UNIVERSITE PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE : Chimie de Paris Sud

THESE DE DOCTORAT

soutenue le 05/03/2013

par

Alex Manuel JIMENEZ ROMERO

Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse

Didier ROBERT	LMSPC/Université de Loraine (UMR 7515)	Rapporteur
Sylvie BEGIN-COLIN	IPCMS/DCMI (UMR 7504)	Rapporteur
Christophe COLBEAU-JUSTIN	LCP/Université Paris Sud XI (UMR 8000)	Examinateur
Nathalie HERLIN-BOIME	SPAM/LFP/CEA-CNRS (URA 2543) CEA Saclay	Directeur de thèse
Chantal GUILLARD	IRCELYON (UMR 5256)	Directeur de thèse
Eric PUZENAT	IRCELYON (UMR 5256)	Invité
Juan RODRIGUEZ	Univerisad Nacional de Ingeniería, Lima	Invité

Remerciement

Je tiens à remercier Cécile Reynaud et Dimitra Markovitsi pour m'avoir accueilli au Service des Atomes Photons et Molécules (SPAM) et au Laboratoire Francis Perrin (LFP). Je remercie également Michelle Lacroix pour m'avoir accueilli à l'Institut des Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON).

Je remercie Nathalie Herlin-Boime et Chantal Guillard, mes deux directrices de thèse pour m'avoir soutenu pendant tout la période de thèse et spécialement durant la rédaction. Je remercie Eric Puzenat et Frédéric Dappozze pour m'avoir accueilli à l'IRCELYON et m'avoir guidé pendant les tests de laboratoire et démarches administratives.

Je remercie également les membres de mon jury : Christopher Colbeau-Justin pour avoir examiné mon manuscrit ainsi que Didier Robert et Sylvie Begin-Colin pour avoir accepté de participer à mon jury en qualité de rapporteurs.

Merci à François Piuzzi, la Puya de Raimondi et au DRI de m'avoir permis de démarrer mes travaux au sein du LFP, je tiens à remercier Bruno Pignon pour la qualité de son encadrement et son amitié. Merci à Frédéric Schuster et au Programme Transversal Matériaux Avancés pour avoir soutenu ce travail.

Merci à Mme. Boivin de la DR4 du CNRS ; à Jean Vacher et Eliana Noriega du Service de Coopération et d'Action Culturelle de l'Ambassade de la France au Pérou pour m'avoir soutenu durant toutes mes démarches administratives.

Merci au LPCML et spécialement à David Amans pour m'avoir éclairé durant une étape décisive des tests de photocatalyse ; à Pascale Jegou du SPCSI pour les innombrables mesures de XPS ; à Henri Perez pour m'avoir permis d'utiliser les outils de son laboratoire ; à Servane Coste-Leconte, Claire Berthier et Daniel Eliot de l'INSTN pour m'avoir permis d'effectuer les mesures DRX ; à la DSV pour m'avoir permis d'utiliser le MET.

Je tiens à remercier chaleureusement tous le gens qui m'ont accompagné pendant ces 3 ans et quelque mois ;

Merci à mes colocataires de bureau Baoji, Pardis, Fernando, Danielle, Riadh, Briac, le disproportionné Julien et au pétillant pensionnaire Xavier Dran; Sihem, Dina, Antoine, Ana, Violaine, Bruce, Anna et Yvon et puis Asma, Julien, Adrien, Caroline, Daniel, Stephanie, Xavier, Vincent, Harold, Axelle Casanova, Xi, Axelle Quinsac, Elodie, Jing Jing, Romain, Briac, Jin, Sarah, Baptiste… merci pour leur amitié et des innombrables heures de dissertation, bien sûr, scientifiques.

Yan, Olivier, Aurélie, Dominique, Brigitte, Jacqueline, Véronique pour leur soutien durant ces trois années.

Sommaire

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques 17

1.1 Le dioxyde de titane 17

1.1.1 Propriétés physiques 17

1.1.2 Photocatalyse hétérogène 19

1.1.3 Modifications/Amélioration du TiO_2 22

1.1.4 Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane 26

Chapitre 2 : Techniques de préparation, de caractérisation et d'évaluation catalytique 35

2.1 Préparation de nanoparticules 35

2.1.1 Pyrolyse laser – Montage expérimental et mise en marche 35

2.2 Caractérisation physico-chimique des catalyseurs 37

2.2.1 Microscopie électronique à transmission (MET) 38

2.2.2 Diffraction des rayons X (DRX) 38

2.2.3 Surface spécifique BET 40

2.2.4 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS) 40

2.2.5 Spectrométrie d'émission au plasma (ICP/OES) 42

2.2.6 Analyse C/S et O/N 42

2.2.7 Spectroscopie de réflexion diffuse (DRS) 42

2.3 Évaluation de l'activité photocatalytique 43

2.3.1 Photoréacteur et sources d'irradiation 43

2.3.2 Domaines d'irradiation 43

2.3.3 Polluants 45

2.3.4 Test de photocatalyse - Protocole expérimental 48

2.3.5 Test de vieillissement-Protocole expérimental 52

2.3.6 Photocatalyseur de référence: TiO_2 Degussa P25 52

Chapitre 3 : Nanoparticules à base de TiO_2 55

3.1 Nanoparticules à base de M-TiO_2 55

3.1.1 Synthèse par pyrolyse laser 55
3.1.2 Caractérisation 57
3.1.3 Bilan 69
3.1.4 Activité photocatalytique 69

3.2 Nanoparticules de Pd-TiO_2 – une étude approfondie 73
3.2.1 Synthèse de Pd-TiO_2 73
3.2.2 Caractérisation de Pd-TiO_2 74
3.2.3 Activité photocatalytique des échantillons Pd-TiO_2 82
3.2.4 Test de vieillissement 91

3.3 Conclusion du chapitre 95

Chapitre 4 : Nanoparticules à base de Ti(O,N) 99

4.1 Synthèse des nanoparticules de Ti(O,N) et PdTi(O,N) 99

4.2 Caractérisation 100
4.2.1 Poudres brut de synthèse 100
4.2.2 Traitement thermique des echantillons 104
4.2.3 Bilan 114

4.3 Activité photocatalytique 114
4.3.1 Ti(O,N) et Pd-Ti(O,N) sous visible 115
4.3.2 Effet de la température de recuit sur l'activité 120
4.3.3 Activité de Ti(O,N)/N-TiO_2 dans l'UV 124
4.3.4 Conclusion du chapitre 126

Conclusions générale 127

Annexes 133

6.1 Calcul des phases à partir des donnéés de DRX 135

6.2 Calcul du rendement quantique/ « quantum yield » 139

6.3 Tests de décarbonation sur des nanoparticules à base de Ti(O,N) 141
6.3.1 Attaque acide 141
6.3.2 Flottation 143

6.3.3 Oxydation sous UVC/O_3 143
6.3.4 Bilan 144

6.4 Correction des températures de recuit à partir du paramètre de maille *a* de TiO dans CFC 145

Bibliographie 147

Liste des abréviations

UV ultraviolet

SC semiconducteur

BV bande de valence

BC bande de conduction

BG bande interdite, band gap

E_{BG} énergie de la bande interdite

$\boldsymbol{E_{p,\lambda}}$ irradiance photonique à une longueur d'onde $\boldsymbol{\lambda}$

v vitesse de réaction

v_0 vitesse de réaction initiale

θ taux de recouvrement

K constante d'équilibre d'absorption

k constante cinétique de réaction

C concentration du réactif/polluant

pH potentiel hydrogène

$CHCl_3$ chloroforme

CCl_4 tétrachlorure de carbone

DFT théorie de la fonctionnelle de la densité, density functional theory

N_s atome d'azote en substitution

N_i atome d'azote en interstice

MRS synthèse mécanique, mechanically induced self-sustaining reaction

MIT Massachusetts Institute Technology

TTiP isopropoxide de titane

TB butoxide de titane

Introduction

« Imaginez un monde où les bâtiments resteraient toujours propres, où les routes décomposeraient les gaz à effet serre qui sortent des voitures, où l'air de votre bureau/chambre serait toujours propre, où l'hydrogène serait produit facilement, où l'eau potable serait accessible n'importe où, où les taches de vin sur les chemises n'existeraient plus, et cela d'une façon propre pour l'environnement et peu coûteuse…»[*]

Ces espoirs sont en train de se réaliser grâce aux recherches menées sur la photocatalyse hétérogène et le dioxyde de titane. Le dioxyde de titane est un composé que, peut-être sans s'en rendre compte, l'on rencontre dans la vie quotidienne. Il est employé traditionnellement dans les revêtements, cosmétiques, savons, médicaments… mais depuis quelques années, des chercheurs ont trouvé qu'en réduisant la taille des particules de dioxyde de titane à l'échelle du nanomètre, il présente d'autres propriétés telles qu'une super hydrophilie et des propriétés dépolluantes. Il a par exemple la capacité de dégrader des colorants sous lumière en créant des espèces réactives à la surface des nanoparticules. Cette propriété est le fondement de la photocatalyse hétérogène. De plus, ses propriétés optiques et sa stabilité sont particulièrement exploitées dans le domaine du photovoltaïque.

Ces nouvelles propriétés ont créé un nouveau marché pour le nano-TiO_2, qui à ce jour représente un chiffre d'affaire de 750 millions d'euros qui devrait s'accroître à 1500 millions d'euro pour le 2015. Ce marché, déjà bien développé en Asie, est en train de croître au niveau de l'Europe avec la création de petites entreprises telles que BMES (France), AlcionAir (France), FN Coating-JTJ (République Tchèque), ecoGranic (Espagne), Joma (Norvège), Chemical Center-EcoActive (Italy), ainsi qu'avec le développement de la photocatalyse dans des entreprises de taille importante telle que Italcementi (Italy) entre autres.

Le développement de ce marché a été rendu possible grâce aux recherches menées durant les trois dernières décennies et qui ont mis en évidence le potentiel des nanoTiO_2 et de la photocatalyse hétérogène pour la vie quotidienne. Les applications de la photocatalyse basées sur le dioxyde de titane sont en pleine croissance, beaucoup de questions sont ouvertes et stimulent des domaines de recherches très divers tels que la création des standards permettant de comparer des résultats inter-laboratoires, la compréhension des corrélations entre les propriétés physicochimiques et l'activité photocatalytique, l'amélioration de l'efficacité du processus photocatalytique ou encore l'étude des effets du –nano- sur la santé et l'environnement.

[*] D'après la Fédération Française de la Photocatalyse

L'amélioration de l'efficacité du processus de photocatalyse est nécessaire afin, entre autres, de diminuer les recombinaisons des paires électron-trous et de développer des nouveaux matériaux capables d'être activé en lumière visible, jusqu'à présent seul 4 à 6% du spectre solaire est utilisable en photocatalyse.

Différentes méthodes de synthèse de nanoparticules ont été développées depuis des décennies. Il en existe de nombreuses, mais les particules commerciales sont produites à grande échelle par des méthodes de combustion. Le laboratoire Francis Perrin (LFP) au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) à Saclay est un laboratoire reconnu au niveau mondial qui développe la technique de pyrolyse laser pour la synthèse de matériaux dont les oxydes, nitrures, carbures ou sulfures métalliques possédants des caractéristiques bien contrôlées. D'autre part, l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) est l'un des laboratoires les plus renommés au niveau mondial dans les domaines de la catalyse et de la photocatalyse.

Ce travail, réalisé en collaboration entre le CEA et l'IRCELYON, comprend la synthèse de nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser et l'évaluation de leurs propriétés photocatalytiques. Dans ce contexte, des nanoparticules de TiO_2, M-TiO_2 (M = Pd, Cu, Si, Fe, N), Ti(O,N) et PdTi(O,N) ont été synthétisées avec pour objectif de diminuer la recombinaison de charges et d'augmenter l'efficacité en lumière visible.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique. Dans un premier temps le dioxyde de titane, ses principales propriétés et les principes de la photocatalyse hétérogène sont présentés. Dans un second temps, le dioxyde de titane dans le contexte de la photocatalyse, ses applications, ses limitations ainsi que les modifications faites pour améliorer ses propriétés sont discutés. Finalement les différentes méthodes de synthèse de TiO_2 et en particulier la pyrolyse laser sont discutés.

