que le dopage avec de l'azote peut déplacer la bande d'absorption de la zone UV vers le visible. L'insertion de l'azote dans le TiO₂ dépend de la méthode de dopage. Les différentes méthodes de synthèse les plus utilisées sont:

- la méthode sol gel en utilisant comme précurseur N₂, HNO₃, NH₄Cl, NH₄NO₃, N₂H₄ [7], NH₃, NH₄OH [38].
- l'introduction d'un composé organique riche en azote comme hexa-méthylène-tétramine suivi d'une calcination à haute température [17].
- synthèse chimique à partir des précurseurs de TiO₂ et d'azote en même temps.
- l'oxydation du nitrure de titane.
- la méthode physique : pulvérisation cathodique magnétron à partir d'un plasma constitué d'O₂, N₂ et Ar.

Suivant la méthode de dopage et la source en azote, on a soit la substitution soit l'insertion dans les lacunes d'oxygène (position interstitielle).

L'une des théories expliquant le déplacement de l'absorbance dans le visible est le mixage des orbitales 2p de l'azote et 2p de l'oxygène conduisant à un rétrécissement de la bande interdite de TiO₂ [8]. Cette théorie correspond au cas de la substitution des atomes d'oxygène par les atomes d'azote.

L'autre explication correspondant au dopage interstitiel suggère que les orbitales 2p de l'azote se localisent dans la bande gap de TiO₂ juste au dessus de la bande de valence favorisant ainsi la formation des lacunes en O₂.

Xu et al. [39], par la méthode des approximations de densités locales (LDA) ont montré qu'il n'y a pas de rétrécissement de la bande interdite mais plutôt l'absorption de la lumière visible est due au fait que les atomes d'azote créent une sous bande dans la bande interdite de TiO₂.

Serpone et al. [40] argumentent qu'il ne s'agit pas d'un rétrécissement de la bande interdite, mais ce sont les vacances en oxygène qui induisent l'absorbance du rayonnement visible, suite

à la formation de centres colorés (ex. F , F^+ et Ti^{3+}) ; d'autres travaux consolident cette hypothèse [41].

Dans le cas de la substitution, l'atome d'azote est relié avec trois atomes de titane et remplace ainsi un atome d'oxygène dans le TiO_2 . L'état d'oxydation est négatif pour un tel atome d'azote. Dans le cas du dopage interstitiel, l'atome d'azote est relié avec deux atomes de titane et un atome d'oxygène. Il a un état d'oxydation positif car forme une liaison π avec un autre atome de titane.

En atmosphère pauvre en oxygène, la substitution d'un atome d'oxygène par un atome d'azote stabilise le système alors qu'en condition riche en oxygène c'est l'occupation interstitielle qui donne un composé stable [7].

La figure 1 montre les positions et les différentes liaisons que peut avoir l'atome d'azote dans la structure d'anatase.

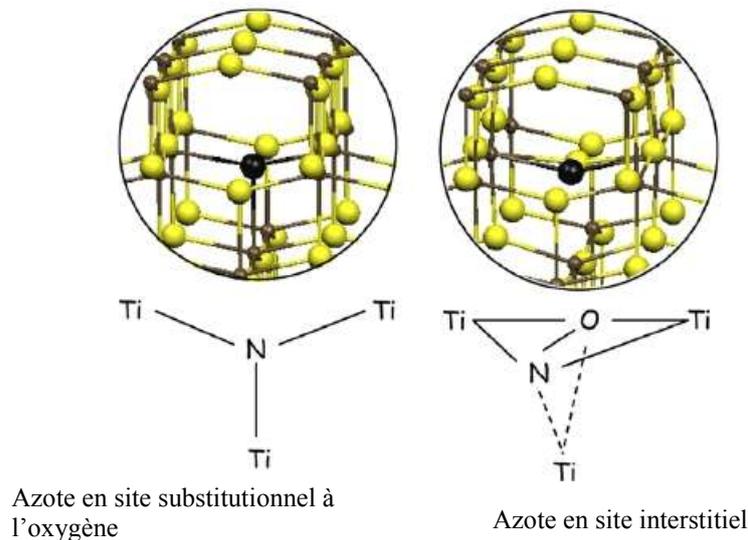
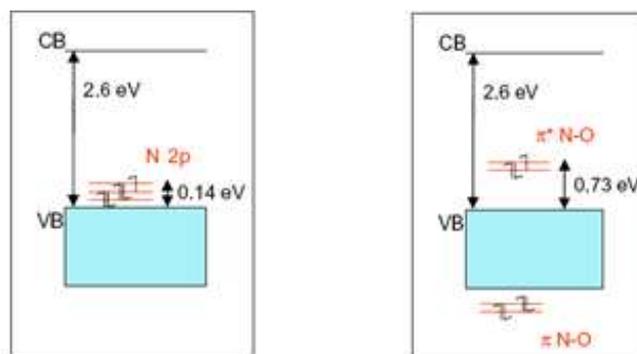


Figure 1 : Modèle des structures dans le cas du dopage à l'azote en substitution(s) et interstitielle (i) dans le TiO_2 anatase [7]. ● : atome d'azote ● atome d'oxygène, ● atome de titane
 Les deux sortes d'azote N_i et N_s induisent la formation d'états énergétiques localisés dans la bande interdite comme le montre la figure 2.



Azote en Substitution, N_s

Azote en interstitiel N_i

Figure 2 : Structure électronique calculée par la méthode de *Perdew–Burke–Ernzerhof* (PBE) pour les modèles N_s et N_i de l'azote dans le TiO_2 [42].

Le dioxyde de titane dopé à l'azote a fait l'objet de nombreuses études en photoélectrochimie. Particulièrement la spectroscopie d'action ou la détermination du rapport entre le nombre d'électrons générés et le nombre de photons incidents arrivant sur le matériau, l'IPCE (the incident photon-to-current efficiency) est l'une des techniques utilisées pour la détermination de l'influence sur l'absorption du matériau après dopage. Dans le cas du TiO_2 dopé avec de l'azote, le courant d'oxydation ou anodique apparaît jusqu'à environ 700 nm alors qu'il disparaît déjà à 400 nm pour le TiO_2 non dopé selon *Beranek et Kisch* [43]. Ce courant d'oxydation augmente significativement en présence de molécules organiques ou d'un réducteur dans la solution électrolytique en contact avec le matériau photocatalyseur.

Le dopage du dioxyde de titane avec de l'azote permet d'augmenter son efficacité à partir des radiations visibles. *Yin et al.* [17] ont préparé du dioxyde de titane dopé avec de l'azote avec l'hexaméthylène-tétramine (HMT) et leur étude a montré de nombreux avantages suivants :

- la rétention de la transformation de la phase anatase en rutile lors de la calcination quand on augmente le taux du précurseur d'azote,
- le photocatalyseur de coloration jaunâtre a présenté deux pics d'absorption à des longueurs d'onde comprises entre 400 – 408 et 530 – 550 nm. Ces pics montrent la sensibilisation du photocatalyseur dans la zone du visible.
- le photocatalyseur préparé à partir de TiO_2 (P25) Degussa avec 10% de HMT et calciné à 400 °C a montré la plus grande activité lors de la décomposition du monoxyde d'azote avec une lumière caractérisée par les longueurs d'ondes supérieures à 510 nm.

Malgré l'observation d'une amélioration de l'activité photocatalytique du TiO_2 dopé dans le visible, certains travaux montrent le contraire. Par exemple, l'élaboration par *Yate et al.* [44] de

films de N-TiO₂ par méthode CVD, a montré que les dépôts ne présentent aucune activité photocatalytique apparente dans le visible; ils ont constaté aussi, la diminution de celle-ci dans l'UV, malgré la présence d'azote en substitution.

Dans la même optique d'augmentation de l'absorbance dans le visible et accroître l'activité de TiO₂ vis-à-vis de la photodégradation de molécules organiques dans les eaux, le dopage avec le carbone, le phosphore, le soufre s'avèrent aussi intéressant.

1.2.3.2. Dopage du dioxyde de titane avec d'autres éléments non métalliques.

Le dopage avec du carbone peut être fait à partir d'une poudre de charbon actif par exemple Darco KB (1400 m²/g) que l'on incorpore dans un gel de TiO₂ pendant sa synthèse par sol gel [45, 46, 47] ou l'utilisation d'un précurseur de carbone comme l'hydroxyde de tétrabutylammonium [6] en calcinant le matériau résultant à des températures élevées (400 à 700 °C). La présence du charbon actif (CA) augmente la surface active par dispersion des nanoparticules de TiO₂ sur le CA. Il se forme par ailleurs des espèces carbonatées qui ont la propriété d'augmenter la vitesse d'adsorption de certaines molécules comme le bleu de méthylène à la surface de TiO₂. Les études ont montré aussi que le dopage avec le carbone augmente l'absorption de la lumière visible [48]. *Arana et al.* [47] ont étudié la photoréactivité du dioxyde de titane dopé avec du carbone par la technique de spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier. Cette étude a montré que la présence du charbon actif modifiait non seulement la surface active, la propriété acido-basique, le spectre d'absorption (déplacé dans le visible) mais aussi le comportement photocatalytique du catalyseur. En effet le rendement de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique et du p-aminophénol avoisine 100% avec un pourcentage de 7% et 13% en poids de CA dans le TiO₂.

Dans l'optique d'obtenir un effet de synergie, le codopage du TiO₂ avec du carbone et de l'azote a été étudié. La présence de ces deux impuretés augmente largement la photoactivité du dioxyde de titane : absorption de la lumière visible et bonne photooxydation de molécules organiques par effet de synergie des deux impuretés [6]. *Mohapatra et al.* [49] ont synthétisé des nanotubes du dioxyde de titane dopé avec du carbone en vue de leur utilisation pour la génération de l'hydrogène par décomposition de l'eau. La photoanode issue donne des densités de courant comprises entre 2,5 et 2,8 mA/cm² à -0,4 V/Ag/AgCl.

Avec une quantité de nanotubes de carbone raisonnable le dioxyde de titane se disperse correctement sans formation d'agrégats sur ces fibres de carbone qui sont d'excellentes conductrices d'électrons photogénérés vers le milieu extérieur dans le cas des applications

photovoltaïques ou sont d'excellents lieux de transfert d'électrons à leurs accepteurs comme l'oxygène limitant ainsi la recombinaison des paires électron-trou [50].

Dans le cas des nanoparticules de TiO₂ seul, l'électron diffusant au hasard de particule en particule, a une grande probabilité de recombinaison avec un trou dans la bande de valence. Les nanotubes de carbone vont servir alors d'acheminer ces électrons vers le support conducteur. Yao *et al.* [50] ont étudié le comportement de deux catégories de nanotubes et ont montré clairement que les particules de TiO₂ (100 nm) ont un grand contact donc largement dispersés avec les SWCTN (nanotubes mono-feuillets) que les MWCTN (nanotubes multi-feuillets). Des travaux sur le comportement photocatalytique du dioxyde de titane supporté sur des nanotubes de carbone ont montré une bonne efficacité du composite [51, 52].

Le soufre peut être incorporé sous forme de sulfate. L'augmentation de l'acidité des semi-conducteurs est une voie permettant d'accroître le phénomène d'adsorption de certaines molécules organiques à leur surface. Le dioxyde de titane sol gel dopé au soufre par sulfatation a une acidité supérieure à celle du photocatalyseur seul. Cette propriété augmente la vitesse d'adsorption des composés organiques électronégatifs à la surface de TiO₂ [10]. Toutefois les sulfates disparaissent vite lors de la calcination quand on dépasse 400 °C. Par ailleurs, on note la stabilisation de la phase anatase au cours de cette calcination et cette stabilisation est due au prétraitement en sulfates [16]. Colon *et al.* [10] dans leur étude de TiO₂ sol gel sulfaté concluent qu'à 700 °C la décomposition des sulfates crée des défauts dans la structure de l'anatase et les ions oxygène qui en sont issus forment une barrière de Schottky à la surface des particules du photocatalyseur. Ces défauts et la barrière de Schottky constituent des pièges à électrons et par conséquent limitent le phénomène de recombinaison. Ainsi, l'activité photocatalytique du TiO₂ va augmenter car les trous sont plus nombreux pour oxyder les molécules organiques adsorbées à sa surface sous les radiations UV. Cet effet bénéfique des sulfates sur le TiO₂ sol gel ne fut pas constaté avec du TiO₂ (P25) Degussa mais au contraire diminuait de façon drastique son activité photocatalytique [16].

Le co-dopage du dioxyde de titane au soufre et à l'azote a fait l'objet d'un travail de Anning *et al.* [53] en utilisant la méthionine comme précurseur. Ces impuretés ont augmenté significativement l'activité photocatalytique du dioxyde de titane aussi bien dans la zone UV que visible. Les ions N²⁻ et S⁴⁺ substituant les O²⁻ et Ti⁴⁺ respectivement induisent une absorption lumineuse jusqu'à 700 nm.

A l'instar de l'azote, le carbone et le soufre, le phosphore a fait aussi l'objet de certaines études concluantes.

Le dopage peut être réalisé au cours de la synthèse sol gel de TiO_2 [54] ou par saupoudrage du TiO_2 poudre dans une solution d'acide phosphorique. Le phosphore présent dans le dioxyde de titane retarde la transformation allotropique de la phase anatase en rutile lors de la calcination et augmente significativement la surface active du TiO_2 [54]. En fonction de son énergie de liaison, le phosphore s'incorpore en formant les liaisons de type T-O-P. Dans leurs travaux, *Lin et al.* [54] constatèrent que le dioxyde de titane dopé avec le phosphore et le dioxyde de titane dopé avec l'azote ont une bonne activité dans le visible mais celle du

N- TiO_2 est limitée par rapport en celle de TiO_2 -P. Ces mêmes auteurs reportèrent aussi que la présence du phosphore entraîne une augmentation significative de la production des radicaux hydroxyles à la surface du dioxyde de titane. Toutefois, le co-dopage avec les deux éléments à partir des précurseurs comme l'acide hypophosphorique et l'ammonium donne une grande réponse sous UV et visible probablement due à la formation des liaisons N-P-O dans la matrice TiO_2 où il s'en suit un rétrécissement de la bande gap du TiO_2 par mixage des orbitales 2p.

Le dioxyde de titane a de nombreux avantages. Cependant, sa faible réponse photocatalytique sous visible ou solaire a amené plusieurs chercheurs à penser à d'autres matériaux photocatalyseurs parmi lesquels nous pouvons citer : WO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO etc. Dans la suite nous décrirons brièvement ces photocatalyseurs en précisant leur faiblesse par rapport au photocatalyseur TiO_2 .

I.2.4. Autres photocatalyseurs

Le trioxyde de tungstène est utilisé comme agent anticorrosif, photochrome et électro-chrome mais aussi comme photocatalyseur [55]. Plusieurs travaux ont porté sur la photoactivité de l'oxyde de tungstène WO_3 . L'énergie de la bande interdite indirecte de WO_3 est $E_g = 2,7$ eV soit une radiation excitante de longueur d'onde $\lambda = 459,26$ nm. Le trioxyde de tungstène absorbe donc dans le visible. Sa bande directe correspond à une énergie de 3,2 eV soit une radiation excitante de longueur d'onde $\lambda = 387,5$ nm (radiations UV). WO_3 est un semi-conducteur de type n et a une conductivité électrique assez importante [56]. Le WO_3 a été utilisé comme photocatalyseur. La décomposition par le processus photoélectrochimique de polluants organiques à partir des films de WO_3 a été démontrée plus efficace que celle utilisant les films de TiO_2 [57]. Le complexe Pt/ WO_3 ou Pt-Ru/ WO_3 a montré une bonne activité de photooxydation vis-à-vis du méthanol et de l'acide formique [55]. Le mélange de WO_3 et TiO_2 a été aussi étudié par plusieurs auteurs [58, 59] qui ont constaté une augmentation de la photoactivité par rapport au cas de l'un des photocatalyseurs seuls. En effet lorsque le mélange

est soumis à des radiations UV, il y a injection des électrons du TiO_2 vers WO_3 et les trous dans le sens inverse réduisant ainsi la recombinaison entre ces deux entités. On peut ainsi stocker de l'énergie réductrice dans le trioxyde de tungstène et le système peut servir à des processus photochromique, anticorrosif voire de la décontamination bactérienne à l'obscurité [59] [60]. De même *He et al.* [61] dans leurs études sur la propriété photochrome du complexe $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ ont donné aussi des conclusions similaires.

Le trioxyde de tungstène est un semi-conducteur intéressant pour la photocatalyse et donc pour la dépollution des eaux chargées de matières organiques. Toutefois, il est moins abondant par rapport au TiO_2 . Il est aussi limité par sa toxicité et son instabilité.

La réponse spectrale du dioxyde d'étain est semblable à celui du dioxyde de titane c'est-à-dire tous absorbant fondamentalement dans le domaine UV sachant que la bande interdite de SnO_2 est de 3,6 eV [62, 63]. Le dioxyde d'étain pur a très peu d'applications. Cependant, il trouve de nombreuses applications après dopage ou sous forme de composite avec d'autres additifs. Il est ainsi utilisé comme détecteur de gaz, photocatalyseur et surtout comme substrat pour la préparation des électrodes. Pour l'application photocatalytique par exemple, *Körosi et al.* [64] ont étudié cette propriété vis-à-vis de la dégradation de l'acide salicylique. Le dioxyde d'étain nanoparticulaire a été synthétisé par une simple méthode d'hydrolyse de SnCl_4 dans une solution de NaOH suivie de la stabilisation sur silicate. Fortement dopé au fluor le dioxyde d'étain devient un bon conducteur. Dans le commerce on le trouve sous l'appellation FTO (fluorine tin oxide = $\text{SnO}_2\text{:F}$).

L'oxyde ferrique est très abondant au niveau de l'écorce terrestre. L'oxyde ferrique Fe_2O_3 a plusieurs phases : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La première structure est stable chimiquement en solution aqueuse et est préférée pour des applications photocatalytiques [65]. Cet oxyde a des propriétés semi-conductrices et de nombreuses applications. *Aroutiouniam et al.* [66] reportèrent que pour les applications photoélectrochimiques par exemple la décomposition de l'eau sous irradiation solaire, l'oxyde ferrique a de nombreux avantages :

- une bande interdite petite de l'ordre de 2 eV,
- absorption de près de 40% de l'énergie solaire,
- stabilité chimique dans une large bande de pH,
- bande de valence adaptée pour une bonne évolution de l'oxygène.

Toutefois, l'oxyde ferrique est un mauvais semi-conducteur [67] et pour y remédier, il faut le doper avec des impuretés comme l'étain (Sn) [66, 68]. A l'issue du dopage l'oxyde ferrique devient un semi-conducteur de type n et sa photoactivité augmente vis-à-vis de l'oxydation de molécules organiques tel que le bleu acide 62 [68]. *Xia et al.* [68] ont constaté que le

photocatalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ montre une remarquable photoactivité comparable à celle du photocatalyseur standard (P25). L'oxyde ferrique ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a été aussi utilisé pour la décomposition de l'eau en O_2 et H_2 avec le laser dont la longueur d'onde est de 355 nm [65]. Cette étude a aussi prouvé que le composé $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ donne la plus grande activité dans la production de l'oxygène via la décomposition de l'eau en présence de l'ion Fe^{3+} comme accepteurs des électrons.

Le semi-conducteur Fe_2O_3 a des propriétés photocatalytiques, cependant, elles restent très faible (par rapport au TiO_2) et l'incorporation des impuretés telles que l'étain augmente sensiblement cette activité et permet aussi une absorbance dans le visible.

L'oxyde de zinc fait partie de la série des semi-conducteurs II-VI avec une bande gap de l'ordre de 3,2 eV. C'est un matériau qui possède de nombreuses applications en optoélectronique telles que les lasers UV, détecteur de gaz. Récemment l'oxyde de zinc est utilisé dans la fabrication de cellules solaires où elle joue le rôle d'anode ou collecteur d'électrons vers le circuit extérieur (transparent conducting oxide TCO). L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n. Dans les conditions optimales, l'injection des électrons dans le ZnO est plus rapide que celle du TiO_2 ayant une bande gap similaire [69]. Cependant, très peu d'études sur les propriétés photocatalytiques de ZnO ont été faites. D'autre part il est instable en milieu aqueux avec la formation de l'hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Néanmoins nous notons quelques travaux suivants : le complexe catalyseur ZnO- TiO_2 a été synthétisé par la méthode d'imprégnation sur de la silice (SiO_2) par *Wang et al.* [70]. Ils constatèrent que la présence de l'oxyde de zinc augmente la réactivité du dioxyde de titane sur la silice. L'oxyde de zinc nanoparticulaire a été synthétisé par *Shao et al.* [71] à partir du nitrate de zinc, de l'acrylamide et du N, N'méthylène-bi-sacrylamide. La photodécomposition du bleu de méthylène a été obtenue à 80% pendant 3 heures avec ce photocatalyseur.

I.2.5. Conclusion

Il est à noter que les sulfures métalliques (chalcogénures) tels que PbS, CdS, CdSe sont des semi-conducteurs instables, corrosifs et surtout toxiques. Le GaP est aussi un semi-conducteur qui absorbe bien dans le spectre solaire cependant reste instable et se détériore pendant l'activité photocatalytique. Les matériaux semi-conducteurs ont de nombreuses applications et trouvent aujourd'hui une grande place de choix dans les applications pour les énergies renouvelables non polluantes mais aussi pour les applications de dépollution grâce à leurs propriétés photocatalytiques. Ces propriétés peuvent permettre d'abattre les pollutions

organiques et bactériennes de l'eau dans un environnement dont la pollution ne cesse d'augmenter.

Depuis 1900 à aujourd'hui, la consommation d'eau a littéralement doublé et a atteint 7000 milliard de m³ en 2001 [72]. Cette explosion de consommation va naturellement augmenter sa vulnérabilité. Les méthodes d'oxydation avancées (MOAs) peuvent venir en appui des techniques classiques pour lutter contre cette pollution.

I.3. La photocatalyse

La radiolyse, la sonolyse, le procédé Fenton ou Photo-Fenton, l'ozonation et la photocatalyse constituent les principales méthodes d'oxydation avancées (MOAs). Ces méthodes d'oxydation avancées ou techniques d'oxydation avancées (TOAs) consistent en l'utilisation d'une interface oxydante ou des radicaux (hydroxyles, peroxydes, superoxydes) comme oxydants primaires pour la dégradation de molécules organiques en solution aqueuse ou dans un solvant [9]. Elles offrent l'avantage de détruire les polluants contrairement aux techniques traditionnelles comme l'utilisation du charbon actif ou le stripping par l'air qui sont des techniques qui ne permettent que le déplacement du contaminant ou polluant d'une phase à une autre [4]. Les méthodes d'oxydation avancées, permettent la dégradation des composés organiques, inorganiques voire des microorganismes en de petites entités inoffensives [4]. Parmi les méthodes d'oxydation avancées, la photocatalyse a fait plus l'objet de nombreuses investigations et des applications.

Apparue en 1970 suite à des travaux de *Fujishima et Honda* qui ont utilisé une photoanode de TiO₂ irradiée par la lumière solaire pour décomposer de l'eau, la photocatalyse a pris une option sérieuse pour être une voie alternative de traitement des eaux [73]. Elle est basée sur l'utilisation d'un semi-conducteur qui une fois illuminé avec une radiation de longueur d'onde appropriée, génère des paires électron-trou [74, 75]. Les électrons quittent la bande de valence pour la bande de conduction laissant des trous dans la bande de valence. Ces trous peuvent réagir avec l'eau ou les ions hydroxyles pour former des radicaux hydroxyles [73] qui sont des entités oxydantes très puissantes pouvant dégrader les molécules organiques.

I.3.1. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse met en jeu une catalyse hétérogène, c'est-à-dire que les réactions avec les produits à oxyder ou à réduire ont lieu à une interface solide liquide (SC/électrolyte). La connaissance des propriétés de surface de matériaux est donc capitale, en particulier celle

d'adsorption et de désorption.

Le mécanisme d'une réaction de catalyse hétérogène peut être résumé en trois grandes étapes suivantes :

- Transfert des réactifs vers la surface du catalyseur

Sous l'effet du gradient de concentration, les réactifs diffusent vers la surface du catalyseur.

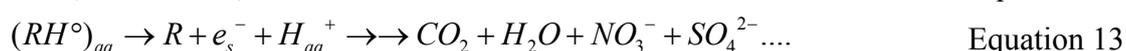
- Adsorption et réaction:

Les réactifs vont s'adsorber puis interagissent avec le catalyseur pour donner des produits.

- Désorption puis transfert des produits:

Ce processus va permettre aux sites actifs du catalyseur de se régénérer. Les produits formés vont être transférés vers l'autre phase après leur désorption.

Les différentes réactions qui se déroulent au cours d'un processus photocatalytique sont les suivantes :



Au vu de ces différentes équations ci-dessus, la photodégradation de polluants organiques se fait par deux mécanismes qui sont complémentaires :

- oxydation directe par les trous à la surface du dioxyde de titane.

En effet les espèces adsorbées à la surface du dioxyde de titane peuvent être directement oxydées par les trous si le potentiel d'oxydation de ces derniers est supérieur au potentiel du couple espèce adsorbée-oxydant associée.

Le dioxyde de titane étant un semi-conducteur à grand « gap », le potentiel des trous est suffisamment important et les réactions d'oxydation sont thermodynamiquement possibles.

- oxydation indirecte à partir des intermédiaires moléculaires.

Deux radicaux présents en très faible concentration et de manière transitoire à la surface du dioxyde de titane, jouent un rôle important dans le mécanisme de dégradation de polluants organiques.

Les radicaux hydroxyles OH° de potentiel oxydant de l'ordre de 2,8 V/ENH sont l'un des oxydants les plus réactifs. *Lee et al.* [76] ont montré la réactivité de ces radicaux HO° vis-à-vis de l'oxydation des polluants organiques. Ces radicaux oxydent à la fois dans leur forme libre et sous leur forme adsorbée à la surface de TiO_2 .

Les radicaux $O_2^{\circ-}$ résultant à la fois de la décomposition de l'eau par les trous et la réduction de l'oxygène par les électrons, sont aussi des agents de l'oxydation de molécules organiques. Cependant, ces différentes espèces ont une durée de vie très limitée et peuvent se recombiner rapidement suivant les équations suivantes:



La figure 3 suivante présente le diagramme d'oxydoréduction de l'anatase et les différents potentiels de toutes espèces intervenant dans le processus de photocatalyse.

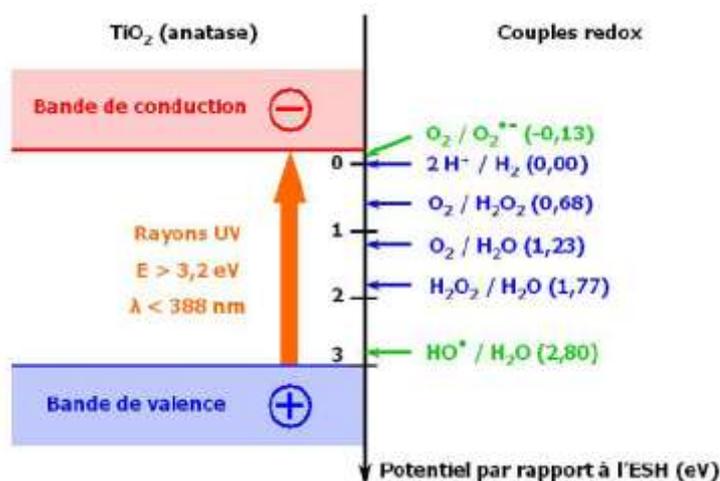


Figure 3 : Diagramme d'oxydoréduction de l'anatase et les principales espèces mises en jeu [19].

Lee et al. [76] ont montré que le processus photocatalytique se produit par :

- l'oxydation **directe** c'est-à-dire la matière organique est dégradée directement lorsqu'elle vient en contact à la surface du photocatalyseur illuminée et,
- l'**oxydation indirecte** i.e. réaction d'un radical OH° avec un composé organique en solution et éloignée de l'interface. Cette dernière est qualifiée d'oxydation indirecte.

La Figure 4 illustre le mécanisme du processus photocatalytique.

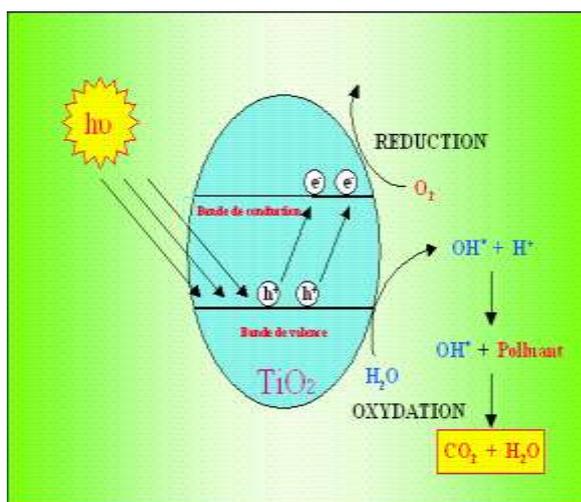


Figure 4 : Mécanisme du processus photocatalytique[9].

L'essentiel de ce processus est le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ce passage nécessite une énergie appropriée. Cette énergie doit être transmise aux électrons par les photons de la lumière arrivant sur le photocatalyseur. Ainsi pour chaque semi-conducteur il existe une longueur d'onde minimale pour sa sensibilisation.

Le rayonnement électromagnétique potentiellement utilisable en photocatalyse peut se représenter dans le diagramme suivant.

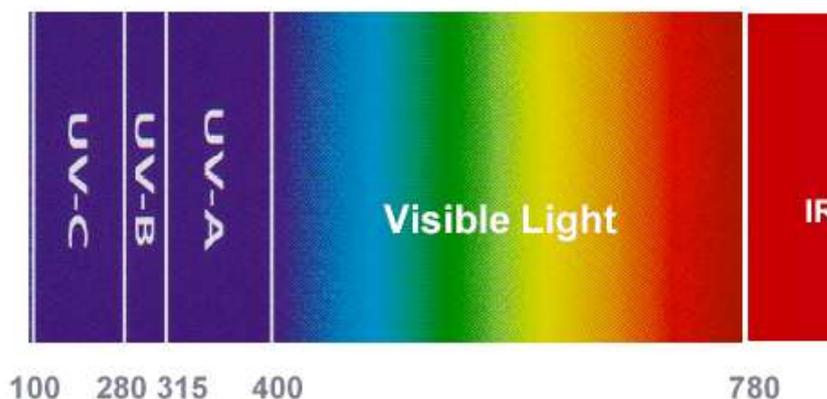


Figure 5: Classification du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde (nm).

Sous atmosphère terrestre constituée d'un filtre d'UV (couche d'ozone), le spectre solaire est constitué de plus de 95% des rayonnements de longueur d'onde supérieur à 400 nm. Sur la Terre (sol), le rayonnement solaire a au moins deux composantes : une composante directe et une composante diffuse c'est-à-dire des rayonnements incidents diffusés par un obstacle. Les

deux forment le rayonnement global. L'intensité du rayonnement global change suivant la position du soleil par rapport à un point de la Terre [77].

Dans le cas de l'utilisation des verres transparents comme substrats, tous ces rayonnements peuvent intervenir et augmenter l'activité du photocatalyseur.

Il est possible d'utiliser les quelques 4 à 5% du rayonnement solaire qui arrivent sur le sol.

La figure 6 représente le spectre du TiO₂ comparé à celui du soleil.

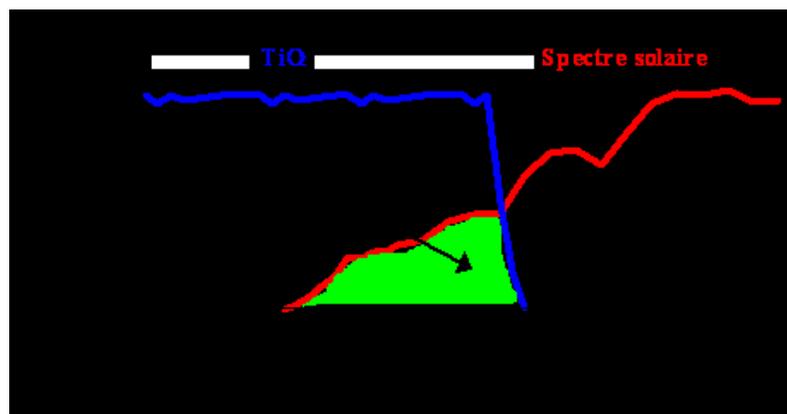


Figure 6: Comparaison schématique du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO₂ [9].

Avec sa bande interdite de l'ordre de 3 ou 3,2 eV selon la phase, la conversion de la lumière solaire par du TiO₂ est faible. La conversion est d'autant plus faible que la surface active est faible. C'est ainsi que l'on peut remarquer que sous forme de poudre (photocatalyse en suspension), le TiO₂ (P25) Degussa est largement plus efficace en photocatalyse solaire qu'il ne l'est sous forme fixée. Par exemple *Augugliaro et al.* [78] étudièrent sous plusieurs conditions expérimentales la photodégradation du méthyle Orange et de l'Orange II sous irradiation solaire. Cette étude réalisée à la Plateforme Solaire de la station d'Almeria en Espagne a porté sur une utilisation de 0,2 g/dm³ et quelque rare fois 0,4 g/dm³ de la poudre du photocatalyseur. La décoloration totale fut obtenue en quelques heures (2 à 5 heures en fonction des conditions expérimentales) par du TiO₂ (P25) Degussa et permettait une minéralisation des composés organiques textiles ci-dessus cités en des espèces comme les sulfates, les nitrates et le CO₂.

Les films de TiO₂ ne présentent pas d'activité photocatalytique ni de propriété hydrophobique selon une étude de *Yang et al.* [79] portant sur les films de TiO₂ non dopé et dopé par l'azote et obtenus par PVD. Ils montrèrent que les films dopés par l'azote sous forme substitutionnelle présentent une certaine activité photocatalytique et hydrophobique sous la lumière solaire et que cette activité dépend de la pression partielle de l'azote au cours du dépôt par vapeur.

Il ressort clairement que pour une efficacité photocatalytique avec la lumière visible, le TiO_2 doit être dopé ou être modifié.

I.3.2. Applications de la photocatalyse

Les applications du dioxyde de titane dépendent fortement de la structure cristalline, la morphologie et la taille des particules. Si le pigment de TiO_2 trouve ses applications dans l'industrie pharmaceutique et de la peinture, le TiO_2 nanoparticulaire trouve une grande place en photocatalyse. Le dioxyde de titane nanoparticulaire a de nombreuses applications industrielles. Le TiO_2 nanométrique est incorporé dans les façades de bâtiments afin de leur procurer les propriétés autonettoyantes. Une autre application concerne le mobilier urbain préfabriqué en béton (pavé, murs antibruits...). Le Géant français de verre et de vitre, Saint Gobain et d'autres compagnies (Pilkington Glass, PPG, AFG), incorporent le dioxyde de titane nanoparticulaire sous forme de films dans le verre ou les vitres dans le but de leur donner les propriétés autonettoyante et antibuée. Le film de l'ordre de 15-30 nm d'épaisseur est activé par la partie UV de la lumière solaire [76]. Dans les crèmes solaires, le dioxyde de titane nanoparticulaire y est ajouté pour protéger la peau contre les UV.

La technologie photocatalytique s'insère au cœur de multiples applications industrielles et grand public déjà mises en place sur le marché :

- la purification de l'air,
- l'élimination des odeurs,
- la protection de l'environnement urbain, notamment dans le domaine routier et des immeubles. D'autres secteurs préfigurent déjà les marchés de demain et constituent les promesses de l'immense potentiel technologique du procédé photocatalytique :
- la limitation de la prolifération bactérienne en milieu hospitalier et médical,
- la purification de l'eau,
- la potabilisation de l'eau,
- la détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel,
- la décoloration d'effluents aqueux colorés des industries textiles.

Dans le cas du traitement des eaux en utilisant la poudre, on peut concevoir un réacteur illustré par la figure 7 suivante :

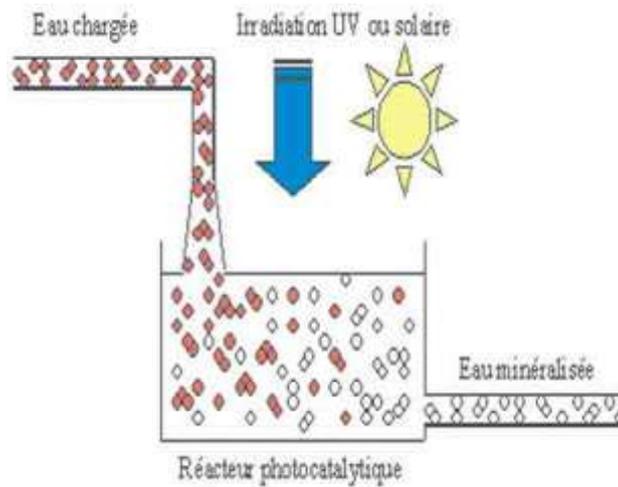


Figure 7: Schéma d'un réacteur pour la photocatalyse en suspension.

Dans le cas des couches minces, le réacteur simple qu'on peut concevoir est illustré par la figure 8.

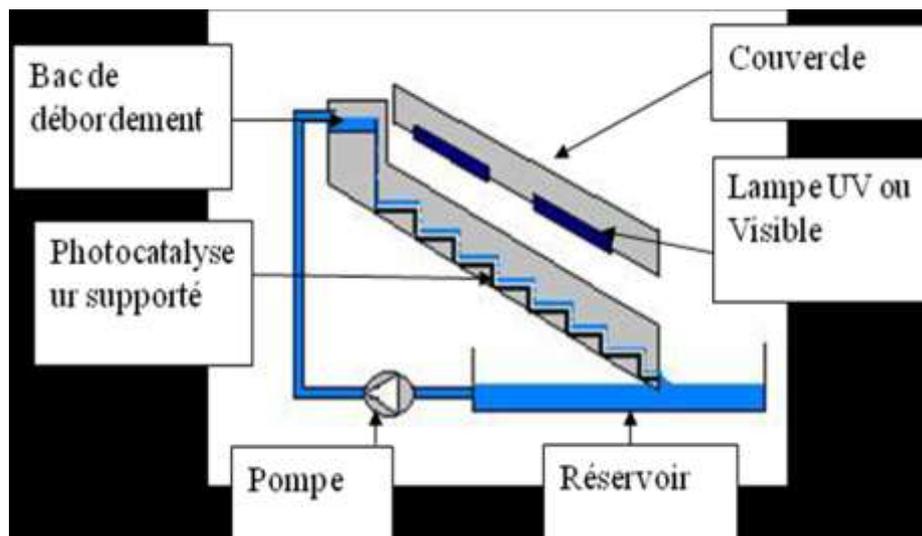


Figure 8 : Réacteur pour photocatalyse supportée, c'est un Réacteur en escaliers à lit fixe et à film ruisselant ou Thin Film Fixed Bed Reactor (TFFBR).

Un tel réacteur nécessite une pompe qui fait circuler l'eau, et a plusieurs avantages :

- pas de filtration,
- réacteur compact et mobile.
- Facilité d'équiper le réacteur d'un panneau solaire pour une alimentation énergétique dans des contrées reculées.

De tels réacteurs sont de nos jours disponibles sous forme de pilotes industrielles.

I.3.3. Photocatalyse et nanostructure du dioxyde de titane : division de la matière

Aux Etats Unis, la NanoInitiative définit les nanosciences et les nanotechnologies à des échelles atomiques, molécules et supra-molécules approximativement entre 1 et 100 nm. Afin de comprendre et utiliser des nanomatériaux, des dispositifs et des systèmes possèdent fondamentalement de nouvelles propriétés et fonctions en raison de leur petite taille. Pour la Royal Society en Grande Bretagne, « les nanotechnologies recouvrent la conception, la caractérisation, la production et l'application des structures, des dispositifs et des systèmes par un contrôle de la forme et de la taille exercées à l'échelle nanométrique [80].

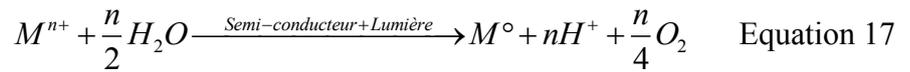
Sous forme de nanoparticules, les matériaux présentent une propriété différente du massif et ont une grande surface active et par conséquent une grande réactivité. Le fait de réduire la taille des particules en dessous d'un diamètre critique entraîne un confinement des porteurs de charge induisant ainsi un comportement quantique [67]. Sous forme nanoparticulaire, le rapport surface/volume est important et cette division engendre une augmentation du potentiel redox des trous de la bande de valence et les électrons de la bande de conduction [67]. Tous ces atouts entraînent une augmentation de l'activité photocatalytique.

D'autre part, la division de la particule à l'échelle nanométrique engendre une augmentation de la bande interdite résultant à une utilisation d'une radiation de courte longueur d'onde. Malgré ces nombreux intérêts, la photocatalyse utilisant le dioxyde de titane dispose aussi des faiblesses.

I.3.4. Force et Faiblesse de la photocatalyse

La photocatalyse offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage, de permettre la minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement. Elle se fait à la température ambiante et permet la dégradation des composés organiques indépendamment de leur structure moléculaire [81].

Divers anions peuvent être oxydés en des produits moins ou non-toxiques par photocatalyse. Par exemple les nitrites peuvent être oxydés en nitrates, les sulfites, thiosulfates sont convertis en sulfates alors que les cyanures peuvent être transformés en isocyanates ou en diazote ou encore en nitrate. Les métaux lourds sont généralement toxiques et peuvent être éliminés des eaux usées industrielles par la photocatalyse. Leurs cations sont réduits à la surface du catalyseur suivant l'équation :



Où M est le métal et n étant la valence de son ion.

C'est aussi l'une des techniques utilisées pour déposer un métal donné sur du dioxyde de titane par exemple : photo-déposition ou électrodéposition.

Quoique performante et respectueuse envers l'environnement, la photocatalyse a de nombreuses limites liées à des facteurs influençant les réactions de dégradation.

Les oxydes de métaux ayant des propriétés photocatalytiques sont généralement des semi-conducteurs à grande bande interdite. Ce qui requiert une utilisation des radiations énergétiques à savoir les UV. L'utilisation de la lumière visible ou solaire donne des rendements faibles. Le temps d'irradiation est aussi un facteur important à tenir compte et il est évident que plus le temps est grand plus le pourcentage de photodégradation est grand.

Ainsi les eaux usées très chargées sont très difficiles à traiter par photocatalyse, il faut un temps suffisamment long pour la dégradation totale.

La fixation du catalyseur sur un substrat est confrontée à des difficultés comme la diminution de la surface active, l'influence du substrat et l'adhérence du catalyseur alors que l'utilisation des poudres demande une étape onéreuse de filtration. Le pH est un facteur très influençant la vitesse de dégradation de composés organiques et une méconnaissance du pH surtout dans le cas des eaux usées peut s'avérer délicate pour un processus efficace. Ainsi une molécule organique ayant la même charge que celle de la surface du catalyseur en solution constitue une limite drastique au processus de photodégradation liée à une faible adsorption et à une répulsion qui défavoriserait la photodégradation directe.

La présence des oxydants comme H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$ peuvent être bénéfique pour la photooxydation des composés organiques particulièrement les colorants azoïques [82]. Cependant leur effet bénéfique dépend de leur concentration. Et dans le cas des eaux usées par exemple, leur forte concentration peut constituer alors un frein au traitement efficace par photocatalyse. Les anions et les cations communs des eaux sont HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} . Ici à cause de la charge électrique, seul l'ion ou le cation adsorbée à la surface peut avoir un effet significatif sur l'activité du catalyseur et donc le pH de charge zéro est aussi déterminant afin de déterminer les influences de ces espèces [83]. Il ressort que plus le pH de surface du catalyseur permet la fixation d'un anion ou cation, plus il peut inhiber l'activité s'il a cette affinité.

I.3.5. Conclusion

La photocatalyse est une voie émergente pour résoudre les problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. C'est un processus de purification combinant à la fois la catalyse hétérogène et les technologies solaires.

Le dioxyde de titane s'emploie de deux façons différentes pour des applications photocatalytiques :

- en suspension,
- supporté.

Dans ce dernier cas il faudra fixer ou faire un dépôt du photocatalyseur sur un support approprié, ce dont nous parlerons dans le paragraphe suivant.

I.4. Préparation de couches minces de dioxyde titane

Face aux difficultés (filtration ou séparation du photocatalyseur avec l'eau) liées à l'utilisation de l'eau traitée par photocatalyse utilisant le TiO_2 poudre, les limites liées à la technique (effet d'écran du catalyseur et les limites de transfert de masse), la photocatalyse supportée peut être une voie alternative.

Il est constaté que le dioxyde de titane fixé sous forme de couches minces a une faible activité par rapport à la poudre à cause de la diminution de la surface active. Toutefois une préparation minutieuse de ces couches permet d'augmenter considérablement cette photoactivité [84]. Si la couche est trop épaisse, les trous générés à l'intérieur de la couche auront du mal à diffuser vers la surface pour réagir. De même, lorsque la couche est trop mince, seule une petite quantité de lumière est absorbée [85].

Les techniques de préparation des couches minces ou films peuvent être classées en trois grandes catégories de dépôt de couches minces : dépôt chimique, les méthodes de dépôt physico-chimique et les méthodes physiques.

L'anodisation ou l'oxydation anodique de métaux tels Al, Ta, Ti, Zr, Nb, etc., est étudiée depuis plusieurs années car les films oxydes ont de nombreuses applications telles dans la fabrication de condensateurs et couches protectrices contre la corrosion des métaux.

Dans le cas du dioxyde de titane, le métal que l'on doit utiliser est le titane. Il ne s'agit pas ici du dépôt de TiO_2 mais d'une croissance de couche de TiO_2 . *Beranek et Kisch* [43] ont synthétisé des couches de dioxyde de titane par l'oxydation anodique : le système est constitué

de trois électrodes (feuille de titane fixée sur du cuivre (anode), fil de platine comme cathode et une électrode de référence constitué de Ag/AgCl).

La méthode de dépôt par voie vapeur chimique (CVD = Chemical Vapour Deposition) est l'une des techniques importantes de synthèse de films d'oxydes dans l'industrie.

Elle utilise comme matière première un précurseur transportable sous forme de vapeur dans un courant de gaz neutre. Le précurseur se décompose en formant du TiO₂ qui se dépose sur le substrat. Dans le travail de *Zhang et al.* [3], le Ti(OBu)₄ porté à 873 K dans le réacteur est transporté par du diazote pur à une vitesse de 400 ml/min sous une pression atmosphérique. Les conduits sont aussi chauffés afin d'éviter la condensation. La vapeur de Ti(OBu)₄ est décomposée en TiO₂ dans un autre réacteur où est placé le substrat en l'occurrence du charbon actif préalablement déshydraté à 573 K pendant 3 h.

Wagner et al. [86] ont préparé des films de TiN par CVD en utilisant du TiCl₄ et N₂ comme précurseur. La synthèse CVD a de nombreux avantages car elle est réalisable à l'air [87], donne une couche très compacte avec une forte adhérence au substrat [86]. Comparativement à la technique d'électrophorèse ou à la méthode sol gel, la technique CVD nécessite des réacteurs capables de supporter des hautes températures ; elle consomme beaucoup de gaz purs qui sont onéreux et nécessite un système lourd.

Les méthodes physico-chimiques de dépôt de couches de dioxyde de titane regroupent la technique sol gel (solution-gélification), la technique d'immersion dite « dip coating », l'électrophorèse etc.

La synthèse du dioxyde de titane et la synthèse de couche mince de dioxyde de titane par sol gel ont été largement étudiées par plusieurs chercheurs. La synthèse sol gel nécessite un précurseur de dioxyde de titane.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- Voie inorganique ou colloïdale: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

La méthode sol gel se fait en deux étapes : premièrement, les organométalliques sont hydroxylés souvent en milieu acide pour engendrer des monomères à polymériser. La deuxième étape consiste à la polymérisation de ces monomères. *Zhu et al.* [88] ont utilisé la

procédure suivante : 0,5 ml de $Ti(OBu)_4$ est ajouté à 15 ml de l'éthanol. Trois gouttes de HNO_3 mélangé à l'éthanol dans un rapport de 1/10 sont ajoutées au mélange. La solution résultante est vigoureusement agitée et homogénéisée aux ultra-sons pendant 15 min. Le mélange de coloration jaune pâle est marquée et gélifiée pendant 5 jours au bout desquels on obtient un gel. Cette synthèse a été aussi réalisée par *Pingxiao et al.* [36] en utilisant 10 ml $Ti(OBu)_4$ dans 50 ml d'éthanol. Les couches ou films sont obtenus en immergeant le substrat dans ce mélange. Dans ce cas, de l'acier inoxydable bien lavé avec de l'éthanol, est immergé dans la solution à l'aide d'un système permettant un mouvement ascendant et descendant à la vitesse de 3000 tpm. Le film est séché à la température de la salle et est ensuite calciné à la température comprise entre 350 et 550 °C pendant une heure afin de former du dioxyde de titane cristallin. Le mécanisme avec le $Ti(OBu)_4$ se présente en deux étapes [89]:

L'hydrolyse qui est un processus rapide:



Le composé amorphe obtenu est condensé pour former le dioxyde de titane selon :



Le tétra-iso-propoxyde de titane (TIP) est souvent utilisé accompagné du solvant isopropanol. Par exemple *Colon et al.* [16] ont utilisé 3,9 ml de TIP dans 200 ml d'isopropanol, le mélange agité et homogénéisé est dilué avec 200 ml d'eau pure.

Il faut remarquer qu'au cours de cette synthèse l'on peut réaliser le dopage en y ajoutant au gel ou la suspension le dopant ou son précurseur. Le gel peut être filtré et séché afin d'obtenir la poudre de dioxyde de titane.

Toutefois, que ce soit le film ou la poudre que l'on veut obtenir, il est impérieux de procéder à la calcination afin d'obtenir le TiO_2 car le gel est constitué du TiO_2 amorphe : $Ti(OH)_4$.

La synthèse sol gel est une méthode intéressante car elle permet d'obtenir des couches compactes de dioxyde de titane. Elle ne nécessite pas de substrat conducteur et utilise comme précurseur les alkoxydes de titane. *Colon et al.* [90] ont écrit que la précipitation sol gel du dioxyde de titane à partir des alkoxydes est une nouvelle et intéressante méthode pour la préparation de nanoparticules de TiO_2 de grande surface active.

La technique sol gel permet aussi l'introduction de surfactant dans le mélange réactionnel, ce qui peut entraîner des micelles dans le milieu réactionnel et par conséquent des pores dans la couche après calcination du surfactant. On peut également introduire de nanoparticules d'un métal donné pour réaliser le dopage de la couche mince ainsi synthétisée. Le processus sol gel

est une technique utilisant des précurseurs des produits, permettant un contrôle minutieux de tout le processus et de la synthèse d'une gamme de matériels (gel monolithique, fibres, film, et poudre) pour diverses applications [21]. L'obtention des couches par voie sol gel s'accompagne toujours de la méthode « dip coating ».

L'immersion régulière du substrat dans une solution colloïdale de TiO_2 ou précurseur de TiO_2 « dip coating » permet aussi d'obtenir un film après un certain temps. Le substrat bien nettoyé avec des solvants appropriés et rincé avec de l'eau pure est immergé de façon régulière avec la main (méthode manuelle) ou à l'aide d'un électromoteur mettant en rotation un axe central auquel est coordonné un second axe faisant un mouvement descendant et ascendant. A ce dernier axe on fixe le substrat qui plonge dans la solution ou suspension à une vitesse bien définie pendant un temps que l'on se donne. La technique « dip coating » a été utilisée par *Uzunova et al.* [91] pour préparer des couches de dioxyde de titane sur de l'acier inoxydable à partir d'une suspension de (P25) Degussa. Dans la technique de dépôt par sol gel, le « dip coating » est l'étape qui consiste à l'obtention du film ou de la couche et par conséquent, elle fait partie intégrante de la méthode sol gel. Par exemple *Osugi et al.* [92] ont déposé du dioxyde de titane sur des feuilles de titane par sol gel : le TIP comme précurseur de TiO_2 a été hydrolysé dans l'éthanol, l'acide nitrique et l'eau. Les couches ont été préparées par « dip coating » à partir de cette solution colloïdale.

La méthode de dépôt par électrophorèse est simple et très adaptée pour la synthèse de film de céramique [93, 94] ou de cathode en carbone à partir de sa poudre [5]. L'électrophorèse permet d'obtenir de couches homogènes dont l'épaisseur est contrôlable et constitue un processus peu coûteux qui requiert un équipement simple [94]. *Guo et Zhou* [95] dans leur étude du dépôt de nacre par électrophorèse, reportèrent qu'elle est une importante technique alternative de synthèse de couches car elle est rapide, reproductible, peu coûteuse et permet la formation de couches de forme et structure complexes.

L'électrophorèse est un processus qui se déroule en deux étapes :

1^{ère} étape : les particules chargées (TiO_2 par exemple) en suspension dans le liquide (électrolyte) migrent vers une électrode sous l'effet d'un champ électrique créé par une tension continue : c'est l'électrophorèse [5, 93].

2^{ème} étape : ces particules se déposent sur l'électrode substrat en formant une relative couche compacte.

Dans le cas du dioxyde de titane, nous savons que les particules sont chargées positivement en milieu acide et négativement en milieu basique ; cette charge va imposer la position du substrat car dans le cas de la charge positive, le substrat sera la cathode alors qu'il doit être anode dans

le cas contraire. Le schéma suivant montre le montage et les processus décrits dans les étapes ci-dessus.

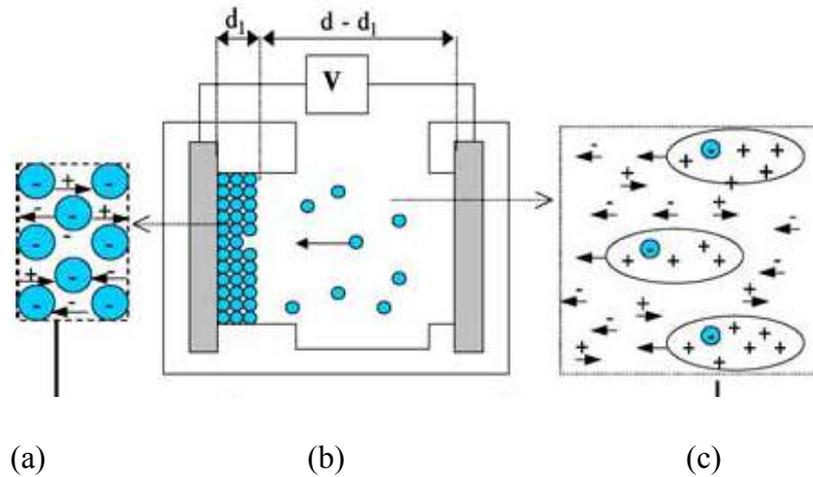


Figure 9: Schéma du montage pour la réalisation de couches minces de TiO_2 par le processus d'électrophorèse. (a) coupe de la couche en formation, (b) réacteur de dépôt, (c) coupe de la suspension montrant le mouvement des particules chargées.

L'électrophorèse est influencée par plusieurs paramètres: la tension appliquée entre les deux électrodes V (volt), le temps de dépôt t (s), la mobilité des particules μ ($\text{m}^2/\text{V.s}$), la surface des électrodes A (cm^2), la distance entre les électrodes d (cm), la masse initiale de la poudre (TiO_2 par exemple) M_0 (g), le volume de la suspension v (cm^3), la densité du solide en poudre (utilisée pour la suspension $\rho_{\text{dép.}}$ (g/cm^3), la charge effective de la poudre de TiO_2 $Q_{\text{eff.}}$ (mC/g), la conductivité des ions dans la suspension σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$), le facteur (valence ionique) k , le facteur d'arrangement des particules qui se déposent, p .