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques de synthèse et de caractérisation utilisées durant ce travail. Dans un premier temps, il présente le montage de la pyrolyse laser qui a permis la synthèse de nanoparticules à base d'oxyde de titane. Ensuite, il décrit brièvement les techniques d'analyses physico-chimiques qui ont permis les caractérisations. Enfin, il détaille le montage utilisé pour les tests de photocatalyse et les protocoles d'analyse.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des nanoparticules à base de TiO_2. Il présente les conditions de synthèse de nanoparticules, puis leur caractérisation et finalement leur activité photocatalytique dans le **domaine ultraviolet et visible**. Dans un premier temps l'étude se centre sur

les nanoparticules de **M-TiO_2 (M = Pd, Cu, Si, Fe, N)**, puis se concentre sur une étude approfondie sur les nanoparticules de Pd-TiO_2.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude des nanoparticules à base de **Ti(O,N)** dont le **PdTi(O,N)**. Il présente les conditions de synthèse puis leur caractérisation, pour finalement décrire leurs propriétés photocatalytiques dans le **domaine visible**. A titre de comparaison les propriétés photocatalytiques de Ti(O,N) dans le domaine ultraviolet sont également présentées.

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques

1.1 Le dioxyde de titane 17

1.1.1 Propriétés physiques 17

1.1.2 Photocatalyse hétérogène 19

1.1.2.1 Paramètres qui affectent la photocatalyse hétérogène 21

1.1.3 Modifications/Amélioration du TiO_2 22

Taille 23

Dopage métal 23

Fer 23

Pd 24

Autres métaux 25

Dopage non métal 25

Azote 25

1.1.4 Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane 26

1.1.4.1 La pyrolyse laser 28

L'objectif de ce chapitre est d'exposer la terminologie, la base théorique ainsi que l'état de l'art de la photocatalyse basée sur l'oxyde de titane ainsi que sa synthèse.

1.1 LE DIOXYDE DE TITANE

Produit à partir du titane, le cinquième élément le plus abondant sur la planète, le dioxyde de titane représente une production de 7 200 000 tonnes/an. Il est recherché pour ses propriétés d'indice de réfraction ainsi que sa stabilité biologique et chimique. Il est traditionnellement utilisé comme pigment dans les revêtements de surface (peintures, vernis et laques), plastiques, papiers et, de façon moins importante, dans les fibres, caoutchoucs, cuirs, céramiques, encres d'imprimerie, cosmétiques, savons, médicaments et certains produits alimentaires, mais également comme support de catalyse[1].

Environ 0,7% de la production de TiO_2 comprend la fabrication de nano-TiO_2. Le nano-TiO_2 n'est pas inerte et attenue la radiation ultraviolette (UV). Il est utilisé comme filtre UV (crèmes solaires, cosmétiques, plastiques) et comme catalyseur (produits autonettoyants, filtration de l'air, assainissement de l'environnement).

1.1.1 PROPRIETES PHYSIQUES

Le dioxyde de titane existe principalement sous trois phases cristallographiques : l'anatase, le rutile et la brookite. L'anatase est la phase plus stable à l'échelle nanométrique[*]. Les propriétés du dioxyde de titane sont résumées dans le tableau 1-1.

Tableau 1-1 Propriétés du dioxyde de titane.

Paramètre		**Rutile**	**Anatase**	**Brookite**
Groupe de d'espace		P42/mnm	I41/amd	Pbca
Paramètres de maille (nm)	a	0,4587	0,3782	0,9184
	b	-	-	0,5447
	c	0,2954	0,9502	0,5145
Densité (g/ml)		4,13	3,79	3,99
Indice de réfraction		2,605-2,903	2,561-2,488	2,583-2,7
Energie de la bande interdite (eV)		3,0	3,2	3,14

[*] Au-delà de l'échelle nanométriques et dans les conditions normales de pression et température le rutile est la phase thermodynamiquement stable[2].

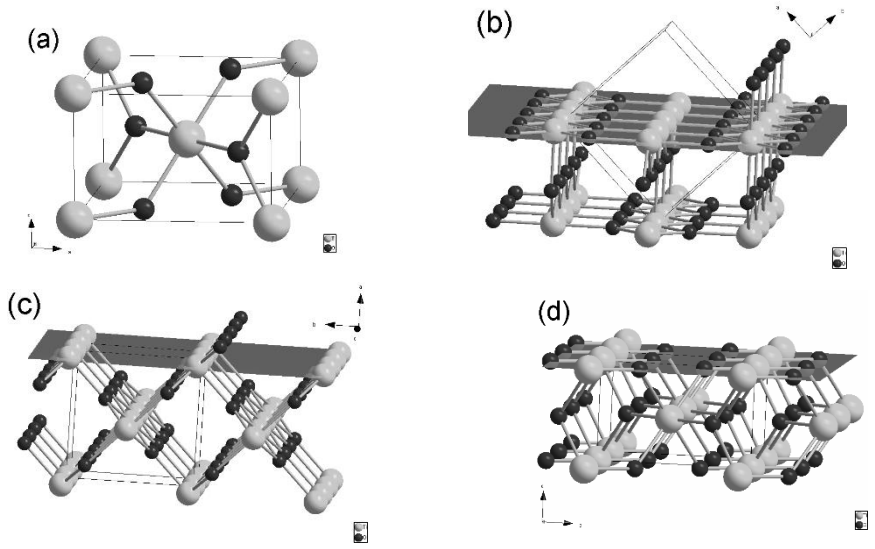


Figure 1-1 (a) Structure de TiO_2 en phase de rutile, titane (gris) et oxygène (noir). (b) (110) ; (c) (100) ; (d) (001) construit à partir du CIF COD 9004141.

La figure 1-1 représente la structure de la phase rutile qui est formée à partir d'une maille quadratique qui contient deux motifs de TiO_2. La face (110), la plus stable, est conformée par deux colonnes d'atomes d'O dont chaque atome d'O est lié à deux atomes de Ti (Figure 1-1b) dans cette conformation des colonnes avec des atomes de Ti avec nombre de coordination de 5 et 6 se forment où les premiers sont clairement exposés (sites acide de Lewis). Sur la face (100) tous les atomes de Ti ont un nombre de coordination de 5 (Figure 1-1c). Finalement la face (001) est la moins stable, contient des doubles colonnes des atomes d'O intercalées par une colonne des atomes de titane.

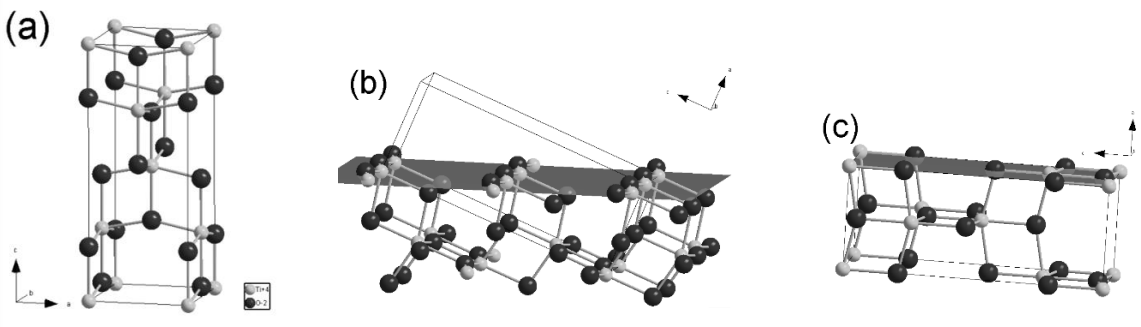


Figure 1-2 (a) Structure de TiO_2 en phase anatase, titane (gris) et oxygène (noir). (b) (101) ; (c) (100) construit à partir du CIF COD 7206075.

La phase anatase, représentée sur la figure 1-2, est formée à partir d'une maille quadratique qui contient 4 motifs de TiO_2. La face (101) (figure 1-2b) est conformé pour des colonnes de atomes de Ti avec nombre de coordination 5 liés pour une colonne d'O qui sont hors du plane et pourtant restent exposés. Finalement la face (100) (figure 1-2c) est conformée pour des colonnes de Ti et O intercalées.

Pour un matériel massif la transition de la phase anatase vers rutile à lieu à partir de 610°C[3]. Pour un matériel nanométrique, la transition de phases peut avoir lieu à des températures plus basses, Kumar a démontré que la transition peut avoir lieu à 390°C[4]. En-dessous de 600°C la transition de phase démarre dès que les particules atteignent une taille critique, puis la formation de rutile est contrôlée par le contacte entre particules[5].

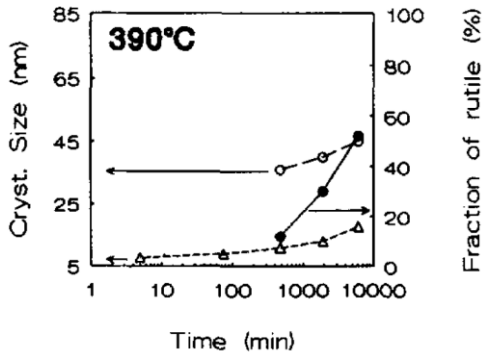


Figure 1-3 Croissance et transition de phases pour des nanoparticules de TiO_2 recuits à 390°C, d'après Kumar[4].

1.1.2 PHOTOCATALYSE HETEROGENE

Le dioxyde de titane en tant que semiconducteur (SC) possède des zones énergétiques vides où la présence des électrons est interdite. Cette zone, comprise entre le niveau occupé de plus haute énergie appelé bande de valence (BV) et le niveau inoccupé de plus basse énergie appelé bande de conduction (BC), est nommée bande interdite (BG). Indépendamment de la phase cristalline, les bandes de valence et de conduction dans le dioxyde titane sont formées à partir de l'hybridation des niveaux O_{2p} et Ti_{3d}[6]. Les largeurs des bandes interdites du rutile et de l'anatase sont respectivement 3,0 et 3,2 eV[7]. Pour des raisons de symétrie l'excitation d'un électron de la BV vers BC dans le dioxyde de titane peut être de façon directe (rutile) ou indirecte (anatase).

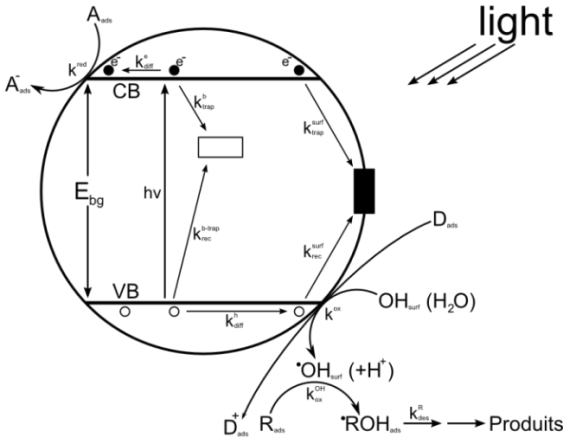


Figure 1-4 Schéma des processus se déroulant durant la photocatalyse hétérogène.

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'absorption d'un photon ayant une énergie suffisante pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction d'un semi-conducteur (E_{BG}). Cette énergie correspond à l'énergie de la bande interdite (ou gap) du semiconducteur. Le processus décrit auparavant est connu comme la création de paire électron-trou en faisant référence à l'électron excité vers la BC et au trou laissé dans la BV. Les électrons et trous créés vont se déplacer dans le semiconducteur donnant lieu aux processus de capture, recombinaisons et réactions de réduction/oxydation sur la surface du semiconducteur. La figure 1-4 schématise les différents processus de la photocatalyse hétérogène.

L'énergie de bande interdite ainsi que les potentiels des électrons et trous créés lors de l'excitation par les photons sont fonction de la position de la BV et la BC du semiconducteur. Dans le TiO_2 la BV et la BC sont situées de façon adéquate par rapport au potentiel redox de l'eau et des nombreuses espèces organiques (figure 1-5)[8]. Donc il permet l'oxydation/réduction directe des espèces adsorbées à la surface ou indirecte par l'action des radicaux ($^{\bullet}OH$) issus de l'oxydation de l'eau[9].