A partir de ces facteurs pour la plupart limitant, la couche ne peut pas croître indéfiniment.

Les particules chargées se déplacent sous l'effet d'une force, la force électrostatique induit est:

$$F = qE \quad \text{Equation 20}$$

où q est la charge électrique des particules.

La vitesse de déplacement des particules est proportionnelle au champ par la relation suivante:

$$V_i = \mu E \quad \text{Equation 21}$$

où μ est la mobilité des particules chargées. Alors la relation $F = q.E$ devient :

$$F = q \frac{V_i}{\mu} = \gamma V_i \quad \text{Equation 22}$$

où

$$\gamma = q / \mu \quad \text{Equation 23}$$

Ce nouveau paramètre est appelé coefficient de friction.

Le champ électrique qui règne entre les plaques est donné à chaque instant par la relation suivante :

$$E = \frac{\Delta V}{d - d_1} \quad \text{Equation 24}$$

d = distance entre la couche et l'autre électrode, d_1 = épaisseur de la couche et ΔV est la différence de potentiel.

Au cours du dépôt, la couche et la suspension électrolytique constituent deux résistances qui limitent la progression (croissance) de la couche. Au niveau de la couche on définit deux résistances à savoir la résistance des particules déposées et la résistance de l'électrolyte inter-particulaire au niveau de la couche. Ces deux résistances sont calculées par les expressions empiriques suivantes :

$$R_c = \frac{d_1}{\sigma_c p A} \quad \text{Equation 25}$$

$$R_s = \frac{d_1}{\sigma_s (1 - p) A} \quad \text{Equation 26}$$

R_c = résistance de la couche et précisément les particules constituant cette couche, R_s = résistance de la suspension ou de l'électrolyte entre les particules formant la couche, σ_c = conductivité de la couche, σ_s = conductivité de la suspension ou de l'électrolyte, A = surface géométrique de la couche.

La résistance équivalente des deux précédentes en parallèles est donnée par :

$$R_e = \frac{R_c R_s}{R_c + R_s} \quad \text{Equation 27}$$

L'électrolyte développe deux types de résistances qui sont exprimées par :

$$R_{is} = \frac{d - d_1}{\sigma_{is} A} \quad \text{Equation 28}$$

$$R_{ps} = \frac{d - d_1}{\mu \cdot C \cdot A \cdot Q_{eff}} \quad \text{Equation 29}$$

R_{is} = résistance de l'électrolyte, R_{ps} = résistance des particules en suspension dans l'électrolyte (par exemple les particules de TiO_2), d = distance entre les électrodes, d_1 = épaisseur de la couche, C = concentration des particules qui se déposent, μ = mobilité des particules, Q_{eff} = charge effective des particules en C/Kg.

La résistance équivalente est donnée par:

$$R'_e = \frac{R_{is} \cdot R_{ps}}{R_{is} - R_{ps}} \quad \text{Equation 30}$$

La résistance totale de la cellule de dépôt est donnée par

$$R_{tot} = R_e + R'_e \quad \text{Equation 31}$$

Si le potentiel appliqué est V_a alors le courant au travers la cellule est calculée suivant

$$I = \frac{V_a}{R_{tot}} \quad \text{Equation 32}$$

Ainsi le champ électrique peut aussi s'exprimer par :

$$E = \frac{V_a}{d - d_1} = \frac{IR_{tot}}{d - d_1} \quad \text{Equation 33}$$

Hamaker [96] a empiriquement montré que la masse du dépôt varie avec la valeur du champ électrique E selon l'équation :

$$\frac{dy}{dt} = \mu E C A \quad \text{Equation 34}$$

Si M_0 est la masse initiale du TiO_2 et v le volume de la suspension, la concentration de la suspension décroît avec l'accroissement du rendement selon l'équation :

$$C = \frac{M_0 - y}{v} \quad \text{Equation 35}$$

et si l'on introduit cette expression dans l'équation de Hamaker on obtiendra alors comme expression du rendement :

$$y = M_0(1 - e^{-Et/v}) \quad \text{Equation 36}$$

Cette équation indique clairement que lorsqu'on augmente l'intensité du champ électrique, le rendement du dépôt augmente et donc l'épaisseur augmente aussi.

L'augmentation du champ électrique peut entraîner par ailleurs une mauvaise organisation de la couche (manque d'uniformité). Le temps de dépôt est également lié au rendement massique de la couche mais les études ont montré que ce dernier a peu d'influence en comparaison de celle du champ électrique et que cette influence n'est visible que dans le cas où E est constant [94]. La synthèse de couches minces par électrophorèse nécessite un contrôle de trois paramètres afin d'avoir une bonne couche qui s'adhère bien et avec une bonne organisation des particules : la tension appliquée (champ électrique E), la concentration en particules du matériau que l'on dépose et le temps de dépôt. *Villarreal et al.* [33] ont préparé les couches de TiO_2 (P25) sur $\text{SnO}_2 : \text{F}$ avec une photoactivité optimale avec 10 V de tension appliquée pendant 20 s. Pour obtenir une couche optimale du même matériau sur du substrat Ti-6Al-7Nb à partir d'une suspension 2 g TiO_2 dans 200 ml d'acétone et 0,15 g d'iode, *Moskalewicz et al.* [93] ont appliqué une tension de 10 V pendant 2 min.

La bonne qualité de la couche (uniformité, structure prévue) dépend aussi du solvant. *Wang et al.* [94] ont montré que l'éthanol est meilleur solvant que l'acétone pour déposer du diamant sur de l'acier. Avec le dioxyde de titane l'éthanol ou le méthanol sont de meilleurs solvants. Le méthanol a été utilisé dans la préparation de couches de TiO_2 (P25) par *Villarreal et al.* [33]. Après le dépôt par électrophorèse une seconde étape consiste au séchage ou à la calcination à une température correspondant à la phase que l'on désire avoir. Ce processus permettra une adhésion plus ou moins forte du dépôt au substrat. Une adhésion minimale est souhaitable dans l'optique d'une réutilisation du substrat. Dans certains cas, on constate que l'adhésion proviendrait de la réaction entre le matériau déposé et le substrat. Ce dernier peut être ainsi une source de dopage du matériau qui constitue la couche. Un phénomène de fissuration des couches est souvent observé après la calcination. Ce phénomène est d'autant plus important que l'épaisseur de la couche est élevée.

Dans leurs travaux, *Van Der Biest et al.* [97] ont constaté que le dépôt de matière carbonée sur du fer est limité à 125 μm , au-delà la couche se craquelle après la calcination. Dans les conditions similaires, le dépôt de TiB_2 permet jusqu'à 5 mm d'épaisseur alors que celui de

l'alumine est limité à 350 μm . Cette variation permet de dire que l'épaisseur critique que l'on peut obtenir dépend du matériau déposé.

L'électrophorèse est une méthode intéressante et prometteuse pour la préparation de couches minces de matériaux céramiques et des oxydes. Cependant, elle dispose de quelques limites :

- substrat nécessairement conducteur (acier inoxydable, FTO, ITO, Ti, ...) qui subissent la corrosion et la passivation,
- faible adhésion de la couche au substrat.

Pour ce dernier inconvénient qui est surmontable par un contrôle minutieux des paramètres de dépôt, d'autres techniques telles que l'anodisation, la méthode CVD, la méthode PVD en font un de leur avantage. La morphologie et les propriétés physicochimiques de couches obtenues par PVD ont ouvert la voie à de nombreuses applications telles le revêtement et la protection contre la corrosion. Les couches obtenues par PVD sont très compactes, résistives contre la corrosion et la chaleur, et sont très adhérentes au substrat [98]. La synthèse par PVD nécessite de matériel lourd. La pulvérisation cathodique est une méthode d'éjection de particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. La réaction du titane avec de l'oxygène activé forme alors des couches de TiO_2 à la surface des échantillons ou plaques :



L'utilisation des couches minces permet de s'affranchir des difficultés inhérentes à la filtration, cependant la tenue mécanique et le substrat sont d'autres paramètres à maîtriser.

Dans le processus de traitement des eaux, la couche du dioxyde de titane doit avoir les caractéristiques impératives suivantes :

- une bonne adhérence catalyseur/support,
- le processus de fixation du catalyseur ne doit pas perturber l'activité photocatalytique.

La première caractéristique est essentielle car la jonction catalyseur/support doit résister à la fatigue engendrée par les interactions fluide/particules au sein du réacteur sous peine d'avoir un détachement des particules du support. Il est donc impérieux après fixation et avant utilisation de la couche de procéder à une vérification de la tenue mécanique qui permettra de s'assurer de la non abrasion ou décapage de la couche.

En conclusion, il existe plusieurs méthodes de fixation ou synthèse de couches minces de TiO_2 . Les méthodes sol gel, PVD, CVD, et anodisation sont dites in situ car le photocatalyseur TiO_2

est synthétisé au cours du dépôt. Les autres méthodes que nous avons étudiées correspondent à la fixation après synthèse, donc on doit disposer du TiO₂ (P25, PC500 ...) avant le processus de dépôt. Une bonne adhérence du photocatalyseur sur un substrat relativement neutre s'avère indispensable pour maximiser les réactions à l'interface photocatalyseur/électrolyte.

I.5. Photoélectrochimie, Interface semi-conducteur/électrolyte

I.5.1. Définition

La photoélectrochimie est la partie de la chimie qui étudie les processus d'échanges électroniques qui sont initiés ou induits par une radiation lumineuse arrivant sur un matériau. *Honda [99]* a défini que la photoélectrochimie est l'ensemble des réactions sur une électrode dans un état excité. L'excitation peut concerner directement l'électrode métallique ou semi-conductrice ou les molécules adsorbées à la surface d'une électrode ou à l'interface électrode/électrolyte. Ces réactions peuvent être une suite d'excitations des composés réactifs en solution. La photoélectrochimie concerne plus les matériaux semi-conducteurs.

C'est un instrument chimique puissant permettant d'évaluer la photoactivité ou l'activité sous radiation appropriée des matériaux semi-conducteurs cristallins ou nanocristallins, tel que le TiO₂ [100]. La photoélectrochimie est aussi conçue généralement comme étant une étude qui porte sur l'effet de l'irradiation sur le processus de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte [101]. Ainsi, une réaction photoélectrochimique est l'ensemble des phénomènes qui permettent la conversion de l'énergie des photons d'une radiation lumineuse en énergie électrique (paires électron-trou), cette dernière énergie pouvant induire ensuite des réactions chimiques telles que les réactions d'oxydation et de réduction.

La nature du courant et du potentiel, rend compte des réactions qui se déroulent à l'interface de l'électrode de travail (ET) et l'électrolyte. Les réactions qui ont lieu à la surface de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte dépendent de la nature de l'électrode ou du matériau mais aussi des entités que comporte l'électrolyte. En variant le potentiel, le courant varie. Le potentiel est varié entre un premier potentiel E_1 et un deuxième E_2 et ce domaine de potentiels définit alors la zone d'électro-activité. Ce domaine est souvent petit de l'ordre de 1 V afin de pouvoir détecter les réactions d'oxydation et de réduction soit du matériau soit des composés présents dans l'électrolyte.

Dans le domaine d'électro-activité, l'ensemble des phénomènes peuvent être élucidés par la chimie des interfaces qui explique le mouvement ou transfert des charges et la variation d'énergie des bandes aux interfaces semi-conducteur/électrolyte et interfaces métal/électrolyte.

I.5.2. Interfaces semi-conducteur/électrolyte

L'étude des processus aux interfaces semi-conducteur/électrolyte s'avère très intéressante et importante pour les technologies portant sur la corrosion, l'électrocatalyse, la détection, les batteries, la photocatalyse etc. [102].

La grande particularité des semi-conducteurs est la possibilité d'introduction de certaines impuretés qui peuvent augmenter le nombre de porteurs de charges de plusieurs ordres de grandeurs. Il existe de ce fait trois types de semi-conducteurs à savoir :

- un semi-conducteur intrinsèque (i-SC)
- un semi-conducteur de type n (n-SC)
- un semi-conducteur de type p (p-SC) :

Les semi-conducteurs dopés de type n et p sont appelés semi-conducteurs extrinsèques. Le dioxyde de titane est un semi-conducteur naturellement de type n car les porteurs négatifs sont plus nombreux que les porteurs positifs.

Si n_i représente la densité intrinsèque de porteurs de charges positives ou négatives, les approximations de *Maxwell Boltzmann* donnent :

$$n \times p = n_i^2 \quad \text{Equation 38}$$

avec

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{k_B T}\right) \quad \text{Equation 39}$$

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_f - E_v}{k_B T}\right) \quad \text{Equation 40}$$

où N_c et N_v représentent respectivement les densités d'états dans la bande de conduction et dans la bande de valence, k_B est la constante de Boltzmann et E_f est le niveau de Fermi.

On appelle le niveau de Fermi, le potentiel de référence pour l'occupation des niveaux d'énergie: c'est le potentiel électrochimique des électrons qui doit rester constant dans un matériau à l'équilibre (pas de tension imposée ni d'injection ou création de porteurs).

La création de porteurs de charges peut être causée par une onde thermique ($E = k_B T$) ou une radiation lumineuse dont les photons ont une énergie ($E = h\nu$) au moins égale à celle de la

bande interdite du semi-conducteur. L'excitation lumineuse est la plus importante génératrice de paires électron-trou. On définit la génération comme étant le taux de création de paires électron-trou par seconde et par cm^3 du semi-conducteur. C'est une grandeur donnée par:

$$G = r \times n_i^2 \quad \text{Equation 41}$$

où r est un coefficient qui dépend de la température et de la densité de défauts.

L'un des facteurs limitants de la photoélectrochimie est la recombinaison de paires électron-trou. Elle est définie par la fonction R donnant le nombre de paires électron-trou par seconde et par cm^3 :

$$R = r \times n \times p \quad \text{Equation 42}$$

Ce phénomène limite les réactions électrochimiques qui suivent la photogénération des électrons qui ont une mobilité hasardeuse dans un semi-conducteur nanoparticulaire.

Les électrons se déplacent sous l'effet d'une agitation thermique ou sous l'effet d'un champ électrique. L'agitation thermique ne donne pas lieu à un courant car le déplacement dans un sens ou dans le sens opposé étant équiprobable, la vitesse moyenne est nulle. Par contre, sous l'effet d'un champ, l'électron se déplace dans une direction bien donnée donnant lieu à un courant. L'équilibre entre la force de frottement F_r et la force de Coulomb F_c entraîne une vitesse des électrons constante donnée par

$$V_e = \frac{q\tau}{m} \varepsilon \quad \text{Equation 43}$$

où m est la masse de l'électron, q sa charge, ε est le coefficient diélectrique du semi-conducteur et τ le temps entre deux chocs. Cette vitesse induit un courant électrique donné par la loi d'Ohm généralisée :

$$J = n \cdot q V_e = \varepsilon \sigma \quad \text{Equation 44}$$

où σ est la conductivité donnée par :

$$\sigma = n \times q \times \mu \quad \text{Equation 45}$$

(cas des électrons) alors que concernant les trous on écrira :

$$\sigma = p \times q \times \mu \quad \text{Equation 46}$$

où μ est la mobilité de la particule ou de l'entité définie par

$$\mu = \frac{q\tau}{m}$$

Les électrons ont une mobilité plus grande que celle des trous et par conséquent la conduction par les électrons est plus grande et bénéfique.

Le niveau zéro arbitraire de l'échelle des énergies des électrons est celui du vide. Afin qu'un électron de la bande de valence atteigne la bande de conduction, il faut lui fournir une énergie au moins égale à celle de la bande interdite E_g . Dans un semi-conducteur intrinsèque, le nombre de porteurs de charge varie entre 10^{16} et 10^{19} cm^{-3} .

I.5.3. Electrodes

Une électrode à l'interface de laquelle se déroulent les phénomènes d'oxydations se comporte comme une anode alors que les réactions de réduction se déroulent à une cathode. Il existe ainsi deux types de courant à savoir un courant d'oxydation et un courant de réduction.

I.5.4. Courant d'oxydation et courant de réduction

Les électrons et les trous peuvent diffuser de l'interface où ils sont produits vers l'intérieur selon le niveau de Fermi du semi-conducteur.

Un courant d'oxydation ou courant anodique est compté par convention positivement. Il correspond à la diffusion des électrons lorsqu'ils sont majoritaires alors que l'on aura un courant cathodique dans le cas où se sont les trous majoritaires qui diffusent. C'est dire que le courant anodique se produit lorsqu'une oxydation a lieu à la surface de l'électrode. Le courant cathodique va correspondre au phénomène de réduction à la surface de l'électrode.

Dans le cas d'un semi-conducteur illuminé, la densité totale de photocourant est donnée par la relation :

$$J = e(J_n(d) - J_p(d)) \quad \text{Equation 48}$$

$$J = e \left[D_n \left(\frac{dn(x)}{dx} \right)_{x=d} - D_p \left(\frac{dp(x)}{dx} \right)_{x=d} \right] \quad \text{Equation 49}$$

où n et p sont les nombres d'électrons et de trous, d est l'épaisseur de la couche du photocatalyseur, D_n et D_p sont les coefficients de diffusion respectivement des électrons et des trous, e : est la charge élémentaire. A l'équilibre, pour les deux types de porteurs de charge, on a la relation suivante :

$$D_n \frac{d^2 n}{dx^2} + G_n(x) - R_n(x) = 0 \quad \text{Equation 50}$$

$$D_p \frac{d^2 p}{dx^2} + G_p(x) - R_p(x) = 0 \quad \text{Equation 51}$$

$G(x)$ est la génération et $R(x)$ la recombinaison de paires électron-trou.

En l'absence de toute molécule organique la génération est la même pour les trous et les électrons mais les termes de transport et de recombinaison sont différents.

Dans le cas de l'anatase, la forme cristalline la plus active en photocatalyse, la recombinaison (réaction des trous avec les espèces réductrices de l'électrolyte) est plus forte pour les trous. Ainsi les électrons sont plus nombreux que les trous : ce qui favorise un courant anodique suite à la diffusion de ces électrons vers l'arrière du contact.

Au cours de la diffusion, ces électrons sont susceptibles d'être piégés par leurs accepteurs comme l'oxygène.

I.5.5. Electrolytes

Les électrolytes sont des conducteurs ioniques. Les charges sont localisées dans les orbitales moléculaires des espèces ioniques. Un électrolyte peut être inerte c'est-à-dire ne participe pas aux réactions de transfert de charges. Un électrolyte est défini par un couple redox : Ox/Red .

Les réactions entre les deux espèces sont les suivantes:



Le modèle de *Gerischer-Marcus* décrit les espèces ioniques comme des états électroniques vides et remplis :

$Ox^{(z+)}$ est l'état vide et l'état occupé correspond à $Red^{(z+)}$

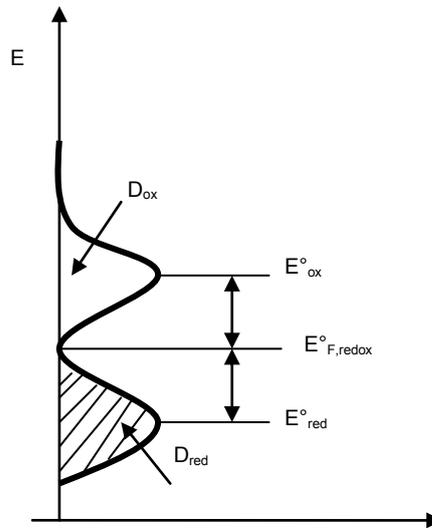


Figure 10: Fonction de distribution des états d'énergie pour des électrons dans un électrolyte.

Les densités de ces espèces sont calculées par les expressions suivantes:

$$D_{ox}(E) = C_{ox} \times W_{ox}(E) \quad \text{Equation 54}$$

$$D_{red}(E) = C_{red} \times W_{red}(E) \quad \text{Equation 55}$$

C_{ox} et C_{red} représentent les concentrations alors que W_{ox} et W_{red} sont des fonctions des densités d'états des espèces oxydées et réductrices. Cette fonction d'état est donnée par la formule :

$$W(E) = (4\pi\lambda T)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{(E_t - E)^2}{4\lambda KT}\right) \quad \text{Equation 56}$$

λ est l'énergie de réorganisation, E_t est la probabilité de trouver une espèce *Ox* ou *Red* à un niveau t . Le modèle fait l'approximation en considérant le potentiel redox comme le niveau de Fermi de l'électrolyte. C'est un modèle de transfert isoélectronique appliqué par de nombreux électrochimistes des semi-conducteurs car à partir d'un tel schéma d'énergie il est possible de prédire la bande d'énergie mise en jeu au cours du processus de transfert de charge aux interfaces.

I.5.6. Modélisation d'une interface semi-conducteur/électrolyte

Lorsqu'un semi-conducteur est en contact avec un électrolyte, on assiste à une courbure des bandes de valence et de conduction. Celles-ci se courbent par rapport à leur position au sein du semi-conducteur et les niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte s'égalisent [103]. La courbure se fait vers les potentiels bas dans un semi-conducteur de type n alors que les bandes se courbent vers les potentiels plus élevés dans un semi-conducteur de type p (voir la figure 11). Cette courbure est due à l'accumulation des porteurs de charges du côté du semi-conducteur dans une zone ou couche d'épaisseur variable appelée zone ou couche de charge d'espace. Sans accumulation des porteurs de charge, les bandes sont plates. Dans la zone de charge d'espace, il se crée un champ électrique qui assiste la bonne séparation des paires électron-trou et plus il est grand, plus la séparation est bonne [103]. Cette courbure de bandes dépend de la différence de potentiel entre la surface et l'intérieur du semi-conducteur. Ce champ électrostatique peut provenir d'une polarisation de l'électrode et en l'absence d'une polarisation, il dépend du niveau de Fermi du couple redox présent dans l'électrolyte. Tous ces phénomènes entraînent la formation d'une couche compacte et d'une couche diffuse à l'interface semi-conducteur/électrolyte. La couche compacte proche du semi-conducteur est appelée couche de *Helmholtz* dans laquelle le potentiel varie linéairement en fonction de la distance. L'épaisseur de la couche diffuse selon le modèle de *Gouy-Champan*, dépend de la concentration ionique de l'électrolyte et plus cette concentration est grande, plus cette couche est indiscernable de la couche de *Helmholtz*.

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée à une électrode semi-conductrice, la position des bandes de valence et de conduction aux bords de ces bandes ne varie pas mais seulement leur courbure change à l'intérieur. Si la polarisation est positive (anodique), les trous s'accumulent dans la bande de valence mais pour une polarisation cathodique, ce sont les électrons qui s'accumulent dans la bande de conduction.

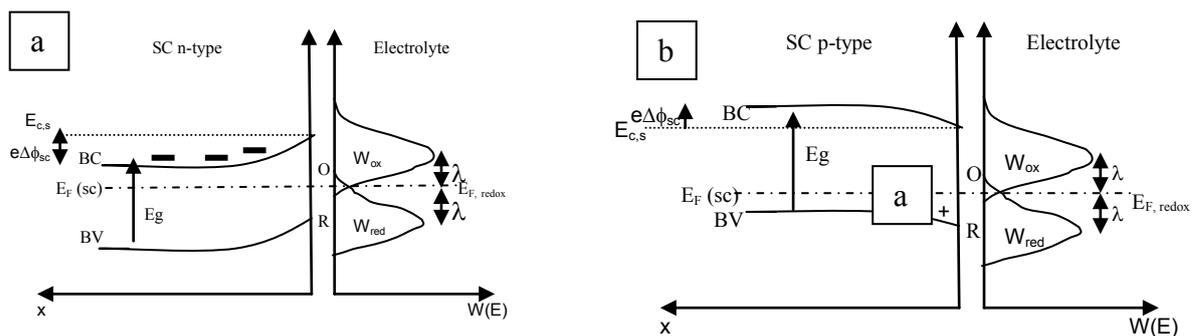


Figure 11 : Diagramme énergétique de la jonction semi-conducteur/électrolyte dans les conditions d'équilibre (a) : semi-conducteur de type n, (b) : semi-conducteur de type p, λ est l'énergie de réorganisation, $e\Delta\phi_{sc}$ est l'énergie liée à la courbure de la zone de charge d'espace. La coupe d'une interface semi-conducteur/électrolyte selon le modèle de *Helmholtz* et la variation du potentiel à travers cette jonction, sont présentées dans la figure 12 suivante.

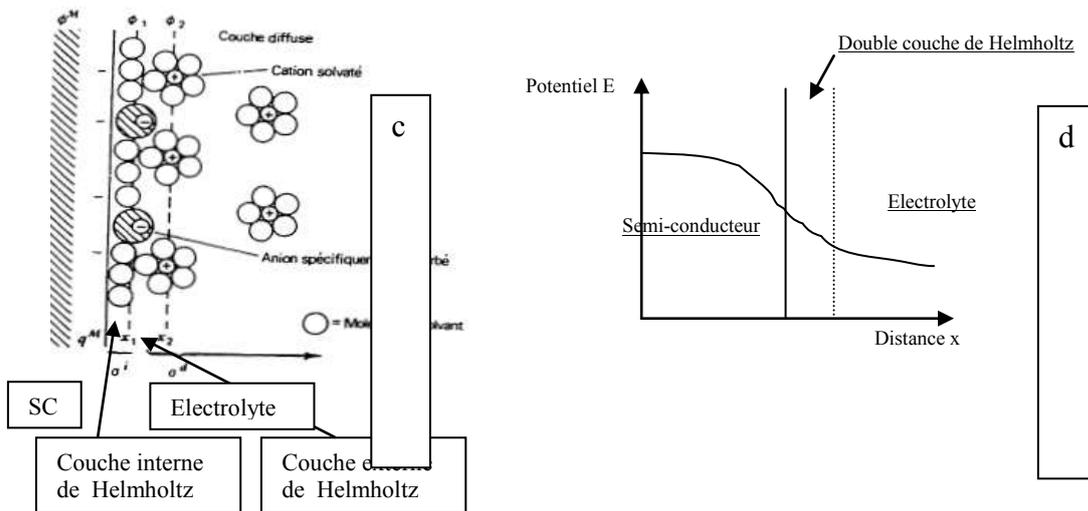


Figure 12 : Interface semi-conducteur/électrolyte : (c) couches de *Helmholtz*, (d) variation du potentiel a travers la jonction.

Dans un circuit électrique équivalent, la jonction semi-conducteur/électrique est modélisée par deux capacités en série : capacité du semi-conducteur précisément de la zone de déplétion ou zone de charge d'espace (C_{sc}) et la capacité de la couche de *Helmholtz* (C_H) [104].

Il est prouvé que la capacité du semi-conducteur est largement inférieure à celle de la couche de *Helmholtz* car cette dernière a une très faible épaisseur entrainant ainsi une grande capacité. Les deux capacités étant en série (figure 13), si l'on ne tient pas compte des états localisés pouvant exister à la surface du semi-conducteur, la capacité de l'interface est représentée par le schéma équivalent suivant :

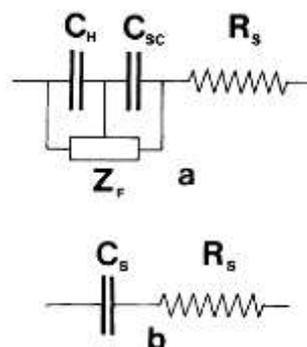


Figure 13: Schéma équivalent de l'interface semi-conducteur/électrolyte, a) : faible et moyenne fréquence, b) : haute fréquence, Z_f : est une impédance liée aux fuites et elle peut être négligée à haute fréquence, R_s : résistance du semi-conducteur et de l'électrolyte.

La capacité équivalente est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{SC}} \quad \text{Equation 57}$$

Si $C_H > C_{sc}$ alors $C \approx C_{sc}$. Ainsi la capacité du semi conducteur qui est celle correspondant à la zone de charge d'espace (ZCE) peut être déterminée par les mesures d'impédance électrochimique. Dans le cas où la jonction est illuminée par une radiation appropriée et en l'absence de potentiel extérieur imposé, la courbure des bandes diminue et leur énergie tend vers celle des bandes plates. Le décalage du niveau de Fermi du semi-conducteur entraîne un photo-potential qui correspond à eE_{ph} où E_{ph} est la différence de niveau de Fermi entre la première position à l'obscurité et la nouvelle position sous irradiation. La figure 14 montre l'effet de l'illumination sur la courbure des bandes dans un semi-conducteur de type n.

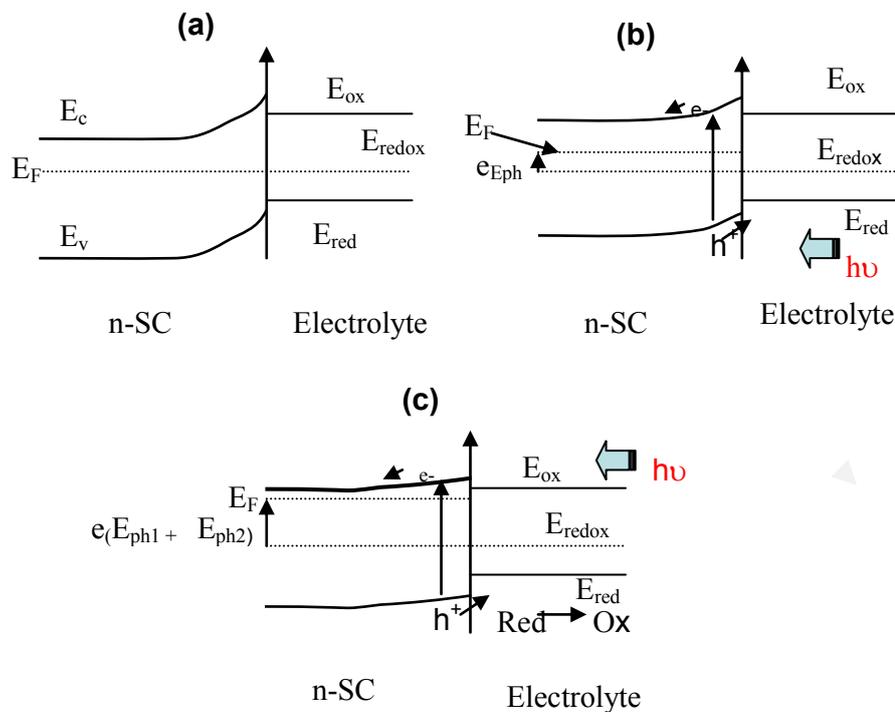


Figure 14: Schéma illustrant les niveaux énergétiques à l'interface SC/électrolyte

(a) : condition d'équilibre, les niveaux de Fermi s'égalisent à l'obscurité, (b) : sous irradiations lumineuses : génération de paires électron-trou et création de photo-potentiel, (c) sous illumination avec transfert de charge et oxydation de l'espèce réductrice en solution : le photopotentiel devient $V_{ph} = e (E_{ph1} + E_{ph2})$ où E_{ph1} est le photopotentiel avant transfert de charge et E_{ph2} celui lié au transfert et oxydation des espèces Red.

Les phénomènes tels que relatés ci-dessus concernent le cas d'un semi-conducteur massif. Dans un semi-conducteur nanostructuré la séparation des paires électron-trou semble essentiellement contrôlée par la cinétique de transfert de charge à l'interface semi-conducteur électrolyte [33]. Dans les nanoparticules, les électrons photogénérés diffusent au hasard à travers les pores de la couche. Cette diffusion hasardeuse (voir figure 15) augmente leur piégeage par des accepteurs et explique aussi la lenteur du processus photocatalytique.

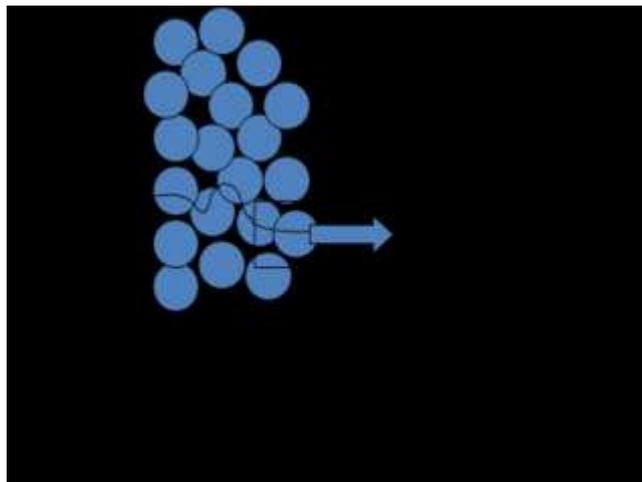


Figure 15 : Schéma d'une interface semi-conducteur nanoparticulaire/ électrolyte contenant des espèces Ox et Red.

Ici, il n'y a pas de courbure de bandes lorsqu'on prend l'ensemble des particules et les processus de photooxydation ou de réduction des espèces électrolytiques ou adsorbées peuvent être simultanées à l'interface, contrairement au semi-conducteur massif où une espèce peut réagir à l'interface à cause de la courbure des bandes. Dans le réseau formé par les nanoparticules, la séparation des paires électron-trou se fait grâce à la diffusion des électrons vers le contact avec le substrat. Les phénomènes de recombinaison sont limités par l'existence des espèces oxydables ou réductibles.

Cependant, certains auteurs affirment que les nanoparticules dans un film ou dans une couche mince sont interconnectées et forment en conséquence une membrane qui engendre la formation d'une zone de charge d'espace à l'interface avec l'électrolyte [105]. Cette théorie permet alors l'interprétation d'une interface semi-conducteur nanoparticulaire/électrolyte et la déduction des propriétés du semi-conducteur par l'analyse de Mott-Schottky par exemple.

Dans les deux cas si l'électrode semi-conductrice est reliée à une contre électrode par un circuit extérieur, un photocourant pourra circuler mais il faudra dans ce cas que les porteurs de charges minoritaires (les trous pour le TiO₂) arrivant à la surface de ce semi-conducteur passent en solution par l'intermédiaire d'une réaction électrochimique avec les ions ou les accepteurs dans l'électrolyte.

Une électrode semi-conductrice de type n polarisée donne les caractéristiques courants-potentiels illustrées par la figure 16 suivante :

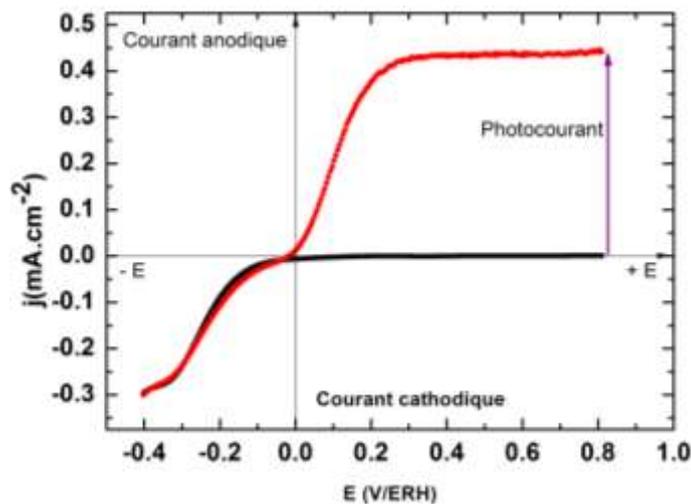


Figure 16: Caractéristique $j = f(E)$ d'une électrode de travail semi-conductrice.

Dans l'obscurité, la jonction agit comme une diode. Il est possible qu'à forte polarisation (anodique pour un n-SC et cathodique pour un p-SC) un courant important apparait lié à l'effet tunnel des porteurs majoritaires ou à un phénomène d'avalanche.

Comme la figure ci-dessus le montre, sous illumination avec une lumière d'énergie $h\nu \geq E_g$, l'on observe un saut de courant par rapport à celui dans l'obscurité et la différence entre le courant sous irradiation et le courant d'obscurité est le photocourant. Les caractéristiques courant-tension sous la lumière peuvent être expliquées par le modèle de Gärtner [106].

Selon Gärtner, la densité de courant j produit dans le semi-conducteur est donnée par la relation :

$$j = e\phi_0(1 - \exp(-\alpha W)/(1 + \alpha L_p))$$

Où φ_0 est le flux de photons incidents et α le coefficient d'absorption optique du semi-conducteur.

$$W = (2\varepsilon\varepsilon_0 / eN)^{1/2} (V - V_{fb} + k_B T / e)^{1/2} \quad \text{Equation 59}$$

est la largeur de la zone de charge d'espace, L_p est la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

En considérant que la longueur de diffusion des porteurs de charges minoritaires, les trous dans le cas du TiO_2 , est faible devant la longueur d'absorption des photons (condition vraie pour les composés photoélectrochimiques et non pour le Si ou le Ge), on peut négliger αL_p devant 1.

Dans ce cas de figure, la densité de courant devient :

$$j = e\varphi_0 (1 - \exp(-\alpha(2\varepsilon\varepsilon_0 k_B T / eN)^{1/2} (V - V_{fb})^{1/2})) \quad \text{Equation 60}$$

Cette relation montre que le photocourant démarre lorsque $V = V_{fb}$, c'est-à-dire lorsqu'une courbure de bande susceptible d'entraîner les porteurs de charges minoritaires vers la surface du semi-conducteur se forme.

En outre l'on peut constater aussi qu'à travers cette relation, le courant devient pratiquement constant lorsque αW devient supérieur à 1. Ce courant constant est appelé courant de saturation et indique que tous les porteurs de charges sont créés dans la zone de charge d'espace. Le rendement quantique est donné par la relation :

$$\frac{j}{e\varphi_0} = 1 \quad \text{Equation 61}$$

Le potentiel de bande plate est un paramètre important et sa connaissance permet de comprendre le processus de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte mais aussi les influences des impuretés dopantes. Sa position indique les niveaux de dopage et en cas de fort dopage, il est quasi-égal au potentiel du niveau de la bande de conduction [43]. En photoélectrochimie, sa connaissance et celle de la bande interdite du semi-conducteur permet la détermination des bords des bandes de valence E_v et de conduction E_c .

Le potentiel de bande plate est le potentiel d'équilibre électrochimique c'est-à-dire sans différence de potentiel entre le semi-conducteur et l'électrolyte. L'électrode peut être polarisée

de manière à ce que la différence soit nulle et obtenir ainsi les bandes plates. Le potentiel qui permet d'avoir cette situation est le potentiel de bande plate. En définitif, le potentiel de bande plate est le niveau de Fermi lorsque la chute de potentiel à travers la zone de charge d'espace s'annule. La méthode classique de détermination du potentiel de bande plate V_{fb} consiste à mesurer la capacité différentielle de l'interface semi-conducteur/électrolyte en fonction du potentiel imposé à l'électrode semi-conductrice. En tenant compte de l'approximation à savoir, négliger les états localisés pouvant exister à la surface du semi-conducteur, la relation de la capacité en fonction du potentiel de bande plate est donnée par la relation de Mott-Schottky :

$$C_{sc}^{-2} = (1/2\varepsilon\varepsilon_0eN)(V - V_{fb} - k_B T) \quad \text{Equation 62}$$

où V : est le potentiel appliqué, V_{fb} : potentiel de bande plate, F : la constante de Faraday, N : le nombre de porteurs de charges majoritaires, ε : la constante diélectrique du semi-conducteur, ε_0 : permittivité du vide.

Si l'on trace la courbe $1/C_{sc}^2$ en fonction du potentiel V imposé, on aura une courbe dont l'extrapolation de la partie linéaire donne la valeur de V_{fb} . Le rapport $k_B T/e$ est négligeable à température ambiante. Les courbes de Mott-Schottky posent quelques fois des problèmes de linéarités car l'électrode est influencée par plusieurs facteurs tels que la rugosité de la surface, la porosité du photocatalyseur, la non homogénéité des donneurs dans la zone de charge d'espace voire la contribution du substrat [35] alors que les méthodes spectroscopiques sont trop empiriques et ont fait l'objet de très peu d'études.

Ces difficultés qui apparaissent dans la détermination du V_{fb} par la méthode de Mott-Schottky ont entraîné le développement de nouvelles méthodes.

Ces méthodes bien que moins précises sont basées soit sur la mesure du photocourant [107] soit sur la mesure du photopotential [43]. Néanmoins elles sont faciles dans leur mise en œuvre et permettent une bonne compréhension des phénomènes aux interfaces semi-conducteurs/électrolyte. En effet, *Cao et al.* [107] ont déterminé le potentiel de bande plate par les courbes courant-potentiels (le photocourant) et estimé que le potentiel d'intersection du photocourant avec l'axe $j = 0$ correspond au potentiel de bande. Ils ont constaté que ce potentiel est influencé par la variation des densités de courant (qui est liée par la vitesse de balayage du potentiel) et le phénomène de recombinaison des paires électron-trou. Le potentiel de bande plate peut être déterminé à partir de l'évolution du photopotential en fonction de la puissance lumineuse. Ce potentiel change avec la nature de l'électrolyte particulièrement lorsque le pH change. Cette variation de potentiel est due à la chute de potentiel ΔV_h dans la

couche de *Helmholtz* qui s'explique par le caractère acide ou basique de la surface du semi-conducteur [108]. Cette surface peut réagir avec l'eau en s'associant avec un proton ou avec un ion hydroxyde entraînant un transfert de charge dans la couche de Helmholtz. En effet, la variation du potentiel de bande plate est linéaire et suit la loi de Nernst c'est-à-dire -0,059 V par degré de pH. En effet dans les conditions idéales, l'équation de Nernst est donnée par la relation suivante :

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{F} pH \quad \text{Equation 63}$$

A la température ambiante $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, la pente de cette équation de Nernst donne :

$$2,3 RT/F = - 0,059 \text{ [43, 109]}.$$

Connaissant V_{fb} ou E_{fb} , E_C est déterminé par la différence d'énergie entre le niveau de Fermi E_F et le niveau bas de la bande de conduction pour un semi-conducteur de type n. Par contre E_V est déterminé par la différence entre le niveau de Fermi et le niveau haut de la bande de valence pour un semi-conducteur de type p. Dans le cas de non dégénérescence (fort dopage), cette différence est donnée par:

Type n:

$$E_C - E_F = k_B T \ln(N_C / n_0) \quad \text{Equation 64}$$

Type p :

$$E_F - E_V = k_B T \ln(N_V / p_0) \quad \text{Equation 65}$$

où n_0 (p_0) est la densité d'électrons (trous) libres et N_c (N_v) est la densité d'états en bas de la bande conduction (haut de la bande de conduction). La distance entre les bords des bandes est déterminée par la largeur E_g de la bande interdite.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

II.1. Composés chimiques utilisés

Nous avons utilisé pour nos travaux le dioxyde de titane (P25) commercial et le dioxyde de titane sol gel que nous synthétisons nous même. Le dioxyde de titane (P25) commercial est une poudre blanche mésoporeuse de surface spécifique 50 m²/g. Il est utilisé directement dans la synthèse des couches sans aucune modification préalable. Cette poudre est généralement connue sous le nom de TiO₂ (P25) Degussa, du nom de la compagnie Allemande fabricante et est constituée de 80% de la phase anatase et de 20% de rutile.

Pour la synthèse sol gel, nous avons utilisé :

- Le tétra-*iso*-propoxyde de titane (TIP) qui est le précurseur du dioxyde de titane utilisé dans ce travail. Ce précurseur a été retenu car il est stable et peu onéreux. Il ne nécessite pas de source supplémentaire d'oxygène pour la formation de l'oxyde de titane et ses sous-produits de décomposition ne sont pas nocifs. Sa structure se présente comme l'indique la figure 17.

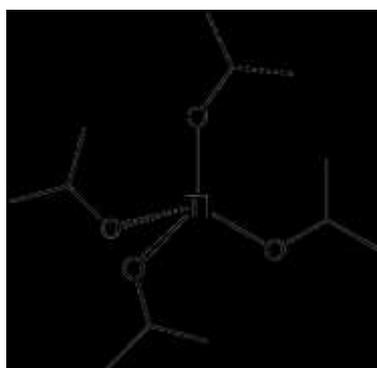


Figure 17 : Structure molécule du précurseur utilisé dans la synthèse sol gel.

Le tétra-iso-propoxyde de titane (TIP) utilisé est de pureté analytique, le fournisseur est Fluka.

- Le solvant dans lequel a lieu la synthèse est l'isopronol extra-pure (Accros Organics).
- Dans le cas du dopage avec l'azote, nous avons utilisé comme précurseur d'azote, le chlorure d'ammonium NH_4Cl de pureté 99,5% (Prolabo).

L'acide borique de formule H_3BO_3 pur de chez Touzart & Matignon, l'hexafluoro-titane di-ammonium de formule $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (Aldrich) ont été utilisés pour la synthèse du photocatalyseur de type $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$.

La méthionine utilisée comme précurseur d'azote et de soufre est de pureté analytique (Aldrich). Sa structure moléculaire se présente comme suit.

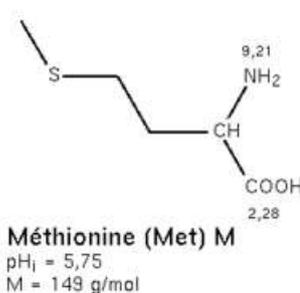


Figure 18 : Structure semi-développée de la molécule de méthionine.

Cet acide α aminé contient de l'azote et du soufre qui peuvent, dans une décomposition, libérer ces atomes.

Les matières colorantes sont caractérisées par leur spécificité à absorber les rayonnements dans le domaine visible (380 à 750 nm). Certains groupements de la molécule absorbent sélectivement certaines longueurs d'onde de la lumière blanche d'où sa transformation en lumière colorée par transmission ou par réflexion ou par diffusion. Ces groupements sont appelés les **chromophores**. La molécule colorante est dite **chromogène**. Il peut exister d'autres groupes du chromogène qui peuvent intensifier ou changer la coloration due aux chromophores : ce sont des **auxochromes**. Les colorants réactifs sont utilisés dans la teinture de coton et parfois dans celle de la laine et des polyamides. Ce sont des colorants de synthèse.

Un colorant réactif est un colorant susceptible de réagir avec les tissus comportant des motifs nucléophiles. L'appellation réactif est lié à la présence d'une fonction chimique de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. Les chromophores des colorants réactifs sont essentiellement constitués de familles azoïque,

anthraquinonique et phtalocyanine. Les colorants réactifs sont solubles dans l'eau. Les colorants de type azoïque sont caractérisés par le groupement fonctionnel azo (-N=N-) reliant deux groupes alkyles ou aryles identiques ou non. C'est l'existence de ce groupe azo entre les noyaux aromatiques qui engendre l'effet bathochrome : déplacement de l'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'ondes faisant apparaître les couleurs.

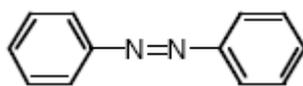


Figure 19 : Structure de l'azobenzène.

Par exemple l'azobenzène est de couleur jaune orangée. Le réactive black 5 et le réactive orange 16 sont des colorants azoïques réactifs.

- Le Reactive Orange 16 (RO16)

Ce colorant a pour formule brute : $C_{20}H_{19}N_3O_{11}S_3$, $2Na$ et sa masse molaire est $M = 617,54 \text{ g.mol}^{-1}$. Le Reactive Orange 16 donne une coloration orange comme son nom l'indique et absorbe au maximum à 495 nm. Il est soluble dans l'eau et une solution de 5 mgC/L (milligramme de carbone par litre) de ce colorant a un pH de l'ordre de 5,9. Ci-dessous nous montrons la structure moléculaire du Reactive Orange 16.

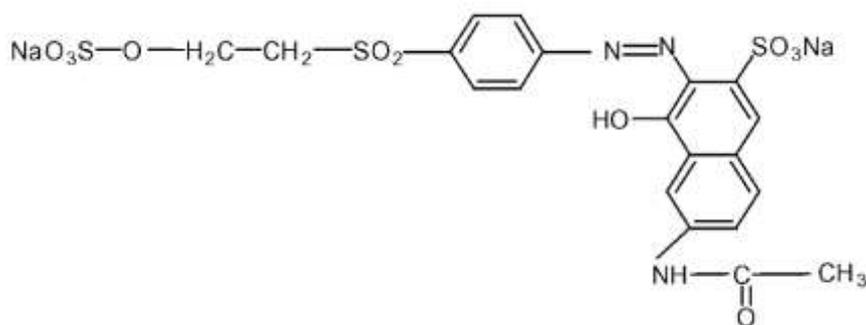


Figure 20 : Structure moléculaire du Réactive Orange 16 (RO16, $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$).

Nous avons utilisé un produit de Sigma Aldrich et la pureté est de 50%.

➤ Toxicité

Le Reactive orange 16 est un colorant de synthèse. Dans le document pour le médecin de travail N° 85 du 1^{er} trimestre 2001 de l'INRS, il est rapporté qu'un cas de rhinite allergique avec prurit digitale associé à un eczéma suintant des doigts est constaté chez un contremaître en teinturerie lors de la pesée de Reactive Orange 16 utilisé pour la teinture de fibre cellulosique.

- Reactive Black 5 (RB5)

La formule brute de ce colorant est $C_{26}H_{25}N_5O_{19}S_6, 4Na$ ($M = 991,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Soluble dans l'eau, il donne une coloration bleu sombre. Sa structure moléculaire se présente comme suit.

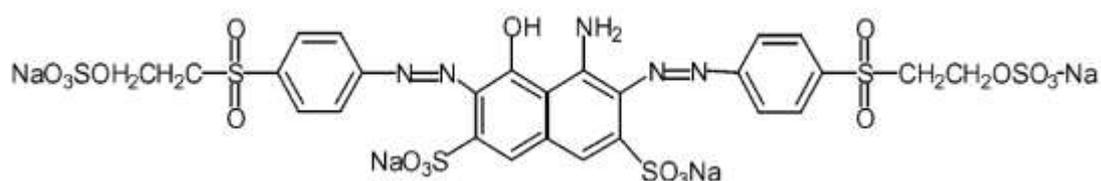


Figure 21 : Structure moléculaire du Reactive Black 5 (RB5, $\lambda_{\text{max}} = 599 \text{ nm}$).

Le Reactive Black 5 que nous avons utilisé est de Sigma Aldrich et la pureté est de 55%.

➤ **Toxicité**

Le Reactive Black 5 ou le Remazol 5 est aussi un colorant de synthèse de type azoïque (diazoïque).

Une étude a été réalisée par Nilsson dans 15 industries suédoises chez 1142 salariés dont 162 étaient exposés aux colorants. 6% se plaignaient des symptômes respiratoires et ou nasaux, apparus 9 fois sur 10 moins d'un an après le début de l'exposition. L'allergie aux colorants réactifs a été confirmée pour 3% d'entre eux. Particulièrement le Reactive Black 5 a donné tous les tests positifs.

II.2. Synthèse des photocatalyseurs

II.2.1. Dioxyde de titane sol gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en

solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. La synthèse sol gel très utilisée dans la littérature est basée sur l'utilisation d'un précurseur qui est complexé dans un solvant suivi de l'hydrolyse. Le matériau amorphe se forme après une condensation puis un traitement thermique s'en suit pour la cristallisation. La synthèse que nous avons réalisée suit le protocole suivant : nous ajoutons 9,6 ml du précurseur, le tétra-iso-propoxyde de titane à 10 ml de l'isopropanol.

La solution sous agitation et si possible dans un bain de glace (afin de retarder la réaction de TIP avec les traces d'eau du solvant). Le mélange est complété avec 10 ml d'eau ultra pure milli Q du laboratoire. Il se forme un gel qui est filtré puis séché dans une étuve à 70 °C pendant au moins une nuit. Le matériau obtenu est écrasé dans un mortier puis porté au four pendant une heure à 450 °C. Nous obtenons à la fin du dioxyde de titane cristallin.

II.2.2. Dopage des photocatalyseurs à l'azote

II.2.2.1. Dopage du TiO₂ (P25) Degussa à l'azote

- Choix du dopant

Le choix du chlorure d'ammonium est motivé par une étude préliminaire où l'ammoniac et l'acide nitrique ont été essayés. Dans ces études le chlorure d'ammonium seul donnait une suspension assez stable et permettait aussi d'obtenir un dépôt par l'électrophorèse dans le cas du TiO₂ (P25) ainsi que dans le cas sol gel. Ce sel est utilisé pour préparer une solution de concentration désirée. Cette solution est utilisée dans tous les processus de dopage à l'azote uniquement.

- Dopage

Dans une suspension du TiO₂ (P25) préparée selon la description que nous allons faire plus loin, nous ajoutons une quantité donnée de la solution de sel d'ammonium. Nous ajoutons ensuite une quantité bien donnée de la solution de chlorure d'ammonium dans une suspension de 12,5 g/l de TiO₂ dans le méthanol de façon à obtenir un pourcentage massique de 1,87% en azote par rapport au titane. La solution ainsi obtenue est chauffée à reflux dans un bain d'huile de 110 à 115 °C pendant au moins 4 heures sous atmosphère azote. Le système de chauffage à reflux est représenté par la figure 22 ci-dessus.

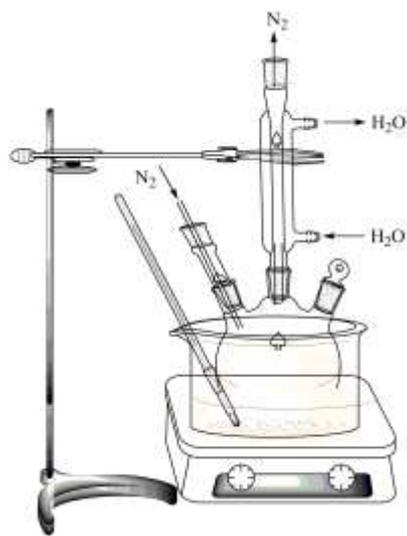


Figure 22 : Système de chauffage à reflux de la suspension de TiO₂ (P25) contenant le chlorure d'ammonium.

La température d'ébullition du méthanol étant de 64,7 °C, la suspension mise sous agitation, bout énergiquement tout le long du chauffage. Ce chauffage à reflux en condition riche en azote, vise la modification surfacique du dioxyde de titane TiO₂ par les atomes d'azote ou à une insertion des atomes d'azote dans les lacunes du TiO₂ à partir de NH₄⁺. Le matériau obtenu est noté par TiO₂-N (P25). La filtration de la suspension après ce processus hydrothermal donne une poudre brune.

II.2.2.2. Dopage du dioxyde de titane sol gel

Le dioxyde de titane sol gel dopé à l'azote a été synthétisé comme dans le cas non dopé en utilisant à la place de l'eau ultra-pure, une solution de NH₄Cl. Dans 100 ml de l'isopropanol, sont ajoutés 96 ml de TIP. La solution est hydrolysée par une solution de NH₄Cl 1 M dont le

volume est de 100 ml. Nous avons aussi fait des synthèses afin d'augmenter le taux d'azote en ajoutant au mélange TIP/isopropanol, 100 ml de NH_4Cl 2 M et 100 ml de NH_4Cl 3 M. Ces quantités de la solution de chlorure d'ammonium correspondent à des taux initiaux de l'azote par rapport au titane de 1,87; 3,74 et 5,61%. Les échantillons correspondant sont nommés par les formules $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-2$ et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-3$. En tenant compte de leur masse initiale, x vaut 0,14 ; 0,28 et 0,42 respectivement pour $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$ ($\text{TiO}_{1,86}\text{N}_{0,14}$), $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-2$ ($\text{TiO}_{1,72}\text{N}_{0,28}$) et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-3$ ($\text{TiO}_{1,58}\text{N}_{0,42}$). Après synthèse, le séchage et le traitement thermique sont suivis comme dans le cas de la synthèse de TiO_2 sol gel non dopé.

II.2.3. Co-dopage des photocatalyseurs

II.2.3.1. Cas du TiO_2 sol gel par la méthionine : $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$

Le dioxyde de titane dopé à l'azote et au soufre a été aussi synthétisé dans les mêmes conditions que la synthèse du photocatalyseur non dopé. Cependant, pour le co-dopage, à la place de l'eau ultra-pure, 95 ml de la solution de méthionine (1g dans 100 ml d'eau ultra-pure ou 2 g dans 100 mL d'eau ultra pure) ont été ajoutés. Le reste du processus est suivi comme pour le TiO_2 sol gel en vue d'obtenir du $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ sol gel. Les produits obtenus sont désignés par $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z-1$ avec $x = 1,67$; $y = 0,094$; $z = 0,21$ et $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z-2$ avec $x = 1,39$; $y = 0,188$; $z = 0,42$ respectivement pour 1 g et 2 g de méthionine. Les valeurs de x, y et z correspondent aux conditions initiales.

II.2.3.2. Synthèse de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$

Ce matériau est synthétisé en deux étapes. Cette méthode est appelée liquid-phase deposition method [110, 111] . Elle est basée sur la précipitation d'un précurseur et comporte deux étapes.

➤ 1^{ère} étape : synthèse du précurseur NH_4TiOF_3

3,71 g du H_3BO_4 (99,5%) sont dissous dans 200 ml d'eau pure puis nous ajoutons 11,88 g de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Nous agitons pendant au moins une heure puis nous laissons la solution dans les conditions standards durant un jour au bout duquel il se forme un précipité. Nous filtrons ensuite pour recueillir le précipité qui est séché à 343 K (70 °C) pendant une nuit. Le matériau ainsi obtenu est de formule NH_4TiOF_3 .

➤ 2^{ème} étape synthèse de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ à partir du précurseur.

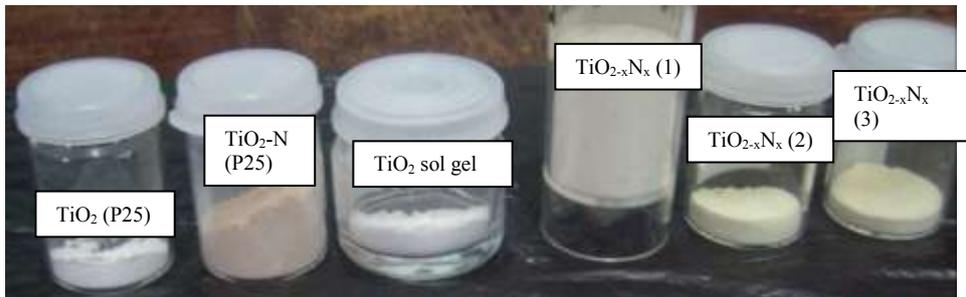
NH_4TiOF_3 comme précurseur est introduit dans un tube réacteur en verre. Le précurseur de l'azote peut être NH_3 ou N_2 qu'on fait arriver dans le réacteur sachant que le réacteur est chauffé à $450\text{ }^\circ\text{C}$. Dans notre cas, nous avons utilisé du N_2 arrivant dans le réacteur à un flux de 120 ml/min . Le traitement thermique est fait pendant 1 heure 30 min. Nous avons aussi fait, pour comparer, un traitement thermique pendant 1 heure 30 min sous air du laboratoire. Sous diazote, le matériau a une couleur verdâtre alors que la coloration est jaune sous air.

Tous ces photocatalyseurs sont sous forme de poudre que nous utilisons pour préparer une suspension qui servira à des dépôts par électrophorèse ou par « doctor blade ».

II.3. Préparation des couches minces

II.3.1. Préparation de la suspension

Les poudres de quelques photocatalyseurs utilisées pour la préparation des suspensions ainsi que le schéma montrant les étapes de la préparation de la suspension sont indiquées par la figure 23.



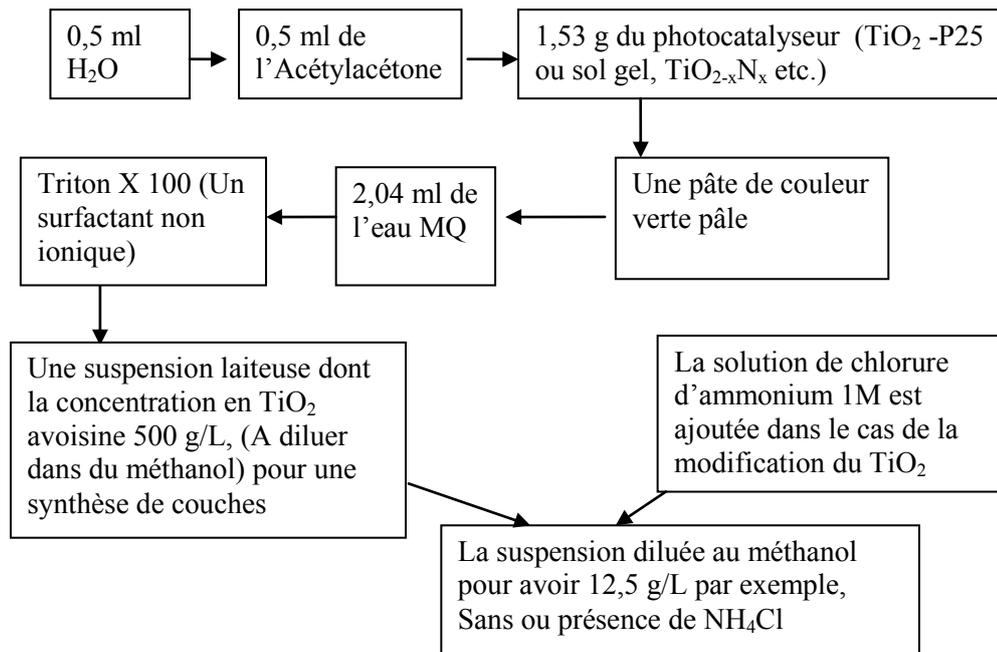


Figure 23: Schéma indiquant la photographie de quelques photocatalyseurs en poudre montrant le contraste de la coloration et les différentes étapes de la préparation de la suspension de photocatalyseurs.

Le pH de la suspension est de l'ordre de 4 et de ce fait induit une charge positive aux particules de TiO_2 . La suspension ainsi préparée permet de faire les dépôts par électrophorèse ou par « doctor blade ».

II.3.2. Préparation des couches minces par électrophorèse

Les substrats utilisés sont :

- Verre conducteur $\text{SnO}_2 : \text{F}$ (*Solems France*): c'est un verre constitué du SiO_2 sur lequel est déposé par PVD un film mince de l'oxyde d'étain dopé au fluor. Le film mince a une épaisseur d'environ $80 \mu\text{m}$ et est déposé seulement sur l'une des faces du verre. Ce film rend cette face conductrice d'où le nom de verre conducteur. Sa résistance varie de 70 à 100Ω selon *Solems France*, le fournisseur.
- L'acier inoxydable ER 304L a été utilisé principalement pour les grands dépôts.

Avant tout dépôt par électrophorèse, le substrat quel qu'il soit est rigoureusement nettoyé en utilisant une solution constituée de $\frac{3}{4}$ en volume d'acide sulfurique concentré et $\frac{1}{4}$ du peroxyde d'hydrogène 33%. Nous rinçons ensuite abondamment avec de l'eau ultra-pure. Dans le cas des petits dépôts pour utilisation en photoélectrochimie, les plaquettes en verre ou en acier ont

des dimensions de 5 cm au plus en longueur et de 1 cm en largeur. Pour les grands dépôts servant pour les tests photocatalytiques, les plaques en acier inox ont des dimensions de 19,9 cm en longueur sur 7,8 cm. Nous réalisons les couches sur 15,5 cm fois 7,8 cm en délimitant la longueur par un ruban adhésif ou du scotch. Avant tout dépôt, les plaquettes ou plaques sont nettoyées par du méthanol pour neutraliser toute trace d'acide ou de peroxyde d'hydrogène. Les grandes plaques sont séchées puis pesées afin de déterminer la masse à vide avant de procéder au dépôt par électrophorèse. La figure 24 montre le système de dépôt par électrophorèse :

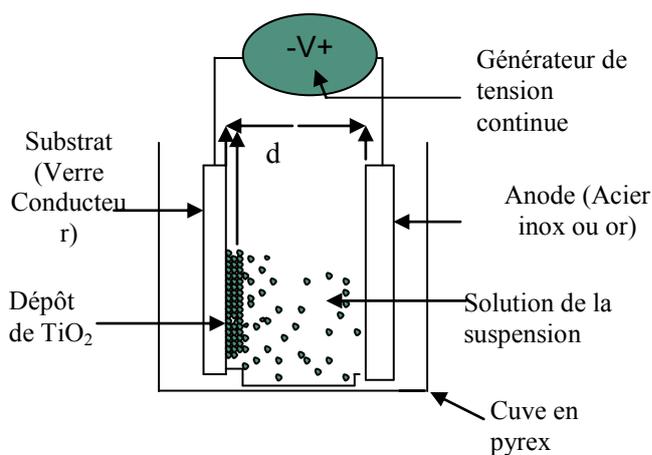


Figure 24: Cellule ou réacteur de dépôt de couches minces par électrophorèse.

Selon ce schéma, nous introduisons la suspension du photocatalyseur dans un bécher en verre ou en plastique. Dans cette suspension, sont plongés le substrat ou support (SnO_2 : F ou acier inoxydable) et une autre plaquette qui peut être de l'acier inox ou de l'or. Les deux plaquettes sont bien ajustées et fixés sur une plaquette de plexiglas à l'aide de deux fentes distantes de 1 cm. Un générateur de tension continue (Circuitmate Stabilized Power Supply 0 - 30 V-3 A ou Générateur TTi, PL 303- P Power Supply 30 V, 3 A LXI qui peut être commandé par un ordinateur) permet d'appliquer une tension continue entre les deux plaquettes conductrices. Le substrat sur lequel a lieu la formation des couches est relié à la borne négative du générateur alors que l'anode est constituée de l'autre plaquette. Pour la formation des couches, une tension de 10 V appliquée en 20 s induit un champ électrique E qui lui induit une force électrostatique faisant déplacer les particules positives du photocatalyseur vers le substrat. Les couches visuellement homogènes sont séchées à l'air du laboratoire puis portées au four à 450 °C pendant 1 heure. Ce traitement thermique vise une bonne adhérence de la couche, une

élimination des matières organiques et une dernière cristallisation dans le cadre des couches sol gel.

II.3.3. Préparation des couches par «doctor blade»

Cette technique manuelle consiste à étaler uniformément de la suspension sur le substrat bien nettoyé. Sur le substrat, nous fixons préalablement le scotch fin sur les bords du substrat puis ensuite déposons quelques gouttes qui sont délicatement étalées avec une baguette de verre bien poli. Le nivellement se fait de façon à avoir une couche assez optiquement homogène.

II.4. Caractérisations physicochimiques des photocatalyseurs

Ces caractérisations sont faites sur des poudres ou couches des photocatalyseurs en vue de la détermination de la structure (DRX, Raman, FTIR), du domaine d'absorption (Spectroscopie UV-Visible), la stabilité thermique (ADT-ATG) et de la morphologie de surface (MEB).

II.4.1. Caractérisations spectroscopiques

Diffraction des rayons X

Le principe consiste à faire varier l'incidence du faisceau X par rapport à la surface de l'échantillon. Lorsque la condition de Bragg est vérifiée pour une famille de plans donnée, il y a diffraction du faisceau X. L'intensité diffractée est proportionnelle au nombre de plans de cette famille en position de diffraction. Nous obtenons un diffractogramme où les différents pics correspondent aux différentes familles de plans cristallins.

Nous avons utilisé l'appareil Siemens (D5005) du service commun du Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique. Le faisceau utilisé est celui du cuivre dont la longueur d'onde $\lambda =$

1,5418 Å et le domaine d'angle est de $2\theta = 10$ à 80° . Les mesures sont faites à la température de la salle et les spectres sont corrigés au besoin.

Spectroscopie Raman

L'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation (laser) conduit à une diffusion élastique (la fréquence ou la longueur d'onde de la lumière diffusée reste inchangée), appelée diffusion Rayleigh, et à une diffusion inélastique, avec donc échange d'énergie et modification de la fréquence, appelée diffusion Raman. Dans un solide, la dynamique des atomes est collective (effet des symétries structurales) et l'on distingue des modes de vibrations acoustiques (ondes en phase, peu énergétique) et optiques (déplacement en opposition de phase). L'interaction avec les vibrations acoustiques conduit à la diffusion Brillouin, celle avec les modes optiques est la diffusion Raman proprement dite. La matière peut soit recevoir, soit céder de l'énergie aux photons. Un spectre Raman comportera deux parties symétriques de part et d'autre de la fréquence d'excitation laser (ν_0), l'une appelée Stokes Raman, l'autre anti-Stokes Raman, selon le sens de l'échange [112].

En Spectroscopie Raman, on utilise comme unité le nombre d'onde (en cm^{-1}) :

$$\sigma = 1/\lambda = \nu/c \quad \text{Equation 66}$$

Avec c la célérité de la lumière et λ la longueur d'onde.

En spectroscopie Raman, la partie Stokes est celle qui est utilisée.

En somme, La diffusion Raman est une spectroscopie optique analysant la dynamique des atomes au travers du couplage tensoriel entre une lumière monochromatique et la variation de polarisabilité des liaisons chimiques, en d'autres termes la déformation du nuage électronique lors du mouvement des atomes. Le laser vert et le laser Rouge sont les radiations monochromatiques les plus utilisées pour cette technique. Sur nos couches photocatalytiques commerciales ou de synthèse ou sur des poudres déposées sur verre conducteur SnO_2 : F ou sur acier inoxydable, nous avons utilisé le laser vert pour la détermination des phases cristallines. Le spectrophotomètre Raman utilisé (Horiba Jobin Ivon) est celui du service commun du Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, LACCO.

Spectroscopie UV-Visible

Un spectrophotomètre mesure la réponse spectrale d'un échantillon illuminé par une source monochromatique. Le principe de la réflexion diffuse repose sur la réflexion, la dispersion et la transmission par le matériau-échantillon de la lumière incidente. La lumière diffuse réfléchie et dispersée est ensuite collectée par un accessoire qui la dirige vers un détecteur.

Nous avons utilisé le Cary 5000 de chez Varian qui permet de travailler entre 175 et 3300 nm et dans une gamme photométrique de 0 à 8 Absorbance. Pour nos échantillons en poudres, le domaine spectral choisi va de 300 à 700 nm.

Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transform InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5 - 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Dans cette thèse, nous avons utilisé le spectromètre Infrarouge Tensor 27 (Bruker) avec une résolution de 4 cm^{-1} . La ligne de base est faite avec une pastille de KBr et les mesures sont faites sur des poudres.

II.4.2. Analyse thermique (ATD/ATG)

L'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/ATD) a été réalisée en utilisant un thermoanalyseur (SDT Q600), dans une gamme de température de 25-800 °C, avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min. L'analyse est faite sous air avec un flux de 100 mL/min et tous les matériaux analysés ont une quantité comprise entre 37 et 41,5 mg.

II.4.3. Microscopie à Balayage MEB ou SEM

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique de microscopie basée sur les interactions électrons - matière. Le principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons accélérés. Sous l'impact de ce faisceau, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X sont émis par la cible. Les électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau sur l'échantillon. Les électrons secondaires fournissent des informations d'ordre topographique alors que les électrons rétrodiffusés mettent en évidence le

contraste chimique de l'échantillon (l'intensité augmente avec le numéro atomique). La détection des photons X va permettre une analyse chimique élémentaire (EDS : spectroscopie à sélection en énergie). Une fine couche de carbone ou d'or a été préalablement déposée sur les échantillons avant les analyses. La topographie a fait l'objet de notre étude et nous avons utilisé l'appareil JEOL JSM-5600LV scanning Electron Microscopy du Laboratoire Hydrasa de l'Université de Poitiers dont le faisceau d'électron est celui du filament de Tungstène. La tension de travail est de 15 KV et la pression varie de 14,6 à $16,5 \times 10^{-8}$ mbar.

II.5. Caractérisations photoélectrochimiques des photocatalyseurs

II.5.1. Matériel utilisé

II.5.1.1. Cellule photoélectrochimique

Une cellule photoélectrochimique en verre pyrex d'une capacité de l'ordre de 50 cm³ comportant cinq (5) tubulures et nécessairement équipée d'une fenêtre en quartz ou matériau pouvant laisser passer au maximum les radiations requises (figure 25) a été utilisée.

Dans les tubulures sont placés les électrodes et des systèmes en verre permettant l'entrée et la sortie d'un gaz donné ainsi que les différentes électrodes.

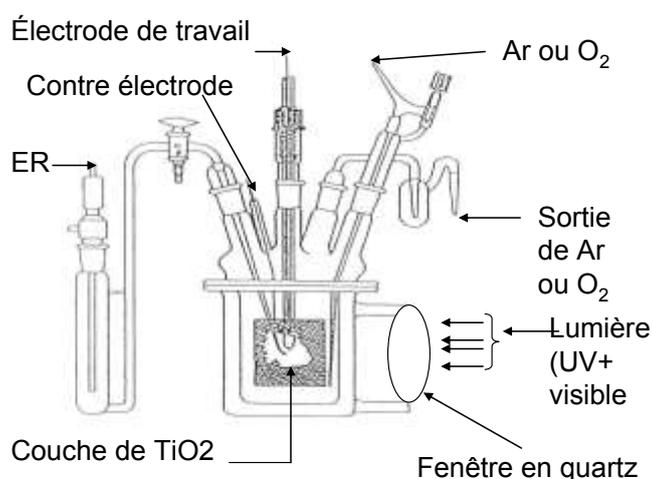


Figure 25: Schéma d'une cellule photoélectrochimique.

II.5.1.2. Potentiostat

Un potentiostat est constitué des amplificateurs opérationnels qui sont disposés de façon à contrôler (respectivement à mesurer) la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et mesurer (respectivement à contrôler) le courant. C'est donc un instrument permettant une rétroactivité c'est dire que le paramètre à contrôler devant être comparé à sa valeur de consigne. Le potentiostat est aussi un générateur de signaux pouvant permettre le contrôle du potentiel de l'électrode de travail en y imposant un signal variable au cours du temps (rampe, créneaux, sinusoïdale). Pour ce travail, nous avons utilisé deux types de potentiostats:

- Le mini-potentiostat : μ autolab type III de chez Metrohm. Ce potentiostat utilise le logiciel GPES pour son contrôle et l'acquisition des courbes.
- Le Bi-potentiostat (Biologic SAS, model SP 300). Ce potentiostat peut permettre la manipulation avec deux cellules. Celui-ci dispose des amplificateurs permettant une perturbation d'un système électrochimique avec des signaux alternatifs de faible magnitude afin d'observer dans quelle direction évolue le système jusqu'à l'équilibre. Il est ainsi utilisé pour les mesures d'impédance spectroscopique.

II.5.1.3. Chambre noire ou Cage de Faraday

C'est une cage en Aluminium de forme parallélépipédique avec une ouverture sur un côté pour la focalisation de la lumière et une porte pour l'introduction de la cellule photoélectrochimique. Le côté opposé à celui de l'ouverture, dispose d'autres ouvertures pour l'arrivée du gaz et les connexions électroniques avec les appareils de mesures ou d'acquisition.

II.5.1.4. Sources lumineuses :

- La lampe ILC technology qui est une lampe à arc au Xénon émettant dans les radiations UV et visibles.

- La lampe arc au Xénon ASB XE-175-200W émettant dans le même domaine que la précédente. Celle-ci permet l'utilisation d'une fibre optique pour une meilleure focalisation de la lumière.
- La lampe tungstène de Horiba Jobin Yvon dont le spectre est plus concentrée dans le visible par rapport aux deux premières.
- Les lasers : le laser rouge He-Ne à 632 nm (Spectra physics) sert à calibrer le monochromateur, et le laser UV à 355 nm sert à calculer le rendement quantique.

II.5.1.5. Monochromateur

Le monochromateur Horiba Jobin Yvon permet de passer au rayonnement polychromatique à des rayonnements monochromatiques pour les études des spectres d'action. Ce monochromateur est commandé via un logiciel développé au laboratoire (Labview).

II.5.1.6. Photoradiomètre

Le Photoradiomètre (HD2102.1) est un instrument de Delta Ohm. Relié à des sondes UVA LP 471 ou RAD LP 471, le photoradiomètre donne l'intensité lumineuse des rayonnements arrivant sur les sondes.

II.5.1.7. Shutter

Un Shutter (Lambda SG smart) qui permet d'alterner l'illumination et l'obscurité. Il est aussi commandé via un programme à base de Labview. Cet instrument nous permet au départ de vérifier l'effet de la lumière sur une électrode donnée.

II.5.1.8. Optiques

D'autres instruments optiques (lentilles, miroir, filtres, etc.) ont été utilisés.

II.5.2. Montage expérimental

Tous ces appareils en dehors du potentiostat et l'ordinateur, sont fixés ou posés sur une table optique comme le montre la figure 26 ci-dessous.



1-Lampes, 2- Monochromateur, 3- optiques

4- Chambre Noir 5- cellule photoélectrochimique



Potentiostat (μ autolab) et l'ordinateur de bord.

Figure 26: Matériels opto-électrique et photoélectrochimique sur la table optique permettant la caractérisation photoélectrochimique.

II.5.3. Préparation des électrodes de travail

L'électrode de travail est constituée de la couche du photocatalyseur sur du verre conducteur SnO_2 : F ou sur de l'acier inoxydable. En effet, après la préparation des couches, nous coupons le verre ou l'acier de façon à avoir une surface de $1,5 \text{ cm}^2$ au plus à l'aide d'une pointe d'acier. La couche est détachée sur un bord où nous faisons un contact conducteur entre le substrat et un fil de cuivre (5 cm environ) en utilisant de la laque d'argent. Après avoir laissé au moins 1h sécher la colle conductrice, la partie contact est rigoureusement couverte par une colle époxy inattaquable chimiquement. Les électrodes ainsi préparées sont illustrées par la photographie de la figure 27.

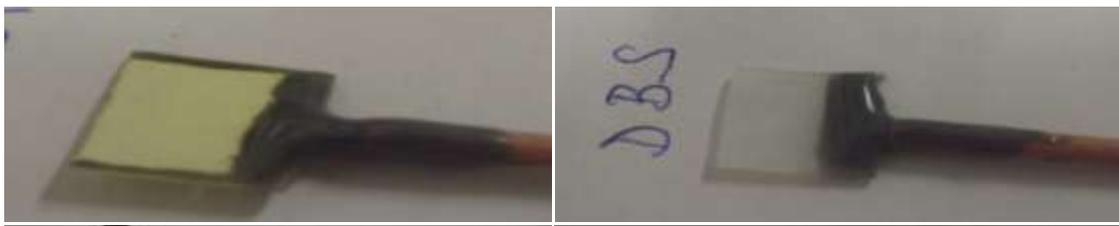


Figure 27 : Images des électrodes de travail préparées pour la caractérisation photoélectrochimique.

A partir d'une couche de 1 cm^2 , après préparation de l'électrode, la surface n'est plus la même du fait qu'une partie est détachée en vue de faire le contact. Il nous faut déterminer cette surface pour le calcul des densités de courant. Cette surface géométrique est déterminée par le logiciel ImageJ. Par ce logiciel, nous quadrillons en utilisant la photographie de l'électrode, le contour réel occupé par la couche après la couverture de la colle époxy puis comparons la valeur par rapport à celle que donne le logiciel pour une photo de 1 cm^2 sur fond blanc, prise dans les mêmes conditions.

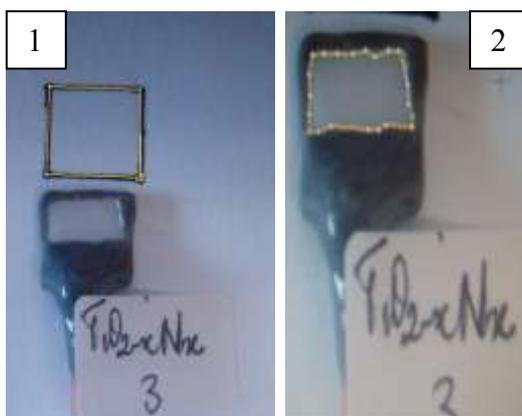


Figure 28 : Photographie du quadrillage fait par imageJ pour la détermination de la surface géométrique des électrodes ; (1) : un carré de 1 cm^2 et (2) : quadrillage de l'électrode dont l'image est prise simultanément ou dans les mêmes conditions.

La surface géométrique est déterminée en faisant le rapport de la valeur relative donnée par le logiciel pour l'image 2 sur celle donnée par l'image 1. Ainsi nous trouvons selon la coupure faite au départ, des surfaces variant entre 0,2 à 1,5 cm².

II.5.4. Autres électrodes

La contre électrode est constituée d'un fil de platine relié à une plaquette de carbone vitreux. La surface géométrique de la plaquette de carbone vitreux est suffisamment plus grande que celle de l'électrode de travail.

Dans toutes nos mesures, l'électrode de référence utilisée est l'électrode de référence à hydrogène (ERH). Cette électrode est préparée à partir d'une solution d'acide sulfurique (le plus souvent) contenue dans une sorte d'ampoule. Un fil de platine relié à un cuivre pour les connexions externes, plonge dans cette solution acide en contact avec de l'hydrogène obtenue par électrolyse de l'eau. Il faut noter que l'électrolyte de la cellule est celle que l'on utilise pour préparer de l'hydrogène. Pour éviter le changement de potentiel qui est supposé quasi-nul, l'électrode est introduite dans un pont de Luggin rempli de la même solution que celle de la cellule et les échanges se font par capillarité.

II.5.5. Techniques photoélectrochimiques utilisées

II.5.5.1. Voltampérométrie cyclique ou linéaire

C'est une méthode qui consiste à appliquer une rampe de potentiel à une vitesse v constante, partant d'un potentiel auquel aucune réaction n'a lieu, pour ensuite traverser le potentiel redox d'un système présent dans la solution, et atteindre un potentiel où une réaction a lieu à l'électrode. La voltammétrie cyclique nécessite en plus un balayage retour jusqu'au potentiel initial. Nous avons travaillé dans un domaine de potentiel allant de -0,4 à 1 V /ERH.

II.5.5.2. Chronoampérométrie

Cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel suffisamment éloigné du potentiel initial (ce n'est pas obligatoire) pour engendrer une réaction totale à l'électrode. Le courant engendré est mesuré et représenté en fonction du temps.

II.5.5.3. Potentiométrie

Elle consiste à la mesure du potentiel qu'a une électrode de travail dans un électrolyte donné par rapport à l'électrode de référence. Cette mesure peut se faire sous illumination ou sous obscurité ou encore en alternant les deux. Une fois l'électrode introduite dans l'électrolyte, elle prend un potentiel que nous laissons se stabiliser (potentiel de circuit ouvert) avant toute mesure de potentiel en fonction du temps. Après un temps bien défini à l'obscurité, l'électrode est illuminée pendant un temps donné (quelques secondes) avant de passer encore sous obscurité pendant un temps suffisamment long pour reprendre si possible le potentiel de départ.

II.5.5.4. Spectroscopie d'action

Nous faisons les spectres d'action en vue de la détermination du domaine des rayonnements qui peuvent engendrer la génération de paires électrons-trous. Cette étude est complémentaire à la spectroscopie UV-Visible décrite plus haut mais elle peut être plus précise et donner des renseignements plus nombreux. Pour cette mesure, chaque électrode dans l'électrolyte donné est polarisée à un potentiel permettant une séparation maximale des porteurs de charge. A l'aide du monochromateur, l'électrode est illuminée par les radiations monochromatiques allant de 300 nm à 700 nm par exemple. Le courant débité par l'ET est enregistré en fonction des longueurs d'onde.

II.6. Impédance électrochimique complexe

Une analyse en fréquence permet d'accéder aux paramètres interfaciaux. Dans notre cas, les mesures d'impédance vont nous permettre d'établir les propriétés semi-conductrices des photocatalyseurs. En outre la détermination de la capacité et par conséquent du potentiel de bande plate pourra nous renseigner sur les niveaux énergétiques dans les photocatalyseurs. Un domaine de fréquences allant de 20 mHz à 100 kHz a été utilisé. La variation de la fréquence est faite grâce à une modulation sinusoïdale rms du potentiel de 5,02 mV. Cette étude est faite

à divers potentiels imposés à l'électrode de travail dans l'électrolyte à l'obscurité ou sous illumination. Les potentiels choisis sont: -0,1; 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 et 0,5 V/ERH. Ces mesures d'impédance peuvent permettre de déduire la capacité de la zone de charge d'espace C_{sc} en utilisant la représentation de Mott-Schottky (MS) c'est-à-dire les courbes C_{sc}^{-2} en fonction de E_{im} permettent la détermination de E_{fb} encore noté V_{fb} par extrapolation de la partie linéaire.

II.7. Tests photocatalytiques ou de photodégradation

Nous allons décrire brièvement le matériel utilisé avant de donner la méthode expérimentale.

II.7.1. Montage expérimental

- Le Réacteur de photocatalyse

Le réacteur en verre est de forme rectangulaire avec les dimensions : 44 cm de longueur × 8 cm de largeur × 6 cm de hauteur. La solution arrive dans le réacteur par une ouverture située sur une largeur. Le liquide est uniformément réparti dans le réacteur en plaçant un tamis à cette entrée. La sortie de la solution se fait par quatre ouvertures circulaires alignées sur le bas de la face de sortie et dont le diamètre fait 1 cm.

Au dessus du réacteur en verre se trouve un réflecteur en acier inoxydable permettant l'isolement des rayonnements UV. Ce réflecteur a les dimensions suivantes : 45 cm × 9 cm × 9 cm de hauteur.

Au cours des manipulations, le réacteur ainsi que le réflecteur sont couverts d'un ruban noir ou d'un carton bien épais afin d'éviter toute fuite de la lumière UV pouvant faire mal au manipulateur et éviter l'influence d'une lumière externe.

- Les pompes

Pour nos travaux de photodégradation de composés organiques, nous avons utilisé deux types de pompes selon les lieux et la période :

La pompe submersible (NEW-JET800) pouvant fonctionner jusqu'à 1m en profondeur. Nous l'introduisons dans le réservoir rempli de la solution du composé organique à dégrader d'où elle la refoule vers le réacteur d'irradiation par le biais d'un tuyau en polychlorure de vinyle transparent. Cette petite pompe a un débit minimal pouvant atteindre 840 L/h selon le constructeur. Cependant à la sortie du réacteur d'irradiation où nous avons placé un tamis à l'entrée, le débit maximal mesuré est de l'ordre de 212 – 220 L/h.

Cette pompe a été utilisée dans le cadre de nos travaux au Laboratoire de Chimie des Eaux à Lomé.

A la Plate-forme Eaux à Poitiers, le réacteur est équipé de la pompe pilotable Ismatec BVP dont le débit maximal est de 270 L/h. Le débit utilisé pour nos travaux est de l'ordre de 220 L/h.

- Le Réservoir.

C'est un cylindre en verre constitué d'une double paroi permettant la régulation de la température grâce à une circulation d'eau thermostatée dans la double paroi. Le réservoir est posé sur un agitateur magnétique afin d'homogénéiser la solution à chaque instant. Tout ce système est placé juste en dessous du côté de la sortie de la solution du réacteur parallélépipédique.

- Les Lampes utilisées.

- **La lampe UV**

La lampe Black Light Blue (BLB) F15T8/BL d'une puissance de 15 W dont le tube fait 40 cm a été utilisée dans nos expériences de photodégradation. Cette lampe dont la radiation maximale est de 365 nm est juste placée au dessus du réacteur dont le fond fait 6,5 cm. Le spectre caractéristique de cette lampe se présente comme suit:

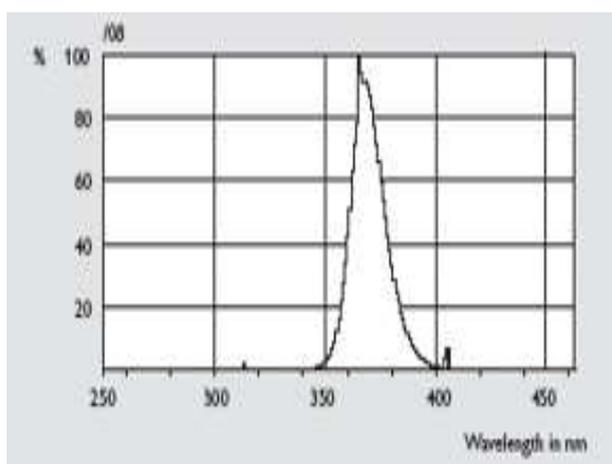


Figure 29 : Spectre d'émission de la lampe UV Black Light Blue (BLB).

➤ Lampe Visible Cool daylight

C'est une lampe de la marque Osram dont la puissance est de 15 W. Elle émet à plus de 99% dans le visible à partir de 400 nm. Le spectre d'émission de cette lampe est représenté par la figure 30:

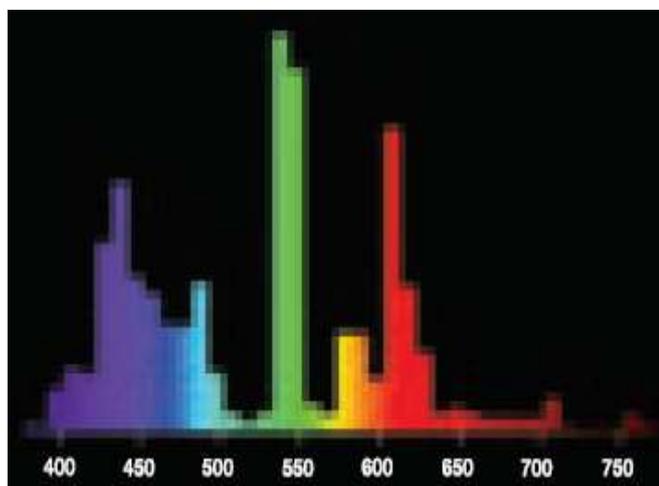


Figure 30 : Spectre d'émission de la lampe Lumilux cool daylight Osram, teinte de lumière 865.

Ces Lampes sont chauffées 25 à 30 min avant le début des tests de photocatalyse sous illumination.

Ci-dessous nous montrons le schéma global et les photographies de tout le système-réacteur utilisé pour nos tests de photocatalyse.

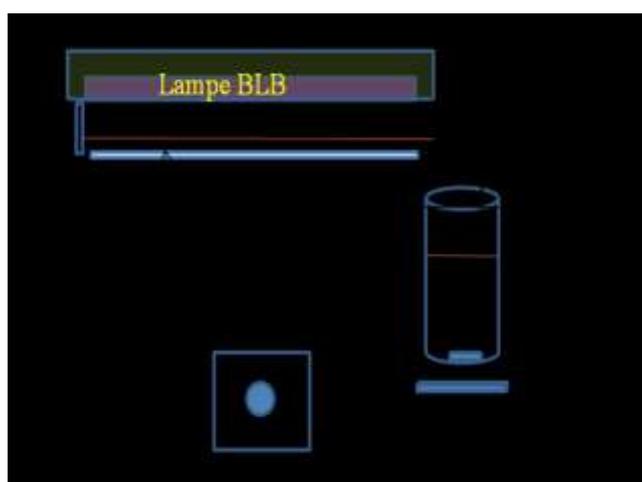


Figure 31: Schéma du montage expérimental : réacteur des tests de photocatalyse.

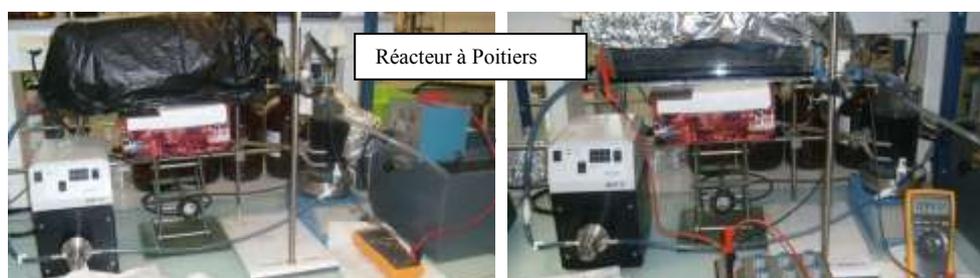


Figure 32: Photographie des réacteurs permettant les tests de photodégradation de colorants organiques.

II.7.2. Suivi de la photodégradation

Un volume donné (600 mL ou 900 mL) de la solution du colorant est introduit dans le réservoir avant de démarrer la pompe. Pendant ce temps la lampe couverte avec du papier aluminium est allumée afin de maximiser son rendement. Nous faisons les mesures à l'obscurité pendant 20 à 30 min avant d'enlever la couverture de la lampe pour les mesures de photooxydation. Les mesures à l'obscurité servent à l'évaluation de l'adsorption du colorant à la surface du photocatalyseur. Sous l'illumination, nous suivons la décoloration au moins pendant deux heures. Les mesures d'absorption sont faites sur un spectrophotomètre UV-visible Genesys UV-Vis10. Nous prélevons une quantité de la solution dans une cuve en verre ou en quartz pour le suivi de la décoloration. Le suivi de la cinétique de décoloration a été répété trois fois dans plusieurs des cas. Dans toutes les études réalisées, la surface géométrique des couches avoisine $241,8 \text{ cm}^2$. La masse du catalyseur est connue par pesée avant et après dépôt par électrophorèse et cette masse sert à normaliser les densités optiques.

En résumé, ce réacteur permet de suivre la cinétique de photooxydation de divers composés organiques particulièrement les colorants. L'efficacité sera évaluée par la détermination des constantes apparentes en se basant sur le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

II.7.3. Mesure du potentiel des couches pendant les tests photocatalytiques

Nous avons à l'aide des voltmètres (Fluke de faible impédance ou Jeulin CL2008) mesuré le potentiel de travail des couches de photocatalyseurs sur acier inoxydable. Il est à noter que nous avons intercalé une résistante 8 MΩ entre les couches et l'électrode de référence à hydrogène placée dans un pont de Luggin rempli de la solution de K₂SO₄ 0,5 M dont le pH est le même que la solution du colorant au départ. Cette forte résistance empêche le passage du courant dans le cas où le voltmètre utilisé est de faible impédance.

Les mesures de potentiels ont été faites en même temps que le prélèvement de la solution réactionnelle en vue de la lecture des absorbances. Ces valeurs de potentiels ont été corrigées avec la contribution de la partie de l'acier non couverte par la couche

II.7.4. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Nombreux résultats des expériences portant sur la dégradation photocatalytique, utilisant le système TiO₂ sous la lumière (UV ou visible), des colorants montrent que la vitesse de disparition suit la loi de Langmuir-Hinshelwood [113, 114]. Ce modèle de Langmuir-Hinshelwood est très souvent utilisé en catalyse hétérogène. La vitesse de disparition du colorant est proportionnelle dans le cas d'une monocouche (le composé étudié s'adsorbe à la surface du catalyseur en formant une seule couche) à la surface du catalyseur θ et suit l'équation de premier ordre suivante :

$$r = -dC / dt = k_r \theta = k_r KC / (1 + KC) \quad \text{Equation 67}$$

où r est la vitesse de la réaction (mg/L/min ou mol/L/min), θ est la surface du catalyseur, C : la concentration instantanée du réactif (mg/L ou mol/L), t : le temps en min et K : la constante d'adsorption à l'équilibre (L/mg ou L/mol).

Cette équation ci-dessus est valable dans le cas où il n'y a de compétition entre le polluant et le solvant à s'adsorber à la surface du catalyseur [115].

Lorsque la concentration initiale est très petite ($C < 10^{-3}$ mol/l), il s'en suit que 1 est très grand devant KC d'où l'équation précédente devient une équation de premier ordre apparent [113, 116]:

$$r = -dC / dt = k_r \theta = k_r KC / (1 + KC) \quad \text{Equation 68}$$

$$\text{Soit } -dC / dt = k_r KC \text{ lorsque } C < 10^{-3} \text{ mol/l} \quad \text{Equation 69}$$

$$-\ln C = K_{app} \times t + cste \quad \text{Equation 70}$$

$$t = 0, C = C_0 \text{ et } cste = -\ln C_0 \quad \text{Equation 71}$$

$$\ln(C_0 / C) = k_{app} \times t \text{ ou } \ln(C / C_0) = -k_{app} \times t \quad \text{Equation 72}$$

La représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps t en min donne une droite dont la pente est égale à $-k_{app}$; k_{app} s'exprime en min^{-1} . La photo-minéralisation des composés organiques tels que les colorants suivent la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H) dans quatre cas possibles :

- la réaction a lieu entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant ;
- la réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé ;
- la réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution ;
- la réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'équation utilisée est similaire à celle du modèle L-H qui est approprié à la modélisation d'un tel processus, bien qu'il soit difficile de cerner clairement les réactions à la surface du catalyseur ou l'interface avec la solution. En accord avec le modèle L-H, la vitesse initiale de dégradation du colorant peut être calculée par la formule simple [117]:

$$r_0 = k_{app} \times C_0 \quad \text{Equation 73}$$

r_0 est la vitesse initiale et C_0 la concentration initiale en colorant.

La constante apparente et la vitesse de réaction sont des paramètres importants que nous avons utilisés pour la détermination des conditions optimales de dégradation des molécules modèles utilisées dans ce travail.

Chapitre III: Caractérisations Physicochimiques des matériaux étudiés

III.1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats des caractérisations spectroscopiques des différents photocatalyseurs ainsi que les propriétés induites par le dopage.

III.2. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman, avec le laser vert, des couches photocatalytiques sur verre conducteur sont représentés sur la figure 33.

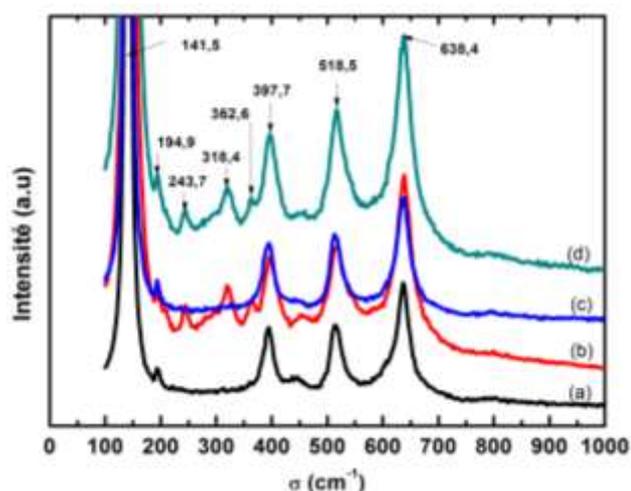


Figure 33 : Spectres Raman de quatre photocatalyseurs, (a) : TiO_2 (P25), (b) : TiO_2 sol gel, (c) : $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25), (d) : $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{-1}$ sol gel ($\text{TiO}_{1,86}\text{N}_{0,14}$)

Ces spectres Raman sont caractéristiques du dioxyde de titane et montrent que les différents photocatalyseurs sont constitués principalement de la phase anatase. Cette phase est caractérisée par les pics 141,5 ; 194,9 ; 397,7 ; 518,5 et 638,4 cm^{-1} . Ces nombres d'onde sont proches de ceux indiqués par *Ma et al.* et *Yun et al.* [118, 119]. Cependant, dans le cas des photocatalyseurs sol gel, on note l'existence des pics 243,7 ; 318,4 et 362,6 cm^{-1} qui caractérisent la brookite. Les pics correspondant à la phase rutile ne sont pas clairement identifiés dans les catalyseurs (P25). La comparaison entre les spectres des échantillons dopés de type (P25) et ceux non dopés ne donne aucune différence significative probablement à cause de la méthode de dopage et du faible taux de dopage. Un décalage est observable sur le pic le plus intense entre les photocatalyseurs à base de TiO_2 (P25) et les photocatalyseurs sol gel. Le pic de ces derniers est à 141,5 cm^{-1} alors que le pic des photocatalyseurs (P25) est situé à 141 cm^{-1} . Ce décalage peut provenir de la différence structurale, des défauts cristallins et aussi de la différence de taille des cristallites. Les échantillons sol gel avec différents taux initial d'azote ont été aussi analysés plus en détail par spectroscopie Raman. L'analyse est faite sur les poudres dans les mêmes conditions avec le laser vert (514,5 nm). Les spectres des matériaux obtenus juste après séchage à 70 °C et les mêmes matériaux traités à 450 °C sont indiqués par les figures 34 et 35 respectivement. Avec le laser rouge, les résultats sont identiques.

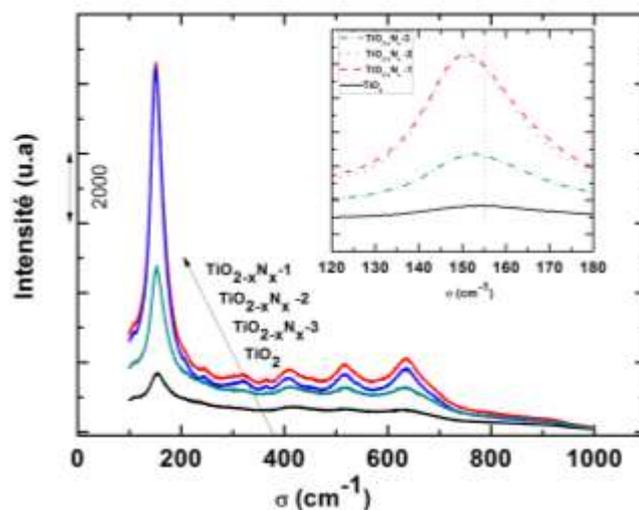


Figure 34 : Spectres Raman des photocatalyseurs sol gel traités à 70 °C, TiO_2 , $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-2$, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-3$.

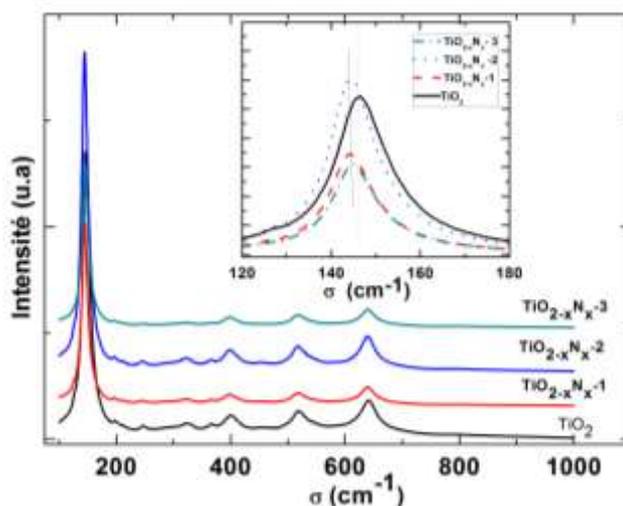


Figure 35: Spectres Raman des photocatalyseurs sol gel traités à 450 °C, TiO_2 , $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-2$, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-3$.

Les fréquences de pics qui apparaissent sur ces spectres sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Fréquences des bandes observées des photocatalyseurs

Echantillons	Fréquences des bandes observées (cm^{-1})								
TiO_2 450 °C	145,5	197,5	205,8	246,2	320,3	364,2	399,8	520,4	640,2
$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$, 450 °C	144,6	195,9	211,5	255,8	320,6	363,9	399,2	520,3	639,6
$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-2$, 450 °C	144,9	195,9	214,7	246,4	320,3	364,2	399,3	520,4	639,6
$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-3$, 450 °C	145,2	197,5	213,1	244,6	321,0	363,1	399,3	520,2	640,1

Echantillons	Fréquences des bandes observées (cm ⁻¹)								
TiO ₂ , 70 °C	155,6			224,9	305,1		424,1	519,7	638,5
TiO _{2-x} N _x -1, 70 °C	152,1	208,4		244,5	314,2	363,1	410,7	520,3	639,0
TiO _{2-x} N _x -2, 70 °C	152,0	204,3		235,8	319,6	364,5	407,9	519,3	639,1
TiO _{2-x} N _x -3, 70 °C	153,8	202,3		246,9	329,9	368,9	421,2	521,2	638,1

Le Tableau 2 présente les pics caractéristiques de la phase anatase pur comme référence pour l'identification des phases dans les matériaux.

Tableau 2 : Fréquences des bandes observées dans l'anatase pur[120]

Echantillon	Fréquences des bandes (cm ⁻¹)				
TiO ₂	E _g	E _g	B _{1g}	A _{1g} +B _{1g}	E _g
anatase	144	197	397	518	640

Au vu des valeurs de fréquences de bandes, il apparaît que ces photocatalyseurs sont constitués principalement de la phase anatase et les pics additionnels correspondent à la phase brookite. Un décalage vers les petits nombres d'onde est observé pour les photocatalyseurs dopés à l'azote par rapport à celui non dopé. Le décalage apparaît aussi bien dans les non recuits que ceux recuits à 450 °C. Les spectres des échantillons non recuits définissent moins bien des pics et montrent des déformations confirmant une cristallisation moins avancée ou structure désordonnée.

Les matériaux obtenus par précipitation et dont les couches minces sont préparées par « doctor blade » ont été aussi analysés par spectroscopie Raman. La figure 36 montre leurs spectres en comparaison avec celui de TiO₂ sol gel.

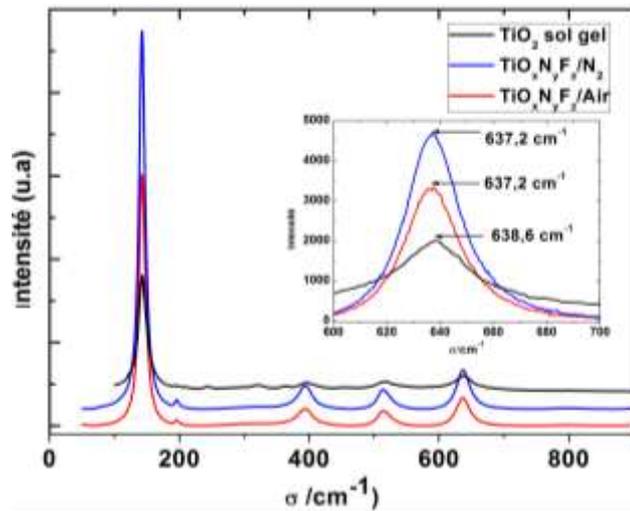


Figure 36: Spectres Raman des photocatalyseurs $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ obtenu sous diazote, $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ obtenu sous air et celui du TiO_2 sol gel.

Les matériaux de type $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ sont constitués principalement de la phase anatase et n'indique que ses modes de vibrations. En plus du pic E_g à $141,7 \text{ cm}^{-1}$, les autres pics des photocatalyseurs $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ montrent un décalage vers les petits nombres d'onde par rapport à ceux du dioxyde de titane sol gel. Le léger déplacement observé dans les photocatalyseurs sol gel proviendrait du dopage du dioxyde de titane par l'azote conséquence des déformations de la maille. Tout récemment, *Senthilnathan et Philip [120]* ont observé un décalage similaire entre le dioxyde de titane non dopé et celui dopé à l'azote en utilisant le TIP, l'éthanol et le triméthylamine comme précurseur d'azote. Pour eux, ce shift peut provenir d'un remplacement partiel de l'oxygène par quelques atomes d'azote dans le matériau. Par une autre voie de synthèse à savoir par PVD, *Yang et al. [79]* ont constaté un décalage pareil pour le dioxyde de titane dopé à l'azote et le décalage augmente selon eux avec la pression partielle du diazote. En conclusion les résultats montrent que le dopage à l'azote des photocatalyseurs induit un décalage des pics vers le rouge.

III.3. Diffraction des rayons X de différents photocatalyseurs

Les rayons X permettent d'apporter des informations aussi bien sur la composition que sur la structure. Dans la suite nous discuterons des diffractogrammes obtenus sur les poudres des différents photocatalyseurs.

III.3.1. Etudes comparatives de TiO_2 (P25), $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25), TiO_2 sol gel et de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{-1}$ sol gel.

La figure 37 montre les diffractogrammes de quatre photocatalyseurs.

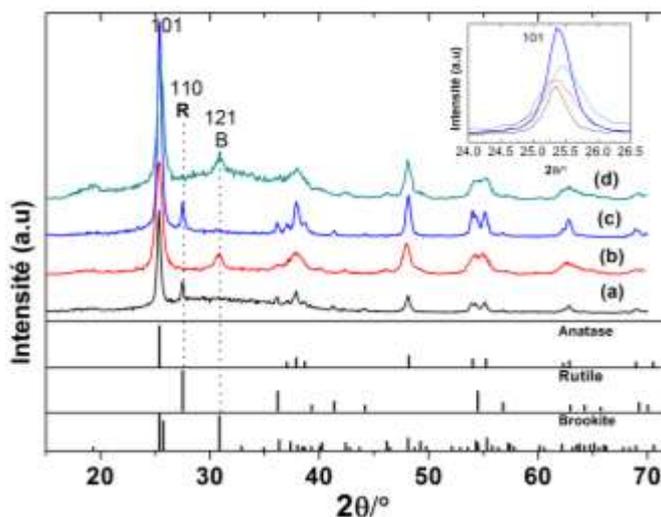


Figure 37: Spectres de Diffraction des rayons X des photocatalyseurs, (a) : TiO_2 (P25), (b) : TiO_2 sol gel, (c) : $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25), (d): $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{-1}$ sol gel ($\text{TiO}_{1,86}\text{N}_{0,14}$).

L'acquisition des spectres est faite sur des poudres de masse identique connue pour ces différents échantillons. Ces spectres DRX montrent la présence de trois phases principales dans les photocatalyseurs à savoir l'anatase, le rutile et la brookite. Au regard des intensités des pics, on peut noter que la phase anatase est dominante dans les 4 photocatalyseurs avec les pics caractéristiques : $25,4^\circ$; $37,04^\circ$; et $48,2^\circ$. Le pic le plus intense de la phase anatase correspond aux paramètres hkl (101). Les photocatalyseurs préparés à partir du TiO_2 (P25) sont constitués de l'anatase et le rutile caractérisé par le pic (110) à $27,5^\circ$ alors que ceux de type sol gel sont formés de l'anatase et de la brookite. Il n'y a pas donc de rutile dans les matériaux sol gel que nous avons synthétisés. La présence de ces deux phases dans les photocatalyseurs (P25) est en accord avec la poudre mère de TiO_2 (P25) Degussa qui est constitué de 80% d'anatase et de 20% de rutile. En considérant les intensités, ces proportions restent presque identiques dans nos couches d'autant plus que le traitement thermique a été effectué à 450°C . Au-delà de cette température, une transformation allotropique de l'anatase en rutile est possible [19]. En considérant toujours les intensités des pics majeurs, la proportion de la phase brookite dans les catalyseurs sol gel est de l'ordre de 19,5%.

Par ailleurs, au regard de ces spectres DRX, il n'y a pas de différences significatives entre le catalyseur dopé et le non dopé. La diffraction des rayons X permet la détermination de la taille des cristallites à partir de l'équation de Debye-Scherrer :

$$D = k\lambda / \beta \cos(\theta) \quad \text{Equation 74}$$

avec $k = 0,9$, $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$, $\beta =$ largeur à mi hauteur des pics en radian, $\theta =$ demi-angle en degré.

Nous avons utilisé cette équation pour la détermination de la taille des cristallites indiquée dans le tableau 3.

Tableau 3: Taille des cristallites déterminée par l'équation de Debye-Scherrer.

Photocatalyseurs	Anatase (nm)	Rutile (nm)
TiO ₂ (P25)	22,73	40,00
TiO ₂ -N (P25)	21,46	30,96

Ces valeurs sont calculées en tenant compte que du pic principale à savoir le pic (101) de la phase anatase et le pic (110) du rutile. Les photocatalyseurs ainsi étudiés seraient constituées des nanocristallites. Les tailles ainsi calculées ne reflètent pas la taille moyenne de toutes les cristallites dans le matériau. Cependant nous notons que nos valeurs pour l'anatase sont du même ordre de grandeur que celles données par *Ohno et al.* [121] alors que dans le cas du rutile, nos valeurs sont un peu moins grandes que la moitié de leur valeur.