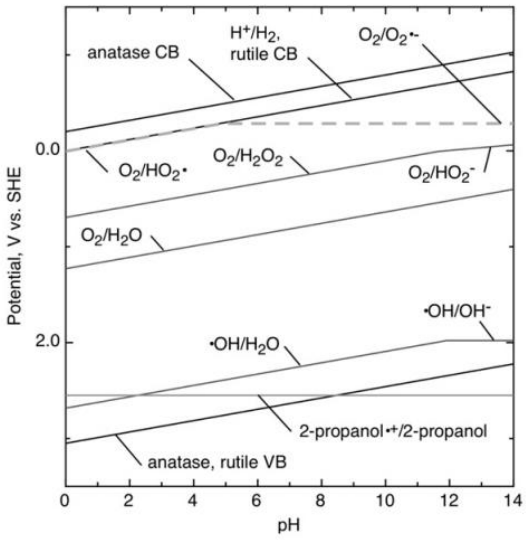


Figure 1-5 Energie des bandes de TiO_2 et le potentiel redox de l'eau à plusieurs pH.

Dans le cas du TiO_2, il est possible de détruire la majorité des polluants organiques dont les polluants organiques persistants (POP)[10], [11], inactiver les microorganismes pathogènes tels que l'***Escherichia coli*** [12] ; éliminer des métaux toxiques dans l'eau comme l'arsenic, le mercure, le plomb et le chrome[13]–[18].

1.1.2.1 PARAMETRES QUI AFFECTENT LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE

a. L'énergie du photon.- afin de créer des paires électrons-trous, il faut irradier le semiconducteur avec des photons d'une énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cette énergie peut s'exprimer en longueur d'onde du photon à partir de l'équation :

$$\lambda = \frac{1239{,}84}{E_{BG}}$$

où λ représente la longueur d'onde du photon en nm et E_{BG} l'énergie de la bande interdite du semiconducteur en eV. Par exemple, pour créer des paires électrons-trous dans un TiO_2 avec une E_{BG}= 3,02 eV il nous faudrait des photons d'un $\lambda < 410$ nm, donc dans le domaine des ultraviolet [19].

b. Le flux de photons.- la concentration des paires électrons-trous dans le semiconducteur est proportionnelle aux flux de photons ($\boldsymbol{E_{p,\lambda}}$) ; il agit sur la vitesse de réaction (v) du processus photocatalytique. Par rapport à la vitesse de réaction, il est possible de différencier deux régimes, d'abord pour un $\boldsymbol{E_{p,\lambda}}$ faible v sera proportionnel à $\boldsymbol{E_{p,\lambda}}$ tandis que pour un $\boldsymbol{E_{p,\lambda}}$ importante v deviens proportionnel à $\boldsymbol{E_{p,\lambda}}^{1/2}$ [19], [20].

c. La concentration du catalyseur.- la concentration du catalyseur est corrélée avec la concentration des paires électron-trous (générées lors du processus), et se traduit directement sur la vitesse de réaction. La vitesse augmente avec la concentration du catalyseur jusqu'à atteindre un palier correspondant à l'absorption total.

d. La concentration (initiale) du polluant.- comme dans toute réaction chimique la vitesse de réaction est limitée par la concentration d'un ou plusieurs réactifs, dans un milieu hétérogène cette concentration se traduit par le taux de recouvrement moyen (θ)

$$v = k\theta$$

$$v = k\left(\frac{KC}{1+KC}\right)$$

De façon générale un comportement du type Langmuir-Hinshelwood est observé, où k représente la constante cinétique de réaction, K la constante d'équilibre d'adsorption et C la concentration du réactif dans le milieu aqueux. Pour C faibles ($KC \ll 1$) la réaction suit un comportement apparent de premier ordre alors que pour C élevé ($KC \gg 1$) la réaction suit un comportement d'ordre zéro avec la vitesse de réaction [21].

e. La teneur en oxygène dans le milieu.- l'oxygène réagit avec les électrons à la surface du semiconducteur et permet de garder l'équilibre de charges[22].
f. Le pH.- celui-ci joue de façon importante sur les charges du semiconducteur et du polluant. D'une part il peut modifier la taille des particules dans le milieu aqueux, et d'autre part peut modifier l'adsorption du polluant sur la surface du semiconducteur[20].

De nombreux types de réacteurs de photocatalyse décrits dans la littérature. Des volumes de réaction allant des millilitres à des dizaines de centilitres sont courants. Normalement les solutions se trouvent sous agitation ; parfois statiques, en cycle continu ou en lots. Certains des réacteurs comprennent aussi l'introduction d'un flux d'air ou d'oxygène dans la solution.[23]–[26]

Habituellement, l'irradiation se fait à partir des lampes à vapeur de mercure et/ou xénon qui permettent d'avoir des photons dans le domaine ultraviolet, visible et principalement dans l'infrarouge, d'autres sources comme les tubes luminescentes (TL) ou les diodes (LED) sont moins courants. La plupart des réacteurs sont couplés à des systèmes de circulation d'eau qui permet à la fois de refroidir les lampes et de filtrer la radiation infrarouge. D'autres réacteurs sont couplés à des filtres couleur ou passe-bande qui permettent sélectionner des longueurs ou domaines d'irradiation tels que l'ultraviolet ou visible[27]. La source d'irradiation peut être placé au milieu ou à un certaines distance de la solution à tester ; parfois des miroirs (paraboliques) sont utilisés pour concentrer ou récupérer les photons[28]. A titre d'exemple deux montages sont présentés sur la figure 1-6.

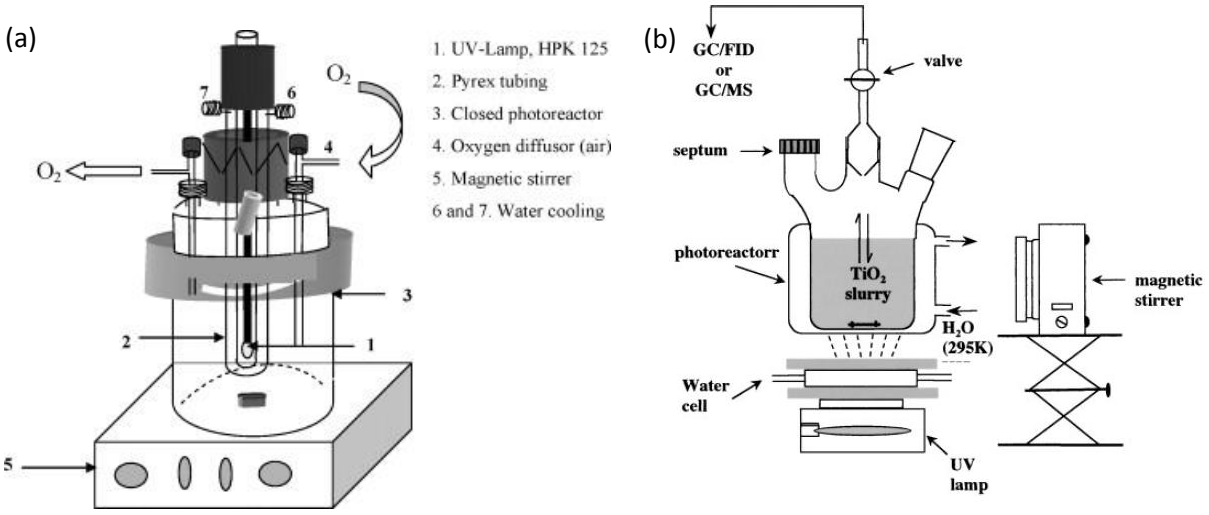


Figure 1-6 Schémas des réacteurs de photocatalyse d'après (a) Sahel et al.[29] et (b) Vautier et al[30].

1.1.3 MODIFICATIONS/AMELIORATION DU TiO_2

Une des limitations du procédé photocatalytique en présence de TiO_2 est la recombinaison des porteurs de charge dans le volume et à la surface. Cette recombinaison diminue le rendement quantique du processus photocatalytique du TiO_2. D'autre part, la non absorption de la lumière visible limite ses applications en lumière solaire. Afin d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO_2, des recherches se sont effectuées sur la modification de TiO_2.

TAILLE.- la diminution de la taille des particules a permis d'augmenter le rapport surface/volume et ainsi que la surface d'interaction SC-polluant. Simultanément, des études de réflectance diffuse résolues en temps ont montré que la concentration des porteurs de charge sur la surface est améliorée en diminuant la taille des particules[31].

DOPAGE METAL.- Hoffman et al [32] ont montré que la **substitution** systématique des atomes Ti par des atomes métalliques (Fe^{3+}, Mo^{5+}, Ru^{3+}, Os^{3+}, Re^{5+}, V^{4+}, Rh^{3+}, Co^{3+} et Al^{3+}) modifie l'absorption du TiO_2 (de taille 2-4 nm) en introduisant des niveaux énergétiques localisés entre la BV et la BC de TiO_2. L'énergie de ces niveaux ainsi que la distribution et concentration de dopants dans le semiconducteur jouent un rôle important dans les processus photocatalytiques d'oxydation du chloroforme ($CHCl_3$) et de réduction du tétrachlorure de carbone (CCl_4).

FER.- la substitution des atomes de Ti par des atomes de Fe dans le réseau du TiO_2 est possible grâce à la similarité de leurs rayons ioniques. Des études de simulation DFT sur l'introduction du fer dans le réseau du TiO_2 en phase rutile ont été menées par Asai [33] et plus récemment par Yalçin [34] pour le TiO_2 en phase anatase (Figure1-7). Dans les deux scenarios, un léger déplacement des niveaux énergétiques de la BV et BC et la création de niveaux intermédiaires sont prédits : ces événements sont fondés sur l'interaction des orbitales 3d du fer avec la bande de conduction de TiO_2. En conséquence, les nanoparticules de Fe-TiO_2 sont capables d'absorber la radiation visible.

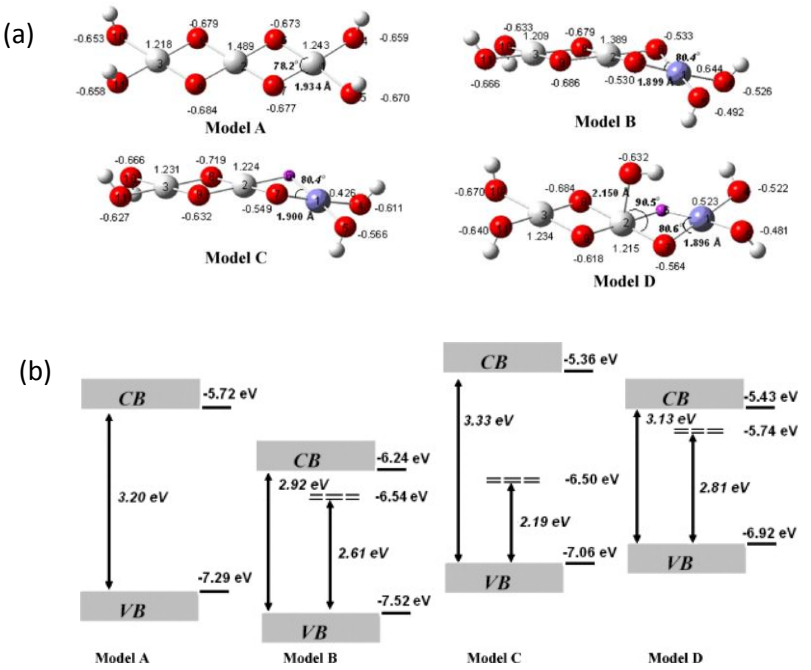


Figure 1-7 (a) Structure et (b) niveaux électroniques TiO_2 avec des atomes de Fe introduits dans différents position (model A, B, C, D). Atomes de Ti (grand gris), O (rouge), Fe (bleu) et H (petit blanc) et $V_O^{\bullet\bullet}$ (violet). D'après Yalçin [34].

PD.- Wang[35] a montré que la déposition de Pd sur la surface du TiO_2 diminue de façon importante la vitesse de dépolarisation des particules au point que l'accumulation de charges négatives dans les particules devient nulle. Ce phénomène est attribué à l'amélioration du mécanisme de capture et de transport des (photo) électrons par le Pd vers l'O_2 adsorbé. Avec la diminution des électrons dans les particules, la probabilité de recombinaison de charges diminue et le processus photocatalytique est plus efficace[35]–[37].