III.3.2. Diffraction des rayons X de photocatalyseurs sol gel

Les résultats obtenus montrent que plus la quantité d'azote augmente, plus nous constatons une accentuation de la coloration jaune des poudres de photocatalyseurs. Cependant, le contraste entre le TiO_{2-x}N_{x-2} (TiO_{1,72}N_{0,28}) et TiO_{2-x}N_{x-3} (TiO_{1,58}N_{0,42}) n'est pas très significatif (voir figure 23). Leurs spectres DRX sont présentés ci-dessous. Ces mesures ont été réalisées avec la même masse pour chaque échantillon.

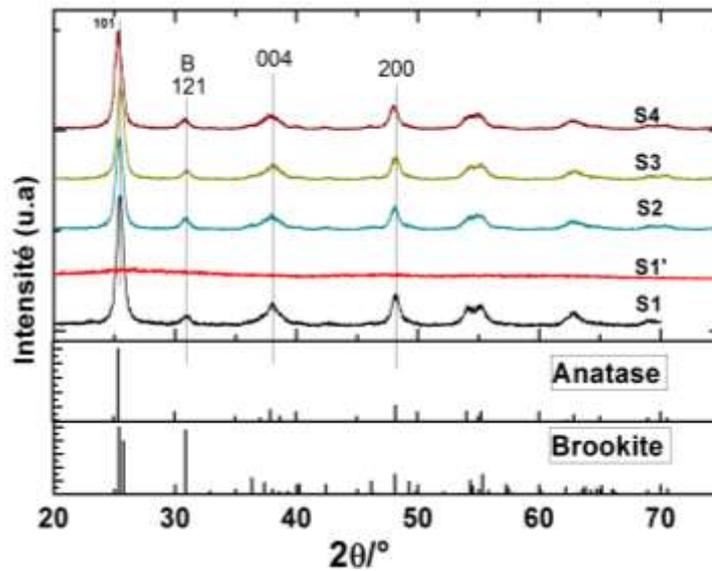


Figure 38 : Diffractogrammes des photocatalyseurs sol gel avec des concentrations variables en azote, S1 : TiO₂ traité à 450 °C, S1' : TiO₂ sans traitement thermique, S2 : TiO_{2-x}N_{x-1}, S3 : TiO_{2-x}N_{x-2}, S4 : TiO_{2-x}N_{x-3} traités à 450 °C.

Ces spectres de la figure 38 montrent une comparaison entre les photocatalyseurs de TiO₂ avec des taux variables d'azote ($x = 0,14$; $x = 0,28$ et $x = 0,42$). Une comparaison avec le photocatalyseur non calciné a été faite aussi. Les photocatalyseurs obtenus juste après séchage à 70 °C pendant 12 heures montrent à l'image de S1' des spectres sans pics nets correspondant au dioxyde de titane dans un état plus désordonné. Après le traitement thermique à 450 °C pendant une heure, les pics apparaissent dus à la cristallisation et on peut voir les pics dominants de l'anatase. Le pic (101) des trois premiers photocatalyseurs avec différents taux d'azote se superposent quasiment cependant le pic du TiO_{2-x}N_{x-3} est légèrement décalé vers les petits angles. Il en est de même pour les pics (004) et (200) de ce catalyseur. En effet un tel décalage a été reporté pour le dioxyde de titane dopé à l'azote. Par exemple *Maeda et al.* [110, 111] ont montré que le décalage des pics (101) entre le dopé et le non dopé serait lié à des substitutions partielles des atomes d'oxygène par les atomes d'azote et aussi du fluor. Cependant plusieurs auteurs affirment qu'il n'y a pas de décalage des pics entre le catalyseur dopé et le non dopé [122]. Nous avons le même résultat avec les trois premiers photocatalyseurs (S1, S2, et S3). Des deux constatations, nous estimons que le décalage peut paraître dans le cas d'un fort taux de dopage tel que le cas de TiO_{2-x}N_{x-3}. Cependant il n'y a aucun décalage ni diminution de l'intensité des pics de la brookite montrant que le dopage à base du chlorure d'ammonium n'affecte pas cette phase.

Nous avons calculé la taille des particules en utilisant l'équation de Debye Scherrer.

La variation de la taille des cristallites en fonction de l'angle est représentée à la figure 39.

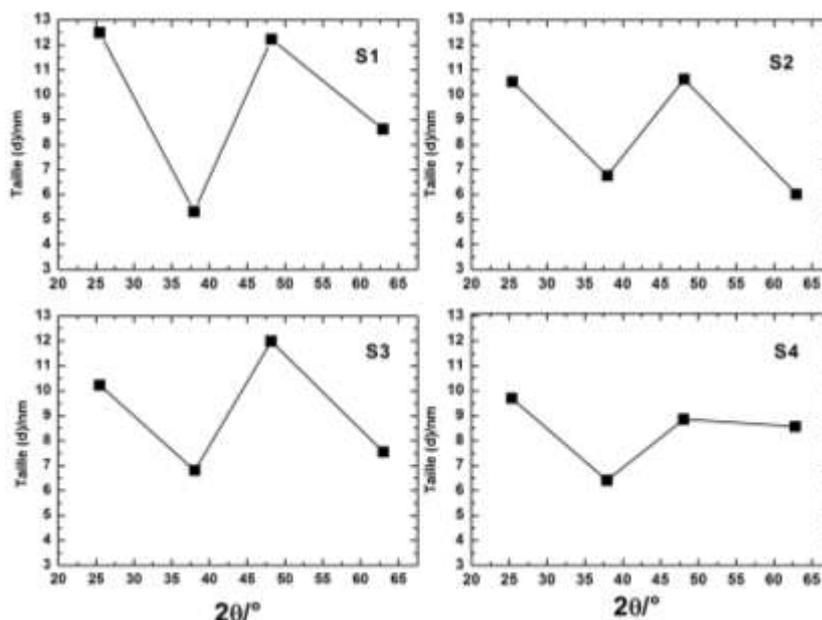


Figure 39 : Profil de la taille des cristallites en fonction de 2θ pour les quatre photocatalyseurs sol gel.

La taille n'est pas identique pour les différents angles caractéristiques du spectre.

Nous pouvons estimer une valeur moyenne de la taille des cristallites (Tableau 4).

Tableau 4: Taille moyenne des cristallites déterminées des photocatalyseurs sol gel.

Photocatalyseurs	TiO ₂ sol gel	TiO _{2-x} N _{x-1} (N/Ti = 1,87%), S2	TiO _{2-x} N _{x-2} sol gel (N/Ti = 3,74%), S3	TiO _{2-x} N _{x-3} sol gel (N/Ti = 5,61%), S4
Taille (moyenne) en nm	9,67±2,92	8,49±2,34	9,15±2,1	8,37±1,21

Les tailles moyennes des quatre catalyseurs sont dans un même ordre de grandeur. Cependant, la déviation diminue du catalyseur non dopé au plus dopé.

Nous remarquons par ailleurs que la taille des cristallites des photocatalyseurs sol gel est plus petite par rapport à celles de TiO₂ (P25). Cette propriété peut contribuer à leur activité photocatalytique.

III.3.3. $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$: synthèse sol gel avec la méthionine comme précurseur d'azote et du soufre.

Les poudres de ces deux catalyseurs donnent une coloration jaune cependant moins prononcée que celle que nous avons obtenue dans le cas du dopage à l'azote à partir du chlorure d'ammonium. Les spectres de diffraction des rayons X de ces deux échantillons en comparaison avec le catalyseur non dopé sont représentés à la figure 40.

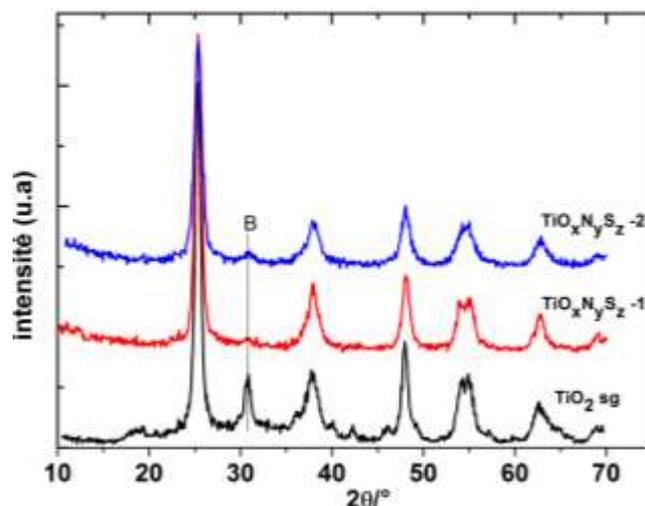


Figure 40 : Spectre DRX du dioxyde de titane sol gel et ceux dopés à l'azote et au soufre à partir de la méthionine, B = brookite, sg = sol gel, $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ -1 ($x = 1,67$; $y = 0,094$; $z = 0,21$) et $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ -2 ($x = 1,39$; $y = 0,188$; $z = 0,42$).

Ces spectres montrent que les photocatalyseurs dopés cristallisent dans la phase anatase avec des traces de brookite. En effet le pic de la brookite est moins intense dans le cas des photocatalyseurs dopés ici et indiquerait clairement une inhibition de la formation de cette phase. On peut aussi remarquer que les pics sont plus larges dans le cas de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ -2 et $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ -1 par rapport au TiO_2 sol gel. En effet la taille des cristallites (taille selon le pic 101) calculée à partir de l'équation de Debye-Scherrer le confirme (voir tableau 5).

Tableau 5 : Les valeurs de taille de cristallites calculées à base de l'équation de Debye-Scherrer en considérant le pic (101).

Photocatalyseurs sol gel	Tailles des cristallites (nm)
TiO_2	12,05
$\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ -1	9,40
$\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ -2	7,78

Nous constatons ici que lorsque la quantité de méthionine augmente, la taille des cristallites diminue. Ceci est aussi visible sur l'ensemble des autres pics qui sont plus larges pour le matériau dont la quantité de méthionine est la plus importante. Ceci explique alors que la méthionine ralentit la cristallisation des particules et l'on peut noter par ailleurs que les intensités des pics de la phase anatase des photocatalyseurs dopés sont plus faibles. Malgré ces influences sur les cristallites du dioxyde de titane, aucun décalage n'a été observé. Ceci montre que le taux d'impureté reste faible pour engendrer un tel effet.

III.3.4. Diffraction des rayons X des photocatalyseurs $TiO_xN_yF_z$

Le matériau $TiO_xN_yF_z$ est obtenu après un traitement thermique à 450 °C sous air ou sous N_2 à partir d'un précurseur qui est du TiO_3NH_4 . Le précurseur blanc écarlate devient jaunâtre après une calcination sous air alors que sous diazote, nous avons une coloration verdâtre.

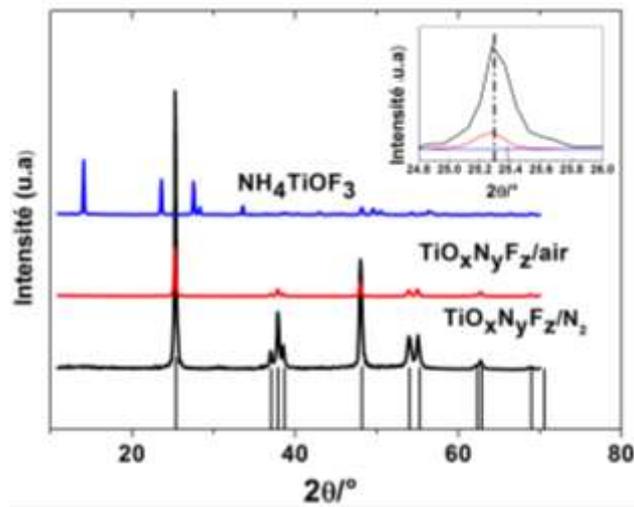


Figure 41 : Spectres DRX de $TiO_xN_yF_z$ obtenu sous air et $TiO_xN_yF_z$ sous N_2 -120 mL/min en comparaison avec le spectre du précurseur TiO_3NH_4 .

La figure 41 montre des spectres DRX typiques de TiO_2 particulièrement de la phase anatase. Dans les spectres de $TiO_xN_yF_z$, il y a pas de pics additionnels ni de pic de TiO_3NH_4 montrant la transformation du précurseur en phase anatase pendant le traitement thermique. Nous avons calculé la taille des cristallites pour quelques angles par l'équation de Debye-Scherrer, voir figure 42.

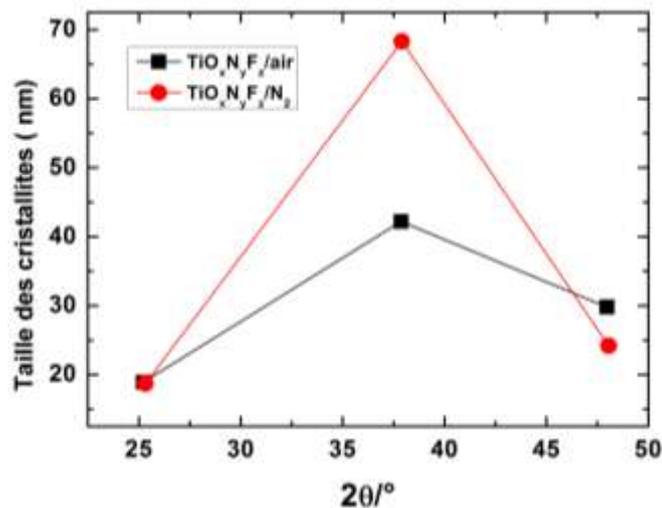


Figure 42 : Taille des cristallites de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ obtenues sous air et $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ sous N_2 -120 mL/min.

Comme l'indique la figure 42, les cristallites ont des tailles différentes. Les tailles moyennes estimées sont de $30,26 \pm 9,52$ nm et $37,07 \pm 22,20$ nm respectivement pour $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ obtenu sous air et $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ obtenu sous N_2 -120 mL/min. L'écart type montre une grande disparité entre les cristallites de ces matériaux. Les tailles sont plus importantes par rapport à celles des catalyseurs sol gel évoqués plus haut. Ce paramètre entraîne une diminution de la surface active du matériau. L'analyse des pics (101) (figure 41) devant se positionner à $25,4^\circ$ montre un léger décalage de l'ordre de $0,2^\circ$ vers les angles plus petits. Un tel décalage a été aussi signalé par *Maeda et al.* [110, 111] sur les mêmes matériaux obtenus sous N_2 ou NH_3 . Le décalage serait dû à des substitutions partielles de certains atomes d'oxygène par les atomes d'azote mais aussi du fluor. Cette substitution peut entraîner plusieurs propriétés que nous étudierons telles que l'absorption d'une bonne partie de la lumière visible au travers la spectroscopie UV-Visible.

III.3.5. Conclusion

Tous les photocatalyseurs à base du TiO_2 sont constitués majoritairement de la phase anatase et de ce fait peuvent avoir une activité photocatalytique intéressante. Le rutile existe normalement dans P25 alors que la brookite en faible quantité se retrouve dans les photocatalyseurs synthétisés par la voie sol gel. Par contre le matériau $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$, constitué principalement de la phase anatase, donne des spectres avec un léger shift angulaire lié au dopage et ce shift apparaît aussi dans le photocatalyseur sol gel dopé à l'azote avec $x = 0,42$.

III.4. Spectroscopie UV-visibles des photocatalyseurs

Dans cette étude, les mesures ont été faites sur des poudres photocatalytiques dans une gamme de longueur d'onde allant de 300 à 700 nm. Elles permettront de connaître l'influence du dopage sur l'absorption des matériaux étudiés.

III.4.1. Spectres UV-Visible de photocatalyseurs TiO_2 (P25) et $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25)

En photocatalyse le TiO_2 (P25) constitue une référence pour de nombreux travaux [123].

Nous avons dans nos travaux, modifié le TiO_2 (P25) par un traitement hydrothermal en présence du précurseur NH_4Cl visant un dopage à l'azote. Les spectres UV-Visibles obtenus sur des poudres de ces deux photocatalyseurs sont représentés par la figure 43.

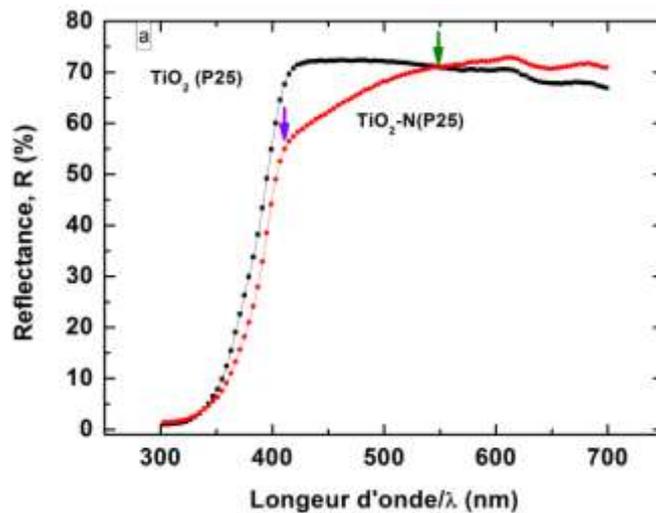


Figure 43: (a) : Spectre UV-visible en réflexion diffuse, R(%) en fonction de la longueur d'onde.

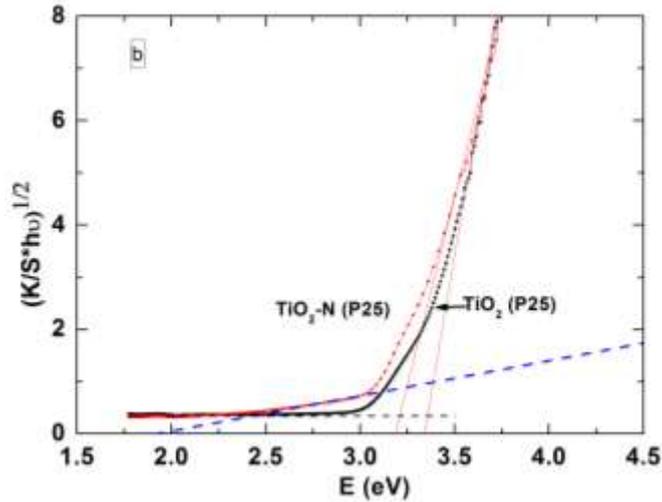


Figure 43: (b) : Fonction de Kubelka-Munk permettant la détermination de la bande interdite par extrapolation.

Les spectres de la figure 43a indiquent que les deux photocatalyseurs absorbent principalement dans le domaine UV avec une réflexion quasi-nulle en dessous de 350 nm. Cependant nous constatons un déplacement vers le visible entre 420 et 550 nm du spectre du $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25) montrant une possible absorption de ces radiations par le photocatalyseur. Ce résultat vient confirmer que le traitement hydro-thermique réalisé induit une modification de la structure ou de la surface de TiO_2 . Cependant la méthode de synthèse laisse penser à une modification de la surface plutôt qu'à celle de la structure du matériau. En appliquant la fonction de Kubelka-Munk, on peut déterminer la bande interdite du photocatalyseur. L'absorption est déduite de la fonction de Kubelka-Munk. Il faut calculer K/S avec :

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R \quad \text{Equation 75}$$

où

K est le coefficient d'absorption limite, i.e. la fraction de lumière absorbée par unité d'épaisseur de l'échantillon, lorsque l'épaisseur de ce dernier tend vers zéro et,

S est le coefficient de diffusion limite i.e. la fraction de lumière rétrodiffusée par unité d'épaisseur de l'échantillon, lorsque l'épaisseur de ce dernier tend vers zéro.

La représentation de :

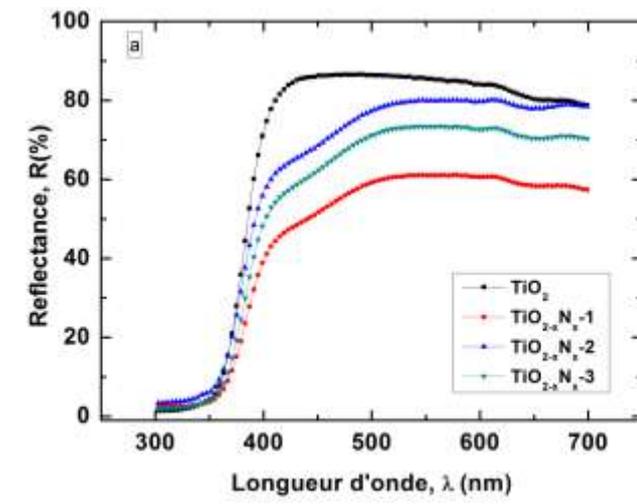
$$\left(\frac{K}{S} \times hv\right)^{\frac{1}{2}} \text{ en fonction de l'Énergie } E = h\nu \text{ est illustrée par la}$$

figure (43b)

La bande interdite obtenue par cette transformation correspond à la transition indirecte du dioxyde de titane [124]. La bande interdite E_g est déterminée par l'extrapolation de la partie linéaire. Ces valeurs sont résumées dans le Tableau 6. Les bandes interdites fondamentales sont légèrement différentes cependant, elles confirment que les deux photocatalyseurs absorbent principalement les radiations UV. Cette différence est 0,15 eV dans notre cas. Elle est reportée dans la littérature avec une différence maximale de 0,12 eV observée pour trois photocatalyseurs de type $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25) traités à différente température [125]. *Shakthivel et al.* [126] ont montré aussi qu'il apparaît une différence de 0,08 eV entre le TiO_2 et de $\text{TiO}_2\text{-N}$ obtenus par diverses méthodes de synthèse. Cependant, la fonction de Kubelka-Munk montre, dans notre cas (figure 43b), la présence d'une seconde bande que l'on peut attribuer aux impuretés d'azote.

III.4.2. Spectres UV-Visible de photocatalyseurs TiO_2 sol gel et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ sol gel avec divers taux de dopage.

Nous présentons dans une même figure, les spectres UV-Visible de TiO_2 sol gel et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{-1}$, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{-2}$ et de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{-3}$ sol gel. Le spectre de TiO_2 sol gel a la même allure que celle de TiO_2 (P25). Son absorbance se situe ainsi principalement dans le domaine des radiations Ultra-violettes. Les spectres des photocatalyseurs dopés à l'azote présentent la même tendance d'absorption de 300 à 400 nm.



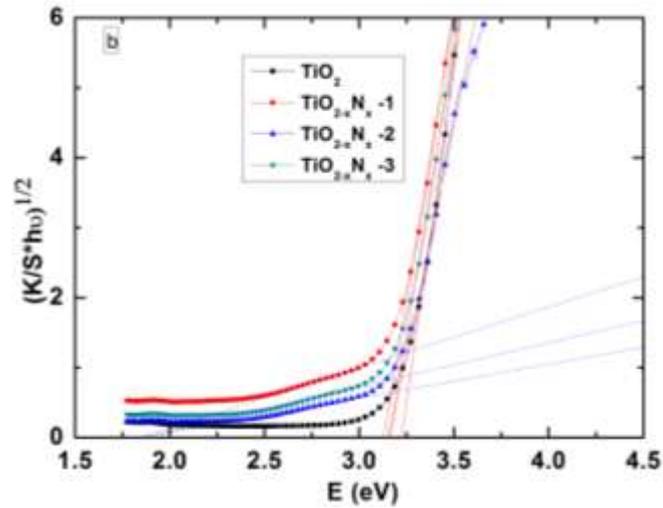


Figure 44: (a) : Spectre UV-visible en réflexion R(%) en fonction des longueurs d'onde, (b) : Fonction de Kubelka-Munk des photocatalyseurs sol gel traités à 450 °C, TiO_2 , $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-2$, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-3$.

L'absorption originale est la même pour les quatre photocatalyseurs c'est-à-dire des radiations de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Un déplacement dans le visible a été observé pour les photocatalyseurs dopés. Le dopage fait pendant la synthèse du photocatalyseur est plus favorable que le cas de $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25). Les impuretés dans la structure des photocatalyseurs induisent des propriétés différentes du photocatalyseur non dopé. Ainsi ce déplacement entre 420 nm et 550 nm environ dans notre cas fut aussi reporté par *Di Valentin et al.* [7] pour un photocatalyseur similaire. La fonction de Kubelka Munk donne des valeurs de E_g qui illustrent une sensibilisation importante dans le visible pour les photocatalyseurs dopés. D'abord, la bande interdite fondamentale est presque similaire pour les quatre matériaux et seuls ceux dopés montrent une seconde bande dont les valeurs sont 2,44 ; 2,38 ; et 2,37 eV respectivement pour $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-2$ et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-3$. En accord avec ces valeurs, nous pouvons dire que lorsque le taux de dopage augmente, la seconde bande se rapproche en plus de la bande de conduction. Toutefois la différence entre le S3 et S4 n'est significative et montre qu'il peut exister une limite de l'effet du dopage. C'est ce qui expliquerait aussi le faible contraste de coloration entre les deux photocatalyseurs.

La seconde bande dite sous bande proviendrait des atomes d'azote qui dans la structure de TiO_2 la crée juste au dessus de la bande de valence. Elle serait à l'origine de l'absorption de la lumière visible jusqu'aux longueurs d'onde avoisinant 550 nm. Les valeurs précises sont indiquées dans le Tableau 6 et confirment cette tendance d'absorption de la lumière visible quand le dopage augmente.

III.4.3. Spectroscopie UV-Visible du TiO_2 sol gel dopé au soufre et à l'azote ($\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$) et du photocatalyseur obtenu par précipitation-calcination ($\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$).

Les spectres de réflexion diffuse et leur fonction de Kubelka Munk des photocatalyseurs de type $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ sont représentés à la figure 45.

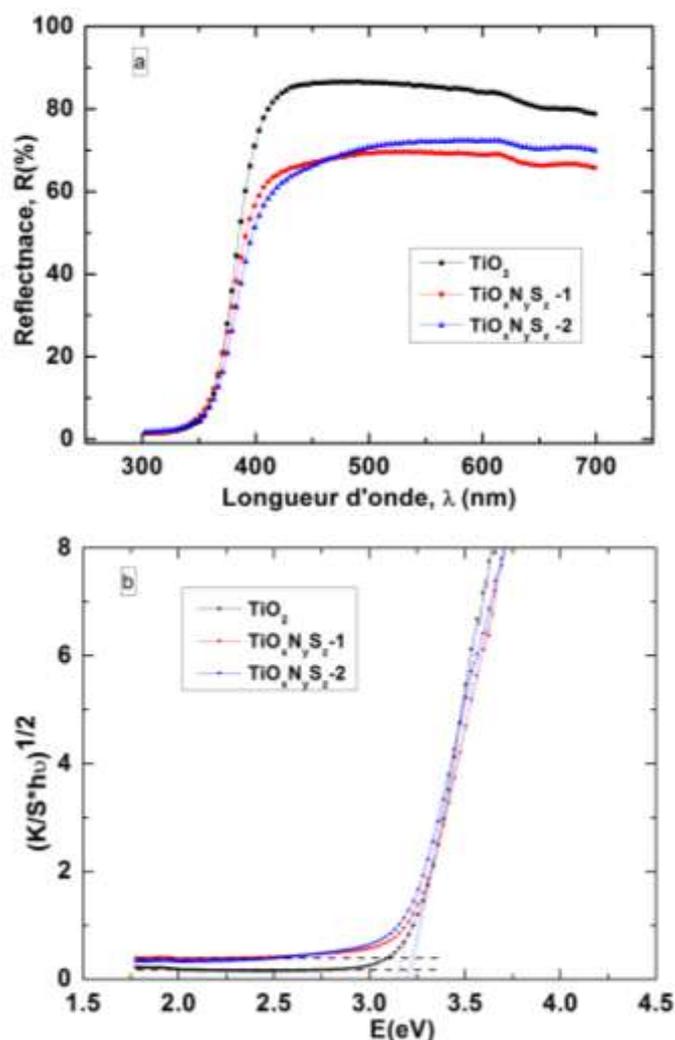
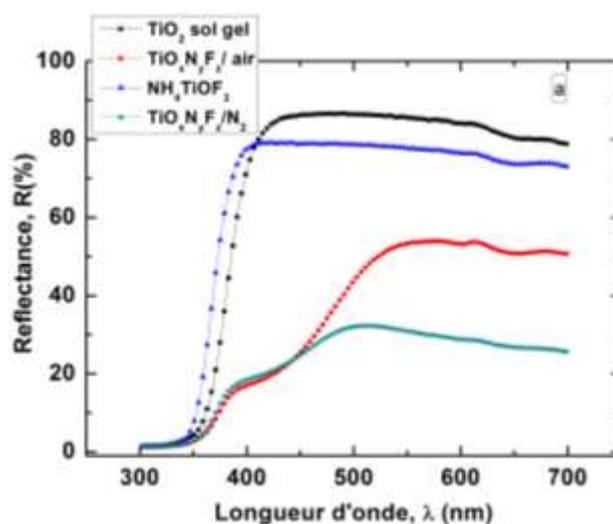


Figure 45 : (a) Spectre UV-visible en réflexion diffuse $R(\%)$ en fonction de la longueur d'onde, (b) Fonction de Kubelka-Munk des photocatalyseurs sol gel traité à 450°C , TiO_2 , $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ -1 et de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ -2

Les photocatalyseurs $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ présentent des spectres similaires à celui du TiO_2 sol gel cependant avec un léger déplacement à partir de 420 nm. Ce déplacement est ainsi faible par rapport à ce que nous avons dans le cas de photocatalyseurs de type $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ sol gel. Le calcul

des bandes interdites donne des valeurs de 3,22 eV et 3,18 eV respectivement pour $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z-1$ et $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z-2$. La bande interdite de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z-1$ est identique à celle du TiO_2 sol gel cependant le second avec le taux de dopage plus important ne donne qu'un décalage de 0,04 eV. Dans la fonction de Kubelka-Munk, la seconde transition telle qu'observée pour les catalyseurs sol gel dopés à l'azote à base du chlorure d'ammonium, n'apparaît pas et prouve une faible modification de ces matériaux par rapport à celui non dopé. Par contre, de tels photocatalyseurs ont fait l'objet des travaux de *Zhou et al.* [53]. Ils ont montré que le TiO_2 sol gel adsorbé sur du Montmorillonite et dopé à l'azote et au soufre à partir de la méthionine absorbe efficacement dans le visible jusqu'au environ de 700 nm. Nous pensons que la différence spectrale entre leurs matériaux et les nôtres proviendrait de la voie de synthèse car dans leur cas, les matériaux ont subi un traitement thermique jusqu'à 600 °C.

L'influence de la méthode de synthèse est importante et nous pouvons le voir à travers l'étude des photocatalyseurs $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ obtenus par précipitation et calcination sous air et sous diazote. Leurs spectres de réflexion diffuse sont représentés par la figure 46. Fortement colorés, ces photocatalyseurs donnent des spectres correspondant avec un grand décalage vers le visible. Ce déplacement est matérialisé par des faibles valeurs de reflectance dans le visible. Deux transitions apparaissent dans la fonction de Kubelka-Munk. Les valeurs de la transition fondamentale sont identiques dont la valeur est voisine de 3,2 eV. Cette valeur est celle connue pour la phase anatase. La transition secondaire liée au dopage à l'azote et au fluor donne des valeurs de 2,40 eV et 2,49 eV respectivement pour $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z/\text{air}$ et $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z/\text{N}_2$. Ces valeurs d'énergies correspondant à des longueurs d'onde d'absorption maximales de 517 nm et 498 nm montrent clairement une sensibilisation spectrale des matériaux dans le visible.



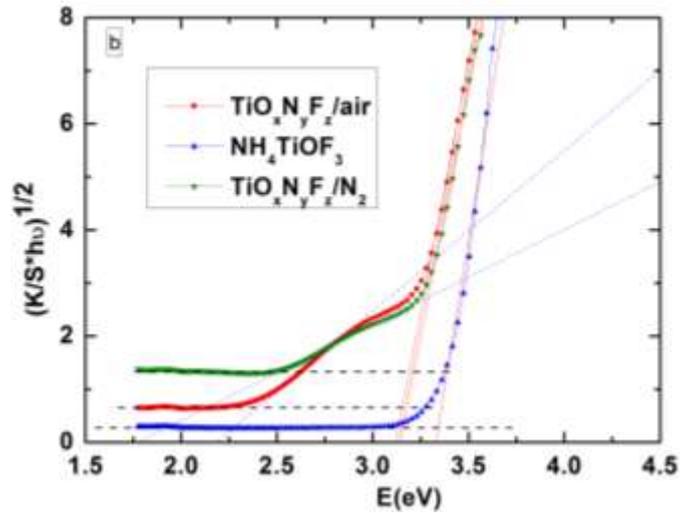


Figure 46: (a) : Spectre UV-visible, (b) : Fonction de Kubelka-Munk.

Tableau 6: Résumé des valeurs d'énergie de bandes interdites déterminées par la fonction de Kubelka Munk.

Photocatalyseurs	E_g (fondamental)	E_g' (dopage)
TiO ₂ (P25)	3,36	-
TiO ₂ -N (P25)	3,21	2,45
TiO ₂ sol gel	3,23	-
TiO _{2-x} N _x -1	3,16	2,44
TiO _{2-x} N _x -2	3,17	2,38
TiO _{2-x} N _x -3	3,17	2,37
TiO _x N _y S _z -1	3,22	-
TiO _x N _y S _z -2	3,18	-
NH ₄ TiOF ₃	3,34	-
TiO _x N _y F _z /air	3,17	2,4
TiO _x N _y F _z /N ₂	3,18	2,49

Le tableau montre que l'azote sensibilise l'anatase. Et la question est s'il y a un rétrécissement de la bande interdite, ou formation de niveaux profonds dans cette bande. *Asahi et al.* [8], pionniers dans le dopage à l'azote ont estimé que l'absorption dans le domaine visible du TiO₂ dopé à l'azote est due à un rétrécissement de la bande interdite. Par contre, les calculs théoriques et les études expérimentales soutiennent que ce phénomène viendrait du fait que l'azote introduit de nouveaux états juste au dessus de la bande de valence du catalyseur [7, 39, 127]. Les photons de faible énergie dont la valeur est supérieure ou égale à la différence

d'énergie entre le niveau bas de la bande de conduction et le niveau introduit par les impuretés, peuvent engendrer la promotion des électrons vers la bande de conduction.

III.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier, FTIR

Les poudres des photocatalyseurs non recuits et ayant subi un traitement à 450 °C sont analysées par FTIR en réflexion diffuse en utilisant l'appareil Bruker Tensor 27 dans une gamme de 400 à 6000 cm^{-1} . Les spectres sont représentés à la figure 47.

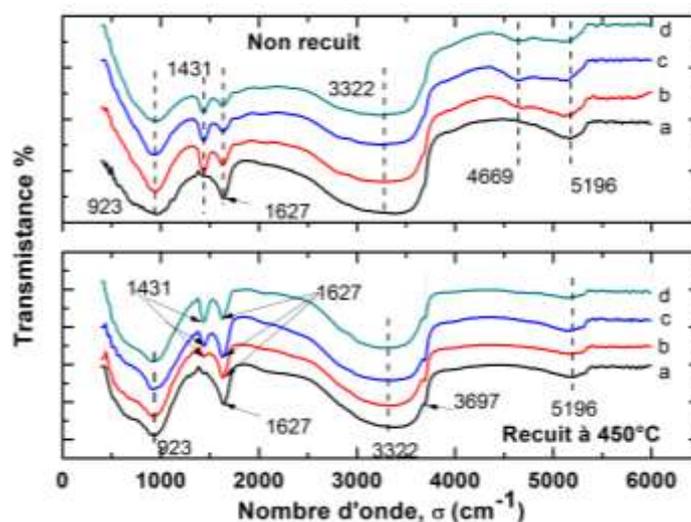


Figure 47 : Spectres FTIR obtenus en réflexion-diffuse sur les poudres des photocatalyseurs sol gel, a = TiO_2 , b = $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$, c = $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-2$, d = $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-3$.

Les quatre photocatalyseurs présentent des spectres similaires dans le cas non recuit comme dans le cas des mêmes photocatalyseurs ayant subi la calcination de 450 °C. Cependant certains pics distinguent le photocatalyseur non dopé de ceux dopés à l'azote d'une part et les non recuits et ceux recuits d'autre part.

L'analyse de ces spectres montre que le premier pic important au voisinage de 923 cm^{-1} est attribué au mode de vibration de la liaison Ti-O dans le dioxyde de titane [128]. Le pic large centré à 3322 cm^{-1} (2600 à 3600 cm^{-1}) correspondrait à la vibration d'étirement de la liaison dans les groupes hydroxyles (O-H) [129] reliés au titane (Ti-O-H) [130] ainsi que la vibration de déformation des molécules d'eau [120]. Cette bande est moins large dans les photocatalyseurs recuits indiquant une bonne élimination des molécules d'eau. De même le pic 1627 cm^{-1} est attribué à la vibration de la liaison O-H et de N-H par *Hang et al.* [131] dans leur étude de TiO_2 sol gel dopé à l'azote en utilisant le tétra-butyle de titane comme précurseur de

TiO₂ et comme précurseur d'azote, l'urée et le tri-éthylamine. Cependant, le même pic étant observé dans le photocatalyseur non dopé, nous amène à l'attribuer à la vibration du groupe O-H. Le pic 1431 cm⁻¹ apparaît uniquement dans les catalyseurs dopés à l'azote et serait attribué à la vibration de la liaison de N-H ou N-O [131, 132]. En outre son intensité diminue dans les photocatalyseurs traités à 450 °C particulièrement dans les deux premiers dopages. Elle croit du faible taux de dopage au plus grand taux de dopage dans les matériaux obtenus après traitement à 450 °C. La bande à 4669 cm⁻¹ apparaissant uniquement dans les photocatalyseurs dopés et non recuits correspondrait à la vibration de la liaison N-H dans les ammoniums libres qui sont en grand partie éliminées après traitement thermique. La similitude des spectres des matériaux non recuits et ceux recuits à 450 °C montre que tous les résidus organiques n'ont pas été éliminés même après le traitement thermique. L'analyse thermique (ci-dessous) permettra de confirmer la présence d'impuretés après calcination à 450 °C.

III.6. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle, ATG-ATD.

L'ATG et l'ATD sont des techniques qui peuvent fournir des informations concernant la stabilité thermique des matériaux et les changements d'enthalpies pendant la décomposition thermique ou pendant les changements de phase. Les photocatalyseurs de synthèse ont subi une analyse ATG et ADT dont les résultats sur les matériaux non recuits sont présentés par la figure 48.

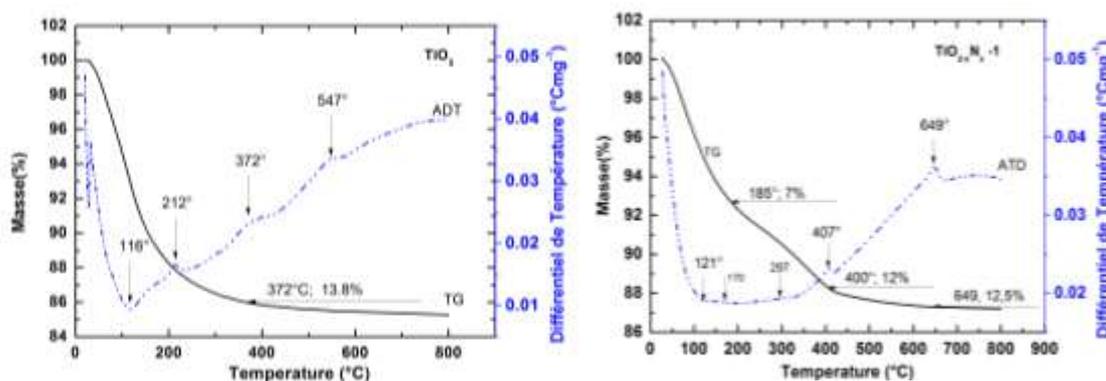


Figure 48 a: Spectres ATD/ATG des poudres sans recuit de TiO₂ non dopé et dopé, 25 °C à 800 °C avec une rampe de 2 °C/min, TiO₂, TiO_{2-x}N_{x-1} avec une masse quasi identique m~40 mg.

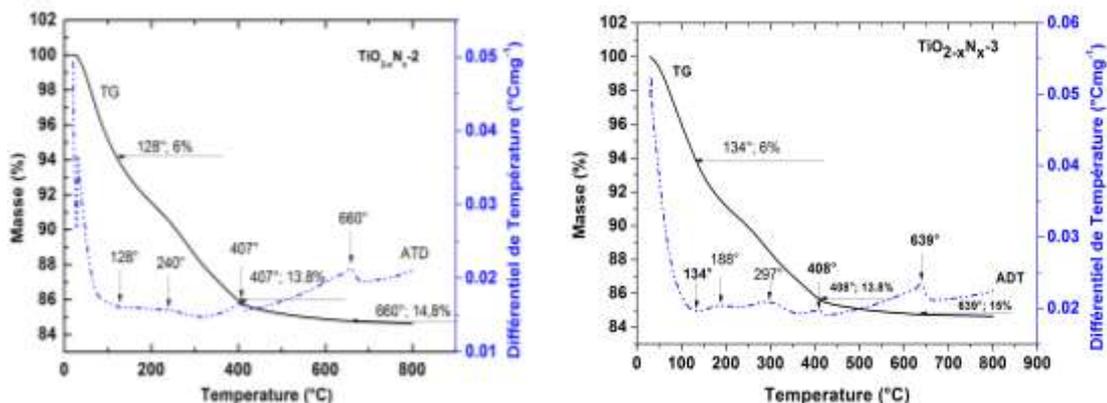


Figure 48 b: Spectres ATD/ATG des poudres sans recuit de TiO_2 non dopé et dopé, 25°C à 800°C avec une rampe de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-2$ et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-3$ avec une masse quasi identique $m \sim 40\text{ mg}$.

L'analyse de ces données montre des pics endothermiques sur les courbes ATD à 116° , 121° , 128° et 134°C , respectivement, pour TiO_2 , $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-2$ et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-3$. A ces températures correspond l'élimination des molécules d'eau et la désorption des résidus organiques de la surface des cristallites. En termes de perte de masse, elle est quasi-identique à ces températures et est de l'ordre de 6 à 7% et correspondrait à la perte d'eau. Les pics endothermiques observés ci dessus sont déplacés vers les hautes températures quand la quantité initiale d'azote augmente et révèle l'influence du dopage. En outre, ils sont plus larges dans le cas des photocatalyseurs dopés et montre des interactions différentes dans les photocatalyseurs dopés par rapport à celui non dopé. Plusieurs pics exothermiques apparaissent entre 150 et 300°C et sont attribués à la décomposition des résidus organiques en l'occurrence l'isopropanol et le TIP utilisés dans la synthèse. Ce domaine de température correspondrait à la formation du CO_2 [133].

Un pic exothermique important apparaît au voisinage de 372 , 407°C respectivement pour le TiO_2 non dopé et ceux dopés. Ce pic témoigne de la croissance cristalline particulièrement de la transformation du TiO_2 désordonné en la phase anatase. La différence d'environ 35° environ entre le non dopé et les dopés explique de plus l'interaction différente entre l'eau, l'isopropanol et le TIP dans l'obtention du TiO_2 d'une part, et entre l'eau, le chlorure d'ammonium, l'isopropanol et le TIP dans les catalyseurs dopés, d'autre part. La perte de masse à ces températures de transformation est quasi identique dans les quatre photocatalyseurs (12 à 13,8%). Un autre pic exothermique apparaît entre 500 et 700°C . La représentation de la

température correspondant à ce pic en fonction du taux de dopage initial est présentée à la figure 49.

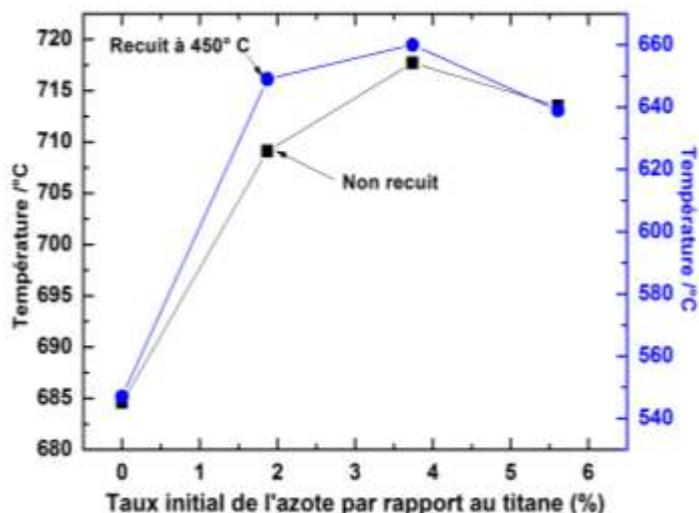


Figure 49 : Température du pic de transformation du rutile en la phase anatase pour les photocatalyseurs non recuits et ceux recuits en fonction du rapport massique N/Ti.

Ce dernier pic exothermique attribué à la transformation allotropique de l'anatase en rutile [134] n'est pas identique pour les quatre matériaux. Nous remarquons par rapport à la figure 49 que cette température croît non linéairement avec le taux initial de d'azote allant de 0 à 3,74% alors qu'elle diminue légèrement pour le taux 5,61%. C'est dire que la présence de l'azote induit un retard de la transformation allotropique de la phase anatase en rutile. La stabilité induite par les impuretés est intrinsèquement liée à ces dernières. La même tendance est obtenue aussi dans les mêmes catalyseurs ayant subi un traitement à 450 °C avant l'analyse ATG-ATD, à savoir, un déplacement des endothermes dans le même sens que les échantillons non recuits, et un shift de la température de transformation de la phase anatase en rutile vers les grandes températures telles que le montre la figure 49. Par contre, dans le cas des photocatalyseurs ayant été recuits à 450 °C, il existe un shift positif (déplacement vers les grandes températures) de la température de transformation par rapport au cas non recuit. L'état cristallin n'étant pas le même, ceci expliquerait cette différence en l'occurrence le retard dans la transformation dans les photocatalyseurs calcinés à 450 °C. Les résultats sur les photocatalyseurs ayant subi un traitement à 450 °C sont présentés à la figure 50.

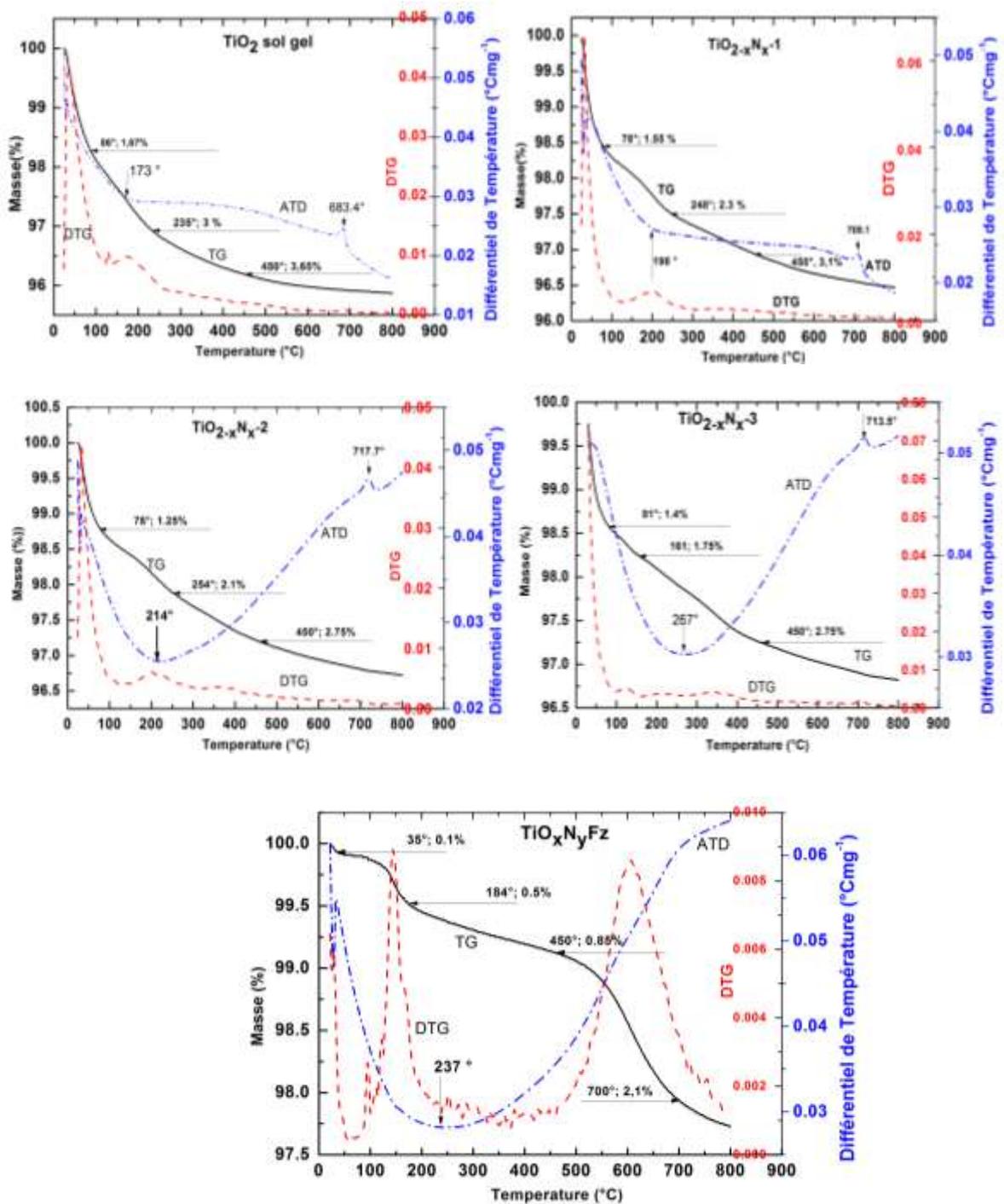


Figure 50 : Spectres ATD/ATG des poudres de TiO₂ pures et dopées, 25 °C à 800 °C avec une rampe de 2 °C/min, TiO₂, TiO_{2-x}N_{x-1}, TiO_{2-x}N_{x-2} et TiO_{2-x}N_{x-3} avec une masse quasi identique m~41 mg et pour le TiO_xN_yF_z, m~36,2 mg.

Les pics endothermiques apparaissent pour ces échantillons à des températures plus grandes et montrent qu'il s'agirait de la vaporisation des molécules fortement liées dans ces phases déjà cristallines. Il apparaît qu'un seul pic exothermique notable. Les exothermes entre 150 et 300 °C observés dans les non recuits n'apparaissent pas et montrent que les résidus organiques ont été en partie éliminés dans la calcination à 450 °C. La perte de masse dans ces phases cristallines n'excède pas les 4%. Cependant, la perte de masse semble continuer dans les photocatalyseurs recuits à 450 °C et est attribuable au changement de phase, à des pertes d'eau physisorbée et de structure ainsi que les résidus organiques n'ayant pas été éliminés pendant le recuit à 450 °C. L'élimination de ces différentes phases d'eau expliquerait aussi la largeur du pic endothermique observée dans les courbes ATD de la figure 50. Cette perte de masse confirme en outre la similitude des spectres IR entre les photocatalyseurs recuits et non recuits qui montre que tous les résidus organiques ne sont pas éliminés après traitement à 450 °C.

Le matériau $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ définit des paliers qui caractérisent des pertes de masses des résidus de stabilité thermique différente. Ce matériau ne montre pas non plus un pic exothermique sur les courbes ATD. Nous déduisons que le matériau a une propriété cristalline plus stable que les matériaux sol gel et par conséquent la transformation de la phase anatase en rutile n'a pas lieu dans le domaine de température étudié.

III.7. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Nous nous sommes intéressés à la topographie des couches que nous avons préparées par électrophorèse ou par «doctor blade» du fait que la surface et la microstructure sont des facteurs pouvant influencer énormément l'activité photocatalytique. La figure 51 montre les différents clichés des échantillons obtenus sur diverses couches déposées sur SnO_2 : F.

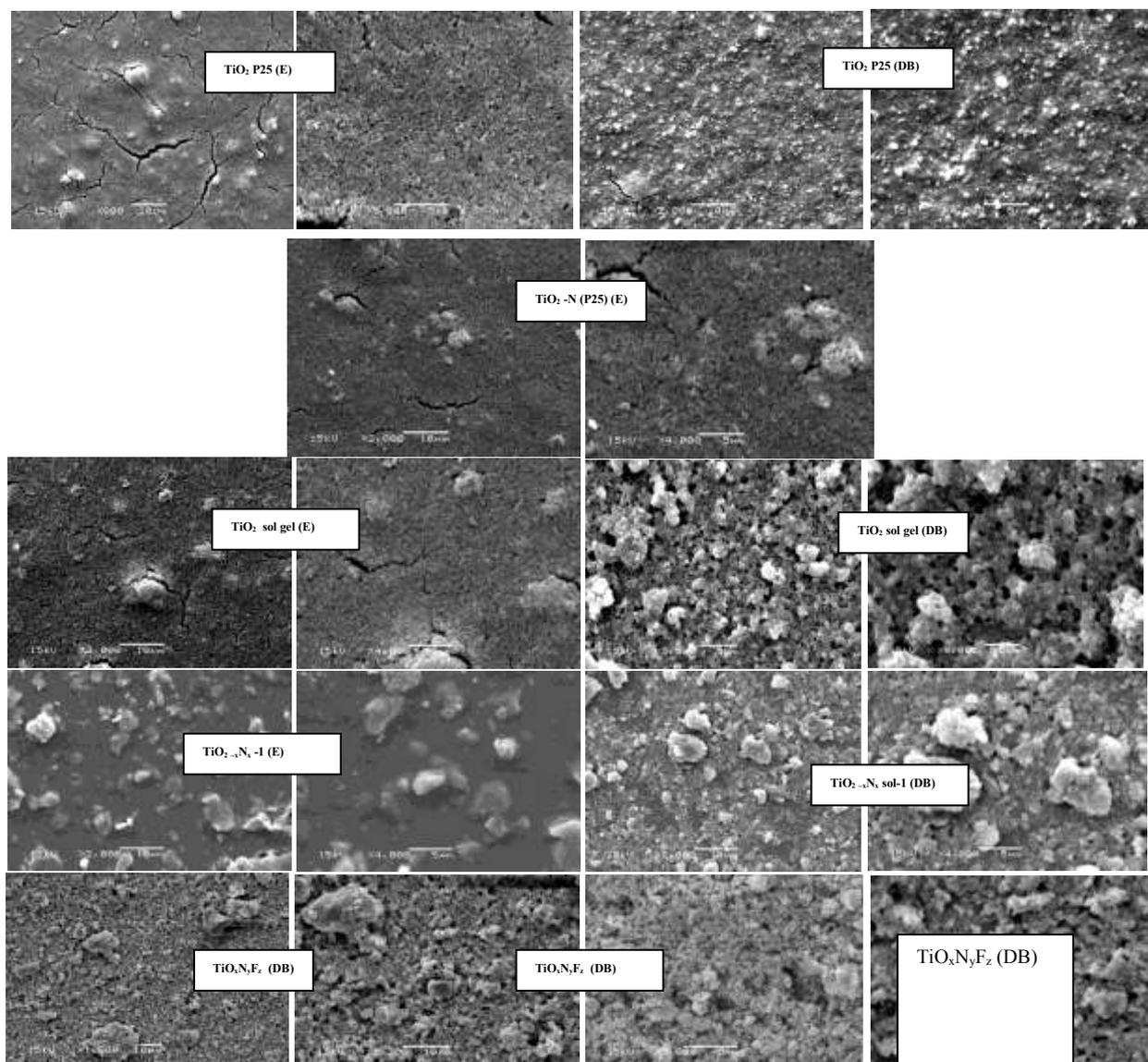


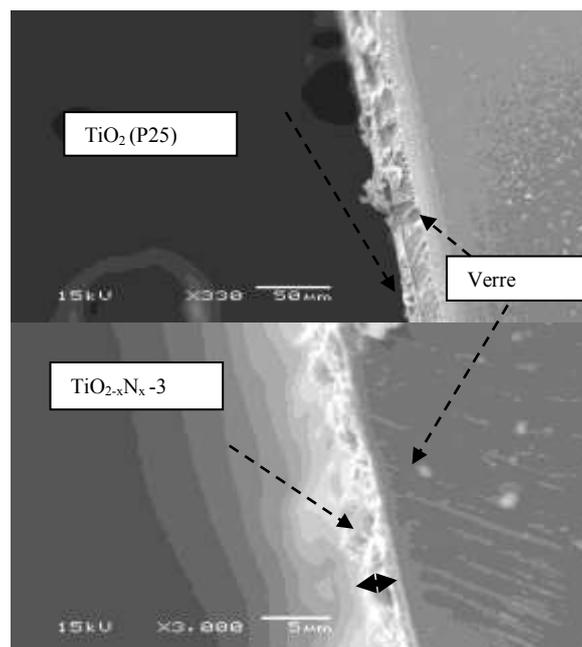
Figure 51 : Images obtenues par la microscopie à balayage de quelques photocatalyseurs, E = électrophorèse, DB = « Doctor Blade ».

Ces images montrent des différences importantes dans la morphologie de surface tant au niveau des photocatalyseurs que dans la méthode de préparation des couches. Cette différence structurale pourrait refléter d'une part la différence de la réactivité et d'autre par la faible réactivité pour certains photocatalyseurs. Les couches préparées par électrophorèse montrent

des fissures dans le cas de TiO_2 (P25), $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25) et du TiO_2 sol gel. Ce phénomène proviendrait du séchage et du traitement thermique qui déshydratent rapidement les couches. Un tel phénomène a été aussi observé par *Georgieva et al.* [58] et par *Acevedo-Pena et al.* [105] avec les couches minces de TiO_2 (P25) préparées par les mêmes techniques de dépôt. Le craquellement n'apparaît pas dans les couches de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{-1}$ sol gel obtenues par électrophorèse et les images montrent une surface compacte. Les agrégats nettement plus visibles par rapport aux couches précitées sont nombreux à la surface de ce catalyseur. Les couches de TiO_2 (P25) obtenues par « doctor blade » montrent une surface très peu craquelée. La surface montre très peu d'agrégats. Contrairement, les couches « doctor blade » des autres photocatalyseurs révèlent une surface très hétérogène avec des agrégats de différentes tailles. Ces couches DB sont très poreuses et peuvent ainsi favoriser une forte adsorption de molécules organiques. En dehors des agrégats qui sont naturellement de grande taille, les images des couches DB montrent que les particules sont de taille nanométrique et ont des formes polygones en surface. Une analyse des images des couches DB de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ montre une grande cristallinité de ce matériau par rapport aux autres photocatalyseurs. Cette haute cristallinité se traduit dans les spectres DRX par la faible largeur de pics de diffraction. Ces couches montrent aussi une grande porosité.

L'épaisseur des couches préparées par électrophorèse ainsi que des couches DB peut être évaluée par la microscopie à balayage à une grande résolution. Les couches ont été brisées en deux et l'observation de profil donne les images de la figure 52. Nous n'avons pu obtenir que des images pour TiO_2 (P25) et de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{-3}$.

a)



b)

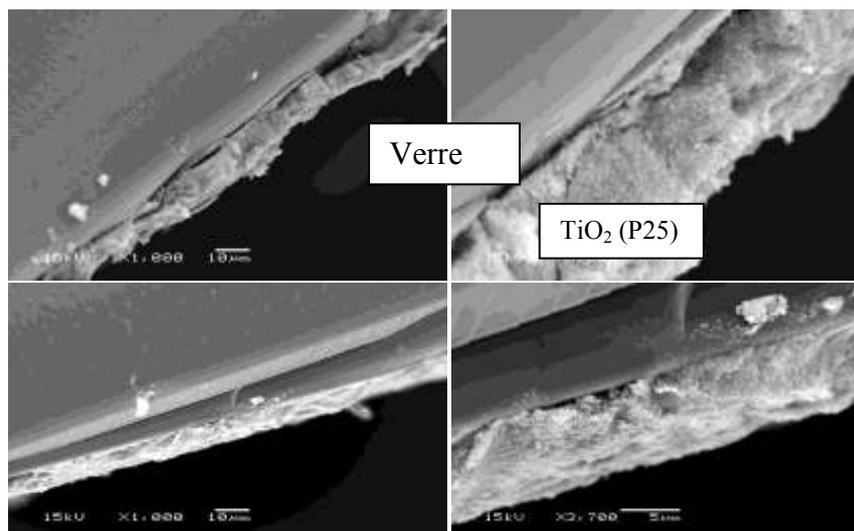


Figure 52: Image MEB de profil des couches obtenues par électrophorèse (a) et par « doctor blade » (b) sur verre SnO₂: F.

Avec le logiciel imageJ, l'épaisseur des couches de TiO₂ (P25) est évaluée à 8,9 µm alors que celle de TiO_{2-x}N_{x-3} est de l'ordre de 4 à 4,5 µm. Les couches des autres photocatalyseurs sol gel ont probablement des épaisseurs similaires. Leur épaisseur est deux fois moins grande que celles des photocatalyseurs (P25) en accord avec la difficulté rencontrée lors des dépôts par électrophorèse. Cette différence d'épaisseur malgré les mêmes conditions de dépôt montre l'influence de la propriété de surface (potentiel Zêta ou pH de charge nul) sur la mobilité des particules en électrophorèse. L'épaisseur des couches obtenues par « doctor blade » est comprise entre 10 et 12 µm. Elles sont plus épaisses que les couches préparées par électrophorèse. Cette grande épaisseur explique par ailleurs une faible adhérence des couches « doctor blade » au support par rapport aux couches obtenues par électrophorèse. L'usure (détachement) des couches DB survient deux fois plus vite que les couches déposées par électrophorèse.

III.8. Conclusion

Les diverses techniques spectroscopiques employées montrent que l'anatase est la phase dominante de tous les photocatalyseurs. Il n'y a pas de différence significative entre les spectres DRX des photocatalyseurs dopés et ceux non dopés, cependant un décalage peut survenir pour un fort dopage. Le dopage induit une sensibilisation dans le visible et une stabilité thermique.

Chapitre IV: Aspects photoélectrochimiques et spectroscopie d'impédance des matériaux photocatalyseurs

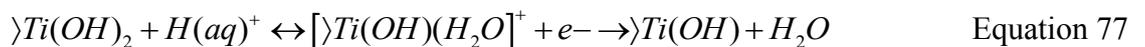
IV.1. Introduction

La photoélectrochimie a été étudiée avec les catalyseurs TiO_2 (P25), $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25), TiO_2 sol gel et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{-I}$ ($\text{TiO}_{1,86}\text{N}_{0,14}$). La spectroscopie d'impédance électrochimique a été également étudiée en vue de la détermination de l'influence du dopage sur les niveaux énergétiques.

IV.2. Voltampérométrie à l'obscurité

Nous avons constaté dans une étude préliminaire que plus on polarise négativement, les couches deviennent de moins stables et se détachent du substrat. Il ressort qu'à moins de - 0,7 V/ERH, les couches se détachent totalement du support après quelques cycles. Ainsi, nous avons choisi de travailler entre 1 V et - 0,4 V par rapport à l'électrode de référence à hydrogène (ERH). La figure 53 représente les caractéristiques courant-potential à des vitesses de balayage différentes.

Le balayage de potentiel est fait cycliquement entre 1 V et -0,4 V. A l'aller de 1 V à 0,4 V/ERH, nous obtenons un courant positif de l'ordre du μA . Au voisinage de 0,4 V et dépendamment de la vitesse de balayage, un courant négatif apparaît et croît au fur et à mesure que le potentiel tend vers -0,4 V : c'est le courant de réduction. Le courant de réduction provient de la réduction des ions H^+ (milieu acide) et d'autres espèces dans le TiO_2 telles que les ions Ti^{4+} par les quelques électrons créés dans les nanoparticules. Les réactions de réductions sont traduites par les équations suivantes :



Cette dernière équation peut être réduite à l'équation : $\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ [135]

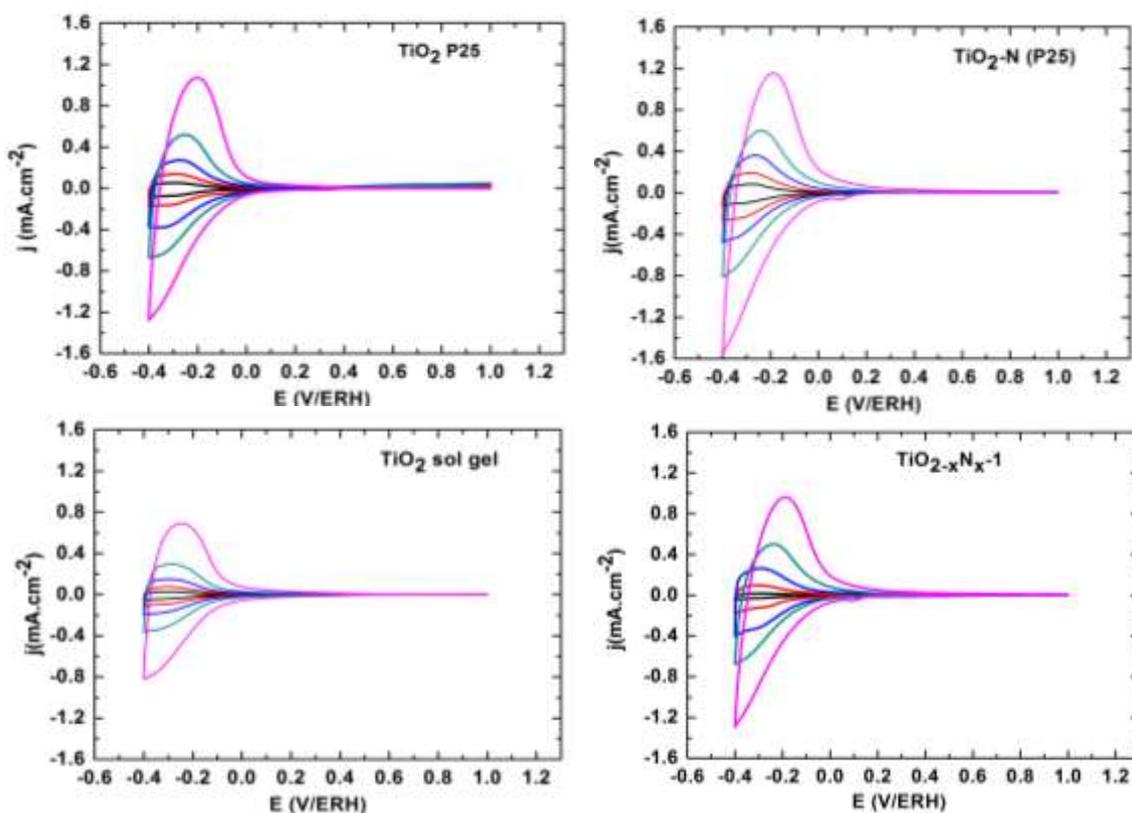


Figure 53 : Caractéristique densité de courant-potential avec différente vitesse de balayage, H_2SO_4 , 0,5 M, sous Argon pour les catalyseurs : TiO_2 (P25), $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25), TiO_2 sol gel et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{-1}$.

Les pics d'oxydation observés entre - 0,3 V et - 0,2 V/ERH correspondent à l'oxydation des espèces réduites dans le balayage cathodique c'est-à-dire de 1 V à - 0,4 V. C'est le cas par exemple de l'oxydation des ions Ti^{3+} en Ti^{4+} . Lorsque la vitesse augmente, le courant de réduction augmente à l'obscurité. Cependant, nous constatons que l'augmentation n'est pas linéaire avec la vitesse de balayage. La figure 54 montre la représentation des densités de courant du pic de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

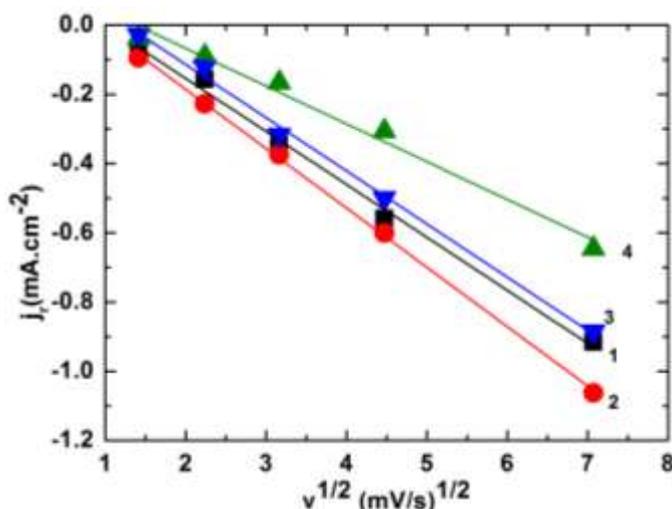


Figure 54 : Densité de courant en fonction de la vitesse de balayage (2 ; 5 ; 10 ; 20 ; 50 mV/s) pour les catalyseurs : 1 = TiO₂ (P25), 2 = TiO₂-N (P25), 4 = TiO₂ et 3 = TiO_{2-x}N_x-1.

Les densités de courant de réduction à l'obscurité dépendent fortement de la vitesse de balayage. Plus la vitesse de balayage augmente, plus le courant de réduction augmente. Les densités de courant augmentent linéairement avec la racine carrée de la vitesse (figure 54). Ceci montre que les réactions ne sont pas du premier ordre probablement à cause de plusieurs réactions entrant en jeu. En outre, il est évident de constater que les catalyseurs dopés donnent des courants de réduction plus élevés probablement dus à une densité de donneurs plus élevée suite aux impuretés introduites par le dopage ou la modification.

IV.3. Caractéristiques courant-potentiel : voltammétrie cyclique et linéaire sous l'illumination polychromatique (lumière blanche)

Les courbes j-E obtenues sont caractéristiques du dioxyde de titane cependant, l'intensité des densités de courant dépend fortement de la nature des couches. La figure 55 présente ces caractéristiques courant-potentiel de ces différents photocatalyseurs.

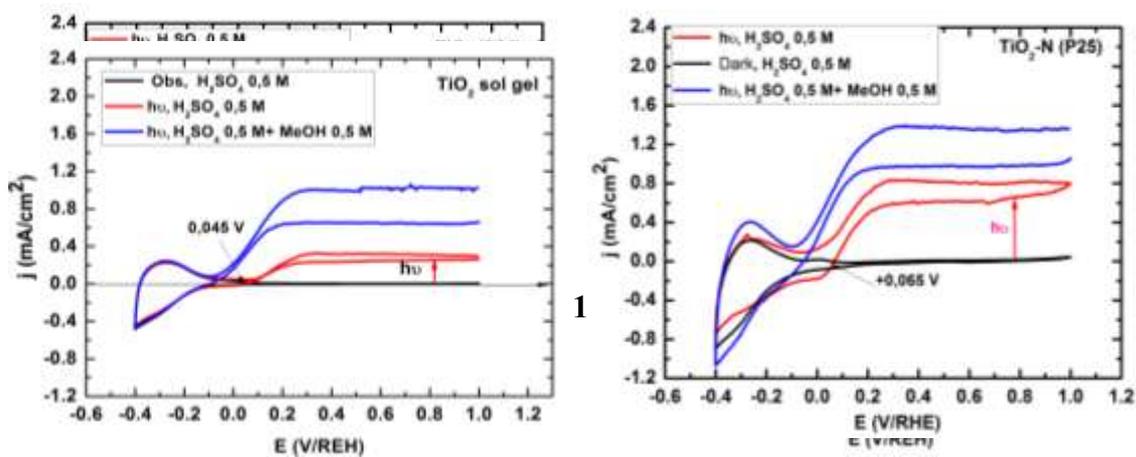


Figure 55: Courbes courant-potentiels des électrodes préparées à partir des photocatalyseurs TiO₂ (P25), TiO₂-N (P25), TiO₂ et TiO_{2-x}N_{x-1}, H₂SO₄ 0,5 M et H₂SO₄ 0,5 M + CH₃OH 0,5 M, 5 mV/s, ILC technology : PI/UVA= 40 W.cm⁻², PI/Vis = 326,5 W.cm⁻².

Le courant d'oxydation est quasi nul à l'obscurité. Sous illumination, l'on constate un saut de courant d'oxydation important par rapport à celui de l'obscurité. Lorsque le potentiel d'électrode augmente, la séparation des électrons des trous augmente jusqu'à ce que la vitesse de séparation devienne égale à la vitesse de réaction d'oxydation (oxydation de l'eau par les trous, dégagement du dioxygène) et à ce moment il n'y a plus d'augmentation donnant lieu à un état stationnaire. Un tel comportement est prédit par le modèle de Gärtner [106]. La photooxydation a lieu partir de 0,03 V ; 0,065 ; 0,04 et 0,075 respectivement pour le TiO₂ (P25), TiO₂-N (P25), TiO₂ sol gel et TiO_{2-x}N_{x-1} en milieu H₂SO₄ 0,5 M dans les conditions opératoires. Ce courant d'oxydation correspond à un flux d'électrons vers le substrat et ensuite vers le circuit extérieur. Les trous diffusent vers la surface pour réagir avec les espèces comme l'eau, les ions hydroxyles et tout composé organique en solution.

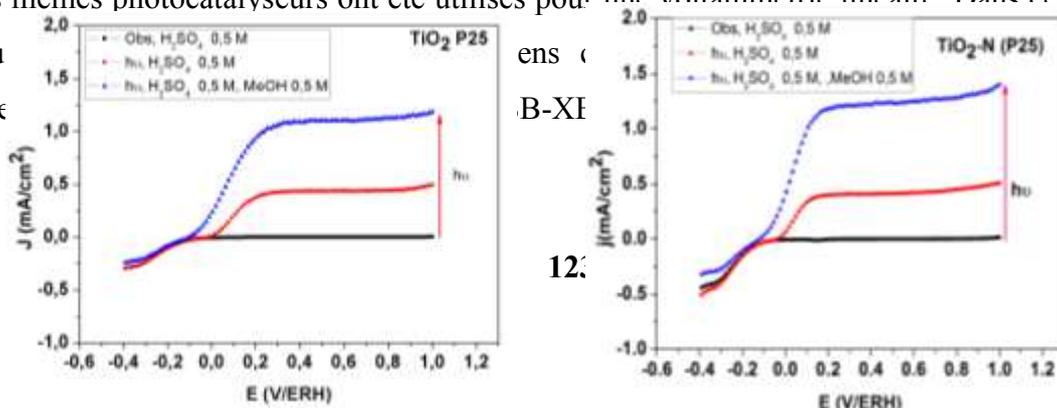
Le photocourant est la différence entre le courant sous illumination et le courant d'obscurité. Pour les potentiels inférieurs au potentiel du courant zéro (V_{cz}), le courant devient négatif et est quasi-identique à celui obtenu à l'obscurité. Ce courant est donc faiblement influencé par l'illumination de l'électrode. Le courant de réduction correspond au flux des électrons vers la surface pour réagir avec toutes espèces oxydantes telles que l'oxygène qui a été formé suite à l'oxydation de l'eau et les protons.



Dans ces voltammogrammes cycliques, le balayage de retour de - 0,4 V à 1 V, nous constatons une hystérésis du courant sous la lumière, les intensités de courant sont plus élevées. L'augmentation de l'intensité peut être liée au fait que dans le balayage aller (cathodique), il y'a création supplémentaire des espèces accepteuses de trous. Ces espèces sont oxydées davantage dans le balayage retour (anodique).

Nous assistons à des plateaux correspondant à des saturations (courant de saturation).

Les mêmes photocatalyseurs ont été utilisés pour une voltammétrie linéaire. Dans ce cas, nous obtenons des courbes caractéristiques.



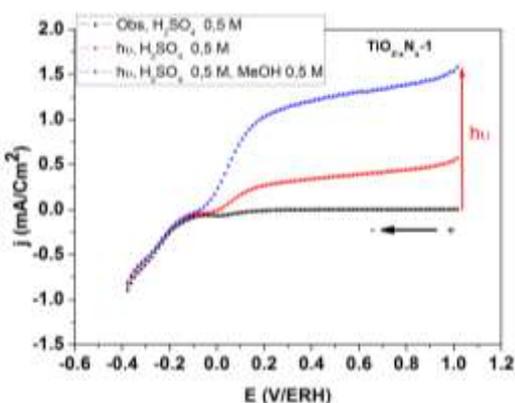
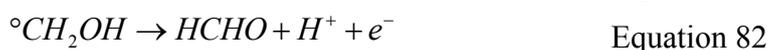
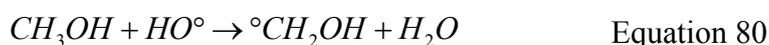


Figure 56: Caractéristiques densités de courants en fonction du potentiel, H₂SO₄ 0,5 M et H₂SO₄ 0,5 M + MeOH 0,5 M sous Argon, Lampe Xénon 200 W avec fibre optique, PI/UVA = 81,6 W/m².

Les couches non dopées montrent des courants de saturation avec des plateaux mieux définis alors que les couches dopées définissent une variation progressive du courant sous la lumière lorsque le potentiel tend vers des valeurs négatives (particulièrement pour TiO_{2-x}N_{x-1} sol gel). Les impuretés d'azote introduites dans les matériaux sont à l'origine de cette génération importante de porteurs de charge suite à l'illumination. Cependant, elles se comportent aussi comme des centres de piégeages de porteurs de charges et un tel comportement est aussi rapporté par *Lindgren et al.* [136] pour les électrodes de TiO₂ dopé à l'azote. Le photocourant est ainsi plus élevé dès les premiers potentiels dans un balayage cathodique pour les couches dopées à l'azote que celles non dopées. En présence du méthanol, une augmentation très significative du photocourant apparaît. Les différentes réactions d'oxydation dans une couche de TiO₂ en présence du méthanol peuvent être résumées comme suit :



Au regard des équations ci-dessus, on peut constater que l'oxydation d'un composé organique RH (n'absorbant pas la lumière dans l'intervalle spectral d'étude) en solution ou adsorbé à la surface du catalyseur peut injecter des électrons supplémentaires dans la bande de conduction du semi-conducteur. Ce phénomène engendre le dédoublement du courant d'oxydation. C'est ce qui a été observé lorsque nous ajoutons du méthanol à l'électrolyte de base qu'est l'acide sulfurique. Une étude minutieuse réalisée par *Villarreal et al.* [33] a montré que le méthanol est oxydé de façon indirecte, c'est-à-dire, que ce ne sont pas les trous qui l'oxydent (oxydation directe) mais plutôt les radicaux hydroxyles générés comme l'indiquent les réactions ci dessus. En présence du méthanol on peut noter aussi une amélioration très nette du photocourant près de la position du potentiel de bande plate, car il y a un déplacement négatif du potentiel. Ce courant d'oxydation en deçà du potentiel V_{cz} provient de l'oxydation du méthanol dont la vitesse devient ainsi plus importante que la recombinaison. Dans leurs travaux, *Wahl et al.* [137] ont constaté un décalage très grand entre le potentiel de courant nul sans et en présence du méthanol. L'amplitude peut atteindre quelquefois 0,3 V/ERH vers les potentiels négatifs.

IV.4. Voltampérométrie linéaire sous lumière polychromatique des photocatalyseurs sol gel

Cette étude a été faite en milieu acide sulfurique (pH= 0,3) sous la lumière polychromatique ($Pl_{visible} = 106 \text{ W/m}^2$; $Pl_{UVA} = 3,18 \text{ W/m}^2$). Les courbes linéaires obtenues sont représentées par la figure 57.

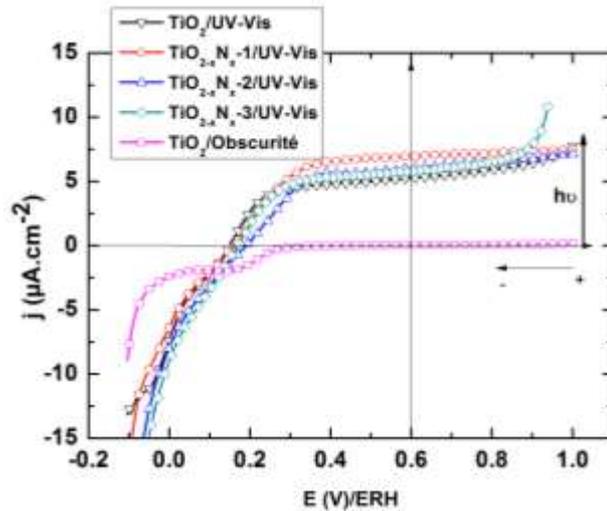


Figure 57 : Caractéristiques courant-potential des photocatalyseurs sol gel : $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$ ($\text{TiO}_{1,86}\text{N}_{0,14}$), $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-2$ ($\text{TiO}_{1,72}\text{N}_{0,28}$) et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-3$ ($\text{TiO}_{1,58}\text{N}_{0,42}$), $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,5 \text{ M}$.

Par rapport au TiO_2 , les photocatalyseurs dopés donnent des courants anodiques un peu plus importants à partir de 0,3 V/ERH. Cependant, en comparant les photocatalyseurs $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-2$ et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-3$ nous constatons une diminution du photocourant dans le sens croissant du taux d'azote. La figure 58 présente les densités de photocourant au potentiel 0,6 V/ERH, en fonction du rapport de la masse initiale d'azote et de la masse initiale de titane (taux d'azote ou taux de dopage).

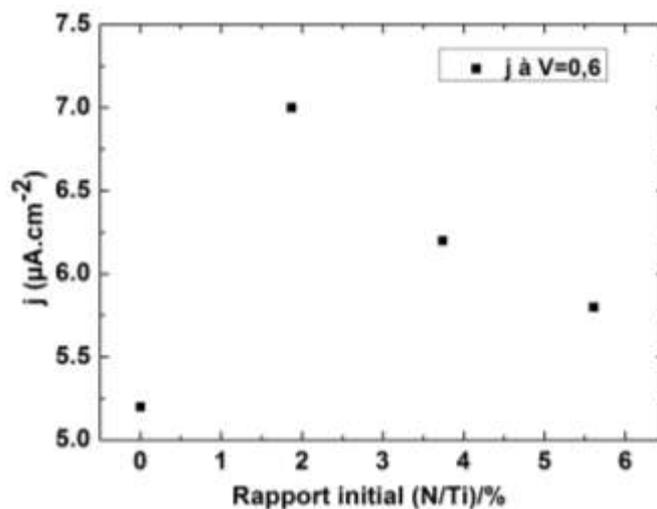


Figure 58 : Photocourant au potentiel 0,6 V/ERH en fonction du taux de dopage initial.

Elle montre l'influence du dopage sur la génération des paires électron-trou. Si le photocourant augmente pour les photocatalyseurs dopés par rapport aux non dopés, il diminue quand le taux en azote augmente au-delà de 1,87%. Cette constatation corrobore la thèse selon laquelle les

états énergétiques introduits par le dopage en dessous de la bande de conduction sont sources de recombinaison et de piégeage des porteurs de charge [136]. La diminution du photocourant lorsque le dopage augmente s'explique aussi par une dégénérescence du matériau.

IV.6. Etudes des influences de quelques facteurs sur les caractéristiques courant-potentiel

Plusieurs facteurs peuvent concourir à une bonne ou mauvaise activité du photocatalyseur. Ce sont : l'intensité lumineuse, le substrat dans le cas des couches minces, la concentration du composé organique etc.

IV.6.1. Influence de l'intensité de la lumière sur l'activité photoélectrochimique de quelques photocatalyseurs

L'activité photocatalytique est très fortement influencée par l'intensité lumineuse arrivant sur le photocatalyseur. Elle définit en fait le nombre de photons pouvant être absorbés pour générer des paires électron-trou. Cette étude est faite en utilisant des filtres neutres (3,2%, 10%, 50%) pour la réduction de la puissance lumineuse, ce sont des filtres atténuateurs.

Nous constatons que lorsque l'intensité lumineuse augmente, le photocourant aussi devient important. Pour déduire la relation entre les deux paramètres, nous avons représenté le photocourant en fonction du pourcentage de l'intensité lumineuse telle que le montre la figure 59.

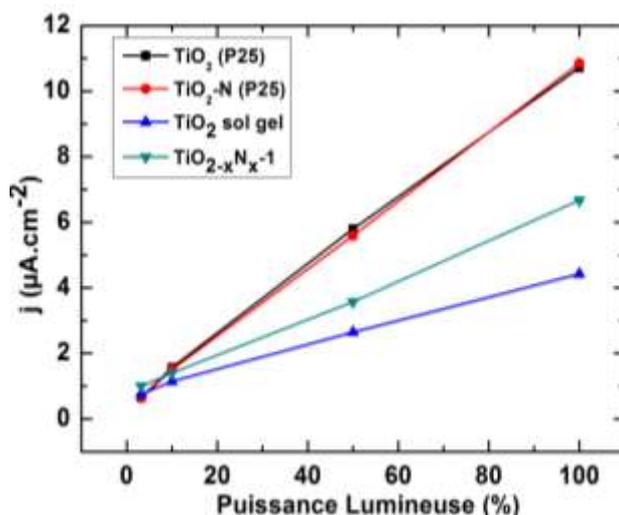


Figure 59 : Evolution du photocourant de saturation à 0,6 V/ERH en fonction de la puissance de la lumière blanche.

Nous constatons une dépendance linéaire du photocourant de saturation en fonction de la puissance lumineuse. En effet le courant total dans la couche semi-conductrice en contact avec un électrolyte sous illumination est donné par la relation :

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right\} - j_{ph} \quad \text{Equation 83}$$

Où V est le potentiel appliqué à l'électrode, j_0 est le courant de saturation et j_{ph} est le photocourant. A basse température et à l'obscurité, le courant thermoionique est quasi nul et nous pouvons le constater à travers les densités de courant à l'obscurité:

$$\left\{ \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right\} \approx 0 \quad \text{Equation 84}$$

D'où

$$j \approx j_{ph} \quad \text{Equation 85}$$

Le photocourant, donné par le modèle de Gärtner [106], montre clairement la dépendance du courant au flux de photons. Il existe alors une relation linéaire entre j_{ph} et le flux de photons ϕ à un potentiel donné et supérieur au potentiel de bande plate, tous les autres paramètres étant des constantes. Ainsi, le courant sous illumination est proportionnel au flux lumineux en considérant la figure 59. Un tel comportement a été aussi rapporté par Salvador [138]. Toutefois le photocourant ne peut pas augmenter indéfiniment avec l'intensité lumineuse. Le courant dévie négativement de la courbe linéaire à de très fortes intensités et ce comportement s'explique par la perte de porteurs de charge par le phénomène de recombinaison[41].

IV.6.2. Influence du substrat sur l'activité photocatalytique des couches de TiO₂ (P25) et TiO₂-N (P25)

La réactivité à l'interface du photocatalyseur et le substrat peut être déterminante pour une bonne photooxydation de composés organiques. Donc, un choix minutieux et un traitement thermique adéquat du substrat s'avère indispensable afin de limiter les influences négatives du substrat sur l'activité de la couche. L'acier inoxydable 304L est très utilisé pour déposer des

couches minces de photocatalyseurs [58, 84]. En vue de déterminer l'influence du substrat, nous nous sommes servi de la voltammétrie sur des couches déposées sur du verre SnO₂: F et sur de l'acier inoxydable 304L. La figure 60 présente les courbes obtenues.

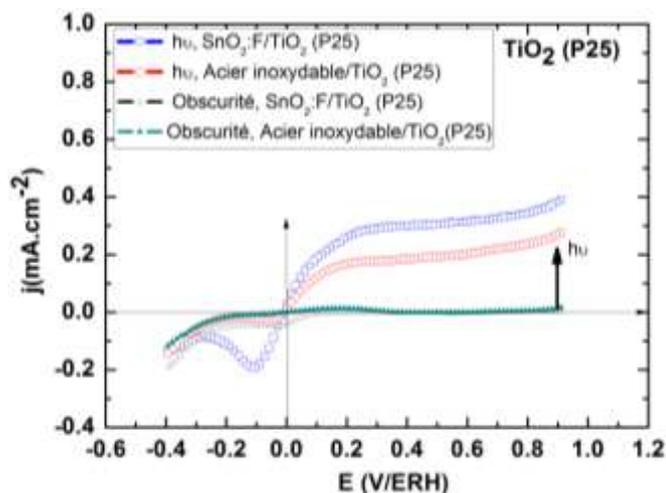


Figure 60 a: Courbes densité de courant-potential, sous atmosphère Argon, H₂SO₄ 0,5 M avec la lampe Xénon ASB-175, Electrode de TiO₂ (P25).

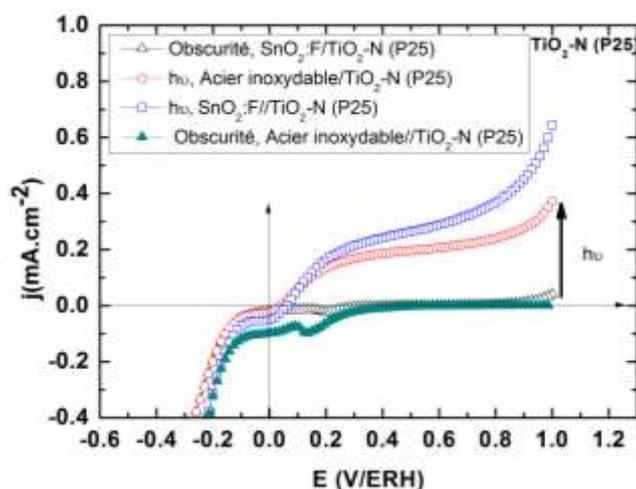


Figure 60 b: Courbes densité de courant -potential, sous atmosphère Argon, H₂SO₄ 0,5 M avec la lampe Xénon ASB-175, Electrode de TiO₂-N (P25).

Nous remarquons que les densités de courants développées par le même photocatalyseur sur les deux substrats sont différentes. L'acier inoxydable a une influence négative sur l'activité des couches illustrée par une diminution des densités de courant dans la zone de saturation.

L'inhibition de l'activité du photocatalyseur proviendrait probablement de la formation des oxydes de fer au cours du traitement thermique. Ces oxydes peuvent agir comme des centres de

recombinaison. En effet une étude a été réalisée par *Zhu et al.* [88] sur des films de TiO_2 sol gel déposé sur de l'acier inoxydable et qui a montré par XPS et DRX que le fer diffusait jusqu'en surface des films sous forme de Fe_2O_3 . Selon leur étude, la présence du fer ralentit la formation de l'anatase. Ils montrent aussi que le fer intensifie l'absorption de la lumière UV. Nous obtenons un effet contraire, illustré par une diminution du courant de saturation (figure 60).

IV.6.3. Influence de la concentration du méthanol sur l'activité photoélectrochimique de quelques photocatalyseurs.

Nous rappelons d'abord que le choix de cet alcool repose sur son absorption quasi nulle de la lumière incidente utilisée. Les mesures sont faites après au moins 10 min de temps d'équilibre entre l'électrode semi-conductrice et l'électrolyte.

Nous constatons une augmentation significative du photocourant et un déplacement du potentiel de début vers les potentiels plus négatifs lorsque la concentration du méthanol augmente. Cette activité montre l'efficacité photocatalytique des couches dans la partie cinétique et particulièrement à 0 V/ERH. Une amélioration du courant d'oxydation, lorsque la concentration augmente, est observée avec les couches dopées à l'azote. La figure 61 montre les variations du courant en fonction de la concentration du méthanol dans deux zones (zone cinétique ou zone proche du potentiel de bande plate et zone de saturation).

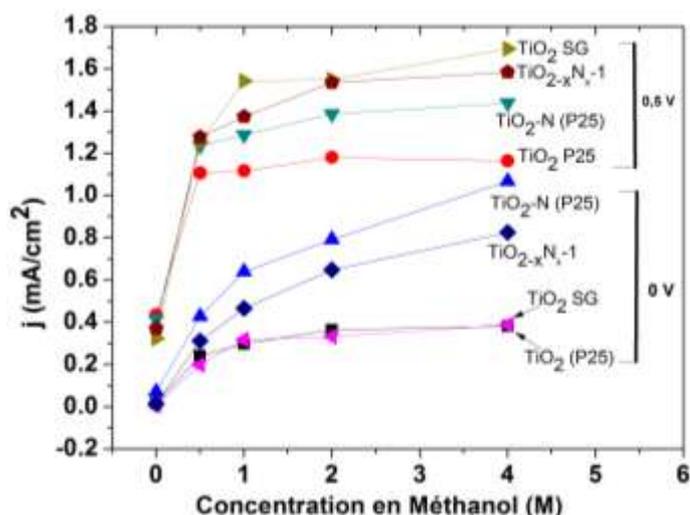


Figure 61 : Densité de photocourant au potentiel d'électrode (0 et 0,5 V/ERH) en fonction de la concentration en méthanol.

L'augmentation du courant n'est pas linéaire avec l'augmentation de la concentration dans la zone de concentrations étudiées. Cette faible augmentation du courant pour les grandes

concentrations peut provenir d'une saturation des couches en méthanol dont les molécules s'adsorbent et empêchent la formation suffisante des radicaux HO° [116].

IV.6.4. Influence du peroxyde d'hydrogène sur les caractéristiques courant-potentiel

Les solutions dans la cellule sont purgées avec de l'argon. Le peroxyde d'hydrogène a été ajouté de façon à avoir une concentration de 37 mmol/L. La voltammétrie linéaire a été faite dans un domaine de 1,5 V à 0 V/ERH dans un balayage cathodique à 20 mV/s. Dans un premier temps, les courbes courant-potentiel sont obtenues dans le milieu K₂SO₄ 0,5 M ne contenant pas les accepteurs de trous en dehors de l'eau ni les accepteurs d'électrons. Il se produit dans ce cas un photocourant qui correspond à l'oxydation de l'eau. Lorsque nous ajoutons soit le peroxyde d'hydrogène et/ou le Reactive Black 5, le photocourant diminue. A l'obscurité comme sous la lumière UV-visible, un courant de réduction apparaît à partir de 0,6 V. La diminution du photocourant en présence du peroxyde d'hydrogène peut être expliquée par le fait que les électrons de la bande de conduction réduisent le peroxyde d'hydrogène suivant la réaction 86, ref. [82] :



De même, le peroxyde d'hydrogène est sensible aux UV qui entraînent sa photolyse, suivant :



L'action du peroxyde d'hydrogène sur les caractéristiques courant-potentiel est illustrée par la figure 62

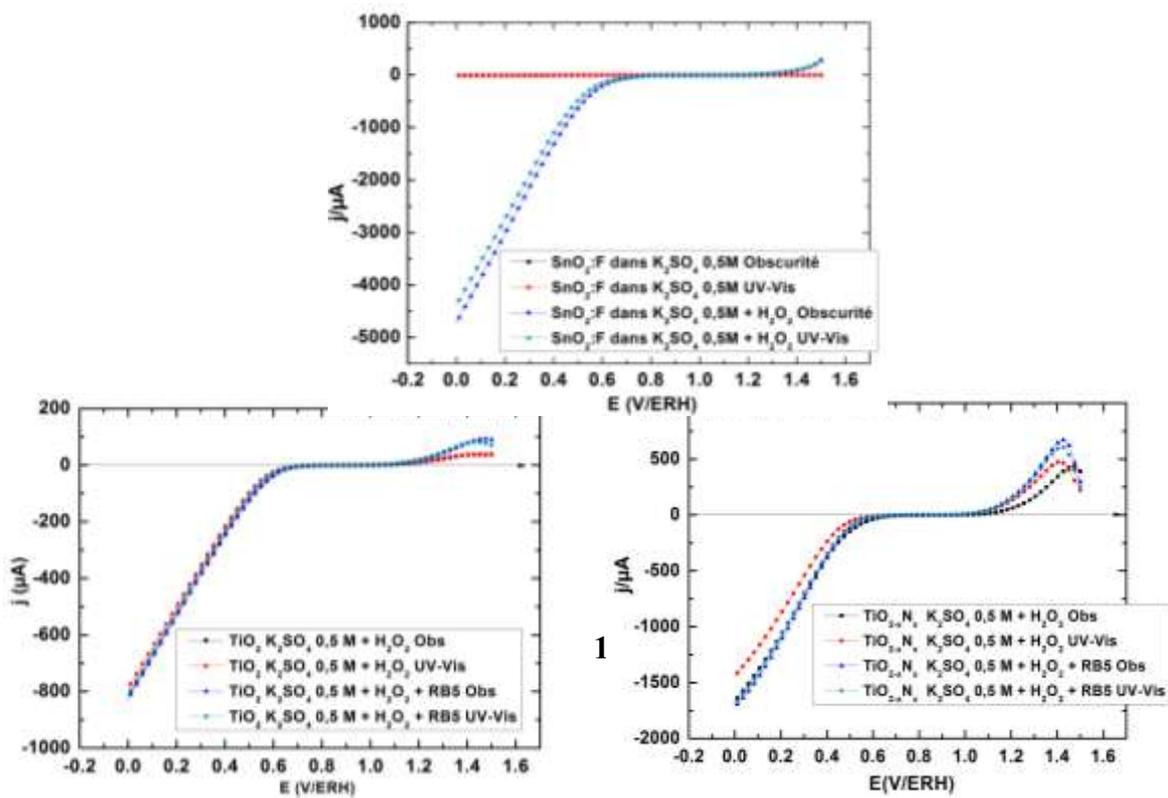


Figure 62: Courbes courant- potentiel en milieu K_2SO_4 0,5 M (pH initial = 6) et sous argon, ajout du peroxyde d'hydrogène et du Reactive Black 5 (0,5 mgC/L), $PI_{\text{visible}} = 106 \text{ W/m}^2$; $PI_{\text{UVA}} = 3,18 \text{ W/m}^2$) SnO_2 : F, TiO_2 et de $TiO_{2-x}N_x-1$ sol gel.

La même action du peroxyde d'hydrogène est aussi observée dans le cas du substrat SnO_2 : F. C'est dire donc que ce fort courant de réduction apparaissant dans le cas des couches est un courant mixte issu de l'action électrochimique du substrat et les électrons photogénérés dans le photocatalyseur. Ce phénomène est dû à la porosité des couches. Aux potentiels plus positifs que 0,6 V, il y aurait une compétition entre l'oxydation et la réduction du peroxyde d'hydrogène. Son oxydation devient importante à partir de 1,1 V/ERH au pH voisin de 6. Un pic d'oxydation apparait aux potentiels compris entre 1,4 et 1,45 V. En présence du colorant RB5, les courants d'oxydation aussi bien à l'obscurité comme sous la lumière UV-Visible sont plus importants que dans le cas de l'ajout de H_2O_2 uniquement. Pour monter l'existence d'un photocourant, nous avons choisi de travailler à un seul potentiel i.e. à 1 V dans une étude de chronoampérométrie. La figure 63 illustre l'action directe du peroxyde d'hydrogène sur les propriétés électrochimiques du système SnO_2 : F/couche/électrolyte.

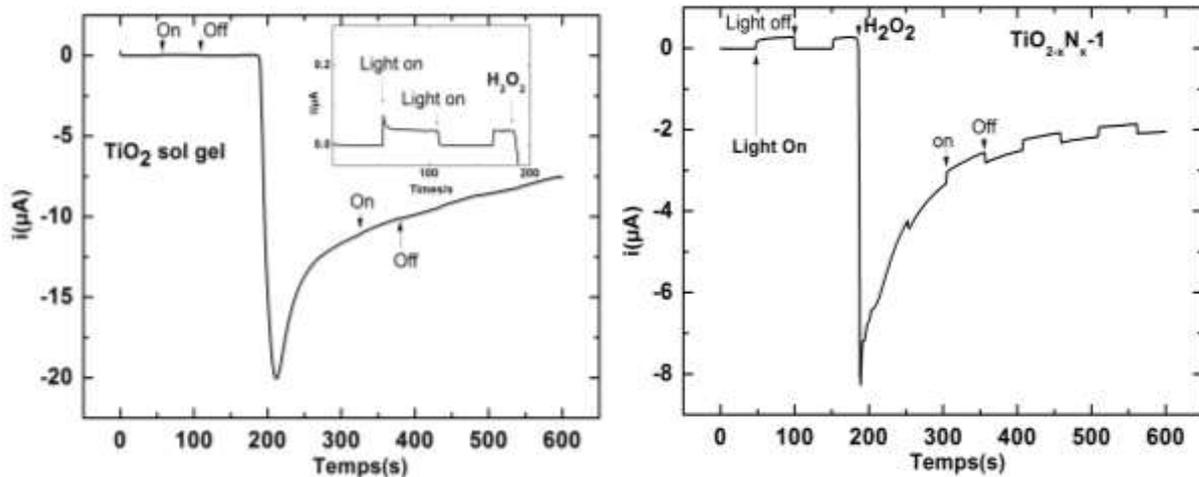


Figure 63 : Courbes courant en fonction du temps de TiO_2 et de $TiO_{2-x}N_x-1$ sol gel, potentiel de polarisation 1 V/ERH, ajout de H_2O_2 37 mmol/L.

A l'ajout de H_2O_2 , le courant de réduction augmente très significativement montrant qu'il y a réduction du peroxyde d'hydrogène par les électrons photogénérés. L'augmentation de ce courant est due aussi à sa réduction électrochimique par le substrat. Cette réduction engendre

les radicaux hydroxyles pour la dégradation du colorant. L'action de ces radicaux sur le colorant expliquerait l'augmentation du courant d'oxydation illustrée par la figure 62. Cependant, un photocourant résiduel existe après ce pic de réduction et correspondrait à des électrons transférés au substrat et ensuite au circuit extérieur.

IV.7. Caractéristique courant-potentiel des couches sol gel sans et en présence du colorant RB5

Cette étude courant-potentiel des photocatalyseurs TiO_2 sol gel et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$ sol gel est faite en milieu constitué de K_2SO_4 0,5 M sans et en présence de RB5 dont le pH est ajusté à 6. Ce pH est voisin de celui du pH libre de la solution 5 mgC/L (RB5). Ce milieu électrolytique proche du neutre est choisi en vue de la détermination de la corrélation entre photoélectrochimie et photocatalyse. Dans cet électrolyte de $\text{pH} = 6$, nous constatons que le photocourant apparaît au-delà de 0,6 V. Nous avons travaillé ainsi entre 0 V et 1,5 V/ERH. Mais le domaine choisi permet d'obtenir les caractéristiques courant-potentiels qui sont semblables à celles obtenues en milieu acide sulfurique. Les courbes obtenues sont représentées à la figure 64.

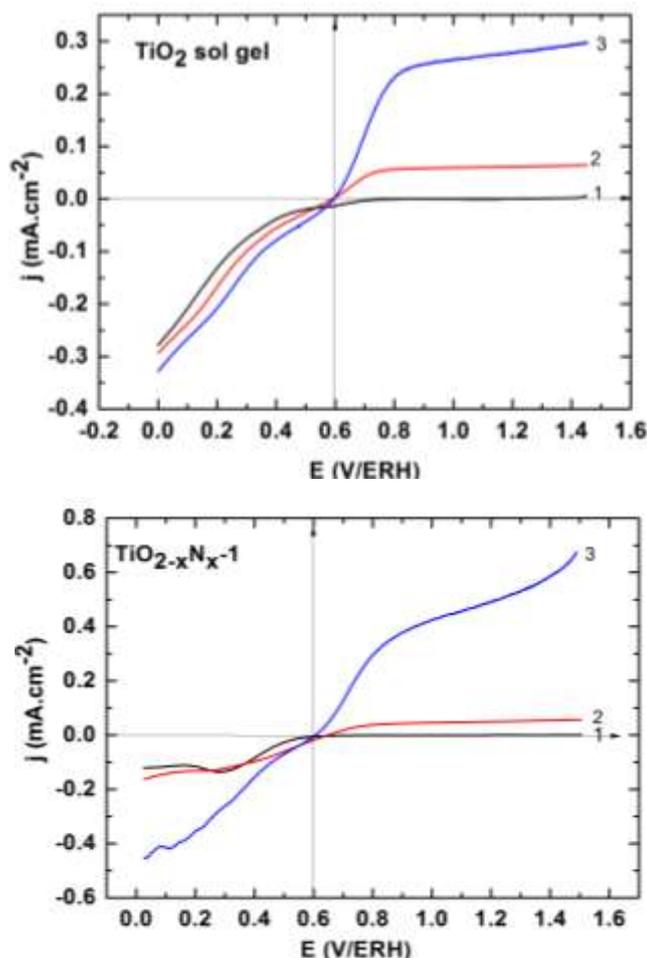


Figure 64 : Courbes Courant –potentiel des couches de TiO₂ sol gel et de TiO_{2-x}N_{x-1} en milieu K₂SO₄ 0,5 M (3) et K₂SO₄ 0,5 M + RB5, 16,1 μmol/L, à l'obscurité (1), sous illumination (2 et 3). La cellule est ouverte à l'air du laboratoire, pH = 6, Lampe Xénon ASB 175, 200 W.

Comme en milieu acide sulfurique, un photocourant important est observé dans le milieu K₂SO₄ 0,5 M, photocourant dû à l'oxydation de l'eau. En présence du colorant, le photocourant diminue significativement, au moins de six fois, par rapport au cas de la solution de sulfate de potassium uniquement. Ceci s'explique par une absorption des photons par le colorant vu le chemin optique relativement grand dans la cellule. Cependant, il est à noter qu'après trois cycles soit un temps de 420 s environs, l'absorbance de la solution du colorant diminue significativement témoignant de la photooxydation du colorant. Les valeurs des absorbances sont résumées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Valeurs des absorbances et concentrations correspondantes lors de la photooxydation électrochimique du Reactive Black 5.

Photocatalyseurs	TiO ₂ sol gel		TiO _{2-x} N _{x-1}	
	Absorbance	Concentration	Absorbance	Concentration
t = 0	0,65	16,1 μmol/L	0,645	16,1 μmol/L
t = 420 s	0,57	14,1 μmol/L	0,562	14,0 μmol/L

Ces voltammogrammes obtenus dans cet électrolyte et sous une atmosphère constituée de l'air, serviront pour déduire le domaine de potentiel dans lequel a lieu généralement la dégradation photocatalytique des colorants dans une étude sans imposer de potentiel aux couches.

L'activité photoélectrochimique des semi-conducteurs est généralement limitée par le phénomène de recombinaison des porteurs de charges. Le potentiel de circuit ouvert peut permettre l'appréciation de la vitesse de ce phénomène et faire ainsi une étude comparative.

IV.8. Potentiel de Circuit ouvert : relation avec les phénomènes de recombinaison

La figure 65 montre le profil du potentiel de circuit ouvert à l'obscurité alternée avec l'illumination.

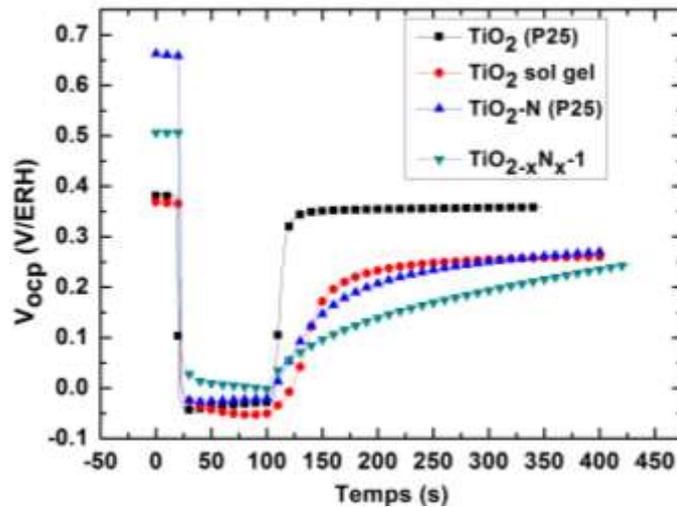


Figure 65 : Evolution du potentiel de Circuit Ouvert (V_{ocp}) en fonction du temps à obscurité puis illumination avec la lampe Xénon ASB-175 -200 W, H_2SO_4 0,5 M, Argon, (1): TiO_2 (P25), (2): TiO_2-N (P25), (3): TiO_2 sol gel, (4): $TiO_{2-x}N_x-1$.

A l'obscurité, l'état de surface de l'électrode génère un potentiel de circuit ouvert qui est généralement positif. Lorsqu'on illumine cette électrode, ce potentiel diminue rapidement vers les valeurs négatives puis se stabilise en donnant lieu à un état quasi-stationnaire. Cette diminution est relative à une accumulation des électrons et des trous dans les bandes. La coupure de la lumière entraîne une évolution du V_{ocp} vers les valeurs initiales d'obscurité avec des vitesses qui sont fonctions du photocatalyseur (les porteurs de charges se recombinent). La vitesse de reprise pour atteindre le potentiel de circuit ouvert que les électrodes avaient à l'obscurité au départ dépend de la nature du matériau. La reprise lente s'explique par une existence de sites de piégeages des paires électron-trou. Ce phénomène a été constaté aussi par *Acevedo-Pena et al.* [105] dans le cadre de leur étude électrochimique et photoélectrochimique des couches minces de TiO_2 (P25) obtenues par électrophorèse et « doctor blade ». Dans la présente étude, nous constatons que le temps de reprise est encore plus long particulièrement pour les couches de TiO_2-N (P25) et de $TiO_{2-x}N_x-1$. Les potentiels de circuit ouvert des photocatalyseurs (1): TiO_2 (P25), (2): TiO_2-N (P25), (3): TiO_2 sol gel, et (4): $TiO_{2-x}N_x-1$ sol gel sont respectivement 0,65; 0,67; 0,63; 0,65 V/ERH. Les catalyseurs dopés ont un potentiel initial plus grand. Ceci est lié au dopage qui engendrerait un déplacement du potentiel de bande plate et donc du V_{ocp} vers les valeurs positives. Ce phénomène a été aussi observé par *Beranek et Kisch* [43] pour les films de TiO_2 obtenus par anodisation et dopés à l'azote. L'étude dans la zone de reprise (voir figure 66) permet de déterminer le facteur de recombinaison b .

En effet la représentation de $\log(V_{ocp})$ en fonction de $\log(t)$ en considérant que la variation de V_{ocp} , après coupure de lumière, suit l'équation :

$$V_{ocp}(t) = V_{ocp}(0)t^{-b} \quad \text{Equation 88}$$

où $V_{ocp}(t)$ est le potentiel de circuit ouvert dans un temps t depuis la coupure de la lumière, $V_{ocp}(0)$ et le potentiel de circuit ouvert à l'équilibre pendant l'illumination (il est pris juste avant la coupure) alors que b est une constante dépendante de la recombinaison.

La figure 66 montre la variation du $\log(V_{ocp})$ en fonction de $\log(t)$. Cette représentation permet la détermination de la constante, b .

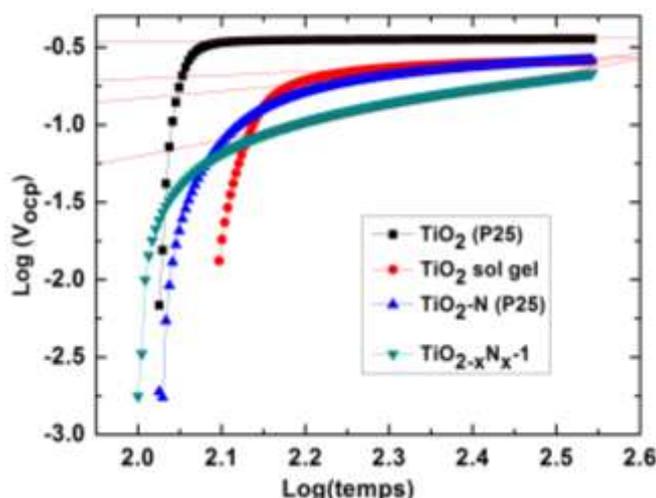


Figure 66 : $\text{Log}(V_{oc})$ en fonction du $\text{log}(t)$ de la partie de relaxation à l'obscurité.