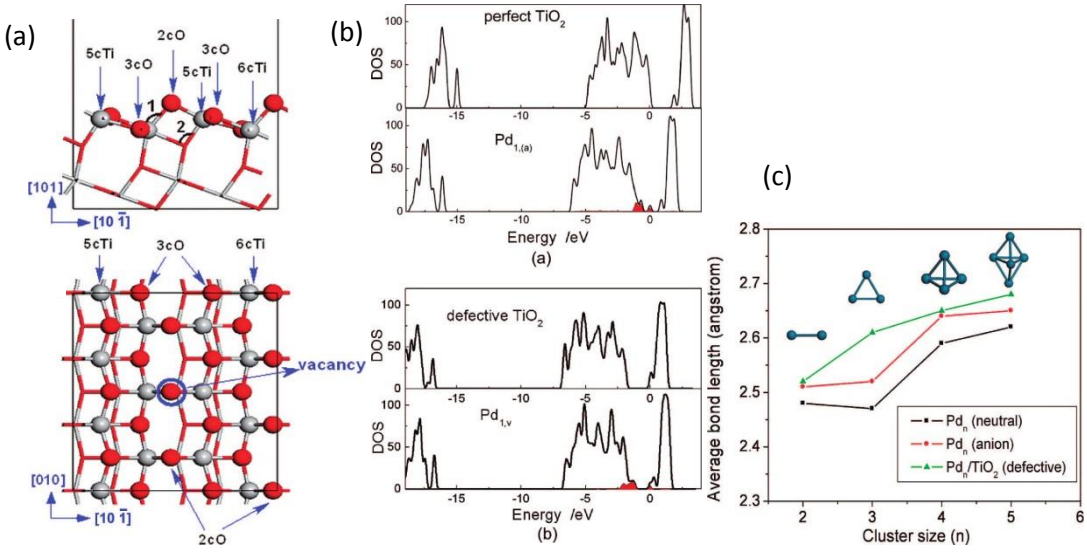


Figure 1-8 (a) Structure, (b) densité des états et (c) distances de liaison Pd-Pd dans Pd-TiO_2 anatase. D'après Zhang [38].

L'introduction de Pd dans le réseau de TiO_2 en phase anatase (plan 101) a été modélisée par Zhang[38]. D'après ses résultats, le site préféré pour l'addition des atomes de Pd se trouve entre deux atomes d'oxygène (colonne 2cO) ou dans une lacune d'oxygène ($V_O^{\bullet\bullet}$) du plan 101. Le calcul de la densité des états montre que les atomes de Pd introduisent des niveaux énergétiques situés en haut de la BV, au milieu du BG et en dessus de la BC (zone rouge, Figure 1-8b). Ces états sont attribués au Pd-4d. La formation des clusters de Pd est d'abord contrôlée par l'interaction entre les atomes de Pd et les atomes de Ti/O de la surface puis, pour des clusters avec plus de 4 atomes de Pd, par l'interaction entre atomes métalliques.

Les nanoparticules de Pd-TiO_2 peuvent être synthétisées par différentes techniques comme le sol-gel[39], la combustion[40] et l'imprégnation[41], [42]. L'addition du Pd dans le TiO_2 améliore leur activité photocatalytique dans la dégradation des différents modèles de polluants[36], [37], [39], [41], [43].

AUTRES METAUX.- la déposition de métaux tels que le Cu, Pt, Au, Ag sur la surface de TiO_2 améliore son activité photocatalytique. D'une part les clusters/nanoparticules métalliques agissent comme capteurs des électrons et améliorent la séparation de charges. D'autre part il existe une action synergique entre le TiO_2 et les propriétés catalytiques propres du métal. Ainsi les nanoparticules dopées au cuivre, Cu-TiO_2 ont été fréquemment appliquées dans les traitements biologiques/anti-bactériens [44], dans des réactions de réduction de CO_2 [45], [46]. Les nanoparticules dopées avec du platine (Pt-TiO_2) sont utilisées dans le « water splitting » et dans la production d'H_2 à partir d'alcools, d'aldéhydes ou d'acides organiques de petit taille à température ambiante [47]–[52]. Les nanoparticules dopées avec de l'or (Au-TiO_2) de façon équivalente au Pt-TiO_2 ont des applications intéressantes pour la production d'H_2 car elles absorbent dans le domaine du visible vers 450nm grâce au « *surface plasmon resonance* » propres aux nanoparticules d'or[51], [53].

DOPAGE NON METAL.- l'introduction des atomes de F, Cl, Br, C, N, S, P et B dans le réseau de TiO_2 a été aussi étudié ([54]–[67]). Il a permis de diminuer l'énergie d'excitation du TiO_2 soit par la réduction du BG ou par la création des niveaux énergétiques intermédiaires entre la BV et la BC. Les nanoparticules issues de ces dopages peuvent être excitées avec 2,5 eV, ce qui correspond à des photons avec une longueur d'onde inférieure à 500 nm. L'augmentation du seuil d'absorption à 500 nm est importante vis-à-vis de l'utilisation de la radiation solaire comme source d'excitation puisque cela permet de multiplier par 6 le nombre de photons utilisables pour la photocatalyse par rapport au TiO_2 (anatase, $\lambda < 390$ nm).

AZOTE.- l'origine de l'absorption dans le domaine visible du N-TiO_2 est bien induit par l'addition des atomes d'N soit en substituant des atomes d'oxygène (N_s), soit localisé dans des sites interstitielles

(N_i) (voir figure 1-9a). Des calculs DFT[68] menés sur des structures de TiO_2 anatase ont montré que l'introduction d'N (N_s ou N_i) ne génère pas de modifications sur les largeurs des BV et BC. Les modifications se font à niveau de la bande interdite : pour N_s des niveaux localisées attribués au N 2p sont créés juste au-dessus de la BV; pour N_i des niveaux situés à 0,73 eV[†] de la BV sont attribués aux états de la liaison N–O (π^*) (figure1-9b). De même une corrélation entre les $V_O^{\bullet\bullet}$ et l'N a été trouvée, la présence d'N réduit l'énergie nécessaire pour former un $V_O^{\bullet\bullet}$ à 0,6 eV (4,2 eV en absence de N) et vice versa, en conséquence, dans un environnement riche en N, des ions de Ti^{3+} issues de la formation des $V_O^{\bullet\bullet}$ sont attendues.

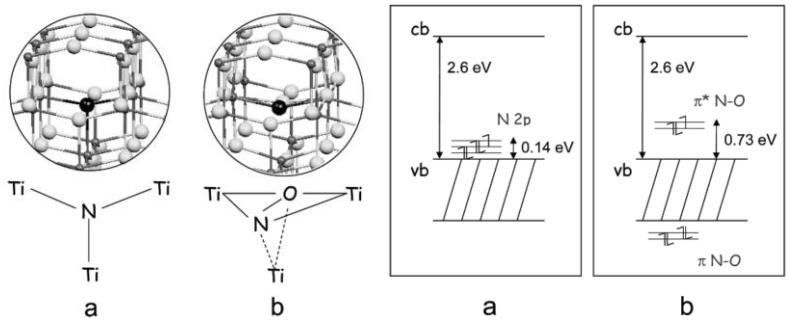


Figure 1-9 Structure et niveaux énergétiques du N-TiO_2. Atomes d'N (noir), d'O (gris clair) et Ti (gris foncé), a : substitution ; b : interstitielle.

Des deux types de dopage, ceux à niveau interstitielle semblent être les plus actifs pour la photocatalyse visible[69]. En fonction du taux d'azote, les nanoparticules de N-TiO_2 peuvent absorber des photons dans tout le domaine visible (400 - 740 nm). En revanche, l'efficacité photocatalytique devient importante entre 400 et 450 nm[70]. Cong et al.[62] ont reporté une amélioration de l'activité photocatalytique quand la concentration d' azote dans N-TiO_2 est augmentée de 0,6 à 1,2 % m/m, des résultat similaires sont obtenus par Qiu[71] pour des teneurs en azote jusqu'à 8 % m/m. La cristallinité est aussi un paramètre important pour l'efficience photocatalytique, Sato [72]observe une amélioration de l'activité des nanoparticules de N-TiO_2 traitées à 400°C pendant 12 heures par rapport à celles traitées pendant 3 heures.

1.1.4 SYNTHESE DE NANOPARTICULES DE DIOXYDE DE TITANE

Les paragraphes suivants résument de façon non exhaustive les principales méthodes de synthèses de nanoparticules de TiO_2, il est possible de classer les méthodes de synthèse de nanoparticules de TiO_2 en trois groupes :

[†] Les valeurs d'énergie sont sous-estimés, par exemple le BG est calculé à 2,6 eV tant qu'expérimentalement est 3,2 eV.

i. Méthodes par voie solide.- ces méthodes se centrent principalement sur la synthèse mécanique (*Mechanically induced Self Sustaining Reaction*, MRS). La MRS est basée sur le broyage des particules micrométriques avec des billes céramiques. Ainsi les particules broyées peuvent atteindre des tailles de l'ordre de 6 nm [73] ; le broyage des particules peut être accompagné par la modification structurale du TiO_2 ou par des réactions chimiques afin de produire des mélanges anatase/TiO_2II[‡]/rutile [74], de TiO_2 dopé [73], [75], [76] ou des composites à base de Ti [77], [78]. Le principal avantage de cette méthode est l'obtention des particules composées d'éléments non miscibles.

ii. Méthodes par voie liquide.- ces méthodes se centrent principalement sur la création d'un réseau de Ti-O-H/$Ti(OH)_x$ dans un solvant qui, suite à une étape d'élimination du solvant, produit de nanoparticules de TiO_2. En fonction du type de solvant et de la température, la méthode peut s'appeler : synthèse sol-gel, synthèse hydrothermale, synthèse solvothermale, émulsion–précipitation, etc.

La composition ainsi que la morphologie des nanoparticules peuvent être définies par le temps de réaction, la température de réaction, le type de solvant, le pH, l'addition des additifs (surfactants). Le nombre de combinaisons possibles de paramètres assez faciles à contrôler est un des avantages de ces méthodes, ce qui a permis de synthétiser un grand nombre de nanoparticules dont les propriétés et morphologies sont assez singulières[79]. Prenons par exemple la méthode hydrothermale et sol-gel :

Hydrothermal.- la synthèse hydrothermale est basée sur l'hydrolyse et la condensation sous autoclave d'un précurseur de Ti (alcoxyde de titane ou $TiCl_4$). Dans des conditions neutres, la formation des nanoparticules sphériques de TiO_2 en phase anatase est favorisée tant que celle de rutile se fait dans des pH acides. Le contrôle de la taille peut être achevé avec le control de la température ou pour l'addition de sels (NaCl, $SnCl_4$, NH_4Cl)[80], [81]. Dans des conditions d'hydrolyse et de condensation plus souples il est possible contrôler la morphologie et la dispersion des nanoparticules de TiO_2[82], [83].

Sol-gel.- de la même manière que dans la méthode hydrothermale, le sol-gel se base sur l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur de titane mais à des températures en-dessous de 80°C. Le contrôle de la taille, de la morphologie et de la composition des produits se fait à partir de la sélection, de l'addition et du contrôle des additifs tels que des acides, sels, solvant ou surfactants contrôlant l'environnement chimique pendant la croissance de nanoparticules de TiO_2. Par exemple, dans des conditions basiques (à température ambiante) la formation de TiO_2 en phase anatase et brokite est favorisée tandis que l'addition des

[‡] TiO_2 sous une structure cristallographique orthorhombique.

acides produit un mélange d'anatase et de rutile et qu'une remontée de la température produit principalement de l'anatase[2]. L'addition des solvants tels que les alcools permet de contrôler le rapport anatase/rutille des produits[84] tandis que les solvants amines forment des nanobâtonnets ou nanofils[85], [86] (mécanisme de blocage de faces).

iii. Méthodes par voie gaz/vapeur.- ces méthodes se concentrent principalement sur deux approches : les méthodes de déposition et les méthodes de combustion/pyrolyse.

Déposition.- ils sont basés sur la déposition des vapeurs issues des réactions chimiques ou des traitements physiques. Nommées *Chemical Vapor Deposition* (CVD), Physical *Vapor Deposition* (PVD), *Ion Implantation* ou encore *Sputtering*, ces méthodes sont utilisées pour les synthèses de couches minces ou de motifs (à l'aide de masques). Elles ont l'avantage de contrôler la composition chimique des produits.

Combustion.- elles sont basées sur la décomposition partielle ou totale de précurseurs sous forme gazeuse ou d'aérosol. Nommées laser pyrolyse, *spray pyrolyse* (*flamme spray*) ou plasma, ces méthodes sont utilisées pour la synthèse de couches minces ou de nanoparticules. La modification du temps de résidence et du gradient de température permet de modifier la taille et la surface des nanoparticules issues de la combustion. La composition cristalline des nanoparticules est, quant à elle, modifiée par la nature du précurseur, carburant et oxydant. L'avantage de ces méthodes est la production en masse de produits, comme par exemple des produits commerciaux TiO_2 chez Evonik et NanoGgram Corp.