La constante, b , est calculée en prenant la pente de la partie linéaire telle que le montre la figure 66. Ces valeurs sont indiquées dans le Tableau 8 pour les quatre photocatalyseurs.

Tableau 8: Valeurs des constantes de recombinaison, b

Photocatalyseurs	TiO ₂ (P25)	TiO ₂ -N (P25)	TiO ₂ sol gel	TiO _{2-x} N _x -1
b	0,035	0,480	0,228	1,050

La constante, b , est grande pour les catalyseurs dopés par rapport aux catalyseurs non-dopés. Selon une étude comparative réalisée sur les couches obtenues par électrophorèse (EPD) et les couches obtenues par « doctor blade » [105], il est montré qu'une constante b faible exprime une faible recombinaison. La constante, b , grande dans les photocatalyseurs dopés à l'azote, montre que les phénomènes de recombinaison des paires électron-trou sont importants dans ces

matériaux. La recombinaison serait accentuée par les impuretés dopantes à l'intérieur de ces matériaux. Ce phénomène se traduit dans la lenteur de l'évolution du V_{ocp} après coupure de la lumière.

IV.9. Spectroscopie d'action

Il s'agit de la représentation du courant développé par les couches en fonction de la longueur d'onde de la lumière monochromatique utilisée.

IV.9.1. Spectre caractéristique de la lampe ILC technology et de la lampe Xénon ASB-XE-175-200 W.

Nous avons utilisé dans un premier temps la lampe UV-visible de $115\text{ V} \times 10\text{ A}$ commandée par un générateur de courant continu (ILC technology) toujours fixé à 10 A . La distance qui sépare la lampe et l'électrode de travail dans l'électrolyte est de 44 cm environ. Ensuite, la lampe ASB-XE-175 -200 W a été utilisée. Les spectres sans la fibre optique ont été déterminés en utilisant une thermopile de type (Kipp Zonnen) qui est très sensible et fonctionnant comme un corps noir. Ces spectres sont représentés par la figure 67.

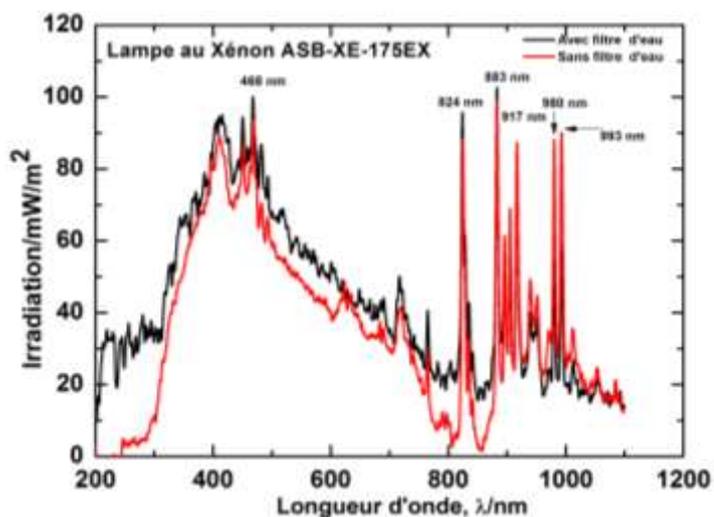


Figure 67: Spectre de la lampe ASB-XE -175-200 W obtenu avec une thermopile (Kipp Zonnen) reliée à un nano-voltmètre connecté à l'ordinateur.

L'intensité maximale correspondant à notre zone de travail se situe entre 400 et 500 nm . Le spectre dans son ensemble montre que cette lampe émet une lumière polychromatique dont les

intensités sont plus élevées dans le domaine ci-dessus mentionné et dans le domaine infrarouge. En intercalant un filtre d'eau, les radiations infrarouges diminuent significativement à partir de 900 nm et permet au besoin de réduire la surchauffe de la solution dans la cellule.

IV.9.2. Spectres d'action de quatre photocatalyseurs

Par rapport aux voltammogrammes, nous avons choisi de faire les spectres d'action à 1V/ERH. Afin aussi d'exalter des densités de courant pour une bonne visibilité, nous avons ajouté du méthanol à l'acide sulfurique. La figure 68 ci-dessous montre les résultats obtenus avec la lampe ILC technology.

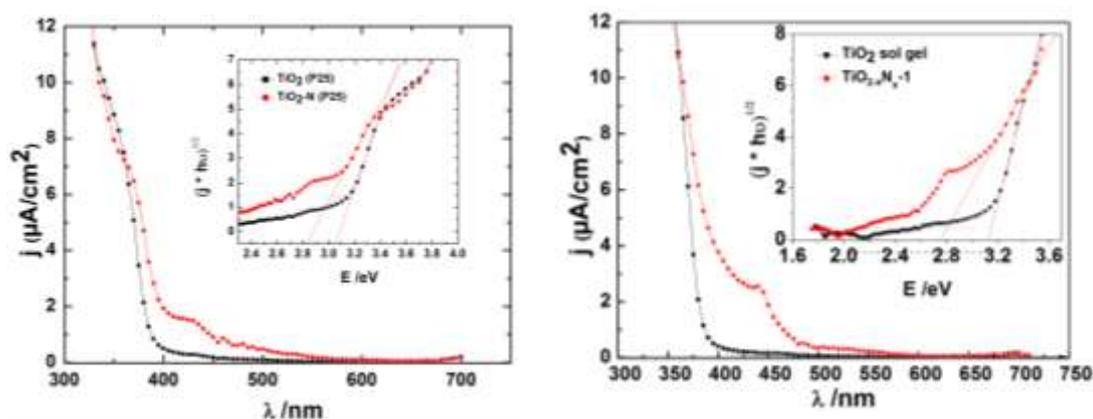


Figure 68 : Spectres d'action obtenus dans l'acide sulfurique 0,5 M + le méthanol 0,5 M, atmosphère argon, polarisation de 1 V/ERH, la lampe ICL technology (10 A, 115 V).

Les spectres d'action, après correction, montrent que les photocatalyseurs TiO_2 (P25) ou TiO_2 sol gel absorbent que dans le domaine UV ($\lambda \leq 400$ nm). Par contre, les photocatalyseurs dopés montrent un décalage significatif dans le visible. Concernant les catalyseurs dopés à l'azote, nous pouvons constater que le photocatalyseur $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25) développe un photocourant jusqu'à 550 nm alors que pour le $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{-1}$, l'extinction du photocourant survient autour de 575 nm. Nos résultats sont en accord avec les résultats de la littérature pour le dioxyde de titane non dopé et dopé à l'azote et préparé par d'autres méthodes[41, 139].

Une étude a été faite sur les couches de TiO_2 sol et de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x\text{-1}$ sol gel avec la lampe au Xénon ASB-XE-175 dont l'intensité de la lumière a pu être mesurée avec la thermopile dans toute la gamme spectrale. Nous pouvons ainsi calculer le rendement quantique IPCE(%).

Le rendement quantique se calcule par la relation suivante :

$$IPCE = \frac{1240(V.cm).j_{ph}(\mu A.cm^{-2})}{\lambda(nm).\varphi(W.m^{-2})} \quad \text{Equation 89}$$

Où j_{ph} est le photocourant, λ est la longueur d'onde et φ est la puissance lumineuse incidente. Les courbes du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde correspondent à la figure 69.

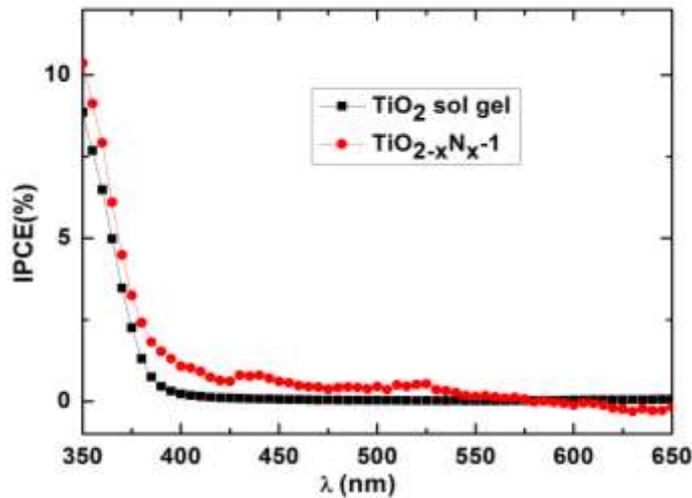


Figure 69 : Spectre d'action de TiO₂ sol gel et de TiO_{2-x}N_{x-1} avec la lampe ASB-XE-175- 200 W, l'intensité des radiations est mesurée par une thermopile.

Cette étude avec la lampe ASB-XE 175-200 W confirme le résultat obtenu avec la lampe ILC technology. Le photocourant au-delà de 400 nm montre la sensibilisation dans le visible due au dopage. Le rendement quantique montre aussi la même tendance. Cependant, nous constatons ici une faible conversion des photons de l'ordre de 1% seulement dans le domaine visible. Cet ordre de grandeur de rendement est aussi obtenue par *Beranek et Kisch* [43]. Le calcul des bandes interdites peuvent se faire en utilisant la représentation de :

$$(IPCE \times hv)^{1/2} = f(hv) \quad \text{Equation 90}$$

Cette représentation correspond à la figure 70.

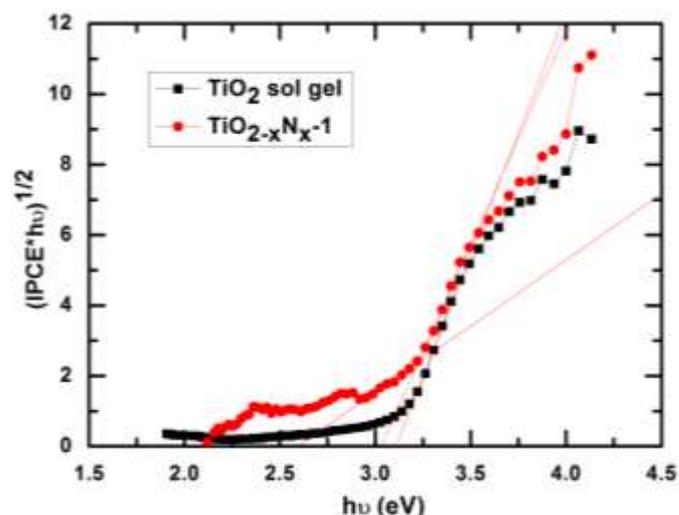


Figure 70: Représentation de $(IPCE \times hv)^{1/2} = f(hv)$ pour la détermination de la bande interdite.

Comparant ces valeurs de la bande interdite E_g avec celles obtenues à la figure 44 nous pouvons établir le Tableau 9 suivant. Dans ce Tableau nous faisons aussi une comparaison avec les valeurs obtenues par la fonction de Kubelka-Munk.

Tableau 9: Valeurs des bandes interdites dans les photocatalyseurs, comparaison de deux méthodes.

Photocatalyseurs	Fonction de Kubelka Munk (UV-Vis)		Spectres d'action (Electrochimie)	
	E_g	E_g'	E_g	E_g'
TiO ₂ sol gel	3,2 eV	-	3,1 eV	-
TiO _{2-x} N _{x-1}	3,2 eV	2,4 eV	2,8 eV	2,5 eV
TiO ₂ (P25)	3,4 eV	-	3,1 eV	-
TiO ₂ -N(P25)	3,2 eV	2,5 eV	2,8 eV	-

E_g , bande fondamentale

E_g' , bande due au dopage

Les spectres d'action ne permettent pas de définir clairement une seconde bande dans la couche de TiO₂-N (P25). La spectroscopie UV-visible permet de trouver des valeurs de E_g et assez concordantes avec celles de la littérature. La spectroscopie d'action si elle donne des valeurs plus faibles, reste cependant très acceptable. Les deux méthodes confirment bien l'existence d'une seconde bande dans les photocatalyseurs dopés. Cette seconde bande serait à l'origine de

l'absorption de la lumière visible. La spectroscopie d'impédance va nous permettre d'étayer l'argument selon lequel ces impuretés introduisent des états énergétiques au dessus de la bande de valence.

IV.10. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour la présente étude, la détermination des densités de donneurs et le niveau de Fermi sans courbure des bandes c'est-à-dire le potentiel de bande plate va permettre d'élucider l'influence du dopage sur la propriété semi-conductrice des photocatalyseurs. Cette étude a concerné l'ensemble des photocatalyseurs mais seuls les résultats des photocatalyseurs, à savoir, le dioxyde de titane sol gel non dopé et celui dopé ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$) ont pu être exploités. Les caractéristiques dans le digramme de Nyquist ainsi que dans le diagramme de Bode sont représentées par la figure 71.

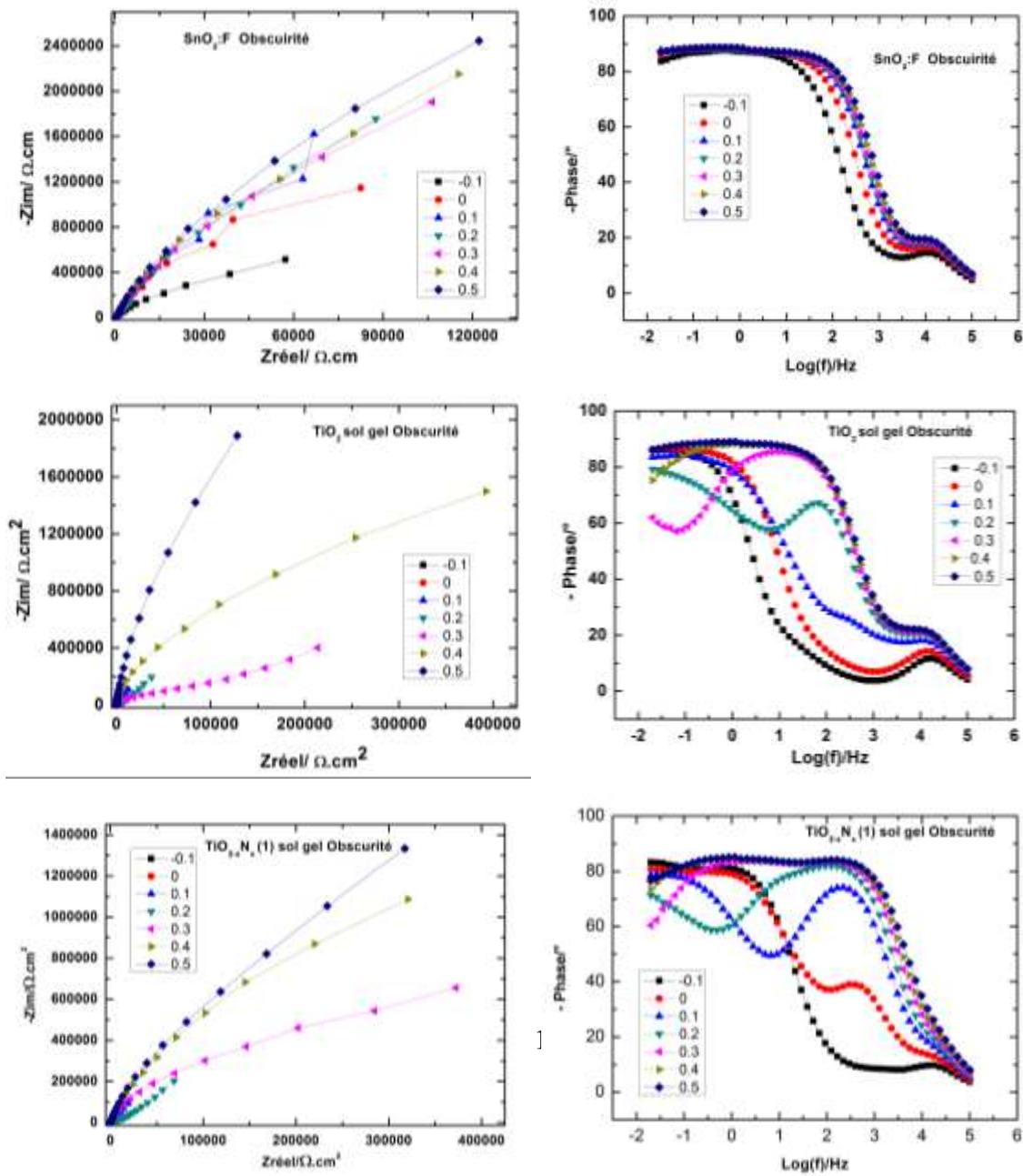


Figure 71 : Spectres d'impédance du support et des photocatalyseurs, Milieu acide sulfurique 0,5 M (pH = 0,3), atmosphère argon et à l'obscurité, pour trois échantillons, SnO₂: F, TiO₂, et TiO_{2-x}N_x-1.

Les spectres du SnO₂: F servant du support de nos couches minces sont caractérisés par une seule constante de temps (entre 100 et 1000 Hz) c.f. le diagramme de Bode. L'impédance totale varie très peu en fonction du potentiel de stabilisation d'électrode. Dans le diagramme de Nyquist, les courbes sont des portions de cercle montrant une contribution capacitive essentiellement. Concernant les couches nanoporeuses déposées sur ce substrat, la réponse électrochimique est différente. En effet de - 0,1 V à 0 V, l'influence du substrat serait dominante sur celle des couches et ceci a pour effet la quasi inexistence de la deuxième constante de temps aux faibles fréquences (20 à 100 mHz). Cet effet est plus important dans le cas des couches de TiO₂ sol gel. A partir de 0,1 V, la contribution des couches prédomine et au moins deux constantes de temps apparaissent au regard des diagrammes de Bode.

Les mesures d'impédance ont été faites sous illumination visible et UV avec les intensités respectives de 106 W/m² et de 3,18 W/m². Les courbes obtenues à l'obscurité et sous illumination sont présentées à la figure 72.

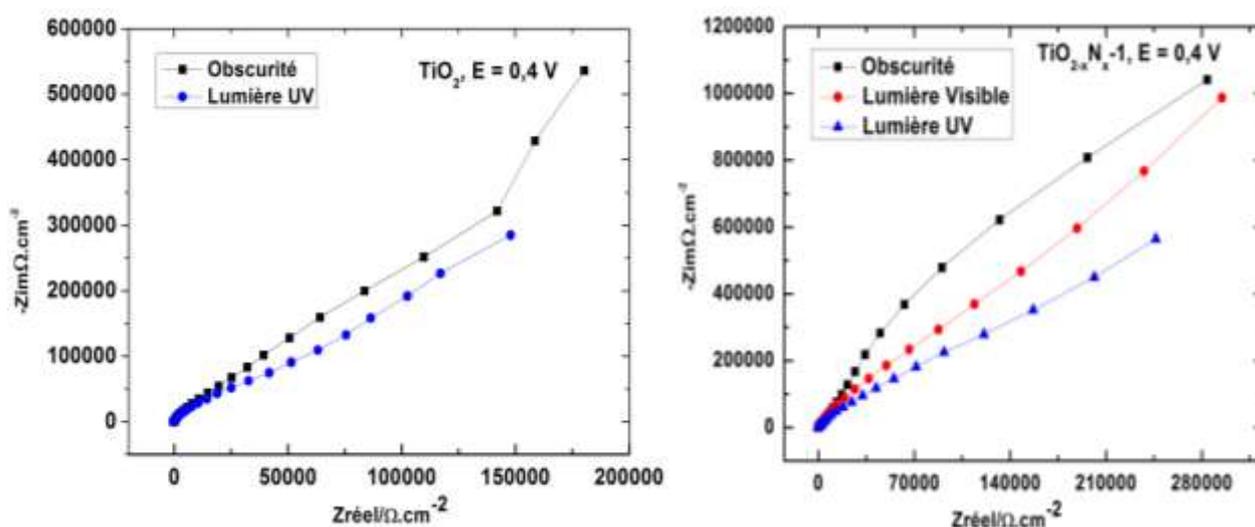


Figure 72: Spectres d'impédance, représentation de Nyquist comparant les courbes à l'obscurité et sous illumination.

Sans effet significatif sur le support SnO₂: F, l'illumination a une influence importante dans le cas des couches. L'impédance imaginaire diminue sous irradiation. La lumière visible n'a pas d'effet significatif sur l'électrode de TiO₂ sol gel par contre, sur celles dopées à l'azote, nous constatons la variation des amplitudes des impédances. Ce comportement s'explique par le fait que sous illumination, il y a transfert de charges. La diminution de l'impédance imaginaire avec la lumière est grande lorsque les photons sont plus énergétiques. Ceci montre bien la propriété semi-conductrice des photocatalyseurs qui nécessitent une excitation lumineuse pour être conducteur et confirme à cet effet la conductivité induite sous illumination visible dans le cas de TiO_{2-x}N_x-1. L'analyse des courbes dans le diagramme de Bode a été réalisée par le logiciel « Ec-Lab » du bipotentiostat Biologic. Il s'agit de trouver un circuit équivalent qui permet d'obtenir à plus de 95% des courbes superposables aux courbes brutes. Ce circuit électrique qui donne ainsi la même allure ainsi que les mêmes amplitudes correspond alors au système que représente SnO₂: F/Photocatalyseur/électrolyte. Dans ce dernier cas, le circuit équivalent proposé est :

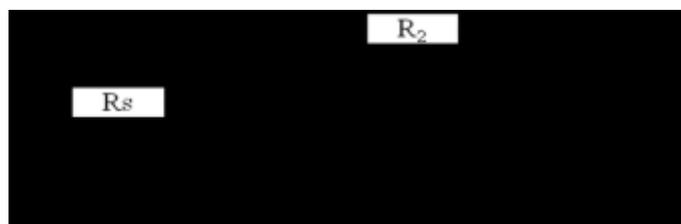


Figure 73 : Circuit équivalent du système verre conducteur SnO₂: F/électrolyte (H₂SO₄ - 0,5 M).

Rs est la résistance de la solution, Q est la capacitance variable de la zone de charge d'espace et/ou de la double couche de Helmholtz et R₂ est la résistance parallèle.

De Q, on peut déduire la capacitance C. La courbe de Mott-Schottky est indiquée pour la déduction du potentiel de bande plate ainsi que la densité de donneurs. L'équation de Mott-Schottky est donnée par:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2N_A}{N_d F \epsilon_r \epsilon_0} \left(E - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right) \quad \text{Equation 91}$$

Où C_{sc} est la capacitance de la zone de charge d'espace, N_A est le nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), N_d est la densité de donneurs, F est la constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C/mol}$), ϵ_r est la permittivité relative du matériau, ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,8542 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$), E est le potentiel imposé à l'électrode et E_{fb} est le potentiel de bande plate du semi-conducteur dans le milieu d'étude.

En représentant $\frac{1}{C_{sc}^2}$ en fonction de E , la pente de la partie linéaire correspond à $\frac{2N_A}{N_d F \epsilon_r \epsilon_0}$ et

l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses est le potentiel de bande plate E_{fb} .

La représentation de Mott-Schottky pour le système SnO_2 : F en contact avec l'électrolyte correspond à la figure 74. Le potentiel de bande plate est de l'ordre de 0,12 V/ERH.

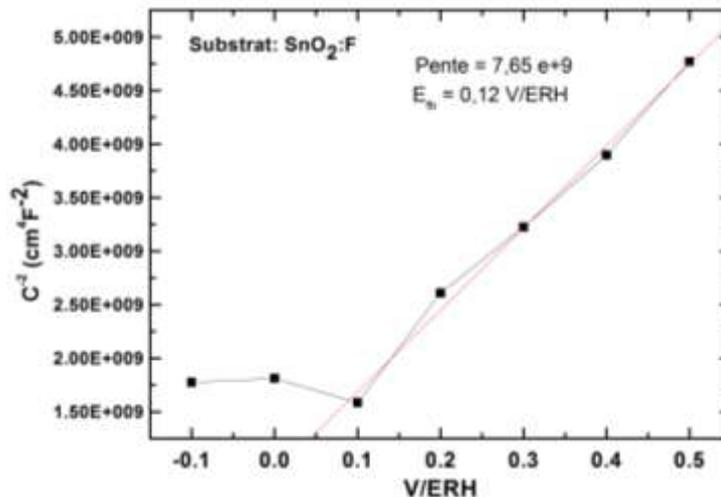


Figure 74: Représentation de Mott-Schottky pour SnO_2 : F, solution acide sulfurique, pH= 0,3.

La constante diélectrique peut varier significativement pour le même matériau. *Acevedo Pena et al.* [105] ont considéré que ϵ_r est de l'ordre de 50 pour les couches de TiO_2 (P25) déposées sur de l'ITO. Par contre *Spagnol et al.* [140] ont estimé que ϵ_r peut atteindre une valeur de l'ordre de 440 et voire au delà. Une valeur de 100 a été utilisée par *Pu et al.* [141] dans leur étude de nanotubes de TiO_2 auto-organisés.

Ainsi dans le cas du substrat que nous avons utilisé, la pente de la courbe de Mott-Schottky a une valeur de $7,65 \times 10^9$ d'où le calcul de la densité de donneurs donne les valeurs du tableau 10.

Tableau 10 : Valeur de densité de donneurs dans SnO_2 : F pour deux valeurs de ϵ_r .

Permittivité	Densité de donneurs, N_d (cm^{-3})
$\epsilon_r = 50$	$3,7 \times 10^{20}$
$\epsilon_r = 100$	$1,8 \times 10^{20}$

A travers ces valeurs de densité de donneurs, nous constatons l'influence de ϵ_r . Dans la suite, nous avons choisi de prendre $\epsilon_r = 100$ pour les couches poreuses sur verre.

Pour ces couches sur verre conducteur et sur la base de l'influence du dit substrat, de l'hétérogénéité des couches ainsi que la possibilité de transfert de charge, le circuit suivant a permis d'obtenir un meilleur ajustement des courbes expérimentales de la spectroscopie d'impédance. Nous avons utilisé les représentations de Bode pour l'ajustement.

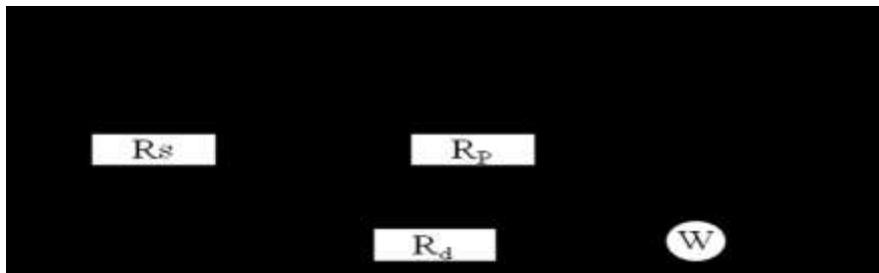


Figure 75 : Circuit équivalent caractérisant l'interface couches poreuses sur verre conducteur en contact avec la solution (SnO_2 : F/photocatalyseurs/solution).

R_s est la résistance de la solution, C_s étant la capacitance de la zone de charge d'espace, R_p est la résistance parallèle, R_d : résistance de transfert de charge due à l'hétérogénéité de la surface, C_d : la capacitance due au substrat et W (élément de Warburg), une contribution lié au transfert de charge et un retard de réponse des couches [140].

La courbe d'ajustement permet d'obtenir les valeurs des différents paramètres intervenant dans le circuit. La représentation de Mott-Schottky pour les matériaux TiO_2 et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_{x-1}$ à partir des valeurs de C_s donne la figure 76.

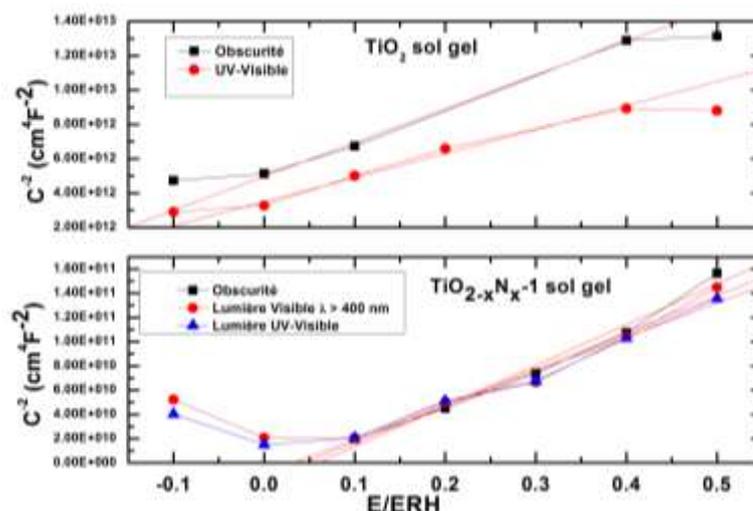


Figure 76 : Représentation de Mott-Schottky pour SnO₂: F/photocatalyseurs/solution, la solution étant l'acide sulfurique, pH= 0,3 et les photocatalyseurs sont : TiO₂ et TiO_{2-x}N_{x-1}.

Les extractions des données à partir de ces courbes sont indiquées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Valeurs de densités de donneurs et de potentiels de bande Plate

Photo-catalyseurs	Pentes			Densités de donneurs N _d (cm ⁻³)			Potentiel de bande plate E _{fb} (V/ERH)		
	Obs	Vis	UV	Obs	Vis	UV	Obs	Vis	UV
TiO ₂	1,61× 10 ¹³	-	1,39× 10 ¹³	0,88× 10 ¹⁷	-	1,01× 10 ¹⁷	-0,32	-	-0,25
TiO _{2-x} N _{x-1}	3,36× 10 ¹¹	3,02× 10 ¹¹	2,82× 10 ¹¹	4,19× 10 ¹⁸	4,67× 10 ¹⁸	5,00× 10 ¹⁸	0,06	0,044	0,032

Le potentiel de bande plate est significativement déplacé vers les valeurs positives des potentiels pour le photocatalyseur dopés TiO_{2-x}N_{x-1} par rapport à celui non dopé. A l'obscurité nous avons constaté un écart de 0,38 V environ. Sous illumination, le potentiel de bande plate est déplacé positivement dans le dioxyde de titane sol gel non dopé à l'azote par contre, un déplacement négatif est observé dans le TiO_{2-x}N_{x-1} quoique moins significatif que dans le

TiO₂. Les densité de donneurs N_d sont reliées par la pente de la partie linéaire de la courbe de Mott-Schottky et sont calculées par la formule :

$$N_d = \frac{2N_A}{Pente \times F \epsilon_r \epsilon_0} \quad \text{Equation 92}$$

Cette formule montre bien que lorsque la pente est faible, la densité de donneurs majoritaires est importante. En comparant les valeurs de la pente ainsi que les valeurs de densités de donneurs, elles augmentent au moins d'un facteur de 48 pour le TiO_{2-x}N_x-1 par rapport au non dopé. Sous illumination, la densité de donneurs augmente due à la contribution des porteurs de charge photogénérés.

Ces deux constatations, à savoir :

- Un déplacement positif du potentiel de bande plate dans le photocatalyseur dopé par rapport celui non dopé,
- Une augmentation des densités de donneurs,

démontrent pour le premier cas l'existence d'un niveau énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence et pour le deuxième cas, l'état de dopage du semi-conducteur. En comparant ces valeurs de densités de donneurs des couches poreuses par rapport à celle du substrat, il existe un facteur de 100 et 1000 en considérant le TiO_{2-x}N_x-1 et le TiO₂ sol gel respectivement. Cette forte densité de donneurs dans le substrat le rend conducteur et lui confère le caractère de dégénérescence [142].

Sur la base de ces valeurs obtenues par la spectroscopie d'impédance, nous pouvons établir les diagrammes énergétiques des deux semi-conducteurs à l'obscurité.

La position de bandes d'un semi-conducteur peut être donnée soit en potentiel soit en énergie. Archer et Nozik [143] donnent la correspondance entre énergie et potentiel par la relation :

$$E(eV) = -qV(SHE) - 4,44 \pm 0,02 \quad \text{Equation 93}$$

E est l'énergie, q est la charge élémentaire et V est le potentiel par rapport l'électrode standard à hydrogène.

Exemple pour $V = 0,15$ V on a

$$E = -\frac{1,6 \times 10^{-19}}{1,6 \times 10^{-19}} \times 0,15 - 4,44 = -4,59 eV \quad \text{Equation 94}$$

Cette relation nous permet de trouver la position énergétique des niveaux de Fermi dont les valeurs sont regroupées dans le Tableau 12.

Tableau12 : Echelles énergétiques des potentiels de bande plate dans l'acide sulfurique, pH = 0,3.

Photo-catalyseurs	Potentiel de bande plate E_{fb} (V/ERH)			E (eV)		
	Obs	Vis	UV	Obs	Vis	UV
TiO ₂	-0,32	-	-0,25	-4,12	-	-4,19
TiO _{2-x} N _{x-1}	0,06	0,044	0,032	-4,50	-4,48	-4,47

La position du niveau de Fermi ainsi que les densités de donneurs N_d permettent de calculer la position du niveau bas de la bande de conduction en utilisant la formule [144]:

$$E_C - E_F = k_B T \ln\left(\frac{N_C}{N_d}\right) \quad \text{Equation 95}$$

E_C est le niveau bas de la bande de conduction, E_F , le niveau de Fermi et N_C est la densité d'électrons libres, k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1,380 \times 10^{-23}$ J/K). A température ambiante ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$), N_C peut être pris égale à 10^{19} cm^{-3} .

E_F est pris égale à la valeur énergétique du potentiel de bande plate.

Une fois le niveau bas de la bande de conduction connue, le niveau haut de la bande de valence peut être déduite de la relation :

$$E_g = E_C - E_v \quad \text{Equation 96}$$

Les positions ainsi calculées sont représentées dans le tableau 13.

Tableau 13: Position énergétique du niveau bas de la bande de conduction et du niveau haut de la bande de valence dans les conditions d'études.

Photocatalyseurs	Position de la bande de conduction	Position de la bande de valence
	E_C	E_V
TiO ₂	-4,00	-7,20
TiO _{2-x} N _{x-1}	-4,48	-7,68

La validation de nos résultats a été faite en comparant nos valeurs avec celles dans la littérature. *Kathiravan et Renganathan [145]* donnent le niveau de la bande de valence à 2,9 V/SCE soit 2,65 V/ERH. Sur un diagramme énergétique, ce niveau correspondrait à $E_v = -7,09$ eV, même ordre de grandeur que le niveau de la bande de valence de TiO₂ sol gel dans la présente étude. La bande interdite de TiO₂ pur étant égale à 3,2 eV pour l'anatase, nous déduisons alors le niveau de la bande de conduction qui est : $E_c = -3,89$ eV soit en potentiel $E_c = -0,55$ V/ERH. Ces valeurs sont assez proches de nos valeurs et la différence proviendrait de la différence de pH. Les diagrammes en conditions de non courbures des bandes peuvent se présenter comme l'indique la figure 77.

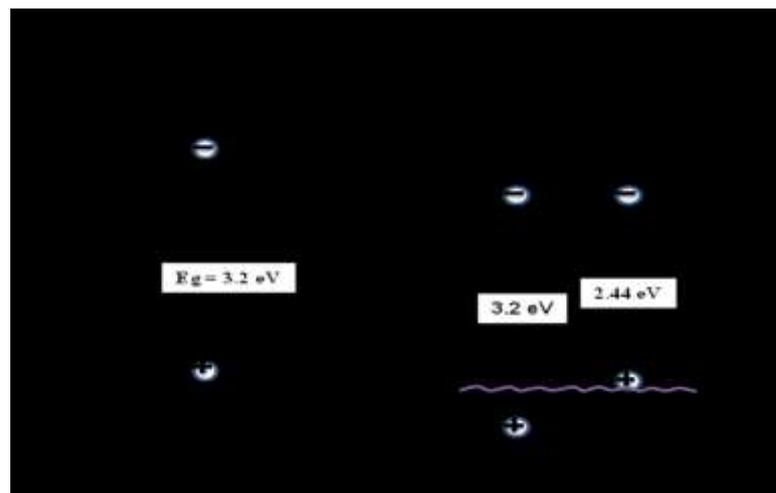


Figure 77: Diagramme des niveaux d'énergie des bandes des photocatalyseurs sol gel non dopés et dopés à l'azote.

Ce diagramme montre les niveaux énergétiques expliquant le mécanisme par lequel le dopage induit une sensibilisation dans le domaine visible. Dans le TiO_2 , il faut des photons d'énergie supérieure ou égale à $E_g = 3,2 \text{ eV}$ pour promouvoir des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Dans le photocatalyseur dopé à l'azote, un état énergétique existe au dessus du niveau haut de la bande de valence et va contribuer à l'injection des électrons par absorption des photons ayant une énergie plus petite que la bande interdite fondamentale. Ainsi par la fonction de Kubelka Munk des spectres d'absorption UV-Visible et des spectres d'action étudiés en photoélectrochimie, nous déduisons que les photons d'énergie $\sim 2,5 \text{ eV}$ peuvent être absorbés dans $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$.

La spectroscopie d'impédance nous a permis de déduire deux paramètres importants, à savoir, le potentiel de bande plate et la densité de donneurs. Dans la suite nous allons utiliser la méthode de potentiel de circuit ouvert qui est une méthode nous permettant de confirmer le décalage des bandes.

IV.11. Détermination du potentiel de bande plate par la méthode des potentiels de circuit ouvert

C'est une méthode basée sur la diminution de la courbure des bandes sous l'effet de l'illumination avec des photons suffisamment énergétiques. Cette détermination est faite à partir du potentiel de circuit ouvert V_{ocp} tel que rapporté par *Beranek et Kisch* [43]. Lorsqu'on illumine une couche semi-conductrice en contact avec un électrolyte, la courbure des bandes diminue. Plus l'intensité lumineuse augmente, plus la courbure diminue et l'on tend ainsi vers la position de bande plate. Le potentiel de circuit ouvert est mesuré dans plusieurs solutions de pH connu, en variant l'intensité lumineuse. Dans une solution donnée, le V_{ocp} diminue quand la puissance lumineuse augmente. Cependant, cette diminution plus nette au début s'estompe drastiquement à partir d'une certaine puissance lumineuse. Dans notre étude le V_{ocp} ne diminue plus significativement pour les puissances comprises entre 70 et 100% ($70\% \leq P_l \leq 100\%$) de la puissance de la lampe à arc au Xénon ILC technology. En fait, lorsque l'intensité lumineuse augmente, c'est le photopotential correspondant à la différence entre le niveau de Fermi sans courbure des bandes et le même niveau de Fermi dans une courbure donnée, qui diminue. La figure 78 montre la variation du potentiel de circuit ouvert en fonction de la puissance lumineuse dans quatre cas de solution de pH donné pour les photocatalyseurs TiO_2 (P25), $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25), TiO_2 sol gel et $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$ sol gel.

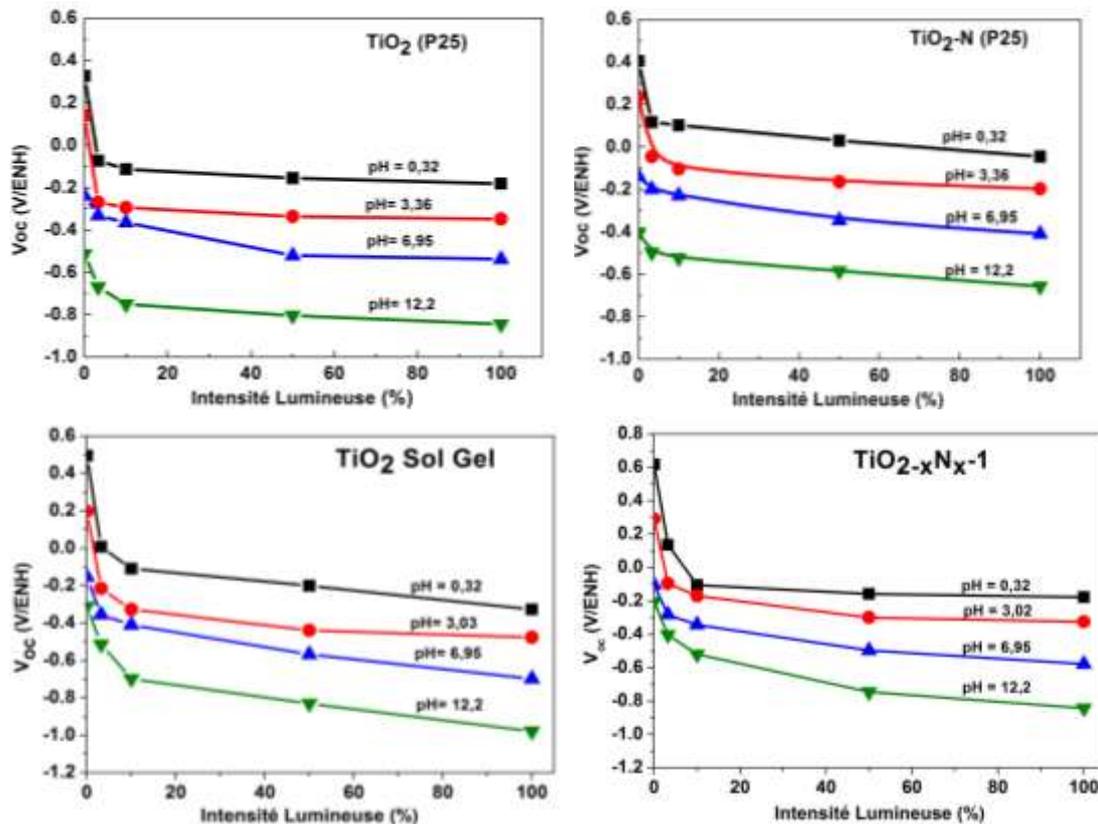


Figure 78 : Dépendance du potentiel de circuit ouvert en fonction de la puissance lumineuse dans quatre cas de solution de pH différent. Lampe à arc au Xénon ILC technology, H₂SO₄ (0.5 M, pH= 0,30), H₂SO₄ (pH = 3,36), Na₂SO₄ (0.5 M, pH = 6,95), et NaOH (0,5 M, pH = 12,20).

La puissance lumineuse totale mesurée à l'endroit de l'électrode de travail avec la sonde UVA donne $159,05 \pm 0,85 \text{ W/m}^2$ alors que la sonde RAD (visible) donne : $2717 \pm 5 \text{ W/m}^2$. A l'aide des filtres à densité neutre 3,2 ; 10 et 50% nous avons réduit le flux lumineux arrivant sur l'électrode. Le potentiel de circuit ouvert varie énormément lorsque le pH change. Selon la méthode utilisée, le potentiel de circuit ouvert tendrait vers une constante. Ce potentiel équivaut au potentiel de bande plate dans les conditions opératoires. Pour les quatre cas d'électrolyte de pH différents, le potentiel de bande plate est ainsi déterminé pour les quatre photocatalyseurs. Le potentiel de bande plate en fonction du pH est représenté par la figure 79.

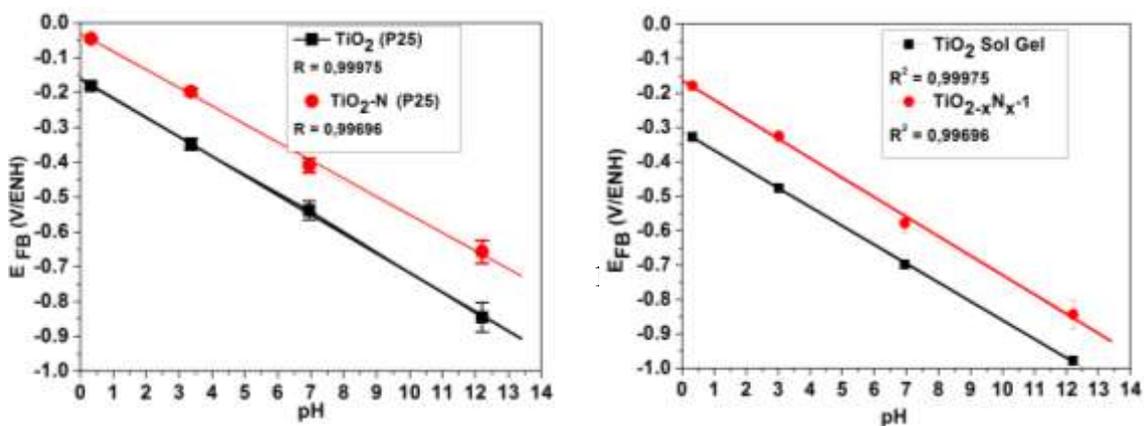


Figure 79: Evolution du potentiel de bande plate en fonction du pH de l'électrolyte.

Le potentiel de bande plate décroît linéairement quand le pH augmente. Cette évolution du potentiel en fonction du pH suit la loi de Nernst par défaut. Les différentes équations de droites déterminées en prenant la plus grande pente sont regroupées dans le Tableau 14.

Tableau 14: Equations de droites et valeurs du potentiel de bande plate à pH = 7

Photocatalyseurs	Equation de Nernst	E_{fb} pH = 7
TiO ₂ (P25)	$E_{fb} = (-0,160 \pm 0,006) + (-0,056) \text{ pH}$	-0,552 V/ENH
TiO ₂ -N (P25)	$E_{fb} = (-0,030 \pm 0,012) + (-0,052) \text{ pH}$	-0,394 V/ENH
TiO ₂ sol gel	$E_{fb} = (-0,311 \pm 0,004) + (-0,055) \text{ pH}$	-0,696 V/ENH
TiO _{2-x} N _x -1	$E_{fb} = (-0,159 \pm 0,008) + (-0,057) \text{ pH}$	-0,558 V/ENH

Le coefficient directeur qui devrait être -0,059 V selon l'équation de Nernst est plus grand dans nos équations. Ce décalage est lié à la méthode qui peut être entachée d'erreurs à savoir :

- la contribution du substrat
- la non homogénéité de la couche
- les impuretés indésirables persistantes dans le matériau ou à la surface des catalyseurs

Cependant, ces coefficients sont assez proches de celui de Nernst pour justifier la méthode. En outre ces coefficients sont du même ordre de grandeur que ceux de *Beranek et Kisch* [43] qui ont trouvé -0,054 et -0,055 V/ENH respectivement pour le catalyseur TiO₂ non dopé et celui dopé à l'azote par oxydation anodique. Le potentiel de bande plate est décalé vers les potentiels positifs pour les catalyseurs dopés à l'azote. Les atomes d'azote introduisent ainsi des états énergétiques dans la bande interdite du TiO₂, ce qui entraîne un déplacement du niveau de Fermi et donc du potentiel de bande plate vers les potentiels positifs de l'ordre de + 0,15 V/ERH en moyenne. Comparée avec le seul cas d'électrolyte pour les études d'impédance

électrochimique où un décalage de 0,38 V/ERH a été observé, cette étude prenant en compte plusieurs milieux électrolytiques, vient corroborer l'existence des états énergétiques dans la bande interdite du semi-conducteur.

IV.12. Etude photoélectrochimique du photocatalyseur $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ obtenu par précipitation et traitement thermique sous azote.

En plus de l'azote, d'autres éléments peuvent être utilisés comme dopants afin d'accroître par effet de synergie la photoactivité du dioxyde de titane dans le domaine visible. Ainsi le fluor peut être incorporé dans le TiO_2 avec l'azote. Un tel matériau a fait l'objet des travaux de *Maeda et al.* [110, 111] et de *Huo et al.* [146]. Nous avons étudié aussi ce type de matériau synthétisé par précipitation. Les caractérisations photoélectrochimiques sont exposées dans le paragraphe suivant.

IV.12.1. Caractéristiques j - E

La comparaison de la photoactivité de ce nouveau matériau avec celle de TiO_2 (P25) a été premièrement étudiée. Les électrodes ont été préparées par la technique « doctor blade » car la technique d'électrophorèse utilisée ne permettait pas d'obtenir des couches comme dans les cas de TiO_2 (P25) ou de TiO_2 sol gel.

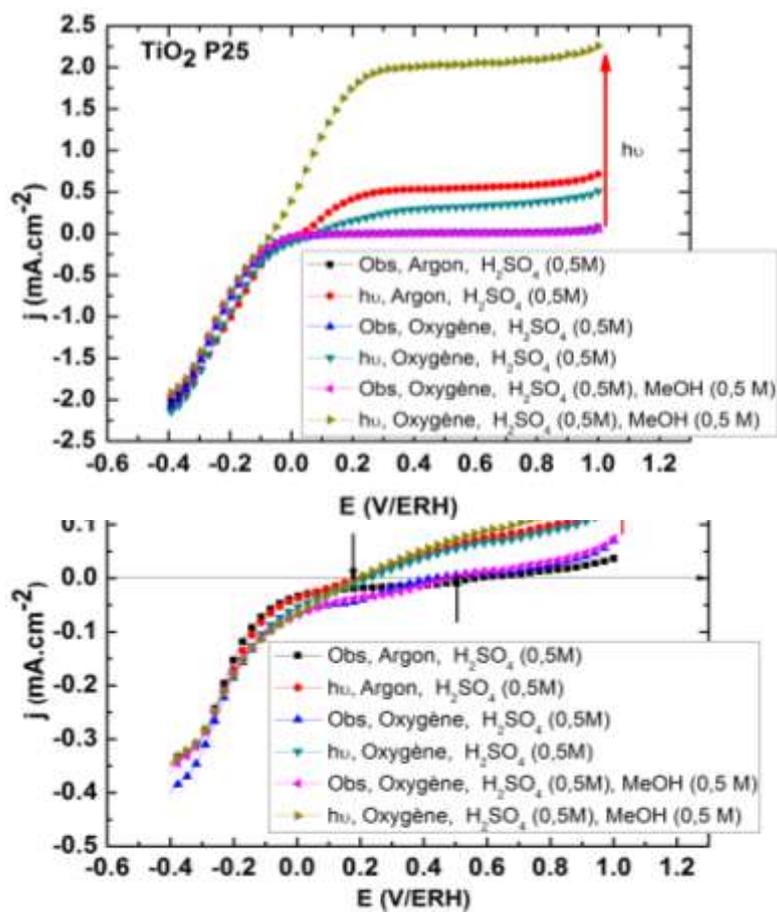


Figure 80 : Courbes densité de courant-potential en voltammétrie linéaire. Atmosphère Argon ou Oxygène, H_2SO_4 0,5 M ou avec H_2SO_4 0,5 M + CH_3OH 0,5 M avec la lampe Xénon ASB-XE-175-200 W.

Les courbes courant-potential du TiO_2 (P25) obtenues par « doctor blade » sont analogues à celles connues pour les couches de TiO_2 préparées par électrophorèse. Les électrodes de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ ne donnent pas un courant de saturation. Le photocourant diminue rapidement des potentiels positifs aux potentiels négatifs. Le potentiel de courant zéro est décalé vers les potentiels positifs, se situant à 0,5 V/ERH à l'obscurité et à 0,2 V/ERH sous l'illumination maximale de la lampe Xénon ASB-XE-175. En comparaison avec le cas de TiO_2 (P25), nous pouvons voir que le potentiel de courant zéro se situe presque à 0,05 V/ERH sous argon, 0,075 sous oxygène et à -0,1 V en présence du méthanol sous argon. Nous remarquons en outre que les densités de courant sont 10 fois plus faibles avec les couches de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ par rapport à celles de TiO_2 (P25). Ceci peut suggérer l'existence des phénomènes de recombinaison très importants dans cette couche. L'augmentation très significative des densités de courant obtenues avec les couches de TiO_2 (P25) en présence du méthanol dans l'électrolyte de base H_2SO_4 0,5 M, n'a pas été observée avec ce matériau. Cependant, une augmentation du photocourant, en présence du méthanol par rapport au cas de H_2SO_4 , est observable quoique faible. Ceci peut montrer une photooxydation faible du méthanol. Il est bien connu qu'un fort photocourant exprime un transfert efficace et effectif des électrons photo-induits ou issus de l'oxydation à la contre électrode via le circuit extérieur [147]. Le faible photocourant peut s'expliquer aussi par la faible surface spécifique en considérant la taille des cristallites qui sont grandes dans ce catalyseur (voir figure 42). Sous oxygène, le courant d'oxydation diminue car les électrons réagissent avec les molécules d'oxygène adsorbés à la surface du photocatalyseur. La diminution est très significative dans le cas des couches TiO_2 cependant, cette diminution est moins significative avec le matériau $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$.

IV.12.2. Evolution du photocourant avec le temps

Cette étude a permis de suivre l'évolution du courant en fonction du temps (figure 81). Le potentiel 0,6 V/ERH est suffisamment élevé pour induire un champ électrique permettant une bonne séparation alors que le potentiel 0,1 V/ERH l'est moins. Ces deux potentiels représentent en outre deux zones bien distinctes des caractéristiques courant-potentiel à savoir la zone de saturation et la zone cinétique.

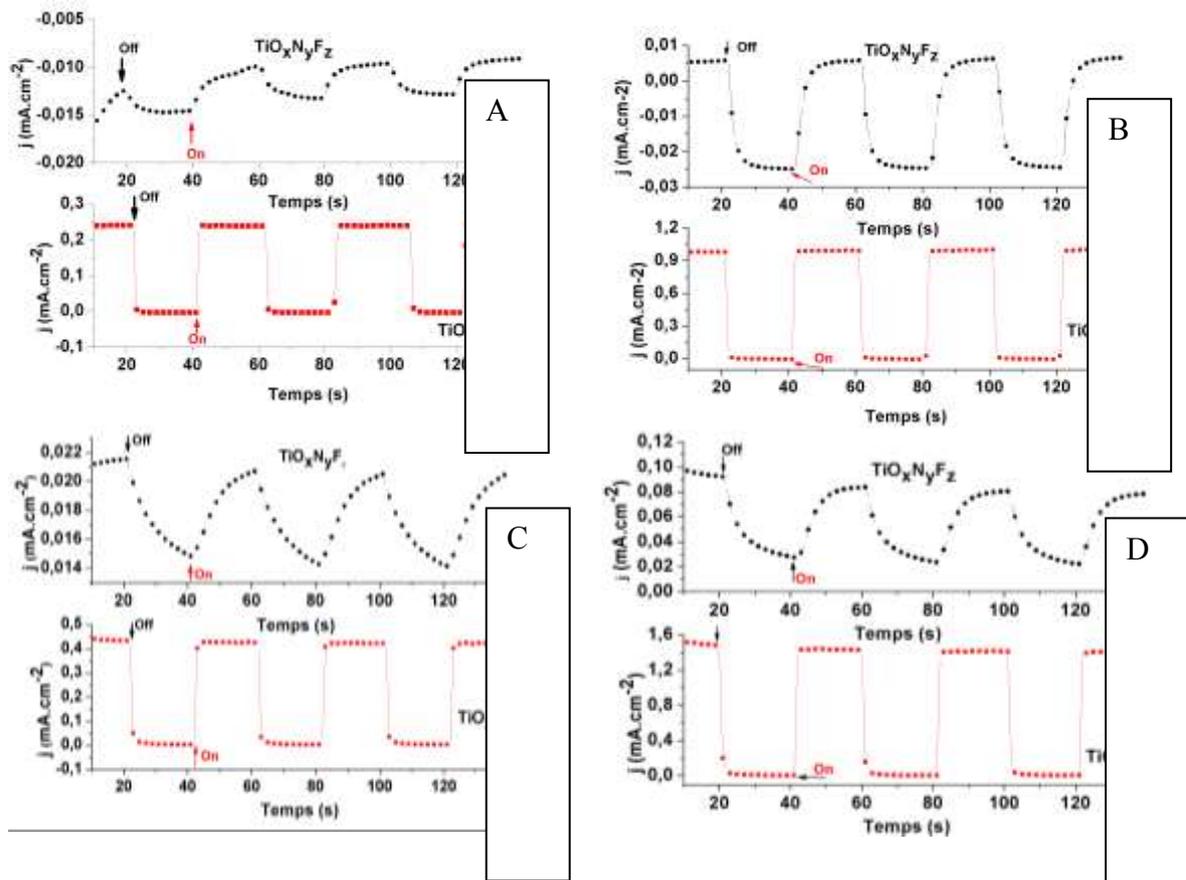


Figure 81 : Evolution du photocourant en fonction du temps de TiO₂ (P25) en comparaison avec celle de TiO_xN_yF_z dans H₂SO₄ 0,5 M, $E = 0,1$ V/ERH (cas A), $E = 0,6$ V/ERH (cas B) et dans H₂SO₄ 0,5 M+CH₃OH 0,5 M, $E = 0,1$ V/ERH (cas C), $E = 0,6$ V/ERH (cas D)

Le photocourant est positif dans les quatre cas pour l'électrode de TiO₂ (P25), et nettement plus important. Lorsqu'on coupe la lumière, le photocourant chute presque instantanément et tend vers le courant d'obscurité. Les couches de TiO₂ (P25) présentent le même comportement dans les quatre cas étudiés. Ceci n'est pas le cas de TiO_xN_yF_z qui montre un comportement différent. En milieu acide sulfurique uniquement, le courant diminue avec une vitesse moins grande suite à l'interruption de l'illumination aussi bien à 0,1 V qu'à 0,6 V/ERH. Le courant est négatif à 0,1 V dans H₂SO₄ 0,5 M. Cependant, nous voyons apparaître un photocourant démontrant qu'il y a bien une génération de paires électron-trou. En présence du méthanol, le photocourant augmente sensiblement au-delà de 0 mA à 0,1 V/ERH. En présence du méthanol, la chute du courant est plus rapide que dans l'acide sulfurique suite à l'interruption de la lumière à 0,1 V. Au potentiel 0,6 V, le courant est positif dans les deux électrolytes. La lenteur de la chute du courant fait que le courant n'a pas atteint le courant d'obscurité quand l'illumination intervient. Ce comportement explique l'existence des sites de piégeages dans la couche de TiO_xN_yF_z qui retardent la séparation de paires électron-trou. Ce qui explique une décroissance ou une augmentation exponentielle dans le cas des électrodes de TiO_xN_yF_z. Le courant suit dans ce cas la loi suivante :

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Equation 97}$$

Où j est le courant dans l'instant t pendant la décroissance exponentielle, j_0 est le courant au début de la chute exponentielle, et τ est la constante de temps en s.

Le calcul de la constante de temps semble difficile compte tenu des valeurs négatives du photocourant.

IV.12.3. Caractéristiques j - E : une étude comparative avec les couches de TiO₂ et de TiO_{2-x}N_{x-1} sol gel

Dans la suite nous étudions l'activité de ce nouveau matériau vis-à-vis du TiO₂ sol et de TiO_{2-x}N_{x-1} tous préparés par « doctor blade ». La figure 82 montre les caractéristiques courant-potentiels des couches de TiO₂ sol gel et de TiO_xN_yF_z.

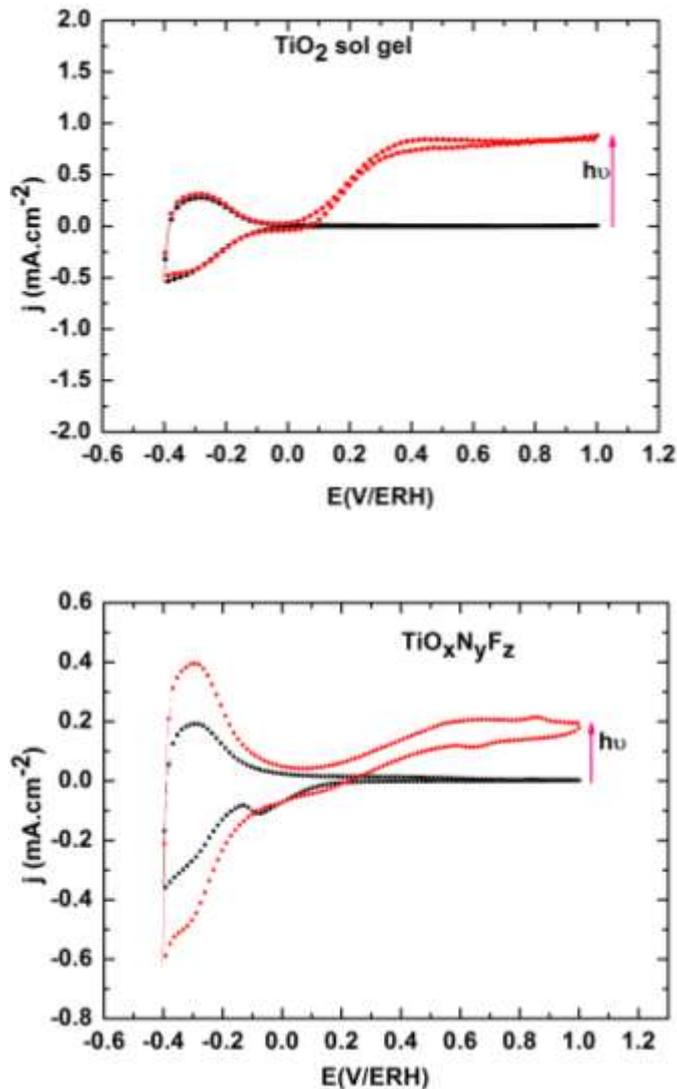


Figure 82: Caractéristiques j - E , H_2SO_4 0,5, sous Argon, Lampe Xénon ASB-XE-175, 200 W.

Les couches sol gel préparées par « doctor Blade » donnent des densités plus élevées que celles obtenues par électrophorèse. La même tendance a été observée aussi avec les couches de TiO_2 (P25). L'épaisseur plus grande ainsi que la morphologie poreuse telle que révélée par la microscopie peuvent être la raison de cette meilleure activité des couches « doctor blade ». Avec une courbe courant-potentiel typique de TiO_2 , la couche de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ montre une fois encore des densités de courant d'oxydation plus faible avec un décalage vers les potentiels positifs du potentiel de courant nul par rapport à celle de TiO_2 . Nous nous sommes intéressés dans la suite à une comparaison entre TiO_2 sol gel, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_{x-1}$ et de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$. La figure 83 montre les courbes obtenues.

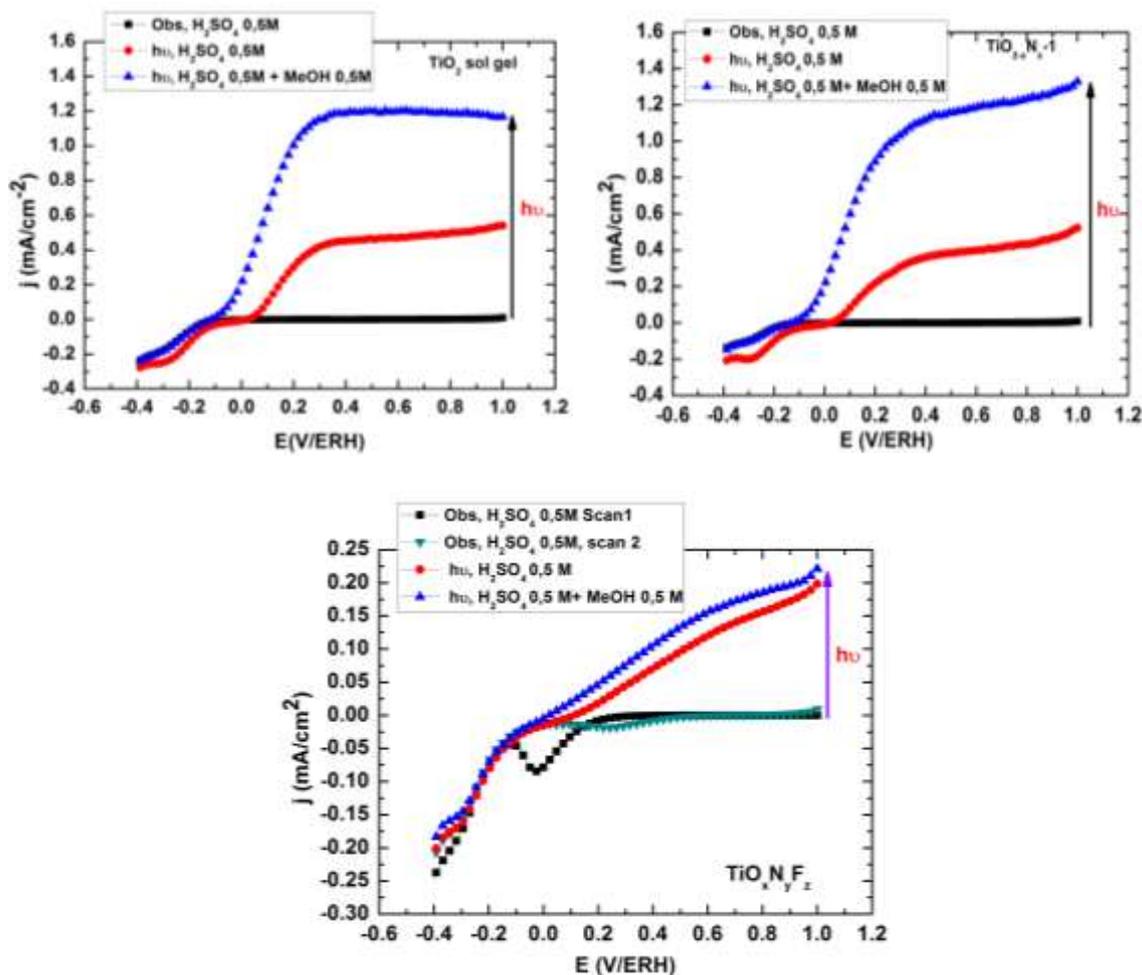


Figure 83 : Caractéristiques $j = f(E)$ en milieu acide sulfurique 0,5 M + méthanol 0,5 M, Lumière totale de la lampe Xénon ASB-XE-175-200 W, sous argon.

Les couches de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ préparées sous azote présentent des caractéristiques similaires aux couches de TiO_2 sol gel dopé à l'azote. Le photocourant augmente constamment à partir du potentiel du début sans avoir une saturation, C.f. figure 84.

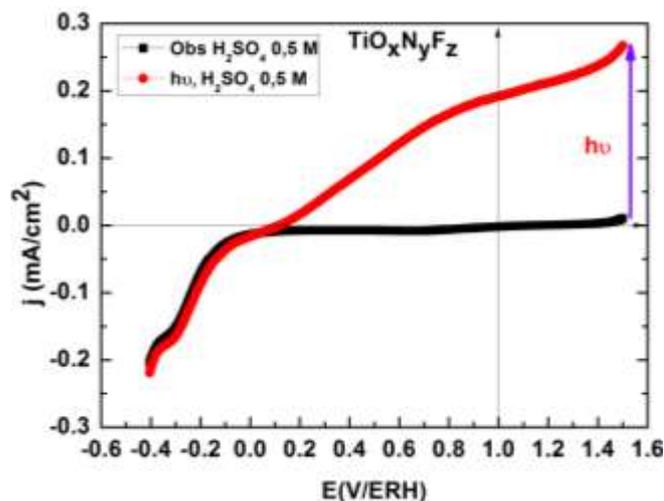


Figure 84 : Caractéristique j - E , en milieu acide sulfurique 0,5 M + méthanol 0,5 M, Lumière totale de la lampe Xénon ASB-XE-175-200 W, sous argon.

Ceci montre que les porteurs de charges sont bien créés sous l'illumination UV-visible. La vitesse de recombinaison est importante. Le transfert des électrons au circuit extérieur est limité par leur piégeage dans le matériau probablement par les impuretés dopantes.

IV.13. Caractéristiques courant-potential des matériaux $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$

Nous n'avons pu faire qu'une brève étude de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ -1 dans les conditions suivantes : milieu acide sulfurique 0,5 M sous argon comme gaz neutre et sous illumination UV-Vis. Les courbes obtenues sont représentées à la figure 85.

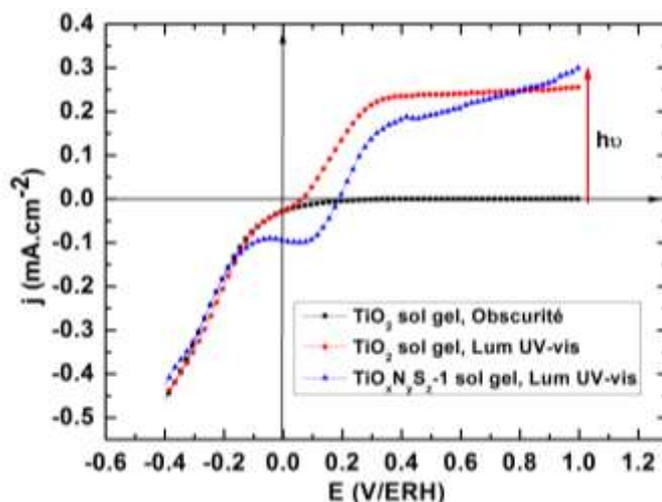


Figure 85 : Caractéristique courant-potential de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z-1$ et celle de TiO_2 sol gel, obscurité et sous la lumière UV-Visible de la lampe Xénon ASB-XE-175, Vis (106 W/m^2) et UV ($3,18 \text{ W/m}^2$).

$\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z-1$ donne des densités de courant plus importantes à partir de 1 V. Cependant, nous assistons à partir de 0,85 V à une perte progressive du photocourant lors du balayage cathodique. Cette perte entraîne un décalage positif du potentiel de courant zéro à 0,2 V/ERH. Ce comportement rappelle celui de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$. Nous pouvons en déduire que les impuretés dans le matériau sont responsables du piégeage des électrons.

IV.14. Conclusion

Ce chapitre a porté essentiellement sur la caractérisation photoélectrochimique des couches minces de dioxyde de titane (P25) et sol gel dopé et non dopé à l'azote. Les couches sont obtenues par électrophorèse sur substrat verre conducteur $\text{SnO}_2:\text{F}$. Sous la lumière polychromatique, les couches dopées à l'azote avec un taux de 1,87% d'azote par rapport au titane ($\text{TiO}_{1,86}\text{N}_{0,14}$) donnent des densités de photocourant plus important au début du balayage cathodique. Cependant, il est constaté une perte progressive du photocourant lorsque le potentiel diminue.

L'étude spectrale a montré que la présence de l'azote dans le dioxyde de titane sol gel améliore son absorption dans le visible jusqu'à 500 nm. Cette absorption de la lumière visible semble provenir des états énergétiques introduits par les impuretés dopantes au dessus de la bande de valence. Ce résultat est confirmé par les études de spectroscopie d'impédance électrochimique et la variation du potentiel du circuit ouvert. Pour le potentiel de bande plate, un décalage de 0,38 V et un décalage de 0,15 V ont été obtenus par les mesures d'impédance et par la méthode de variation du potentiel de circuit ouvert, respectivement. Ce déplacement explique l'existence des niveaux énergétiques dans la bande interdite et responsables de la conversion des photons de faible énergie que E_g . Cependant, ces états énergétiques sont aussi sources de piégeage et de recombinaison des paires électron-trou d'où une diminution très significative du photocourant telles que dans les couches de $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ obtenues par précipitation et de même dans les couches $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ sol gel.

Ces matériaux dopés à l'azote ont une application intéressante dans le traitement des eaux ou de l'air par le processus de photocatalyse en utilisant comme source lumineuse, les rayonnements visibles.

Chapitre V: Etudes de la photodégradation de deux colorants en solution aqueuse sur réacteur

V.1. Introduction

Le Reactive Orange 16 et le Reactive Black 5 ont servi de molécules modèles pour l'étude de l'activité photocatalytique des matériaux. Cette étude est faite premièrement sur des couches minces de TiO₂ (P25) préparée par électrophorèse. Nous avons ensuite fait une étude comparative avec les autres photocatalyseurs dans les conditions optimales obtenues avec les couches de TiO₂ (P25). L'influence de certains paramètres tels que la concentration initiale en colorant, le pH, la nature de l'acide et l'ajout d'un oxydant (H₂O₂) a été déterminée.

V.2. Impact environnemental des colorants

Les colorants peuvent être dégradés par les microorganismes en libérant les espèces minérales azotées et phosphatées dans le milieu naturel. La forte concentration de ces composés et les ions minéraux induisent une toxicité de la vie aquatique [148]. Des charges importantes de matières colorantes engendrent une sous-oxygénation des milieux aquatiques en rendant les milieux aquatiques peu transparent et non soluble au gaz [1]. Les colorants sont sources de pollution esthétique, du mauvais goût, de la prolifération bactérienne et des odeurs dans les eaux. Les colorants organiques de synthèse sont difficilement biodégradables et par conséquent, ils peuvent persister dans le milieu naturel. Dans ce cas, il s'en suit une bioaccumulation dans les organismes. Les produits d'oxydation (par exemple, les amines) des colorants peuvent présenter des effets cancérigène, mutagène et tératogénèse.

Il est important au vu de ces effets nocifs des colorants sur l'environnement et la santé publique de les éliminer des eaux aussi bien naturelles qu'usées. La photodégradation avec l'oxyde de titane peut être une voie écologiquement viable et efficace.

V.3. Spectres d'absorption des colorants étudiés

Des solutions de 10 mgC/L des colorants ont servi à la mesure de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Les spectres obtenus sont représentés à la figure 86.

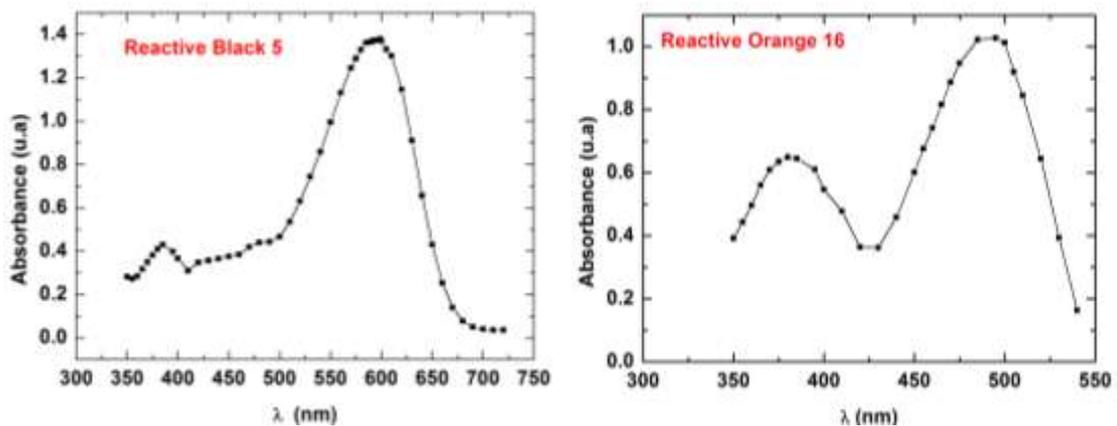


Figure 86: Spectres d'absorption du Reactive Black 5 et du Reactive Orange 16.

Ces spectres réalisés dans le domaine allant de l'UV-A au visible montrent deux pics d'absorption pour les deux colorants.

Le Reactive Black 5 présente deux pics à 385 nm et à 599 nm et le Reactive Orange 16 deux pics aussi à 380 nm et à 485 nm. Les densités optiques sont plus élevées pour les longueurs d'onde du visible. Ce sont ces longueurs d'onde qui sont utilisées pour le suivi de la dégradation des deux colorants par mesure de la densité optique. L'absorption non nulle dans le domaine UV-A montre que ces deux colorants peuvent influencer sur les mesures photoélectrochimiques dans ce domaine.

V.4. Essais de photooxydation en utilisant les couches minces d'oxyde de titane (P25)

V.4.1. Photolyse, Adsorption et Photooxydation de RO16 et RB5

Des expériences ont été effectuées en vue de déterminer la part de l'élimination des colorants étudiés par adsorption sur le catalyseur et par photolyse en milieu aqueux. Les résultats de ces expériences sont présentés sur la figure 87.

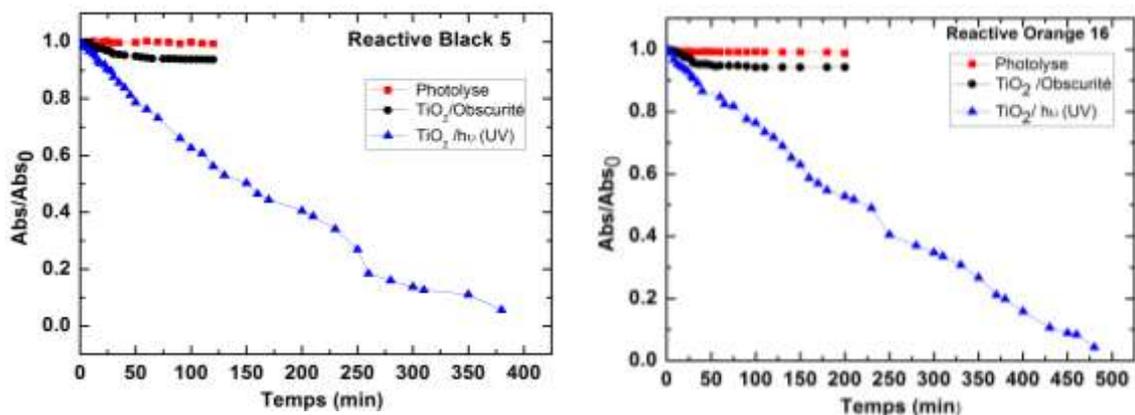


Figure 87 : Cinétique d'élimination de RB5 (5 mgC/L) et de RO16 (5 mgC/L) par photolyse, par adsorption à l'obscurité et par oxydation en présence de la lumière.

Le taux d'abattement, ζ , est calculé suivant l'équation:

$$\zeta = (A_0 - A_t) \times 100 / A_0 \quad \text{Equation 98}$$

où A_0 est l'absorbance initiale et A_t celle du temps t pour lequel on veut connaître le taux de décoloration.

Le Tableau 15 présent les paramètres cinétiques des études des deux colorants réactifs.

Tableau 15 : Taux d'abattement (%) et constante cinétique apparente de premier ordre.

		Reactive Black 5	Reactive Orange 16
Photolyse (τ , %)		0,7	0,9
Adsorption (τ , %)		6,3	5,7
Photocatalyse (τ , %)	120 min	43,8	28,2
	380 min	94,4	80,2
k_{app} (min^{-1})		$3,14 \times 10^{-3}$	$4,70 \times 10^{-3}$

Nous remarquons, avec les conditions opératoires, que la photolyse et l'adsorption des colorants à l'obscurité n'éliminent que des fractions très faibles des colorants RB5 et RO16. Cependant, la photocatalyse permet un abattement quasi-total des deux colorants avec des vitesses différentes illustrées par les constantes cinétiques apparentes de premier ordre et le taux d'abattement dans le temps. La quantité de colorant RB5 qui s'adsorbe sur les couches de

TiO₂ est plus importante que celle du colorant RO16. L'adsorption des colorants étudiés semble dépendre de la qualité et du nombre d'hétéroatomes que portent les molécules de ces colorants. C'est probablement pour cette raison que la quantité de RB5 adsorbée est plus élevée que celle de RO16. La différence entre l'adsorption des deux molécules de colorants étudiés peut donc être expliquée par le nombre de groupements sulfoniques qu'elles contiennent. Mais l'exposition des solutions réactionnelles à la lumière et en présence de TiO₂ conduit à de très importants abattements de l'absorbance. Cette capacité à dégrader les molécules organiques a été observée avec de récentes études effectuées par *Chatterjee et al.* [149] sur les mêmes molécules en utilisant des suspensions aqueuses de TiO₂ soumises à la lumière visible. Ces études indiquent un abattement d'environ 95% après un temps de contact de 11 heures. Les travaux de *Zielinska et al.* [150] ont également montré une décoloration totale à la lumière UV-visible au bout de 70 minutes avec une suspension de 0,4 g/L de TiO₂.

Les taux d'abattement (Tableau 15) montrent clairement l'efficacité du système photocatalytique à dégrader les colorants textiles étudiés par rapport à la photolyse. On constate que la constante de vitesse de la réaction du RB5 est plus élevée que celle du RO16. Ce qui laisse à penser que l'adsorption est un des facteurs déterminants pour la dégradation des colorants étudiés. En effet les réactions de dégradation s'effectuent à l'interface de la solution réactionnelle et du catalyseur. Ainsi donc plus les molécules sont adsorbées plus il y a de possibilités d'échange pouvant conduire à la réaction de dégradation.

V.4.2. Etude du vieillissement des couches de TiO₂ (P25) déposé sur de l'acier inoxydable.

Quatre tests ont été réalisés successivement en utilisant des couches identiques de TiO₂ (P25) Degussa dans les mêmes conditions pour la dégradation du Reactive Orange 16 et du Reactive Black 5. L'évolution de l'absorbance dans les quatre essais est représentée dans la figure 88. L'effet du vieillissement des couches minces de TiO₂ peut intervenir au cours de leur utilisation et réduire leur efficacité photodégradante.

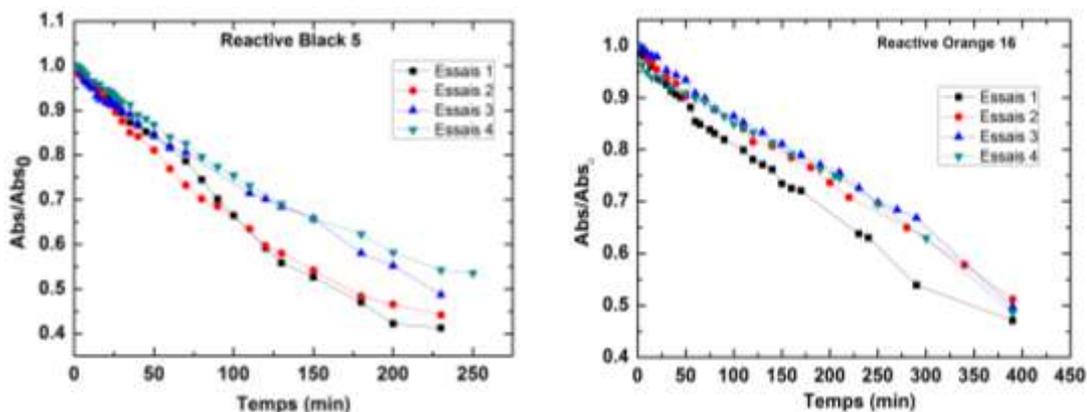


Figure 88: Etude du vieillissement des couches de TiO₂ (P25) Degussa lors de la photodégradation de Reactive Orange 16 (10 mgC/L) et du Reactive Black 5 (5 mgC/L).

Cette figure montre bien que la dégradation du colorant a lieu pour les quatre essais. Cependant, cette dégradation semble s'effriter après quelques essais. Le Tableau 16 présente les constantes apparentes de premier ordre calculées à partir du modèle de L-H.

Tableau 16: Valeurs des constantes apparentes de premier ordre pour les quatre essais

Les Essais	Constante apparente de 1 ^{er} ordre k_{app} (min^{-1}) $\times 10^3$	
	Reactive Orange 16 (10 mgC/L)	Reactive Black 5 (5 mgC/L)
Essais 1	1,9	4,2
Essais 2	1,6	3,9
Essais 3	1,6	2,9
Essais 4	1,5	2,7
Ecart type (%)	15%	64%

Les valeurs des constantes apparentes de vitesse montrent que l'activité photocatalytique des couches diminue en fonction du temps d'utilisation. Cette diminution de l'activité est plus marquée dans le cas de la photodégradation du Reactive Black 5 où l'on note un écart plus grand. La figure 89 présente des constantes apparentes k_{app} en fonction du nombre d'essais.

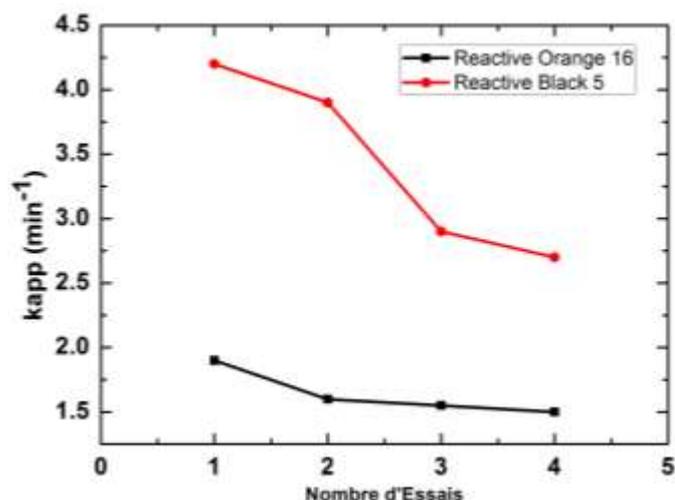


Figure 89: Représentation de k_{app} en fonction du nombre de tests de photodégradation.

Cette baisse d'activité peut s'expliquer par une saturation des sites réactifs du catalyseur par les résidus ou les sous produits de formation des essais précédents.

Le traitement de la couche mince de TiO_2 par rinçage avec une solution diluée d'acide sulfurique 0,5 M permet de rétablir l'activité de la couche catalytique. Nous avons également fait le traitement des couches minces par recuit. Des essais effectués dans ce travail montrent l'effet du traitement par recuit à 450 °C des couches déjà utilisées dans le cas de la dégradation en solution aqueuse du RB5 pour une concentration de 5 mgC/L.

La figure 90 montre la cinétique de dégradation du Reactive Black 5 pour le premier, le quatrième et le cinquième essai après un traitement thermique.

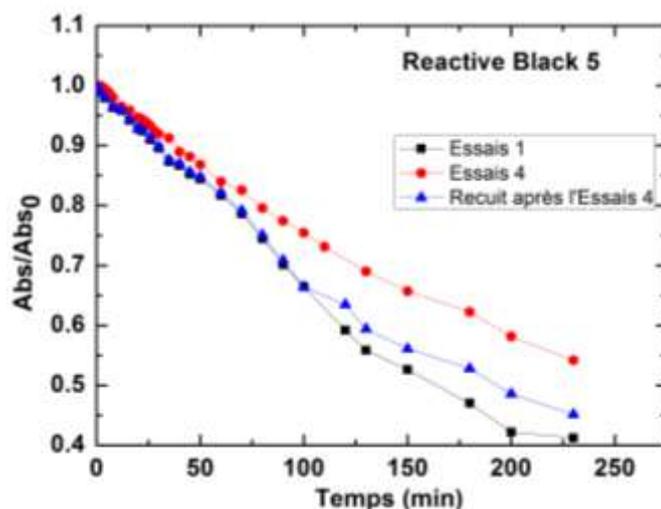


Figure 90 : Réutilisation d'une couche mince de TiO_2 (P25) pour la photooxydation du RB5.

Les constantes apparentes de vitesse après une première et quatrième utilisation des couches minces de TiO_2 sont respectivement $4,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et $2,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Après une quatrième

utilisation, la couche mince a subi un traitement thermique par recuit à 450 °C. La constante apparente à la première utilisation de cette couche mince traitée thermiquement est de $3,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Les valeurs des constantes apparentes de vitesse indiquent que le traitement thermique permet donc une amélioration significative de l'activité photocatalytique de la couche mince de TiO_2 déjà utilisée. Par exemple, par rapport à la quatrième utilisation, un gain de 33,3% environ de l'activité photocatalytique a été évalué dans nos conditions.

V.5. Influence de quelques facteurs en photocatalyse

V.5.1. Influence de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation des deux colorants réactifs

L'influence de la concentration initiale a été étudiée. L'influence de la concentration provient du fait que le contact ou le recouvrement de la surface n'est pas identique d'une concentration à une autre. La figure 91 montre les courbes de photodégradation des deux colorants pour trois concentrations données.

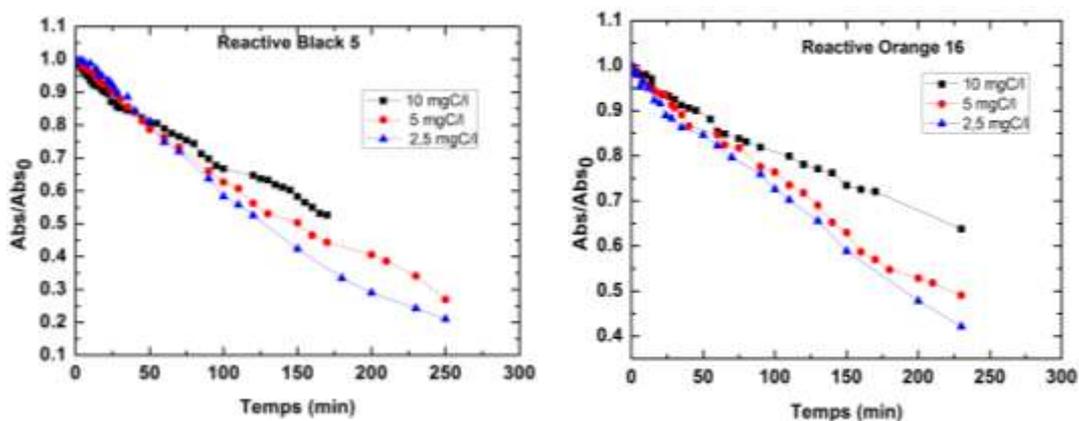


Figure 91 : Influence de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation des colorants.

Les constantes apparentes et les vitesses initiales de dégradation sont représentées dans le tableau 17.

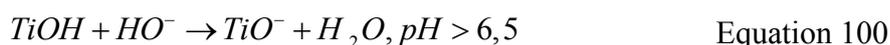
Tableau 17 : Constantes apparentes et les vitesses initiales de dégradation.

Concentrations (mgC/L)	Reactive Orange 16	Reactive Black 5	Reactive Orange 16	Reactive Black 5
	$k_{app} (\text{min}^{-1}) \times 10^{+3}$		$r_0 (\text{mol/L/min}) \times 10^{+6}$	
10	1,9	3,5	0,16	0,2
5	3,1	4,8	0,13	0,14
2,5	3,4	6,4	0,07	0,09

Les valeurs des constantes apparentes de vitesse, k_{app} , augmentent lorsque les concentrations en colorant diminuent. Par contre, la vitesse initiale, r_0 , augmente avec la concentration. Ces observations sont en accord avec les travaux de nombreux chercheurs [114, 116, 151]. Dans le cas d'une dégradation indirecte, cette augmentation s'explique par le fait que plus la concentration du colorant augmente, plus la probabilité de collision entre un radical HO° et une molécule est grande. Cela peut être lié aussi à l'adsorption du colorant qui est plus importante quand la concentration est grande. Dans ce dernier cas, c'est la photocatalyse directe, caractérisée par la dégradation par les trous, qui est favorisée. Avec les concentrations très élevées en colorant, la très forte occupation des sites réactifs du TiO_2 et l'opacité de la solution aux rayonnements utilisés peuvent être la raison pour laquelle une diminution de la vitesse et logiquement de la constante apparente de vitesse a été obtenue.

V.5.2. Influence du pH initial sur la photodégradation des colorants.

Le pH est un facteur influençant énormément les processus photocatalytiques [116, 117]. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle point de charge zéro (pH_{PZC}). Il est de 6,5 environ pour le TiO_2 (P25) Degussa. La surface de l'oxyde est chargée soit positivement ou négativement selon que l'on soit en milieu acide ou basique. Les réactions de surface du photocatalyseur se présentent comme suit :



Ainsi il ressort de ces équations que la surface du TiO_2 est chargée positivement en milieu acide liée à la fixation des protons et négativement en milieu basique due à leur perte. En fonction du milieu réactionnel, la charge de la surface va ainsi influencer l'adsorption du colorant et par conséquent peut favoriser la dégradation soit la limiter. L'adsorption des

molécules chargées positivement sera difficile en milieu acide alors qu'elle sera très favorable en milieu basique et inversement pour les composés chargés négativement.

La valeur du pH initial de la solution réactionnelle est fixée par ajout de l'acide sulfurique concentré. L'évolution de la dégradation des deux colorants en fonction du temps aux valeurs de pH étudiées est représentée sur la figure 92.

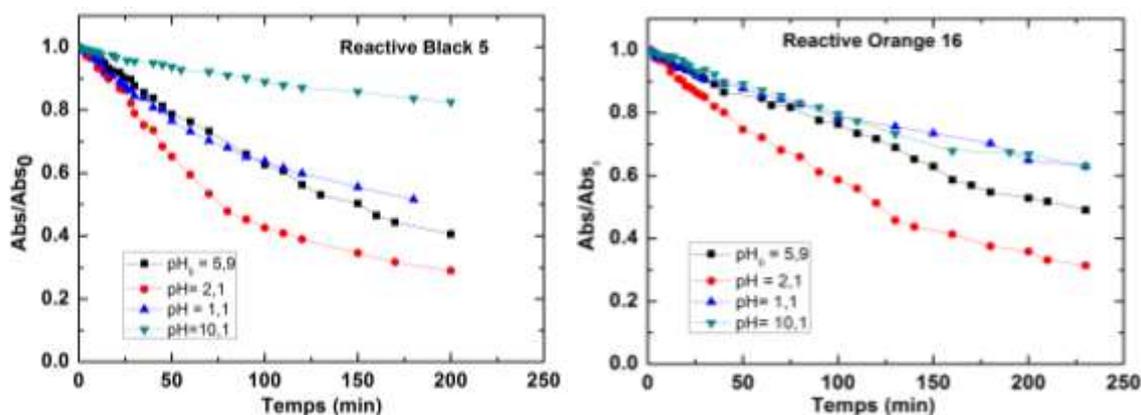


Figure 92: Influence du pH sur la photodégradation de Reactive orange 16 et du Reactive Black 5, concentration de 5 mgC/L.

La solution de Reactive orange 16 comme celle du Reactive Black 5 à 5 mgC/L a un pH de ca. 5,9. La dégradation photocatalytique des composés azoïques est plus importante au pH acide [152, 153]. Cette forte dégradation est favorisée par la forte adsorption du colorant mais aussi la réduction des liaisons azoïques par les électrons de la bande de conduction [116]. La figure 93 montre le profil de la constante apparente de vitesse en fonction du pH.

La valeur la plus élevée de la constante apparente de vitesse correspond à un pH égal à 2,1. La dégradation est plus faible en milieu basique bien que dans ce milieu, la concentration des ions HO⁻ engendrerait une production importante des radicaux OH[°] liée à une oxydation de ces ions par les trous [154]. En milieu acide, elle est favorisée par une forte adsorption de colorants étudiés par rapport au milieu basique [116]. En effet, les expériences que nous avons effectuées dans le but de déterminer l'influence du pH sur l'adsorption des colorants étudiés ont montré que le taux de molécules retenues sur le TiO₂ atteint, au bout d'un temps de contact de 20 min, une valeur de 10% au pH 2,1 et est quasi nulle en milieu basique. De plus, il est connu que la minéralisation des composés organiques en CO₂ en milieu fortement basique entraîne une production des carbonates et des bicarbonates qui ont la propriétés de piégeage des radicaux OH[°] [154].

Avec la solution de pH 1,1, il a été constaté une formation d'impuretés sur les couches de TiO₂ lorsque la couche est gardée quelques heures après la fin des expériences. Ces impuretés sont probablement une formation de rouille qui pourrait agir comme des centres de recombinaison des électrons-trous responsables de la chute d'activité en milieu très acide. La formation de ces impuretés est favorisée par la forte acidité.

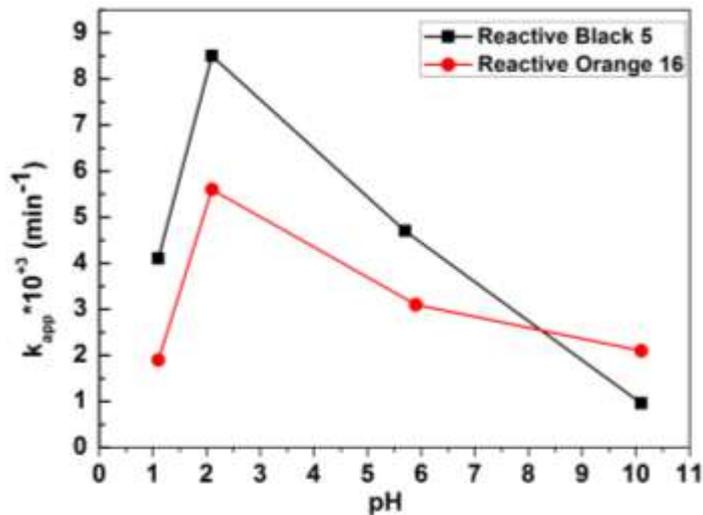


Figure 93 : Variation de la constante apparente de premier ordre cinétique en fonction du pH.

Cette figure confirme bien que la photodégradation des colorants azoïques étudiés est meilleure au pH 2,1 par rapport aux autres cas étudiés. Le domaine de pH 2,1 à 5,9 est le domaine dans lequel le support est moins attaqué. C'est aussi dans ce domaine que les constantes apparentes de vitesse sont les plus importantes. Ainsi, ce domaine de pH est requis pour une bonne activité photocatalytique.

Les acides utilisés peuvent influencer de par leur nature l'activité du catalyseur. Nous avons étudié dans ce travail l'influence de la nature de l'acide utilisé pour ajuster le pH. Il s'agit des acides sulfurique, nitrique et phosphorique. Les résultats obtenus pour les deux colorants sont représentés à la figure 94.

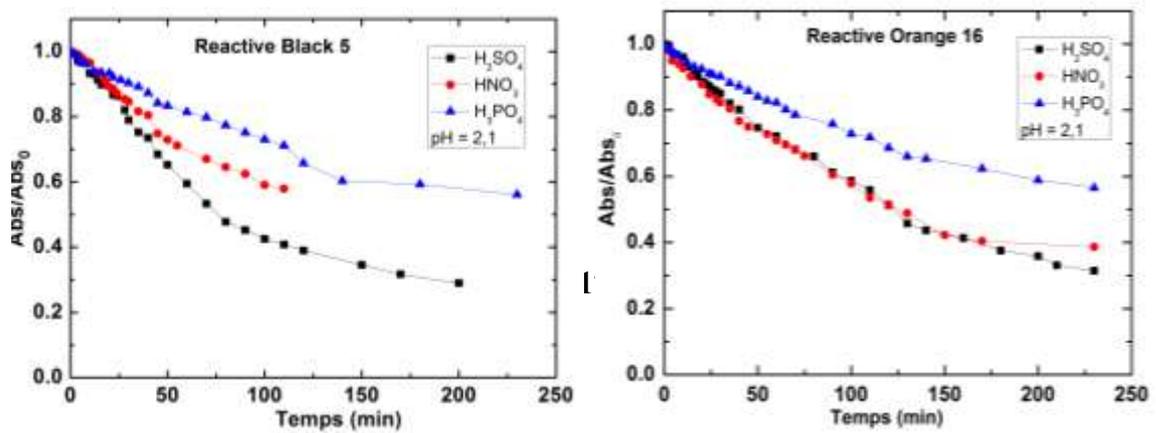


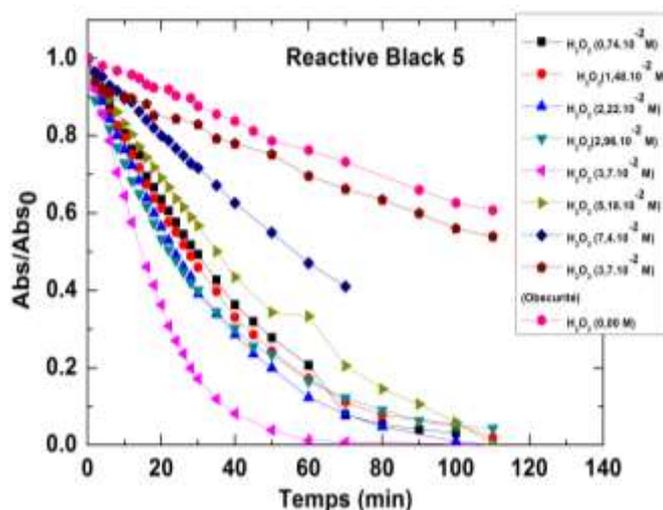
Figure 94 : Influence de la nature de l'acide utilisé pour ajuster le pH sur la dégradation des colorants.

L'acide sulfurique donne un meilleur abattement pour ces deux colorants. Le taux d'adsorption du colorant est quasi identique avec l'acide nitrique et l'acide sulfurique. Il est de l'ordre de 10% au pH 2,1 après 20 min d'étude. Par contre avec l'acide phosphorique, il diminue de plus de la moitié après 20 min de circulation de la solution à l'obscurité. L'acide phosphorique n'est pas autant favorable que les acides sulfurique et nitrique pour la dégradation des deux colorants dans les conditions opératoires. Les ions produits en solution par ces composés minéraux s'adsorbent sur le TiO_2 selon leur forme et réduisent ainsi la surface active du catalyseur. Par exemple, dans une étude qui concerne la dégradation de BBP (n-butyle benzyle phthalate), il a été montré que les anions en solution aqueuse ont un effet inhibiteur dans l'ordre: $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ [154]. Les résultats obtenus dans ce travail sont donc en accord avec les précédents travaux.

D'autres changements du milieu réactionnel peuvent aussi augmenter favorablement la photodégradation des composés azoïques. C'est le cas par exemple de l'ajout des oxydants H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. L'influence du peroxyde d'hydrogène sur l'abattement des deux composés organiques utilisés a fait aussi l'objet de notre étude.

V.5.3. Influence du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Afin de déterminer l'influence du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation des deux colorants, nous nous sommes servis d'une solution de H_2O_2 2,2 M titré par du KMnO_4 . Cette solution est ajoutée à des concentrations variables afin de connaître la concentration favorable. La figure 95 représente la cinétique de dégradation du RO16 et du RB5 pour différentes concentrations de H_2O_2 .



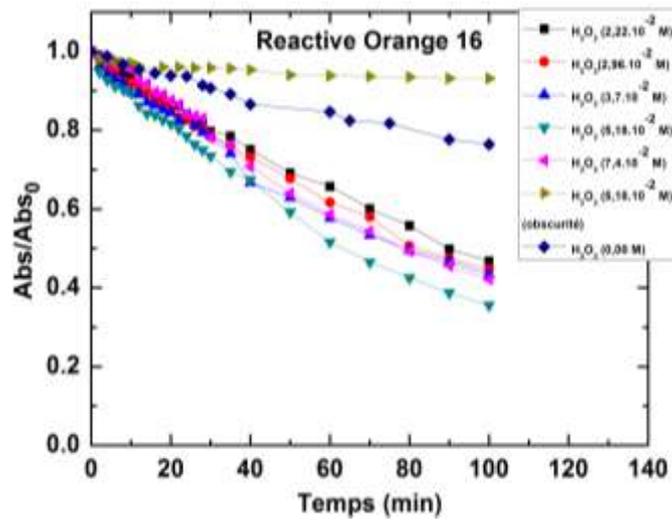
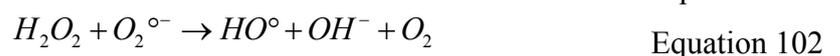


Figure 95: Influence de peroxyde d'hydrogène sur la photodégradation des colorants RO16 et RB5, 5 mgC/L avec les couches de TiO₂ (P25).

Elles montrent clairement que la présence du peroxyde d'hydrogène permet d'obtenir une meilleure dégradation des deux colorants. Il faut moins de deux heures pour obtenir une décoloration totale en présence de l'eau oxygénée alors que 6 h et demi au moins sont requis pour une dégradation totale du Reactive Black 5 sous lumière UV. Le peroxyde d'hydrogène diminue la recombinaison des paires électron-trou en piégeant les électrons de la bande de conduction. D'autres transformations de H₂O₂ engendrent la production des radicaux HO°[155].

Les différents mécanismes de décomposition et de production des radicaux hydroxyles peuvent être décrits comme suit :



Il ressort de ces équations 86 ; 87 ; 101 et 102 que la production supplémentaire des radicaux HO° engendre une augmentation de l'oxydation. La réaction suivant l'équation 86bis a été démontrée au chapitre 4 dans une étude de l'influence de H₂O₂ sur les caractéristiques courant-potentiel. Les résultats obtenus confirment ceux existants dans la littérature [82, 116, 156].

Cependant, les concentrations trop élevées limitent les performances de photooxydation. La photooxydation augmente avec la concentration en H_2O_2 jusqu'à une valeur à partir de laquelle nous notons une diminution de la photodégradation du colorant. En effet, *Daneshvar et al.* [157] ont reporté que lorsque la concentration devient élevée, le peroxyde d'hydrogène se comporte comme un piège pour les trous de la bande de valence et les radicaux hydroxyles à la surface du catalyseur suivant les réactions :



Ainsi cette consommation des trous et des radicaux hydroxyles, agents d'oxydation, va diminuer les processus photocatalytiques tels que nous l'avons pour la concentration de $7,4 \times 10^{-2}$ M en H_2O_2 pour les deux colorants. Les performances photocatalytiques augmentent dans le cas de RB5 pour les concentrations en H_2O_2 comprise entre $0,74 \times 10^{-2}$ M et $3,7 \times 10^{-2}$ M et dans le cas de RO16, de $0,74 \times 10^{-2}$ à $5,18 \times 10^{-2}$ M. La constante ($k_{app} = 4,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) la plus élevée est obtenue pour une concentration en H_2O_2 égale à $3,7 \times 10^{-2}$ M dans le cas du RB5 alors que la plus grande constante ($k_{app} = 1,04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) dans le cas du RO16 correspondant à une concentration de $5,18 \times 10^{-2}$ M.

Les courbes de la figure 96 montrent l'évolution du rapport (Absorbance initiale sur Absorbance en un temps t : $Abs_0/Abs(t)$) de RO16 et RB5 en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène après 30 min. Le maximum indique les concentrations pour lesquelles la dégradation est la plus grande après 30 min.

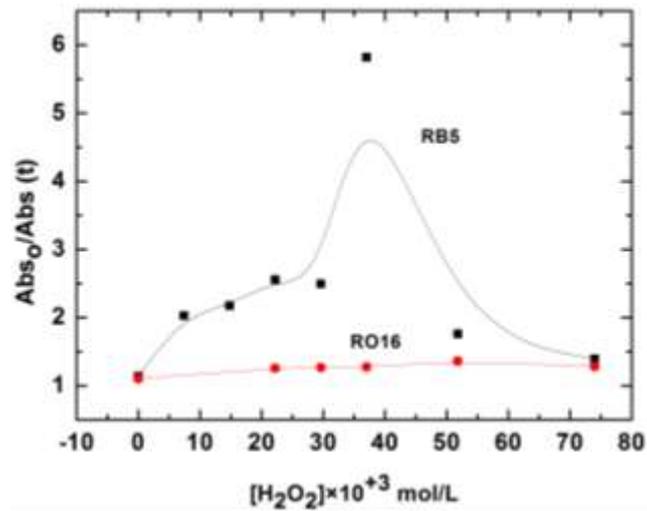


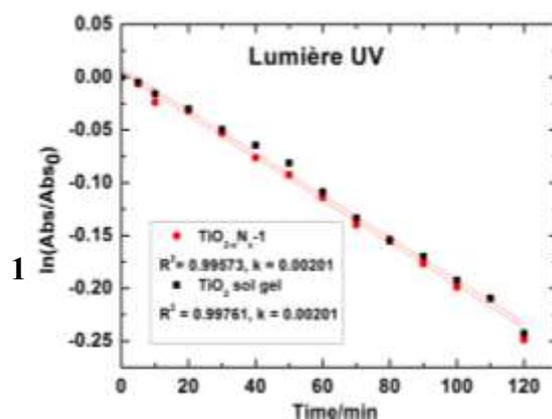
Figure 96: Evolution du rapport $Abs_0/Abs(t)$ à 30 min en fonction de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène lors de la photodégradation de Reactive Orange 16 et Reactive Black 5.

Pour les deux colorants, il existe une concentration optimale de H_2O_2 pour laquelle la décoloration a été la plus importante (figure 96). Cet optimum dépend du composé organique. Pour les concentrations en H_2O_2 supérieures aux concentrations de dégradation optimale, une comparaison montre que le taux d'abattement est encore plus important que le cas de la décoloration sans H_2O_2 . L'effet positif de la présence de H_2O_2 reste encore dominant et il faudrait alors des concentrations plus grandes que $7,4 \times 10^{-2}$ M pour obtenir une forte inhibition de la dégradation.

Dans cette étude sur l'influence de H_2O_2 comme dans le cas des études précédentes, nous remarquons une meilleure dégradation du RB5 par rapport au RO16.

V.6. Photooxydation du Reactive Black 5 avec les couches de TiO_2 sol gel et de $TiO_{2-x}N_x-1$ déposés sur acier inoxydable.

Cette étude a été faite au pH naturel des solutions et a pour premier but de comparer la photoactivité des deux matériaux sous la lumière UV et sous la lumière visible. La figure 97 montre l'évolution de la décoloration en fonction du temps.



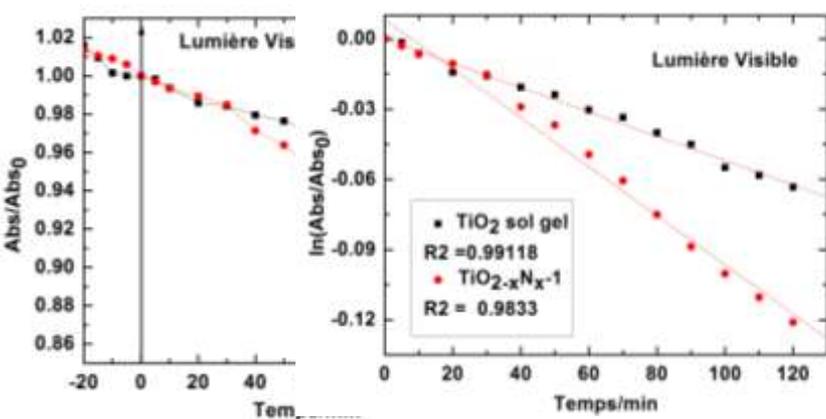
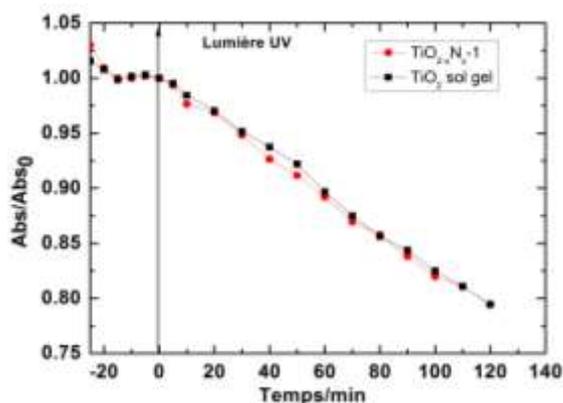


Figure 97 : Evolution de l'absorbance en fonction du temps à $\lambda = 599 \text{ nm}$, $[\text{RB5}] = 32,2 \mu\text{mol/L}$, Lumière UV ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$, 15 W) et lumière visible Cool Daylight (15 W).

Les constantes apparentes, les vitesses initiales et le pourcentage de décoloration déterminés à partir de ces courbes sont regroupés dans le Tableau 18.

Tableau 18: Pourcentage de décoloration et les constantes cinétiques de premier ordre après deux heures d'illumination.