1.1.4.1 LA PYROLYSE LASER

La pyrolyse laser s'est développée à partir de la décennie 1980 avec les travaux de Cannon et Haggerty [87] au Massachusetts Institute of Technology (MIT). Elle visait des applications dans le domaine des céramiques de haute dureté, Haggerty cherchait à synthétiser des particules de SiC optimisées, c'est à dire de petite taille, avec une distribution de taille étroite, de forme sphérique, libres d'agglomération et de haute pureté. La pyrolyse laser, en comparaison des méthodes de combustions traditionnelles, permettait un bon contrôle de la température dans un volume de réaction étroit où les contrôles de la nucléation et de la croissance des particules fines pouvaient être achevés. Brièvement, la méthode repose sur l'interaction entre le faisceau d'un laser infrarouge et un précurseur à l'état liquide ou gaz. Ce dernier absorbe la radiation du laser et subit l'excitation et la dissociation de ses molécules donnant origine aux processus de germination et de croissance de particules fines. Depuis les années 1980, la pyrolyse laser s'est répandue autour le monde avec des équipes de recherche aux Etats-Unis, en France, en Roumanie, en Italie, en Allemagne, en Serbie, en Chine et plus récemment en Afrique du sud. Aujourd'hui, la pyrolyse laser se concentre

principalement sur la synthèse de particules à base de silice (SiN, SiC, Si)[88]–[90], de titane (TiO_2)[91]–[95], de fer (Fe_2O_3, Fe(C), Fe-Si, Fe-Sn, Fe)[96]–[99] et, moins fréquemment, sur la synthèse de composants carbones (C, fullerènes)[100], borures (BN)[101], oxydes de chrome et du tungstène[102], [103].

Dans le cas spécifique de particules fines de TiO_2, les premiers rapports datent de 1987 avec les travaux de Casey et Haggerty au MIT [104] et de Rice au *Exxon Research and Engineering Company* [105], le deux aux Etats-Unis. Puis les travaux se sont développés, avec certaines modifications, par Curcio en Italie [106], Alexandrescu en Roumanie [107], Popovic en Serbie [108] et Herlin-Boime et Maskrot en France [109].

Les particules de TiO_2 sont synthétisées à partir d'un laser CO_2 en utilisant sa ligne d'émission P(20) localisé à 10,591 µm. Dans la littérature, il est possible de trouver des synthèses avec puissances de laser fixés entre 50 et 2100 W, le faisceau laser est normalement focalisé dans un zone de 1 ou 2 mm d'hauteur. La focalisation du faisceau laser permet d'augmenter de façon considérable la densité du laser dans une zone assez réduite, ce qui est cruciale lorsqu'on travaille avec des lasers de faible puissance où on risque de n'est pas dissocier le précurseur ou d'obtenir un produit hétérogène [104]. L'utilisation des puissances élevés permettre de monter le débit de production de TiO_2 vis à l'application industrielle du LP, cependant la présence de composantes organiques dans la zone de réaction/interaction se traduit dans une augmentation importante de la teneur en carbone dans le produit final, pareille l'augmentation de la puissance laser modifie la composition cristalline du produit avec une tendance à augmenter la proportion de la phase rutile dans le TiO_2 [92].

Les précurseurs communément utilisées pour la synthèse de TiO_2 par pyrolyse laser sont : l'isopropoxide de titane (TTiP), le tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) et rarement le butoxide de titane (TB).

Les alkoxydes par rapport au $TiCl_4$ ont l'avantage d'absorber la radiation IR du laser CO_2 (10,596 µm) et de contenir des atomes d'oxygène dans leur composition, donc la synthèse de TiO_2 peut être conduite de façon directe à partir du précurseur. L'utilisation TTiP est privilégié par rapport au BT car il absorbe davantage la radiation IR du laser [104]. Dans le cas du $TiCl_4$ il est impératif d'ajouter une source d'oxygène (air ou protoxyde d'azote) et un gaz sensibilisateur (éthylène) dans le réacteur [107].

Le sensibilisateur est un gaz qui absorbe la radiation du laser et la traduit en énergie thermique, il sert à augmenter rapidement la température dans la zone de réaction. Indépendamment du type de précurseur, l'éthylène (C_2H_4) est le gaz sensibilisateur le plus utilisé pour la LP. L'utilisation de

l'hexafluorure de soufre (SF_6) est moins courant pourtant il absorbe d'avantage la radiation du laser et peut arriver aux régimes de production du TiO_2 d'un ou deux ordres supérieurs aux celles obtenues avec le C_2H_4 [110].

Le précurseur peut être introduit dans le réacteur en phase gaz ou comme aérosol. Indépendamment de la nature du précurseur, il est entrainé dans la zone de réaction pour un gaz inerte (He ou Ar) et/ou pour le gaz sensibilisateur. L'utilisation des vapeurs de TTiP est souvent accompagné de chauffage de la solution entre 100 et 200 °C afin d'augmenter sa pression de vapeur donc sa concentration dans le gaz d'entrainement [106] ; ce qui peut entraîner des problèmes de condensation de TTiP dans l'ensemble du montage [105]. L'utilisation des précurseurs en aérosol permet d'utiliser des substances avec une faible pression de vapeur tout en éliminant l'étape de chauffage habituel pour les précurseurs en phase gaz.

Finalement les particules fines issues de la pyrolyse laser peuvent être collectées sur des filtres métalliques, en téflon ou en fibres de borosilicate dont la taille de pore se trouve dans la gamme des micromètres. Les particules fines déposées sur les filtres représentent un risque de contamination/exposition pendant l'étape récupération, récemment Sentein et al. ont collecté les particules fines dans des solution aqueux contenant des dispersants [111]

En variant les conditions mentionnées auparavant, il est possible de synthétiser de nanoparticules de avec des distributions de taille inférieures à 30 nm. En choisissant les conditions appropriées le taille peut être réduite jusqu'à 6 nm [106], [110].

La synthèse directe des oxydes de TiO_2 dopée avec : Nb, V, Ta, Mo, W, Pd, Pt, Fe, C, N [92], [93], [109], [110], [112]–[116]et plus récemment le monoxyde de titane dopé avec azote Ti(O,N)[117] par pyrolyse laser ont été reportées dans la littérature.

Bilan du chapitre.- Grace à leurs propriétés physico-chimiques, les nanoparticules de TiO_2 sont étudiées pour la photocatalyse hétérogène ; cependant leur utilisation présente deux principaux verrous. D'abord un fort taux de recombinaison des charges et une largeur de bande interdite situé dans le domaine ultraviolet qui diminuent le rendement de l'activité photocatalytiques. Afin de surmonter ces verrous, différentes équipes de recherche étudient la modification de TiO_2 par l'introduction des atomes tels que les métaux ou de l'azote. Ces nanoparticules sont synthétisées par différentes méthodes. Les méthodes de combustion ont l'avantage de permettre la production à grand échelle des nanoparticules de TiO_2, par contre la modification « directe » de leurs propriétés est restreinte. Il est possible de modifier facilement les propriétés de TiO_2 par l'emploi des méthodes

en voie liquide, comme par exemple la méthode sol-gel qui permet de modifier la morphologie et dans un certain degré la composition chimique des nanoparticules ; par contre à ce jour, la production des nanoparticules de TiO_2 à grand échelle par sol-gel n'est pas envisageable. La méthode de pyrolyse laser se présente comme une bonne solution aux méthodes traditionnelles car elle permet la synthèse directe, avec de productions importantes, des nanoparticules de TiO_2 avec des propriétés modifiées.

Chapitre 2 : Techniques de préparation, de caractérisation et d'évaluation catalytique

2.1 Préparation de nanoparticules 35

2.1.1 Pyrolyse laser – Montage expérimental et mise en marche 35

Précurseur 35

Pyrosol 35

Gaz d'entrainement 35

Laser 36

La zone de réaction 36

Collection des produits/filtres 37

Traitements après synthèse 37

2.2 Caractérisation physico-chimique des catalyseurs 37

2.2.1 Microscopie électronique à transmission (MET) 38

2.2.2 Diffraction des rayons X (DRX) 38

2.2.3 Surface spécifique BET 40

2.2.4 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS) 40

2.2.5 Spectrométrie d'émission au plasma (ICP/OES) 42

2.2.6 Analyse C/S et O/N 42

2.2.7 Spectroscopie de réflexion diffuse (DRS) 42

2.3 Évaluation de l'activité photocatalytique 43

2.3.1 Photoréacteur et sources d'irradiation 43

2.3.2 Domaines d'irradiation 43

2.3.2.1 UV-Vis 44

2.3.2.2 UV-365 44

2.3.2.3 Vis-455 45

2.3.3 Polluants 45

2.3.3.1 Bleu de méthylène 46

2.3.3.2 Acide formique 47

2.3.3.3 Phénol 48

2.3.4 Test de photocatalyse - Protocole expérimental 48

2.3.4.1 Mesure de l'irradiance 49

Spectromètre CCD 49

Radiomètre 49

2.3.4.2 Méthodes de analyse/ Méthodes de quantification 50

2.3.4.2.1 Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) 50
2.3.4.2.2 Chromatographie liquide haute pression (HPLC) 51
2.3.5 Test de vieillissement-Protocole expérimental 52
2.3.6 Photocatalyseur de référence: TiO_2 Degussa P25 52

Les méthodes de synthèse ainsi que les différentes techniques de caractérisation seront abordés dans ce chapitre.

2.1 PREPARATION DE NANOPARTICULES

Les nanoparticules à base d'oxyde de titane utilisées lors de cette thèse ont été synthétisées par pyrolyse laser. Cette méthode est moins connue que les méthodes en voie liquide et que les méthodes similaires en phase gaz. Le montage ainsi que les protocoles utilisés pendant la synthèse par pyrolyse laser seront brièvement décrit dans les paragraphes suivants.

2.1.1 PYROLYSE LASER – MONTAGE EXPERIMENTAL ET MISE EN MARCHE

Le montage utilisé lors de la synthèse par laser pyrolyse est schématisé dans la figure 2-1. Le processus démarre avec le précurseur :

PRECURSEUR.- pour la synthèse de nanoparticules de TiO_2 on part du tetra isopropoxyde de Ti (IV) (TTiP) pur. Dans le cas de nanoparticules de TiO_2 contenant des métaux, on peut ajouter au TTiP une solution contenant des atomes métalliques. Ce mélange est introduit dans un « système pyrosol » où il est transformé en gouttelettes. Pendant tout cette étape la solution est gardée à l'abri de l'air ou plutôt l'humidité afin d'éviter l'hydrolyse du TTiP.

PYROSOL.- le pyrosol sert à produire des gouttelettes à partir d'une solution liquide. Pour cela on utilise une pastille céramique piézoélectrique alimentée par un générateur dont la fréquence et la puissance peuvent être modifiées. Les ultrasons formés lors de la mise en marche du générateur produiront un nuage à la surface du liquide, formé principalement par des gouttelettes l'ordre de 10 µm. Ce nuage est transporté jusqu'au réacteur grâce à un gaz d'entrainement.

GAZ D'ENTRAINEMENT.- le gaz d'entrainement est introduit dans le pyrosol de façon à pousser les gouttelettes vers une buse. Pour la synthèse de nanoparticules de TiO_2 on utilise de l'argon ou de l'hélium comme gaz d'entrainement, ils ont la propriété d'être inertes donc ils ne réagiront pas avec le précurseur. Les gouttelettes sortent par une buse de 6 mm de diamètre entourée par un courant d'argon ou hélium. A 5 mm de la sortie de la buse, les gouttelettes interagissent avec le faisceau d'un laser dans un axe orthogonal à l'introduction des précurseurs.

A mi-chemin entre l'extrémité du pyrosol et la sortie de la buse, se trouve une autre voie utilisé pour introduire de gaz sensibilisateur, principalement l'éthylène ou des autres réactifs comme l'NH_3 ou le SiH_4 afin d'introduire des atomes d'N ou Si dans la composition chimique de TiO_2.

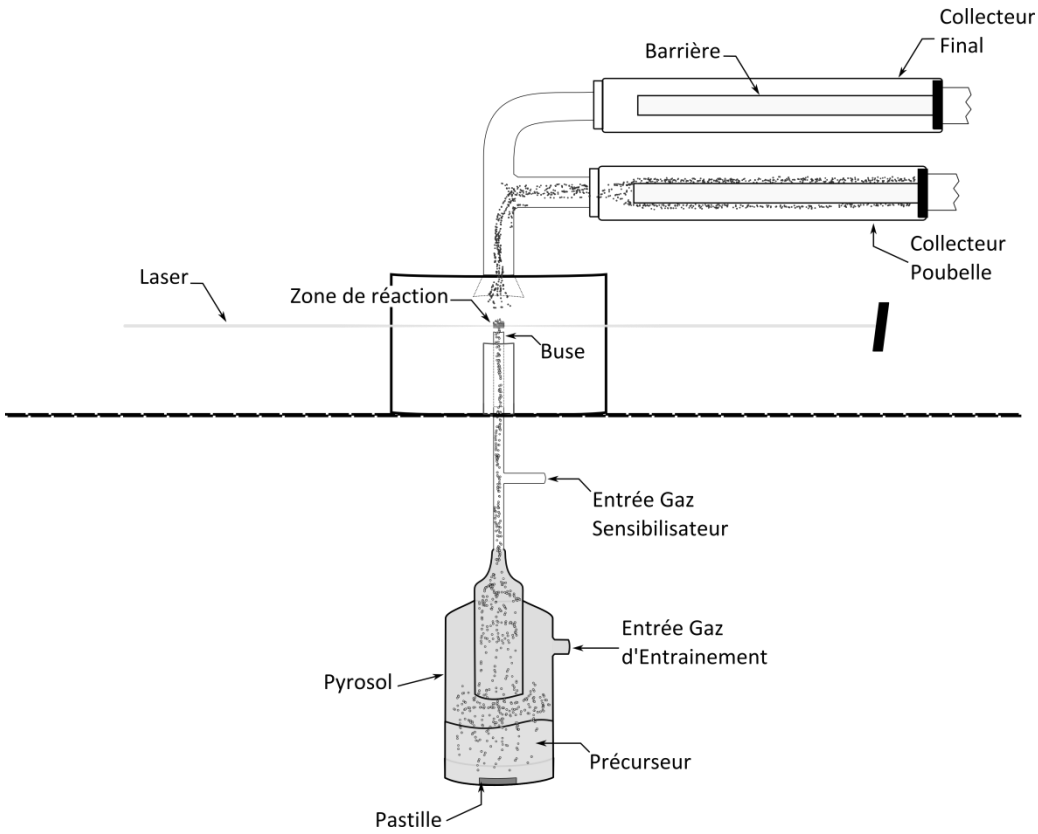


Figure 2-1 Schéma du laser pyrolyse.

LASER.- il s'agit d'un laser à gaz CO_2, il émet de radiations infrarouge à 10,6 µm, l'intensité du faisceau laser peut être ajustée jusqu'à 2400 W (mesuré à la sortie du boitier laser) répartie dans un faisceau de 15 mm de diamètre. Pendant les expériences, grâce à une lentille cylindrique, le faisceau est focalisé dans un spot horizontal de 2 mm de hauteur. La focalisation du faisceau nous permet de diminuer la taille de la zone de réaction et donc le temps d'interaction entre le précurseur et le laser (temps de résidence) et d'augmenter l'intensité de puissance laser délivrée dans cette zone. La puissance du faisceau laser est suive pendant tout l'expérience.

LA ZONE DE REACTION.- elle correspond à la zone d'interaction entre le précurseur et le laser. Dans cette zone ont lieu l'absorption de l'énergie laser conduisant à l'excitation, l'évaporation et la dissociation du précurseur suivie des étapes de germination et croissance des nanoparticules. Dans notre cas en fonction de l'énergie produite/délivré dans la zone de réaction, le TTiP peut se décomposer de plusieurs façon.

Aux très faibles puissances l'hydrolyse du TTiP a lieu, une augmentation de la puissance donne lieu à la formation de TiO_2 par déshydratation des hydroxydes.

A des puissances optimales, la rupture homolytique de la liaison O-C (D° < 392 kJ/mol) a lieu pour former de TiO_2 et des sous-produits de TTiP.

La rupture homolytique de la liaison Ti-O (D° = 447 kJ/mol) a lieu aux puissances plus élevés, puis la formation de TiO_2 se fait par la réaction avec l'oxygène. Dans ces conditions la température dans la zone de réaction est très élevée et forme des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ou du carbone amorphe. Tous ces produits sont ensuite collectés dans des barrières collectrices.

COLLECTION DES PRODUITS/FILTRES.- la collecte des produits se fait sur des barrières filtrantes métalliques dont la taille de pore est de quelques micromètres. Les autres sous-produits en particulier les gaz qui passent à travers de la barrière sont collectes dans un piège plongé dans l'azote liquide.

Dans le montage expérimental on dispose de deux collecteurs, le premier nommé « collecteur poubelle » est utilisé au début et à la fin des expériences, il sert à collecter les poudres produites avant d'arriver aux conditions expérimentales prédéfinies. Une fois la réaction stabilisée dans les conditions déterminées, la collecte se fait dans un deuxième collecteur nommé « collecteur final », le changement entre les collecteurs se fait avec l'ouverture/fermeture de vannes.

En fonction des conditions dans la zone de réaction, les collecteurs peuvent contenir de $Ti(OH)_4$, TiO_2 ou TiO_2/HAP/C. Evidement les conditions de synthèse sont réglées de façon à produire TiO_2 ; mais on a toujours une petite proportion de HAP et de carbone. Dans le cas de production de TiO_2 en phase rutile (températures plus élevés) les produit sont accompagnés pour une proportion plus importante de HAP et de C. Afin d'éliminer l'AHP et le C les échantillons doivent être traités.

TRAITEMENTS APRES SYNTHESE.- le traitement classique pour éliminer le carbone, consiste en une oxydation à température sous un flux d'air (recuit). Au laboratoire, le recuit se fait pendant 3 heures à 400°C sous un balayage de 650 ml/min d'air synthétique dans un four tubulaire PYROX. Apres ce recuit le taux de carbone dans les échantillons diminue en dessous des limites détectables par l'analyse chimique.

2.2 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

Suite à leur synthèse les échantillons produits sont caractérisés par des différentes analyses physico-chimiques.

2.2.1 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)

La microscopie électronique est l'une des premières caractérisations faites sur les échantillons. A la différence de la microscopie optique, la microscopie électronique utilise des électrons à la place des photons afin d'obtenir des images avec des grossissements pouvant atteindre 10^5 fois. Les contrastes dans les images de microscopie électronique sont obtenus grâce aux sections efficaces propres à chaque atome. Si les images sont obtenues à partir des électrons qui traversent les nanoparticules, la technique s'appellera microscopie électronique à transmission (MET) et si elle se fait à partir des électrons réfléchis sur la surface des nanoparticules la technique s'appellera microscopie électronique à balayage (MEB).

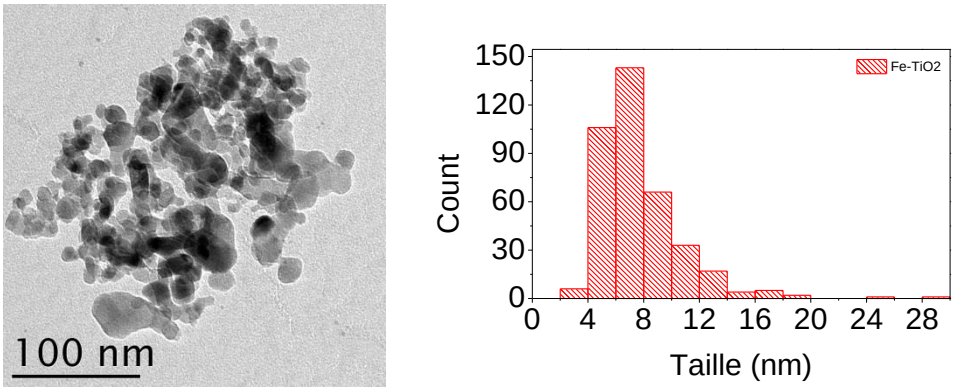


Figure 2-2 Cliché MET des nanoparticules de Fe-TiO_2 et leur distribution de taille.

Des informations comme la morphologie, la distribution de taille et le contraste chimique dans les nanoparticules peuvent être déduites des images de microscopie électronique. Dans notre cas, nous utilisons la MET pour vérifier la morphologie générale des échantillons et faire des mesures de distribution de taille. Un microscope électronique à transmission Philips CM12 a été utilisé dans ce travail.

2.2.2 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet l'identification des phases cristallines présentes dans les échantillons. Les rayons X dispersés de façon quasi élastique par le nuage électronique des atomes situés dans un arrangement répétitif sont collectés pour produire des diffractogrammes.

A raison des interférences positives et négatives, les populations des rayons X arrivant au detector sont restreintes par l'équation de Bragg

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

où d_{hkl} est la distance interplanaire entre les plans de la famille (hkl), θ l'angle de diffraction, n l'indice de réflexion et λ la longueur d'onde des rayons X. Donc en fonction de la géométrie du système cristallographique et des atomes qui la composent, des phases cristallines présenteront des

diffractogrammes avec des angles de diffraction et intensités spécifiques à chaque phase cristalline. Ces diffractogrammes sont répertoriés dans des bases de données comme celle de l'International Center for Diffraction Data (ICDD), l'American Minerologist Crystal Structure Database (AMCSD) ou encore la Crystal Open Database (COD).

Il est possible d'attribuer des phases cristallines d'un diffractogramme en le comparant aux références des bases de données. Les phases cristallines attribuées, il est possible de calculer leurs paramètres de maille à partir des angles de diffraction et de la géométrie de la maille.

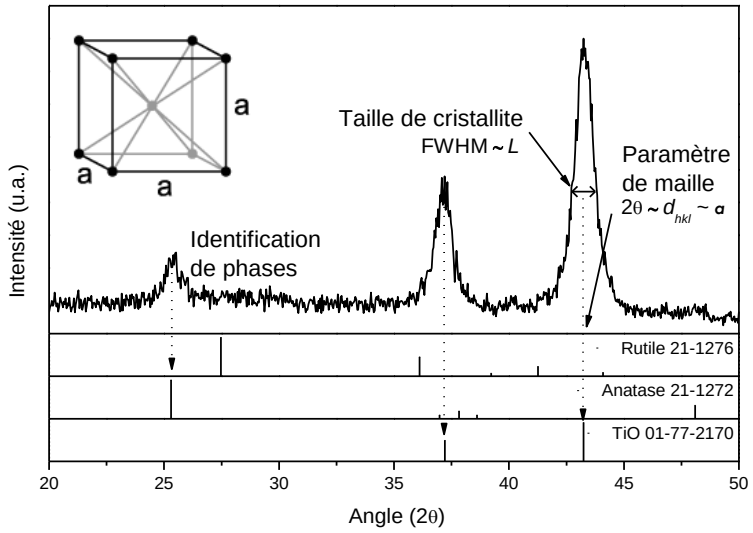


Figure 2-3 Exploitation des données de diffraction de rayons X pour une échantillon contentant de TiO et TiO_2.

Pour un système cubique, où $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, la distance interplanaire d_{hkl} est reliée aux paramètres de maille par l'équation.

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

pour $d_{hkl} = n\lambda/2 \times \sin\theta$

$$a = \frac{n\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \times \sin\theta}$$

De plus il est possible d'estimer la taille de cristallite (L) à partir de la largeur à mi-hauteur des pics diffraction ($FWHM$) en utilisant l'équation de Scherrer.

$$L = \frac{0{,}89 \times \lambda}{FWHM \times \cos\theta}$$

Les diffractogrammes des échantillons ont été enregistrés à l'Institute National des Sciences et Techniques Nucléaires (INSTN) dans un diffractomètre Siemens D5000 en géométrie Bragg-Brentano, avec une anticathode de cuivre ($K_{\alpha 1} = 0{,}154$ nm, $K_{\alpha 2} = 0{,}1544$ nm). Les phases

cristallographiques ont été assignées et quantifiées par rapport aux références de l'ICDD (voir annexe 1). La DRX nous a permet ainsi d'identifier les principales phases cristallines de notre matériau et d'estimer la taille des cristallites.