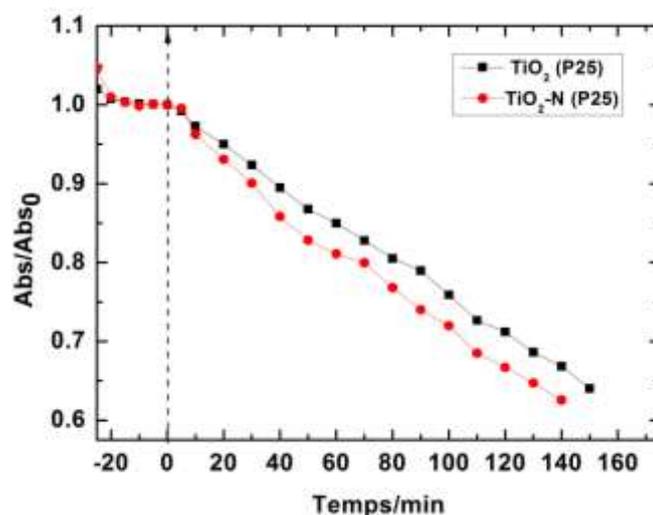
Photo-catalyseurs	Lumière UV			Lumière-Visible		
	k/min^{-1}	r_0 ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	% d'abattement	k/min^{-1}	r_0 ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	% d'abattement
TiO_2	$2,01 \cdot 10^{-3}$	0,032	21,6	$5,1 \cdot 10^{-4}$	0,008	6,1
$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$	$2,01 \cdot 10^{-3}$	0,032	21,6	$1,05 \cdot 10^{-3}$	0,017	11,4

Sous la lumière UV, l'activité des deux photocatalyseurs est presque identique dans les conditions de travail. Le calcul des constantes de vitesse et le pourcentage de décoloration donne les mêmes valeurs et montrent que les deux matériaux ont des bandes fondamentales proches. C'est sous irradiation visible que l'on peut voir l'efficacité du dopage tel que nous l'avons reporté en photoélectrochimie. La photoconversion du colorant Reactive Black 5 est significativement plus importante avec le dioxyde de titane sol gel dopé à l'azote. Les

constantes apparentes de décoloration justifiées par les coefficients de corrélation élevés et proche de 1 ainsi que la vitesse initiale de dégradation sont ainsi plus grandes pour le $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$ montrant clairement que les impuretés introduites par l'azote dans le matériau permettent une génération significative de trous responsables de la production des radicaux hydroxyles pour la dégradation du composé. Le pourcentage de décoloration est presque deux fois plus important pour le $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$ sol gel confirmant cette bonne activité sous la lumière visible. Cependant, la décoloration après deux heures d'illumination est deux fois plus faible sous lumière visible que sous lumière UV.

V.7. Photooxydation sous la lumière UV et la lumière Visible en utilisant les couches de TiO_2 (P25) et $\text{TiO}_2\text{-N}$ (P25)

Les couches des deux photocatalyseurs sur acier inoxydable sont obtenues par électrophorèse dans les mêmes conditions. La figure 98 présente la cinétique de décoloration de RB5 avec ces couches.



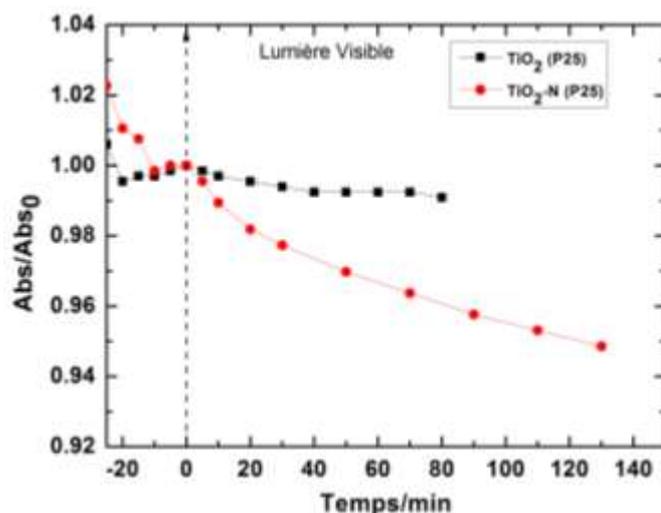


Figure 98 : Evolution de l'absorbance en fonction du temps à $\lambda = 599 \text{ nm}$, $[\text{RB5}] = 32,2 \mu\text{mol/L} = 10 \text{ mgC/L}$, lumière UV ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$, 15 W) et lumière visible Cool Daylight (15 W), pH= 5,9.

La décoloration a été suivie pendant 140 min afin de comparer les performances de photoactivité des deux matériaux.

Tableau 19 : Pourcentage de décoloration et les constantes cinétiques de premier ordre.

Photocatalyseurs	Lumière UV		Lumière-Visible	
	k/min^{-1}	% d'abattement à 140 min	k/min^{-1}	% abattement à 90 min
TiO ₂ (P25)	$2,92 \cdot 10^{-3}$	36	$1,00 \times 10^{-4}$	0,9
TiO ₂ -N (P25)	$3,33 \cdot 10^{-3}$	42	$3,88 \times 10^{-4}$	4,3

Les performances photocatalytiques sont aussi presque identiques sous la lumière UV pour les deux catalyseurs. Cependant, la différence est plus marquée sous l'illumination visible comme dans le cas des photocatalyseurs sol gel. L'abattement au bout de 90 min reste certes faible mais 4 fois plus important dans le cas de TiO₂-N (P25) par rapport au cas de TiO₂ (P25). En comparant l'activité photodégradante de TiO₂-N (P25) par rapport à celle de TiO_{2-x}N_{x-1}, il ressort que le catalyseur sol gel réagit mieux aux rayonnements visibles dans les conditions de pH naturel de la solution du RB5. Ceci montre clairement l'importance de la méthode du dopage. En effet, la spectroscopie UV-visible nous a montré déjà que l'absorption dans le visible pour le catalyseur sol gel dopé à l'azote est plus importante vu l'importance du

déplacement du spectre dans le visible. De même, les spectres d'action ont confirmé cette meilleure sensibilisation du dioxyde de titane sol gel dopé à l'azote.

V.8. Variation du potentiel des couches pendant la photooxydation du Reactive Black 5.

La figure 99 montre l'évolution du potentiel mesuré en fonction du temps pour quatre photocatalyseurs sous lumière UV et sous lumière Visible.

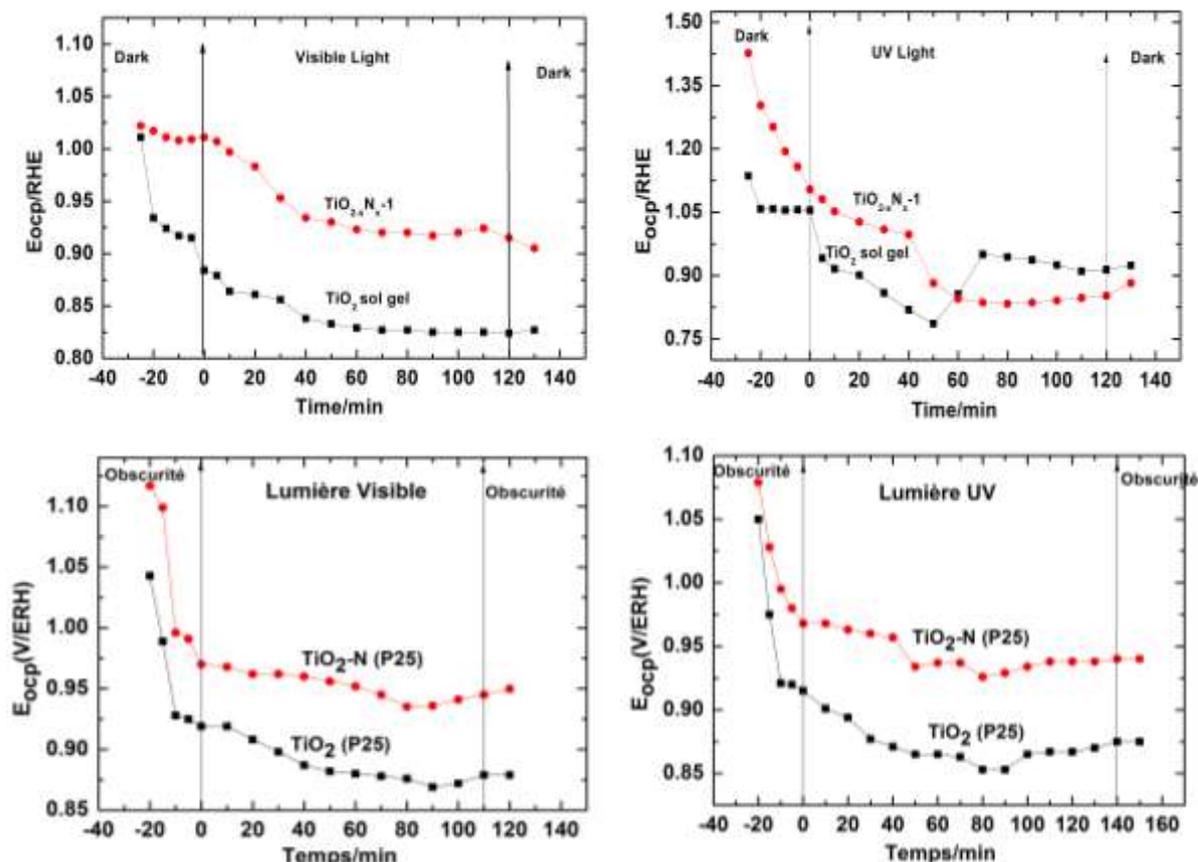


Figure 99 : Evolution du potentiel de circuit ouvert des couches de photocatalyseurs sur acier inoxydable en fonction de temps pendant les tests de photooxydation de RB5.

Le potentiel évolue dans une même tendance pour tous les photocatalyseurs au cours de la photooxydation du Reactive Black 5 dont le pH initiale est voisin de 6. Le potentiel décroît dès le passage de la solution sur les couches à l'obscurité. Il s'agit à ces instants de l'établissement de l'équilibre entre les niveaux énergétiques du semi-conducteur et le potentiel redox de la solution à l'obscurité. A partir de la quinzième minute, la chute du potentiel des couches de TiO_2 non dopé est moins importante que dans le cas des couches de TiO_2 dopé à l'azote. Dès

L'illumination, une décroissance est de nouveau observable pour les deux types de matériaux. Ce phénomène est assimilable à ce que nous observons dans l'étude du potentiel de circuit ouvert en fonction du temps en alternant lumière et obscurité. Suite à l'illumination, il y a génération de paires électron-trou. Les trous réagissent avec l'eau ou les molécules du colorant et les électrons peuvent réagir avec l'oxygène de l'air dissous dans la solution. La recombinaison ainsi que la consommation des porteurs de charge dans ces réactions d'oxydation et de réduction empêchent une accumulation des électrons dans la couche qui devrait favoriser une chute instantanée du potentiel d'où cette lenteur dans la décroissance. Sous la lumière visible comme sous la lumière UV, le potentiel que nous mesurons pour la couche dopée est plus grand que celui de la couche non dopée. Ce décalage comme nous l'avons vu dans l'étude du V_{ocp} en fonction du pH, serait lié au déplacement du potentiel de bande plate causé par les impuretés. Toutefois, l'objectif est de savoir le potentiel où la photooxydation du colorant a lieu. Pour donner une réponse plus claire et précise, nous nous référons à la voltammétrie des deux types de photocatalyseurs en milieu neutre (K_2SO_4 0,5 M) et ensuite en présence du colorant Reactive Black 5 (Figure 64). Vu la variation du potentiel (figure 99) au cours de la photocatalyse, il est incertain de donner un potentiel fixe. Cependant, un domaine de potentiel peut être donné. Ce domaine correspond au domaine où il y a une tendance de stabilisation sous l'illumination et il s'agit du domaine allant de 0,8 V à 0,95 V/ERH pour les couches de TiO_2 non dopé et du domaine allant de 0,93 V à 0,98 V/ERH pour les couches dopées. En comparaison avec les caractéristiques courant-potentiel de la figure 64, ce domaine correspond au domaine entre la zone de saturation et la zone cinétique (zone proche du potentiel de bande plate). Dans ce domaine, il y a plusieurs facteurs tels qu'une séparation des paires électron-trou mais aussi une recombinaison entre ces porteurs de charge. En outre, l'instabilité du potentiel peut être expliquée par plusieurs phénomènes complexes tels que l'adsorption de l'eau et son oxydation pour donner des espèces radicalaires (HO°), la réactivité de ces espèces avec le colorant et aussi l'oxydation du colorant par les trous à l'interface. En effet *Taghizadeh et al.* [158] ont écrit que le potentiel des espèces organiques adsorbées est différent de celui qu'elles ont en solution. En solution, la photooxydation est contrôlée par les processus de diffusion. Sachant qu'au cours du temps les espèces adsorbées sont oxydées en d'autres produits, il en résulte une variation du potentiel. Ces potentiels sont cependant suffisamment élevés pour permettre une photodégradation et tel est le cas que nous observons dans toutes nos expériences de dégradation du colorant au pH naturel de la solution. Toutefois, la condition première consiste à l'aptitude du matériau à absorber les photons de

l'irradiation d'où la différence d'activité importante observée sous irradiation UV par rapport aux irradiations visibles.

V.9. Photooxydation du RB5 à pH = 2,1 : comparaison de la photoactivité de quatre photocatalyseurs sous illumination UV et sous illumination Visible

L'étude en début de ce chapitre n'a concerné que les couches du dioxyde de titane (P25) obtenues par électrophorèse sur acier inoxydable. Dans la suite nous allons faire une étude comparative de la photoactivité de certains photocatalyseurs dans les conditions optimales de cette première étude. Le pH de la solution est ajusté avec de l'acide sulfurique concentré. Les courbes de dégradation sont représentées à la figure 100.

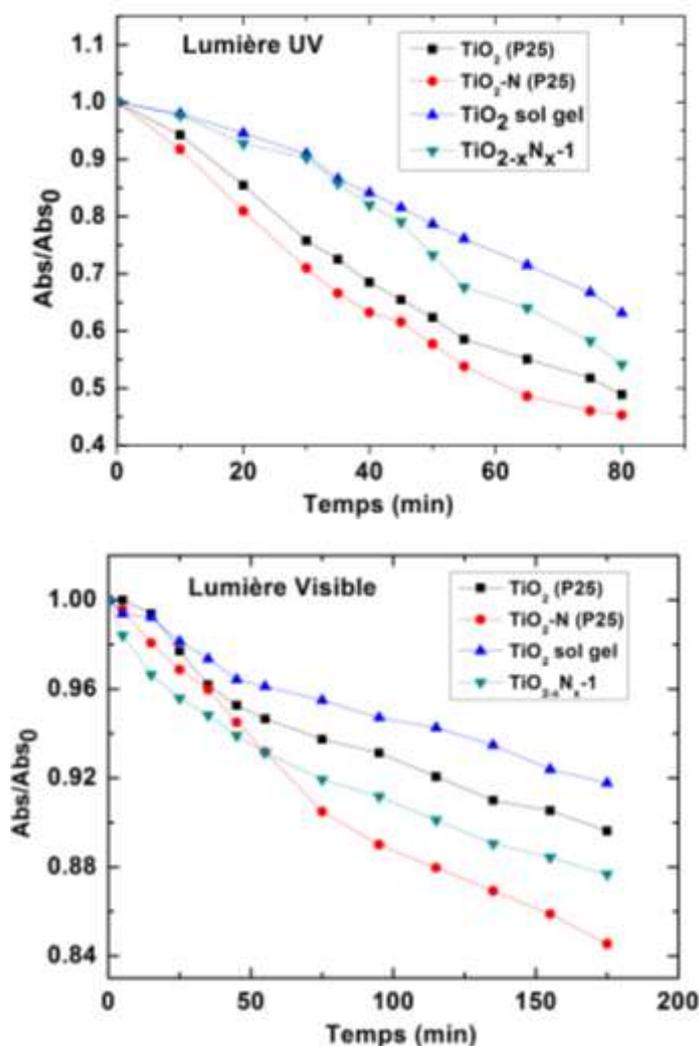


Figure 100: Photooxydation du Reactive Black 5 au pH = 2,1 sous la lumière UV et la lumière Visible.

L'extraction des différents paramètres en l'occurrence les constantes apparentes de vitesse de dégradations sont regroupées dans le tableau 20.

Tableau 20: Valeurs des constantes apparentes de vitesse de premier ordre, pH = 2,1.

Photocatalyseurs	Lumière UV $k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Lumière Visible $k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$
TiO ₂ (P25)	$9,3 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-4}$
TiO ₂ -N (P25)	$11,0 \times 10^{-3}$	$9,8 \times 10^{-4}$
TiO ₂ sol gel	$3,4 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-4}$
TiO _{2-x} N _x -1	$4,0 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-4}$

Le pH optimal de photooxydation du RB5 avec les couches de TiO₂ (P25) pourrait être différent du pH optimal des autres photocatalyseurs. En considérant ce pH, nous notons que TiO₂-N (P25) a une meilleure activité avec une constante apparente de vitesse presque 1,5 fois plus grande sous lumière visible. De même, la comparaison des photocatalyseurs sol gel montre aussi une meilleure activité à ce pH pour le TiO_{2-x}N_x-1 sous UV et visible. Cependant, les photocatalyseurs sol gel permettent moins l'oxydation du RB5 dans ces conditions probablement lié à leur pH de charge zéro (pH(zc)) qui est différent.

V.10. Photooxydation du RB5 en présence du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ à 37×10^{-3} mol/L

Dans le but d'obtenir une activité optimale, le choix d'une concentration en H₂O₂, pour un composé organique de concentration donnée, est déterminante[159]. Les expériences ont été conduites avec une concentration de 37×10^{-3} M en H₂O₂ (concentration optimale dans le cas des couches de TiO₂ (P25)). La figure 101 montre l'évolution des absorbances en fonction du temps sous la lumière UV et sous la lumière visible.

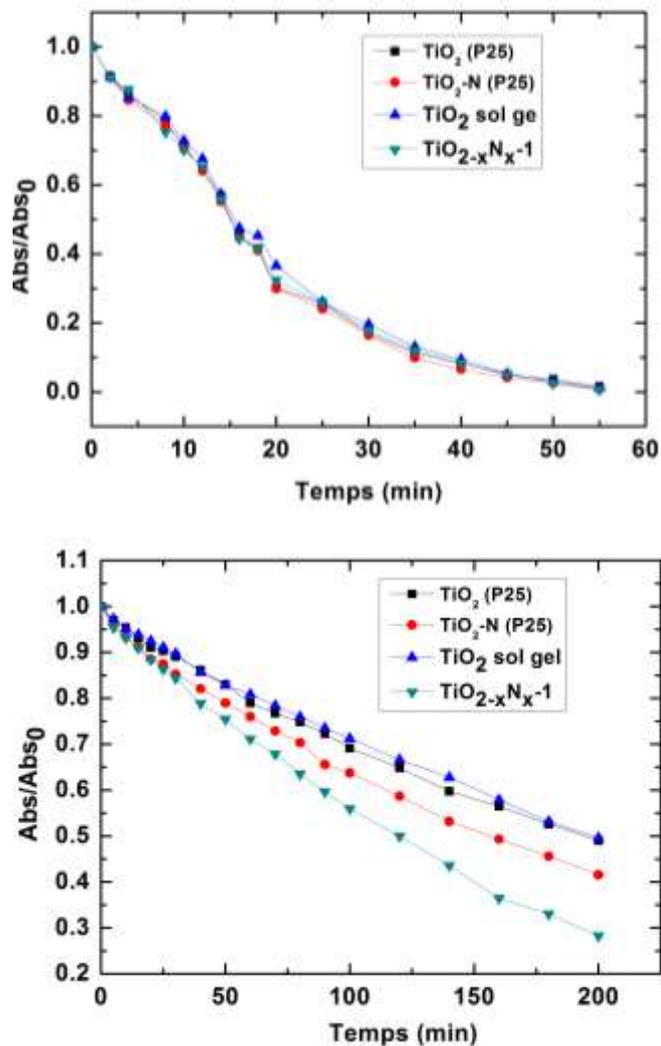


Figure 101 : Photodégradation du RB5 sous irradiation UV et visible (15 W) en présence du peroxyde d'hydrogène 37×10^{-3} M.

Nous constatons que le peroxyde d'hydrogène accélère la décomposition du colorant comme nous l'avons eu dans le cas des couches de TiO₂ (P25). Les valeurs des constantes apparentes de vitesse (Tableau 21) montrent qu'il n'y a aucune différence significative concernant les activités des quatre photocatalyseurs dans les conditions de travail. Ceci peut s'expliquer par le fait que le peroxyde d'hydrogène agit en synergie sans être influencé par les propriétés de surface du photocatalyseur mais seulement par la quantité de porteurs de charge. Sous illumination visible, nous constatons comme dans les cas précédents, une activité meilleure pour les photocatalyseurs dopés. Les constantes apparentes de vitesse extraites sont indiquées dans le Tableau 21.

Tableau 21: Constantes apparentes de vitesse en présence du peroxyde d'hydrogène 37×10^{-3} M.

Photocatalyseurs	Lumière UV	Lumière Visible
TiO ₂ (P25)	0,045	$3,5 \times 10^{-3}$
TiO ₂ -N (P25)	0,045	$4,3 \times 10^{-3}$
TiO ₂ sol gel	0,041	$3,3 \times 10^{-3}$
TiO _{2-x} N _x -1	0,045	$5,6 \times 10^{-3}$

Ici encore, nous constatons une meilleure réponse sous la lumière visible pour les catalyseurs dopés par rapport à ceux non dopés. Sous la lumière visible, il y a plus de production des paires électron-trou dans les matériaux dopés pour interagir avec le peroxyde d'hydrogène. Il est aussi évident de constater que sous la lumière visible, la vitesse de dégradation reste plus faible par rapport à l'illumination UV. En effet un tel constat a été fait aussi par *Rao et Chu* [160] dans leurs travaux à partir des semi-conducteurs en suspension sans et en présence de H₂O₂. Cette limitation s'explique par un nombre d'électrons photogénérés plus faible sous lumière visible que sous lumière UV.

Conclusion générale

L'objectif premier de ce travail est la sensibilisation du dioxyde de titane dans le domaine visible en vue de la réalisation de la photocatalyse hétérogène dans ce domaine spectral pour l'épuration des eaux chargées de composés organiques en l'occurrence les colorants. Pour atteindre cet objectif, les caractérisations physico-chimiques et photoélectrochimiques ont été réalisées sur les matériaux commerciaux et de synthèse. Le dioxyde de titane (P25) Degussa constituant une référence intéressante a subi aussi une modification en vue de cette sensibilisation dans le domaine visible. La synthèse sol gel a été utilisée pour sa simplicité et son efficacité à donner des photocatalyseurs nanostructurés. C'est aussi une technique chimique permettant un dopage plus efficace car elle permet une interaction entre les précurseurs de TiO_2 et de l'azote. Le chlorure d'ammonium a été utilisé comme principal précurseur d'azote. La synthèse par précipitation a été aussi utilisée dans le but d'obtenir le matériau de type $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$.

Les caractérisations physico-chimiques réalisées sur les matériaux obtenus ont révélé qu'ils sont principalement constitués de la phase anatase. Cette phase est la plus active pour l'application photocatalytique. Au vu des différents résultats, il n'y a pas de différence structurale entre le dioxyde de titane dopé et non dopé. Seulement lorsque le taux initial d'azote est important ($\text{N/Ti} = 5,61\%$ soit $\text{TiO}_{1,52}\text{N}_{0,48}$), un léger décalage est observé sur les spectres DRX. De même, on observe un décalage sur les matériaux $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ s'expliquant par une position interstitielle ou substitutionnelle de l'azote dans la matrice de TiO_2 . Le dopage à l'azote induit une stabilisation de la phase anatase en retardant sa transformation en rutile à haute température. Cependant, cette propriété dépend fortement du taux initial d'azote. La spectroscopie UV-visible réalisée sur les matériaux dopés et ceux non dopés montre que tous absorbent fondamentalement dans le domaine UV, toutefois un déplacement significatif dans le domaine visible est observé à partir de 400 nm jusqu'aux environ de 550 nm pour les catalyseurs dopés ou ayant subi une modification. Une seconde bande interdite de l'ordre de 2,5 eV a pu être déterminé par la fonction de Kubelka Munk.

Ensuite les techniques photoélectrochimiques ont été un levier important de ce travail en ce sens qu'elles peuvent permettre de prédire la photoactivité des matériaux photocatalyseurs et de mieux interpréter la dégradation d'un composé dans une condition donnée. Nous avons pu ainsi faire certaines corrélations entre photoélectrochimie et photocatalyse. Les caractéristiques courant-potentiel révèlent que tous les photocatalyseurs étudiés ici sont plus actifs dans le domaine UV où ils ont aussi des activités similaires à cause de leur bande interdite

fondamentale assez proche. Les mécanismes de génération de paires électron-trou ont pu être déterminés sous la lumière UV et aussi sous la lumière visible. Dans le domaine visible, seuls les photocatalyseurs dopés développent des photocourants significatifs cependant nettement plus faibles que dans le domaine UV. Une étude des spectres d'action a montré la même tendance que les études de spectroscopie UV-visible. Les photocatalyseurs dopés ou modifiés ont donné un photocourant au-delà de 400 nm quoique faible par rapport celui du domaine UV. Cette sensibilisation serait liée à l'existence des états énergétiques au dessus de la bande de valence permettant l'injection des électrons à partir des photons ayant une énergie près de 2,5 eV. Cependant, ces niveaux énergétiques sont aussi sources de recombinaison matérialisée par des pertes de densité de courant. Cette hypothèse a été aussi vérifiée par une étude de potentiel de circuit ouvert de relaxation lié au phénomène de recombinaison. L'effet du dopage sur les niveaux énergétiques dans le semi-conducteur a été étudié par la spectroscopie d'impédance électrochimique qui a permis la détermination du potentiel de bande plate ainsi que les densités de donneurs N_d à partir des graphes de Mott-Schottky. Ainsi le potentiel de bande plate est largement shifté de 0,38 V vers les valeurs positives de potentiels traduisant un déplacement du niveau haut de la bande de valence. Cependant, il n'en est pas ainsi car le dopage ici ne peut modifier la bande fondamentale et donc le déplacement correspond bien à l'existence des états énergétiques au dessus de la bande de valence. Les densités de donneurs augmentent d'un facteur de l'ordre de 10 entre le TiO_2 sol gel et le $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x-1$ ($\text{TiO}_{1,86}\text{N}_{0,14}$). L'étude de potentiel de bande plate par la méthode de la variation du potentiel de circuit ouvert a révélé aussi un déplacement d'une valeur de 0,15 V/ERH. Cette étude a aussi montré que le potentiel de bande plate varie en fonction du pH suivant la loi de Nernst. Dans une étude de corrélation avec la photocatalyse, la variation du potentiel de circuit ouvert au cours de la dégradation du RB5 a montré un déplacement analogue aussi bien sous la lumière visible comme sous la lumière UV.

Enfin les études de photooxydation de deux colorants réactifs à savoir le Reactive Orange 16 et le Reactive Black 5 ont été faites sur un réacteur de laboratoire. Les couches de TiO_2 (P25) Degussa déposées par électrophorèse sur de l'acier inoxydable ont fait l'objet d'une première étude. Elles subissent un vieillissement dans le temps à cause de la saturation des sites actifs qui sont partiellement libérés après un traitement thermique à 450 °C ou par un simple lavage avec de l'acide sulfurique diluée. Certains facteurs influençant la photocatalyse ont été étudiés. Plus la concentration en colorant diminue, plus la constante apparente de vitesse de premier ordre augmente cependant, la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration. Le pH acide est favorable pour la photodégradation des deux colorants. Le pH

= 2,1 donne les constantes apparentes les plus grandes et nous avons constaté qu'en dessous de ce pH, l'acide devient néfaste aux couches probablement par l'attaque du substrat inhibant ainsi l'activité. Cette bonne activité entre pH 2,1 et le pH naturel est favorisée par une forte adsorption des colorants au catalyseur. La présence du peroxyde d'hydrogène augmente très significativement la cinétique de photooxydation des deux colorants. Toutefois, nous remarquons que la cinétique augmente avec la concentration en H_2O_2 pour atteindre un optimum à partir duquel l'activité chute. Le peroxyde d'hydrogène se décompose suite à une absorption de photons UV pour produire les radicaux hydroxyles. Ces radicaux proviennent en grande partie aussi de la réduction de H_2O_2 par les électrons photogénérés ainsi qu'une action électrochimique du substrat. Cependant, la chute d'activité est liée au fait que lorsque la concentration en H_2O_2 augmente, il est susceptible de capter les trous et les radicaux limitant à cet effet l'activité de dégradation. Une étude a montré que tous les matériaux ont une activité similaire sous les radiations UV en comparant le TiO_2 (P25) et le TiO_2-N (P25) d'une part, TiO_2 sol gel et $TiO_{2-x}N_x-1$ ($TiO_{1,86}N_{0,14}$) d'autre part. Par contre, sous la lumière visible, les matériaux dopés démontrent une meilleure activité près de deux fois plus grande. Ces résultats sont confirmés par les études photoélectrochimiques.

Dans les conditions optimales de dégradation obtenues avec les couches de TiO_2 (P25), nous avons étudié les autres photocatalyseurs dont les résultats ont révélé les mêmes tendances, à savoir, bonne activité au pH = 2,1 par rapport au pH libre du RB5 et une rapide décomposition du RB5 avec un ajout de H_2O_2 37 mmol/L. Dans toutes les conditions, les catalyseurs dopés ont donné une meilleure activité lorsque nous avons utilisé la lumière visible ($\lambda \geq 400$ nm).

Perspectives

Certes, le travail de cette thèse a porté sur le dopage du dioxyde de titane particulièrement à l'azote qui a pris de l'ampleur depuis 2001. Cependant, l'avancée notable c'est la simplicité de la technique de synthèse qui peut bien être utilisée dans nos laboratoires en développement du sud. L'originalité de cette étude se retrouve aussi dans la corrélation entre les comportements photoélectrochimiques et photocatalytiques qui ont permis une compréhension plus approfondie.

Beaucoup de matériaux synthétisés n'ont pu être étudiés plus en détail. C'est le cas des matériaux de type $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ avec un rapport N/Ti plus grands que 1,87%, $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{S}_z$, $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$ et nous pensons qu'il serait intéressant de les caractériser plus en détail pour leur optimisation.

En outre, en vue d'un rapprochement mieux éclairé entre photoélectrochimie et photocatalyse, une cellule adéquate devra être conçue pour l'étude in situ des deux techniques pour tous les matériaux. La spectroscopie d'impédance électrochimique devra être mieux exploitée pour ces matériaux dans différents milieux électrolytiques en vue d'établir la relation du potentiel de bande plate avec le pH et aussi construire les diagrammes énergétiques correspondant au contact entre les photocatalyseurs supportés sur acier inoxydable et ces électrolytes. Ces études permettront aussi d'expliquer l'influence de l'acier sur l'activité photocatalytique des matériaux. Une étude du potentiel de charge nulle ou du potentiel zêta s'avère aussi indispensable pour déterminer dans un premier temps le domaine de pH favorisant le dépôt par électrophorèse et ensuite l'influence de ce potentiel de surface vis-à-vis de l'oxydation d'un composé organique donné.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Raphael B.M. Bergamini, Eduardo B. Azevedo, Lucia R. Raddi De Araújo, *Chem. Eng. J.* **2009**, *149*, 215–220.
- [2] Fujishima A., Honda K., *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [3] Xingwang Zhang, Minghua Zhou, Lecheng Lei, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 73-79.
- [4] Litter Marta I., *Appl. Catal., B: Environ* **1999**, 99-114.
- [5] Lili Wang, Yiwei Chen, Ting Chen, Wenxiu Que, Zhuo Sun *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1265–1269.
- [6] Daimei Chen, Zhongyi Jiang, Jiaqing Geng, Qun Wang, and Dong Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (2741), 4.
- [7] Di Valentin Cristiana, Finazzi Emanuele, Pacchioni Gianfranco, Selloni Annabella, Livraghi Stefano, Paganini Maria Cristina, Giamello Elio, *Chem. Phys.* **2007**, *339* (1-3), 44-56.
- [8] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., *Science* **2001**, *293* (5528), 269-271.
- [9] Piscopo Antoine, *Thèse de doctorat, Université de Metz* **2002**.
- [10] G. Colón, M.C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M.G. Cutrufello, J.A. Navió *Appl. Catal., B: Environ* **2006**, *63*, 45–59.
- [11] Chia-Hsin Li, Yung-Hsu Hsieh, Wan-Ting Chiu, Chin-Chuan Liu Chao-Lang Kao, *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *58*, 4.
- [12] Hagfeldt Anders, Graetzel Michael, *Chem. Rev.* **1995**, *95* (1), 49-68.
- [13] Ji-Guang Li, Takamasa Ishigaki, and Xudong Sun, *J. Phys. Chem* **2007**, 4969-4976.
- [14] Takashi Tachikawa, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima, *Journal of Physical and Chemistry C* **2007**, *111*, 5260-5275.
- [15] Ma H. L., Yang J. Y., Dai Y., Zhang Y. B., Lu B., Ma G. H., *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253* (18), 7497-7500.
- [16] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, *Appl. Catal., B: Environ* **2003**, 39-50.
- [17] Shu Yin, Hiroshi Yamaki, Masakazu Komatsu, Qiwu Zhang, Jinshu Wang, Qing Tang, Fumio Saito and Tsugio Sato, *Journal of Material Chemistry* **2003**, *13*, 6.
- [18] Simonsen Morten E., Jensen Henrik, Li Zheshen, Søgaard Erik G., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2008**, *200* (2-3), 192-200.
- [19] Chardin Thomas, Coissard Vincent, Gille Pierre-Édouard, Mekki-Berrada Adrien, Weyer Florian, *Projet Scientifique collectif*, **02 octobre 2006 – 14 mai 2007**.
- [20] Kamat Prashant V., *Applied Chemistry* **2002**, *74*, 1693.
- [21] Celik E., Yildiz A. Y., Ak Azem N. F., Tanoglu M., Toparli M., Emrullahoglu O. F., Ozdemir I., *Materials Science and Engineering: B* **2006**, *129* (1-3), 193-199.
- [22] Li Chia-Hsin, Hsieh Yung-Hsu, Chiu Wan-Ting, Liu Chin-Chuan, Kao Chao-Lang, *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *58* (1), 148-151.
- [23] Ibhaddon A. O., Greenway G. M., Yue Y., *Catal. Commun.* **2008**, *9* (1), 153-157.
- [24] Hu Qin Hai, Zhang Chunlong, Wang Zhirong, Chen Yan, Mao Kehui, Zhang Xingqing, Xiong Yunlong, Zhu Miao Jun, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154* (1-3), 795-803.
- [25] Ishibai Yoichi, Sato Junya, Nishikawa Takashi, Miyagishi Shigeyoshi, *Appl. Catal., B: Environ* **2008**, *79* (2), 117-121.
- [26] F.B. Li, X.Z. Li, *Chemosphere* **2002**, *48*, 1103-1111.
- [27] Zhao Gaoling, Kozuka Hiromitsu, Yoko Toshinobu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1997**, *46* (3), 219-231.
- [28] Sung-Hyeon Baek, Thomas F Jaramillo, EricwmcFarland Alan Kleiman-Shwarstein And, *Meas. Sci. Technol.* **2004**, *16*, 6.
- [29] Teresa Lana-Villarreal, Roberto Gomez *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414* (6), 489.

- [30] Teresa Lana-Villarreal, Roberto Gomez, *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 7.
- [31] Mei Wang Dao-Jun Guo, Hu-Lin Li, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 5.
- [32] Zhou M., Lin W. Y., De Tacconi N. R., Rajeshwar K., *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 402 (1-2), 221-224.
- [33] Villarreal Teresa Lana, Bogdanoff Peter, Salvador Pedro, Alonso-Vante N. Nicolás, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 83 (4), 347-362.
- [34] Choi Wonyong, Termin Andreas, Hoffmann Michael R., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98 (51), 13669-13679.
- [35] M. Radecka M. Wierzbicka, S. Komornicki, M. Rekas, *Physica B* **2004**, 348, 9.
- [36] Pingxiao Wu, Jianwen Tang, Zhi Dang, *Mater. Chem. Phys.* **2007**, 103 (2-3), 264-269.
- [37] M. Uzunova, M. Kostadinov, J. Georgieva, C. Dushkin, D. Todorovsky, N. Philippidis I. Poulis, S. Sotiropoulos, *Appl. Catal., B: Environ* **2007**, 73, 11.
- [38] Rocio Silveyra, Luis De La Torre Saenz, Wilber Antu'Nez Flores, V. Collins Marti'Nez A. Aguilar Elgue'Zabal *Catal. Today* **2005**, 107-108, 4.
- [39] Xu Tian-Hua, Song Chen-Lu, Liu Yong, Han Gao-Rong, *Journal of Zhejiang University - Science B* **2006**, 7 (4), 299-303.
- [40] Serpone Nick, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (48), 24287-24293.
- [41] Torres Gemma Romualdo, Lindgren Torbjorn, Lu Jun, Granqvist Claes-Goran, Lindquist Sten-Eric, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (19), 5995-6003.
- [42] Di Valentin Cristiana, Pacchioni Gianfranco, Selloni Annabella, Livraghi Stefano, Giamello Elio, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (23), 11414-11419.
- [43] Beranek Radim, Kisch Horst, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9 (4), 761-766.
- [44] Yates H. M., Nolan M. G., Sheel D. W., Pemble M. E., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2006**, 179 (1-2), 213-223.
- [45] G. Colón, M.C. Hidalgo, M. Mac'ias, J.A. Nav'io, *Applied Catalysis A: General* **2004**, 235-243.
- [46] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga I Cabo, O. González-D'iaz J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón B, J.A. Nav'io *Appl. Catal., B: Environ* **2003**, 44, 8.
- [47] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga I Cabo, O. González-D'iaz J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón B, J.A. Nav'io *Appl. Catal., B: Environ* **2003**, 44, 161-172.
- [48] G. Colón, M.C. Hidalgo, M. Mac'ias, J.A. Nav'io, J.M. Doña, *Appl. Catal., B: Environ* **2003**, 43, 163-173.
- [49] Susanta K. Mohapatra, Mano Misra, Vishal K. Mahajan, and Krishnan S. Raja, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 8677-8685.
- [50] Yuan Yao, Gonghu Li, Shannon Ciston, Andrichard M. Lueptow, Kimberly A. Gray, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 4952-4957.
- [51] Anusorn Kongkanand, Rebeca Martinez Dominguez, and Prashant V. Kamat, *Nano Lett.* **2007**, 7 (3), 676-680.
- [52] Gao Bin, Peng Chuang, Chen George Z., Li Puma Gianluca, *Appl. Catal., B: Environ* **2008**, 85 (1-2), 17-23.
- [53] Zhou an-Ning, Chen You-Mei, Yu Zhan-Jiang, *Journal of Coal Science and Engineering (China)* **2008**, 14 (3), 517-519.
- [54] L. Lin, R.Y. Zheng, J.L. Xie, Y.X. Zhu, Y.C. Xie, *Appl. Catal., B: Environ* **2007**, 76 196-202.
- [55] Maria Hepel, Sandra Hazelton, *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 5278-5291.
- [56] H. Habazaki, Y. Hayashi, H. Konno, *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 4181/4188.
- [57] Luo Jin, Hepel Maria, *Electrochim. Acta* **2001**, 46 (19), 2913-2922.

- [58] Georgieva J., Armyanov S., Valova E., Tsacheva Ts, Poulivos I., Sotiropoulos S., *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 585 (1), 35-43.
- [59] Tetsu Tatsuma, Shuichi Takeda, Shuichi Saitoh, Yoshihisa Ohko, Fujishima Akira, *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 793–796.
- [60] Pailin Ngaotrakanwivat, Tetsu Tatsuma, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 573, 263–269.
- [61] Tao He, Ying Ma, Yaan Cao, Xiaoliang Hu, Haimei Liu, Guangjin Zhang,, Wensheng Yang and Jiannian Yao, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12670-12676.
- [62] Cao Lixin, Spiess Franz-Josef, Huang Aimin, Suib Steven L., Obee Timothy N., Hay Steven O., Freihaut James D., *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103 (15), 2912-2917.
- [63] Sasikala R., Shirole A., Sudarsan V., Sakuntala T., Sudakar C., Naik R., Bharadwaj S. R., *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34 (9), 3621-3630.
- [64] Korösi László, Németh József, Dékány Imre, *Applied Clay Science* **2004**, 27 (1-2), 29-40.
- [65] M.A. Gondal, A. Hameed, Zain H. Yamani C, A. Suwaiyan B, *applied Catalysis A: General* **2004**, 268, 159–167.
- [66] V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, H.R. Hovhannisyan, Heli Wang, John A. Turne, *Solar Energy* **2007**, 81, 1369
- [67] D. Beydoun, R. Amal, G. Low and S. Mcevoy, *J. Nanopart. Res.* **1999**, 1, 439-458.
- [68] Huili Xia, Huisheng Zhuang, Tao Zhang, Dongchang Xiao, *Mater. Lett.* **2008**, 62, 1126–1128.
- [69] Zhifeng Liu, Junwei Li, Jing Ya, Ying Xin, Zhengguo Jin, *Mater. Lett.* **2008**, 62, 1190–1193.
- [70] Xi-Tao Wang, Shun-He Zhong, Xiu-Fen Xiao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 229, 87–93.
- [71] Z.B. Shao, C.Y. Wang, S.D. Geng, X.D. Sun, S.J. Geng, *J. Mater. Process. Technol.* **2006**, 178, 247–250.
- [72] Guivarch Elodie Zawlotzki, *Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Marne-La-Vallée, Chimie le 24 septembre 2004.*
- [73] P.S.M. Dunlop, J.A. Byrne, N. Manga, B.R. Eggins, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2002**, 148, 355-363.
- [74] Robertson Peter K.J., *Journal of Clener Prod.* **1996**, 4 (3-4).
- [75] Qinghong Zhang, Lian Gao, Jingkun Guo, *Appl. Catal., B: Environ* **2000**, 26, 207–215.
- [76] Soo-Keun Lee, Sharon McIntyre, Andrew Mills, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2004**, 162, 203–206.
- [77] Y. Park, V. Choog, Y. Gao, B. R. Hsieh, C. W.Tang *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 2699-2701.
- [78] Vincenzo Augugliaro, Claudio Baiocchi, Alessandra Bianco Prevot, Elisa Garcia-Lopez Vittorio Loddo, Sixto Malato, Giuseppe Marci, Leonardo Palmisano, Marco Pazzi, Edmondo Pramauro, *Chemosphere* **2002**, 49, 1223-1230.
- [79] Min-Chi Yang, Tien-Syh Yang, Ming-Show Wong, *Thin Solid Films*, **2004**, 469-470, 1-5.
- [80] Commets CNRS, <http://www.cnrs.fr>. **Octobre 2006**, 9.
- [81] Photocleanquartz.Com, photocleanquartz.com
- [82] C.M. So, M.Y. Cheng, J.C. Yu, P.K. Wong, *Chemosphere* **2002**, 46, 905–912.
- [83] J.- M Herrmann, C. Guillard and P. Pichat, *Catal. Today* **1993**, 17 7-20.
- [84] Georgieva J., Armyanov S., Valova E., Poulivos I., Sotiropoulos S., *Electrochim. Acta* **2006**, 51 (10), 2076-2087.
- [85] I. M. Butterfield, P. A. Christensen, A. Hamnett, K. E. Shaw, G. M. Walker, S. A. Walker C. R. Howarth, *J. Appl. Electrochem.* **1997**, 27, 385-395.
- [86] J. Wagner, C. Mitterer, M. Penoy, C. Michotte, W. Wallgram, M. Kathrein, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2008**, 26, 120–126.

- [87] T. Kondo, Y. Sawada, K. Akiyama, H. Funakubo, T. Kiguchi, S. Seki, M.H. Wang, T. Uchida, *Thin Solid Films* **2007**.
- [88] Yongfa Zhu, Li Zhang, Li Wang, Yan Fu and Lili Cao, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1864-1868
- [89] Xin Jiang, Ting Wang, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 4441-4446.
- [90] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, *Catal. Today* **2002**, *76*, 91-1001.
- [91] M. Uzunova, M. Kostadinov, J. Georgieva, C. Dushkin, D. Todorovsky, N. Philippidis I. Poullos, S. Sotiropoulos, *Appl. Catal., B: Environ* **2007**, *73*, 23-33.
- [92] Marli E. Osugi, Gisela A. Umbuzeiro, Marc. A. Anderson, Maria Valnice B. Zanoni, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 5261-5269.
- [93] T. Moskalewicz, A. Czyrska-Filemonowicz, A.R. Boccaccini, *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 7467-7471.
- [94] Y.H. Wang, Q.Z. Chen, J. Cho, A.R. Boccaccini, *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 7645-7651.
- [95] Y.P. Guo, Y. Zhou, *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 7505-7512.
- [96] Hamaker H. C., *Transactions of the Faraday Society* **1940**, *35*, 279-287.
- [97] O. Van Der Biest, S. Put, G. Anne, J. Vleugels, *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 79- 785
- [98] E. Machnikova, M. Pazderova, M. Bazzaoui, N. Hackerman, *Surf. Coat. Technol.* **2008**, *202*, 1543-1550.
- [99] Honda Kenichi, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2004**, *166*, 63-68.
- [100] Zhang Shanqing, Wen William, Jiang Dianlu, Zhao Huijun, John Richard, Wilson Gregory J., Will Geoffrey D., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2006**, *179* (3), 305-313.
- [101] K. Rajeshwar, N.R. De Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2004**, *8*, 173-182.
- [102] Th. Mayer, M. Lebedev, R. Hunger, W. Jaegermann, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 31-42.
- [103] Masahide Takahashi, Kaori Tsukigi, Takashi Uchino, Toshinobu Yoko, *Thin Solid Films* **2001**, *388*, 231-236.
- [104] Vanmaekelbergh D., *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1121-1134.
- [105] Acevedo-Pena Prospero, Vazquez Gerardo, Laverde Dionisio, Pedraza-Rosas Julio E., Manriquez J., Gonzalez Ignacio, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156* (11), C377-C386.
- [106] Gärtner Wolfgang W., *Phys. Rev.* **1959**, *116* (1), 84.
- [107] Jiang Lin Cao Zu Cheng Wu, Jian Qing Zhang *journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *595*, 71-77.
- [108] Guerischer H., *Physical Chemistry IX A*.
- [109] Guido Rotherberger, Donald Fitzmaurice, Michael Grätzel, *J. Phys. Chem. A* **1992**, *96*, 5883-5986.
- [110] Maeda Kazuhiko, Lee Byongjin, Lu Daling, Domen Kazunari, *Chem. Mater.* **2009**, *21* (11), 2286-2291.
- [111] Maeda Kazuhiko, Shimodaira Yoshiki, Lee Byonjin, Teramura Kentaro, Lu Daling, Kobayashi Hisayoshi, Domen Kazunari, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (49), 18264-18270.
- [112] Colomban Philippe, *Techniques de l'Ingénieur* **2002**, *4*, 1-13.
- [113] Haouas M., Bernasconi S., Kogelbauer A., Prins R., *PCCP* **2001**, *3*, 5067.
- [114] T. Sauer, G. Cesconeto Neto, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, **2002**, 147-154.
- [115] Zainal Zulkarnain, Hui Lee Kong, Hussein Mohd Zobir, Abdullah Abdul Halim, Hamadneh Imad Rashid, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164* (1), 138-145.
- [116] Konstantinou Ioannis K., Albanis Triantafyllos A., *Appl. Catal., B: Environ* **2004**, *49* (1), 1-14.

- [117] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounahb, Y. Aît Ichou, *J. Hazard. Mater.* **2008**, 1054-1059.
- [118] Ma L. H., Yang Y. J., Dai Y., Zhang B. Y., Lu B., Ma H. G., *Raman study of phase transformation of TiO[2] rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser*. Elsevier: Amsterdam, Pays-Bas, 2007; Vol. 253, p 4.
- [119] Hong Yun, Changjian Lin, Jing Li, Jingrun Wang, Hongbo Chen, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255, 2113–2117.
- [120] Senthilnathan J., Philip Ligy, *Chem. Eng. J.* **2010**, 161 (1-2), 83-92.
- [121] Teruhisa Ohno Koji Sarukawa, Kojiro Tokieda, Michio Matsumura, *J. Catal.* **2001**, 203, 82-86.
- [122] Freddy E. Oropeza, J. Harmer, R. G. Egdell, Robert G. Palgrave, *PCCP* **2009**, (12), 960–969.
- [123] Diebold U., *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 48, 53.
- [124] Fujishima Akira, Zhang Xintong, Tryk Donald A., *Surf. Sci. Rep.* **2008**, 63 (12), 515-582.
- [125] Silveyra Rocío, De La Torre Sáenz Luis, Flores Wilber Antúnez, Martínez V. Collins, Elguézabal A. Aguilar, In *Catal. Today*, 2005; Vol. 107-108, pp 602-605.
- [126] Sakthivel S., Janczarek M., Kisch H., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19384.
- [127] Gole J. L., Stout J. D., Burda C., Lou Y., Chen X., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1230.
- [128] Crisan Dorel, Dragan Nicolae, Maria Crisan, Raileana Malina, Braileanu Ana, Anastasescu Mihai, Ianculescu Adelina, Mardare Diana, Luca Dumitru, Marinescu Virgil, Moldovan Antoniu, *Crystallization study of sol-gel un-doped and Pd-doped TiO[2]materials*. Elsevier: Kidlington, Royaume-Uni, 2008; Vol. 69, p 7.
- [129] Mohammadi M., Cordero-Cabrera M., Ghorbani M., Fray D., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, 40 (1), 15-23.
- [130] Cristante Valtair M., Prado Alexandre G. S., Jorge Sônia M. A., Valente José P. S., Florentino Ariovaldo O., Padilha Pedro M., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2008**, 195 (1), 23-29.
- [131] Huang Donggen, Liao Shijun, Quan Shuiqing, Liu Lei, He Zongjian, Wan Jinbao, Zhou Wenbin, *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, 354 (33), 3965-3972.
- [132] Ihara T., Miyoshi M., Iriyama Y., Matsumoto O., Sugihara S., *Appl. Catal., B: Environ* **2003**, 42 (4), 403-409.
- [133] Madarász János, Okuya Masayuki, Pokol György, Kaneko Shoji, *Solid State Ionics* **2004**, 172 (1-4), 515-518.
- [134] Huang Donggen, Liao Shijun, Quan Shuiqing, Liu Lei, He Zongjian, Wan Jinbao, Zhou Wenbin, Elsevier: Oxford, Royaume Uni, 2008; Vol. 354, p 8.
- [135] Fabiana Y. Oliva, Lucia B. Avalle, Elizabeth Santos, Osvaldo R. Cámara, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2002**, 146, 175–188.
- [136] Lindgren Torbjörn, Lu Jun, Hoel Anders, Granqvist Claes-Göran, Torres Gemma Romualdo, Lindquist Sten-Eric, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 84 (1-4), 145-157.
- [137] Wahl A., Ulmann M., Carroy A., Jermann B., Dolata M., Kedzierzawski P., Chatelain C., Monnier A., Augustynski J., *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 396 (1-2), 41-51.
- [138] Salvador P., *Surf. Sci.* **1987**, 192 (1), 36-46.
- [139] Vitiello R. P., Macak J. M., Ghicov A., Tsuchiya H., Dick L. F. P., Schmuki P., *Electrochem. Commun.* **2006**, 8 (4), 544-548.
- [140] Spagnol V., Sutter E., Debiemme-Chouvy C., Cachet H., Baroux B., *Electrochim. Acta* **2009**, 54 (4), 1228-1232.
- [141] Pu P., Cachet H., Sutter E. M. M., *Electrochim. Acta* **2010**, 55 (20), 5938-5946.
- [142] Levy Boris, Liu Wang, Gilbert Scott E., *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101 (10), 1810-1816.
- [143] Mary D. Archer et Arthur J. Nozik, *ICP: Imperial College Press* **2008**, 3.

- [144] G. Horowitz, A. Bourrasse, *Revue de Physique appliquée* **1980**, *15*, 463-476.
- [145] Kathiravan A., Renganathan R., *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *335* (2), 196-202.
- [146] Yuning Huo, Yi Jin, Jian Zhu, Hexing Li, *Appl. Catal., B: Environ* **2009**, *89*, 543–550.
- [147] Xie Yibing, *Electrochim. Acta* **2006**, *51* (17), 3399-3406.
- [148] Belgin Gözmen, Meral Turabik, Arif Hesenov, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 1487–1495.
- [149] Chatterjee Debabrata, Patnam Vidya Rupini, Sikdar Anindita, Joshi Priyanka, Misra Rohit, Rao Nageswara N., *J. Hazard. Mater.* **2008**, *156* (1-3), 435-441.
- [150] Zielinska Beata, Grzechulska Joanna, Grzmil Barbara, Morawski Antoni W., *Appl. Catal., B: Environ* **2001**, *35* (1), L1-L7.
- [151] Fangfei Li, Shenmei Suna Yinshan Jiang, Maosheng Xia, Mengmeng Suna, Bing Xuea, *J. Hazard. Mater.* **2008**, 1037–1044.
- [152] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2003**, 65–82.
- [153] Subrata Naskar, S. Arumugom Pillay, Manas Chanda, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1998**, *113*, 257-264.
- [154] Xiang-Rong Xu, Shen-Xin Li, Xiao-Yan Li, Ji-Dong Gu, Feng Chen, Xiang-Zhong Li, Hua-Bin Li, *J. Hazard. Mater.* **2009**, 527–532.
- [155] Junshui Chen, Meichuan Liu, Li Zhang, Jidong Zhang, Litong Jin*, *Water Res.* **2003**, *37*, 3815–3820.
- [156] M. Saquib, M. Muneer, *Dyes and Pigments* **2003**, 37-49.
- [157] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2003**, 111-116.
- [158] Taghizadeh A., Lawrence M. F., Miller L., Anderson M. A., Serpone N., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2000**, *130* (2-3), 145-156.
- [159] Elmolla Emad S., Chaudhuri Malay, *Desalination* **2010**, *252* (1-3), 46-52.
- [160] Rao Y. F., Chu W., *Chem. Eng. J.* **2010**, *158* (2), 181-187.

Productions scientifiques de la thèse

A- Les Publications

- 1- Etude de la Photodégradation du Reactive Black 5 et du Reactive Orange 16 en solution aqueuse en utilisant des couches minces de TiO₂, Kodom T, Djaneye-Boundjou G, Bawa L M, Gombert B et Alonso-Vante N, *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 232-246, vol.5, issu 1, 2011.
- 2- Etudes photoélectrochimiques et photocatalytiques de couches minces de TiO₂ et de N-TiO₂ (P25), photooxydation du Reactive Black 5, T. Kodom, G. Djaneye-Boundjou, M. Bawa, and N. Alonso-Vante, *Revue de la Société Ouest Africaine de Chimie*, 2011.

B- Les communications orales

- 1- Photodégradation de deux colorants en solution aqueuse par des couches minces de TiO₂, Tomkouani Kodom, Gbandi Djaneye-Boundjou, Limam Moctar Bawa, Nicolas Alonso-Vante, *12^{èmes} journées scientifiques de la Société Ouest Africaine de Chimie*, 10 au 14 août 2009 à Yamoussoukro en Côte D'Ivoire.
- 2- Photocatalytic activity of electrophoretically undoped and N-doped TiO₂ thin layer of water decontamination, Baofang Jiang, Bertrand Gombert, Tomkouani Kodom, Nicolas Alonso-Vante, *Journées de photocatalyse, Bordeaux, Septembre 2009*.
- 3- Etudes photoélectrochimiques et photocatalytiques de couches minces de TiO₂ et de N-TiO₂ (P25), photooxydation du Reactive Black 5, T. Kodom, G. Djaneye-Boundjou, M. Bawa, and N. Alonso-Vante, *13^{èmes} Journées annuelles de la Société Ouest Africaine de la Chimie, SOACHIM*, 2 au 6 Août 2010, Niamey, Niger.
- 4- Photovoltage follow-up during photocatalysis on N-doped and undoped titania, T. Kodom, B. Gombert, G. Djaneye-Boundjou, Nicolas Alonso-Vante, *IPS-18 – 2010 Seoul Korea*.

C- Posters

Characterization of undoped and N-doped TiO₂ thin layers for water decontamination, Tomkouani Kodom, Aldo S. Gago, Baofang Jiang, Bertrand Gombert, Gbandi Djaneye-Boundjou, Nicolas Alonso-Vante, *JE 2009 -06 -10 July, SINALA- Roumania*