2.2.3 SURFACE SPECIFIQUE BET

La surface spécifique, S_{BET} représente le rapport entre la surface et la masse d'un solide. La surface d'un solide est déterminée à partir de la quantité de gaz qu'il adsorbe. La méthode BET par Brunauer-Emmett-Teller permet relier la quantité du gaz adsorbé à la surface du solide.

$$S_{BET} = \frac{Surface\ devéloppée\ par\ \ la\ poudre}{Masse\ de\ la\ poudre}$$

Pour des particules sphériques de rayon r et de densité ρ, le valeur de S_{BET} peut-être relié au diamètre équivalent de particules $\emptyset$.

$$S_{BET} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \times \rho} = \frac{3}{r \times \rho} = \frac{6}{\emptyset \times \rho}$$

$$\emptyset = \frac{6}{S_{BET} \times \rho}$$

Les surfaces ont été déterminées avec un analyseur Micromeritics modèle Flowsorb 2300 à partir de la désorption d'un mélange de gaz azote/helium (30/70) qui est mesuré par conductimétrie. Avant leurs analyses les échantillons sont dégazés à 200°C pendant 1 heure puis pesés. La surface spécifique est obtenue en divisant la surface entre la masse.

Pour calculer le diamètre équivalent des particules, la densité des nanoparticules de TiO_2 a été estimée à partir du rapport des phases cristallines observées en DRX. Des expériences au laboratoire ont montré que les densités estimées sont similaires à celles trouvées par pycnomètre.

2.2.4 SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons mesure les énergies des liaisons des électrons présents à la surface d'un solide, les valeurs de ces énergies sont propres à la configuration électronique de chaque atome. Ces énergies sont sensibles à l'état d'oxydation de l'atome et à l'environnement chimique de l'électron. La quantité des photoélectrons produits est proportionnelle à la concentration et section efficace des atomes à la surface du solide. Le XPS permet donc d'identifier et quantifier les atomes, leur état d'oxydation et son environnement chimique à la surface d'un solide.

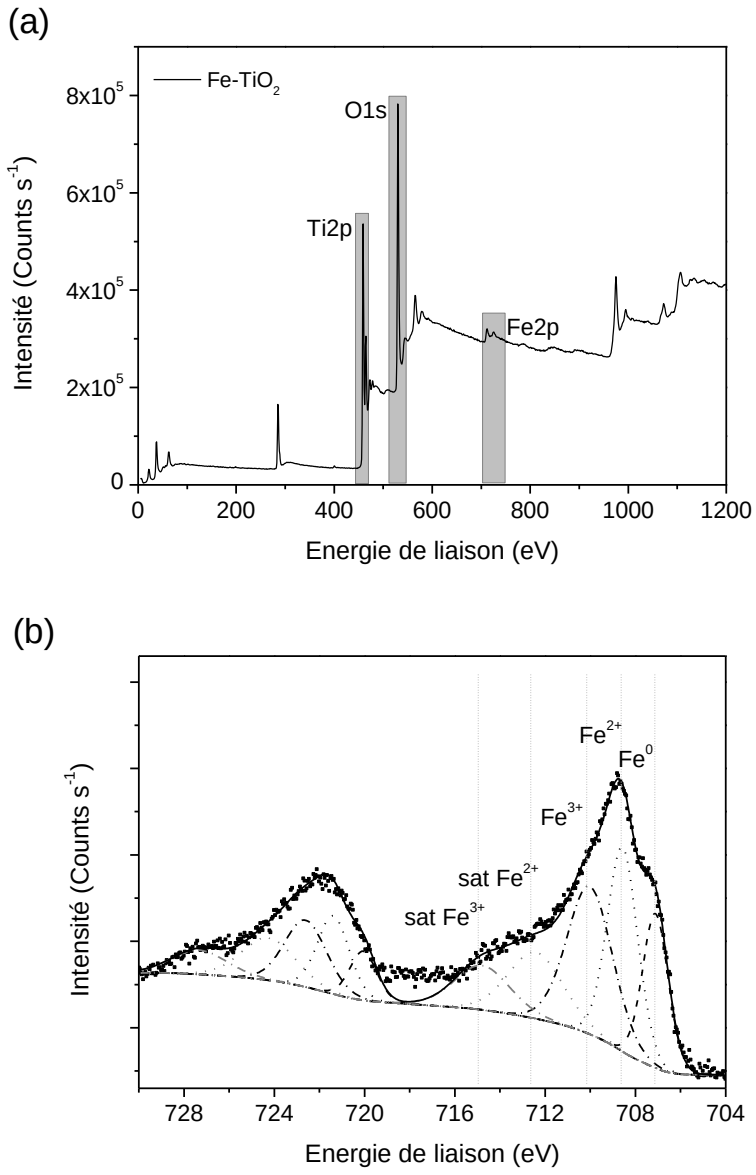


Figure 2-4 (a) Spectre XPS général et (b) du massif Fe 2p de nanoparticules de Fe-TiO_2.

La figure 2-4 montre le spectre XPS d'un échantillon de TiO_2 dopé avec du Fer (Fe-TiO_2). Le spectre général nous permet d'identifier les atomes présents dans l'échantillon tandis que le spectre dans une plage d'énergie permet l'identification des états d'oxydation et la quantification des atomes.

Durant cette étude les spectres XPS ont été obtenus au CEA/SPCSI par un spectromètre Axis Ultra DLD de chez Kratus Analytical, Shimadzu, equipé par une source Al $K_{1,2}$ à 1486,6 eV couplé à un monochromateur. Les données ont été exploites avec le logiciel Avantage de chez Thermo VG Scientifique.

2.2.5 SPECTROMETRIE D'EMISSION AU PLASMA (ICP/OES)

La spectrométrie d'émission est fondée sur l'analyse de photons émit par des atomes lors de leur excitation. L'énergie et l'intensité des photons émit sont liées respectivement au type d'atome et à leur concentration. L'utilisation d'une source plasma permet de doser pratiquement toute la classification périodique. Il a permis la quantification des dopants dans les nanoparticules de TiO_2.

Les analyses ICP/OES ont été réalisés au Service Analyse-Texture d'IRCELYON par un spectromètre ICP-OES Activa de chez Jobin-Yvon.

2.2.6 ANALYSE C/S ET O/N

Des analyseurs C/S et O/N sont des appareils très souples qui permettent la quantification rapide de C, S, O et N. Ils sont basés sur la détection des molécules de CO, CO_2, SO_2, H_2O et N_2 formes lors de la fusion des échantillons dans un four à induction à haute fréquence, par des détecteurs infrarouges (NDIR) et de conductivité thermique (TCD). Ses valeurs sont corrélées aux teneurs en C, S, O et N dans l'échantillon.

Durant cette étude des analyseurs Oxygène/Nitrogène EMGA-820 et Carbone/Soufre EMIA-320V de chez Horiba ont été utilisés pour doser l'N et l'C dans de TiO_2 dopé azote, des oxynitrures (Ti(O,N)) et de suivre leur évolution au cours de recuits.

2.2.7 SPECTROSCOPIE DE REFLEXION DIFFUSE (DRS)

La DRS mesure la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide, le pourcentage de réflectance ($\%R$). Les valeurs de la réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk avec l'expression

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

où α est le coefficient d'absorption. Pour un semiconducteur à gap indirect tel que le TiO_2 la valeur du gap (E_g) peut être obtenu à partir d' α par la relation de Tauc

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

où h est la constante de Planck ν la fréquence de photon et B est une constante.

L'analyse DRS permet de mesurer de façon indirecte l'absorption des photons de nos échantillons et de calculer leur gap optique. Les spectres DRS pour des longueurs d'onde entre 250 et 800 nm ont

obtenus par le spectromètre UV-Visible-IR proche JASCO V-570 équipé d'une sphère d'intégration, le SPECTRALON (R) a été utilisé comme référence.

2.3 ÉVALUATION DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE

L'évaluation des propriétés photocatalytiques a été réalisée au sein de l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), les tests ont consisté à décoloration/dégradation des composés organiques dans un milieu liquide.

2.3.1 PHOTOREACTEUR ET SOURCES D'IRRADIATION

Le photoréacteur utilisé est un cylindre de pyrex à col étroit et ouvert. Sa surface de base est de 12,5 cm2 et son volume est de 80 ml. Ce photoréacteur est irradié par sa face inférieure (Figure 2-5). La source d'irradiation lumineuse est une lampe à vapeur de mercure Philips HPK 125W ou une LED centrée à 455 nm (M455L2 de chez ThorLabs). Leurs spectres d'émission sont présentés sur les figures 2-6 et 2-8.

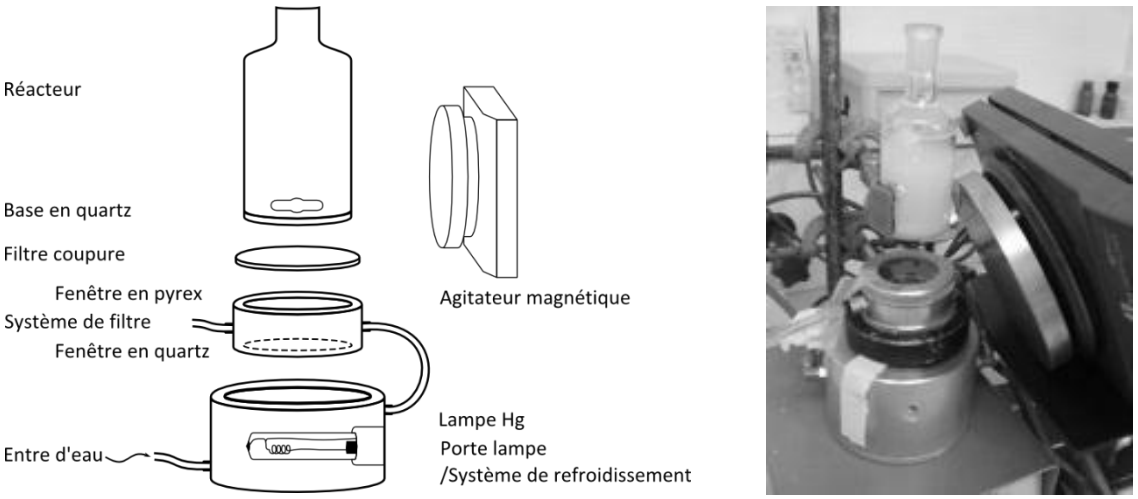


Figure 2-5 Schéma du réacteur IRCELYON

Un système de circulation d'eau installé au-dessus du système d'irradiation permet l'absorption des radiations infrarouges pour éviter l'échauffement du réacteur et par la suite du milieu réactionnel.

2.3.2 DOMAINES D'IRRADIATION

Trois domaines d'irradiation ont été utilisés durant cette thèse : de l'ultraviolet plus visible (UV-Vis), de l'ultraviolet centré à 365 nm (UV-365) et du visible centré à 455 nm (Vis-455). Différents filtres ont été utilisés pour obtenir le type de rayonnement UV souhaité, ces filtres optiques sont insérés entre la lampe et le réacteur (figure 2-7).

2.3.2.1 UV-VIS

Ce domaine d'irradiation comprend des photons entre 290 nm et 780 nm, ils sont obtenus à partir de la lampe HPK125 après avoir traversé du Pyrex.

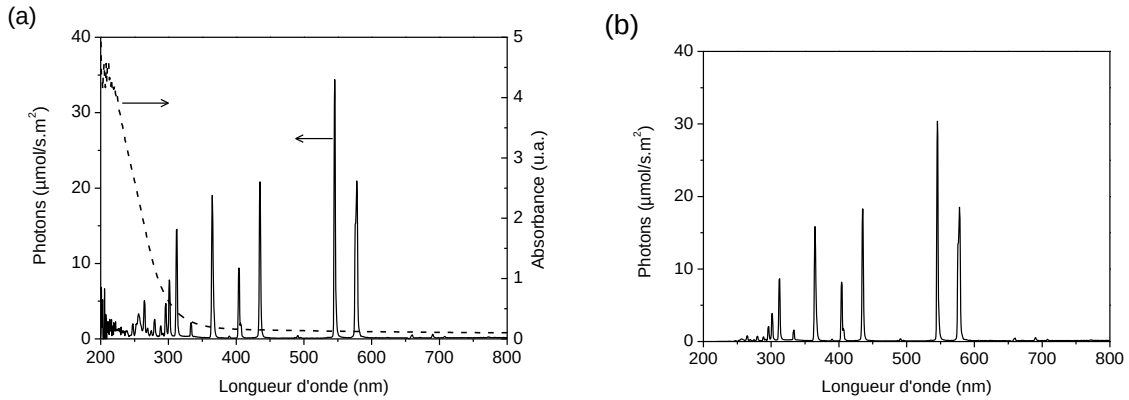


Figure 2-6 (a) Spectre d'émission des photons de la lampe HPK125 (–) et le spectre d'absorption du Pyrex (---). (b) Spectre d'émission après avoir traversé du Pyrex.

La figure 2-6 montre les spectres d'émission des photons de la lampe HPK avant et après avoir traversé du Pyrex ainsi que le spectre d'absorption du Pyrex. L'utilisation de ce domaine d'irradiation permet dans une certaine mesure de se comparer à l'irradiation solaire.

2.3.2.2 UV-365

Ce domaine d'irradiation comprend des photons entre 360 nm et 375 nm, ils sont obtenus à partir de la lampe HPK125, après avoir traversé le couplage des filtres 7380 de chez Kopp Glass Inc. et 7-60 de chez Corning Inc.

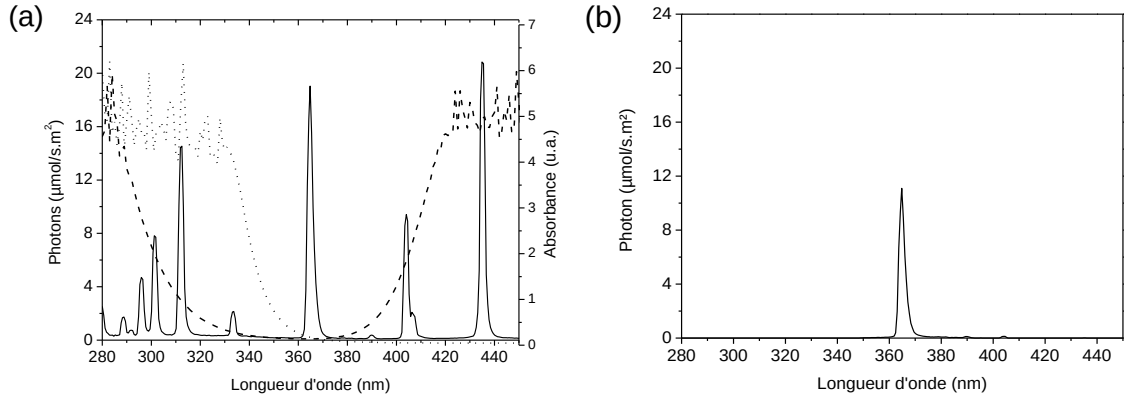


Figure 2-7 Spectre d'émission des photons de la lampe HPK125 (–), (a) avant et (b) après filtrage UV-365. Spectre d'absorption des filtres 7380 (···) et 7-60 (---).

La figure 2-7 montre les spectres d'émission des photons de la lampe HPK avant et après filtrage ainsi que le spectre d'absorption des filtres 7380 et 7-60. Le couplage de ces 2 filtres permet d'isoler la bande d'émission à 365 nm

2.3.2.3 VIS-455

Ce domaine d'irradiation comprend des photons entre 410 nm et 520 nm, ils sont obtenus à partir de la diode, il n'a qu'une bande d'émission à 455 qui n'a pas besoin d'être filtré.

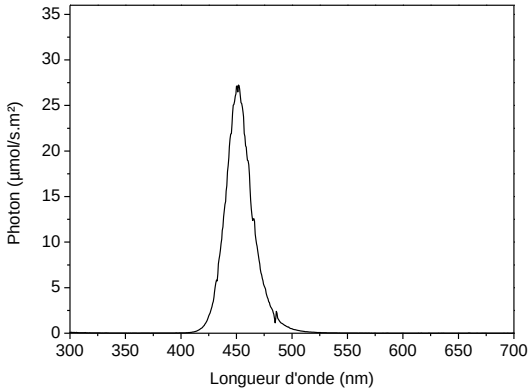


Figure 2-8 Spectre d'émission des photons du LED.

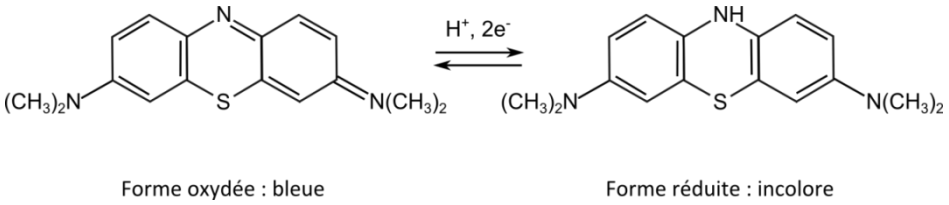
La figure 2-8 présente le spectre d'émission des photons de la diode.

2.3.3 POLLUANTS

Trois types de cibles ont été utilisés durant cette étude, elles permettent d'établir une gamme d'action des catalyseurs.

2.3.3.1 BLEU DE METHYLENE

Le bleu de méthylène est une molécule polycyclique qui contient des hétéroatomes d'azote et de soufre dans sa structure (Figure 2-9).



Forme oxydée : bleue Forme réduite : incolore

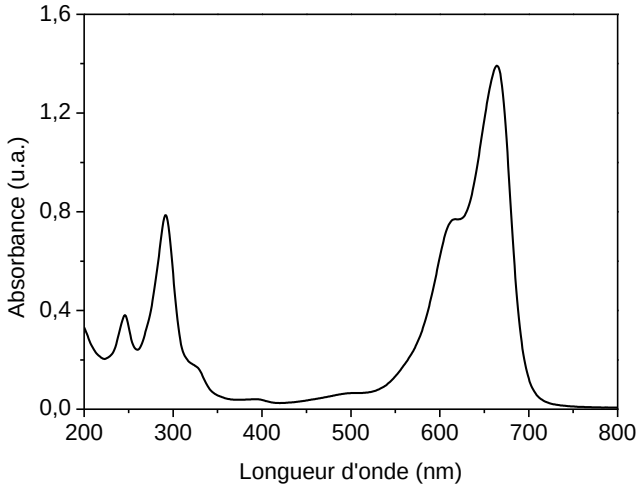


Figure 2-9 Structure chimique et spectre d'absorption UV-Vis du bleu de méthylène.

Il est un composé utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré rédox : sa forme oxydée est bleu tandis que réduit il est incolore.
- Il est employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu.
- Il est utilisé pour colorer le Curaçao et certaines variétés de Gin.
- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure (par exemple des trompes utérines lors d'une hystérosalpingographie), de préciser le trajet d'une fistule...
- Le bleu de méthylène est parfois utilisé pour apaiser les infections urinaires.
- Il peut servir d'antiseptique en aquariophilie.

Son spectre d'absorption dans le domaine visible fait de lui un composé facile à quantifier par spectrométrie ultraviolet-visible présent dans tous les laboratoires de chimie.

2.3.3.2 ACIDE FORMIQUE

L'acide formique est le plus simple des acides carboxyliques (figure 2-10). Il est utilisé dans l'industrie textile et alimentaire.

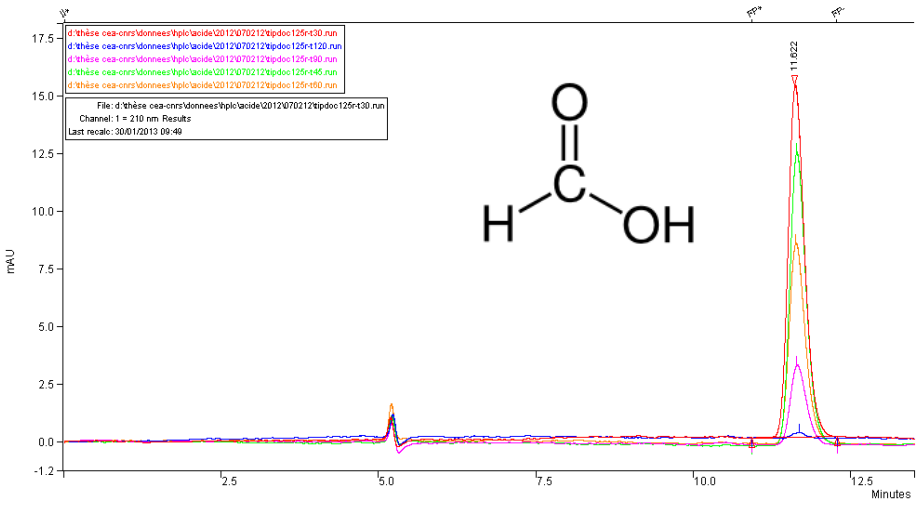


Figure 2-10 Structure moléculaire de l'acide formique. Chromatogramme de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation UV-365 en présence de nanoparticules de Pd-TiO_2.

Il peut être considéré comme la dernière molécule produite lors de la dégradation des molécules organiques, avant leur conversion en CO_2 et H_2O,

$$R - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{^{\bullet}OH} \dots \xrightarrow{^{\bullet}OH} HCOOH \longrightarrow H_2O + CO_2 \uparrow$$

ce qui fait de lui l'un des composés clé dans le processus de photocatalyse hétérogène. De plus il est directement oxydé en CO_2 , sans former sous-produits organiques. Il est analysé par chromatographie liquide haute pression (HPLC).

2.3.3.3 PHENOL

Le phénol est une molécule aromatique formée d'un cycle aromatique dont l'un des carbones est lié au groupe hydroxyl (figure 2-11).

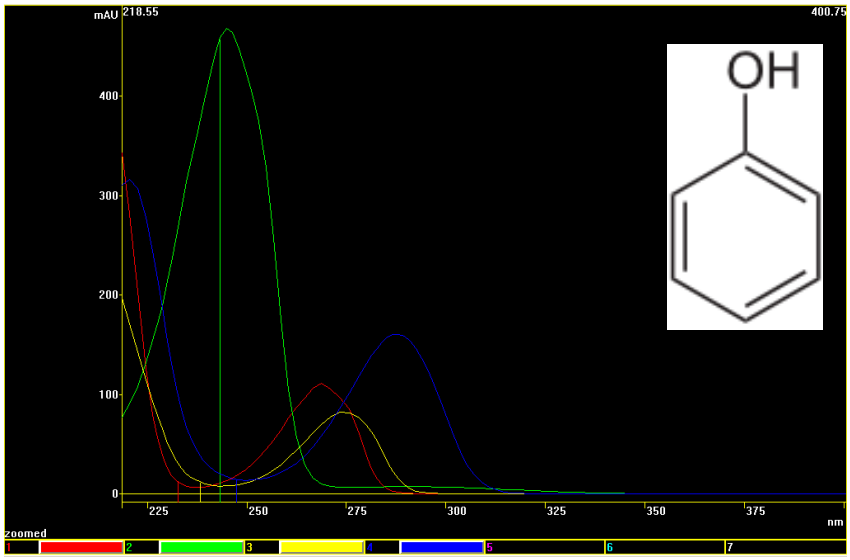


Figure 2-11 Structure chimique du phénol. Spectres UV de phénol (rouge) et ses dérivés catéchol (vert), 1,4 benzoquinone (jaune) et hydroquinone (bleu).

Le phénol et ses dérivés sont trés utilisés dans l'industrie pharmaceutique et des polymères. Au cours de la dégradation du phénol, différents sous-produits sont formés : le catéchol, le 1-4 benzoquinone, l'hydroquinone ainsi que des acides organiques pouvant entrer en compétition de dégradation avec le phénol. Ainsi la vitesse initiale doit être déterminée dans les premières minutes (moins de 20% de conversion). La quantification phénol est également réalisée par la technique de HPLC.

2.3.4 TEST DE PHOTOCATALYSE - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Un volume de 50 mL d'une solution aqueuse du polluant (bleue de méthylène, acide formique ou phénol) est utilisé à des concentrations respectives de 68 ; 2170 et 1,1 µmol/L), et à température ambiante. Les solutions ont été préparées dans de l'eau ultra pure provenant d'un appareil Millipore Waters Milli-Q Plus185. Une quantité de 50 mg de photocatalyseur est ajoutée à cette solution, ce qui correspond à une concentration en TiO_2 de 1g/L ; quantité nécessaire pour absorber tous les photons.

Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité durant 30 min à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation. Après 30 min d'adsorption et avant d'allumer la lampe, un prélèvement est effectué, correspondant à t=0 minute. La solution continuellement maintenue sous agitation est ensuite irradiée et des prélèvements sont

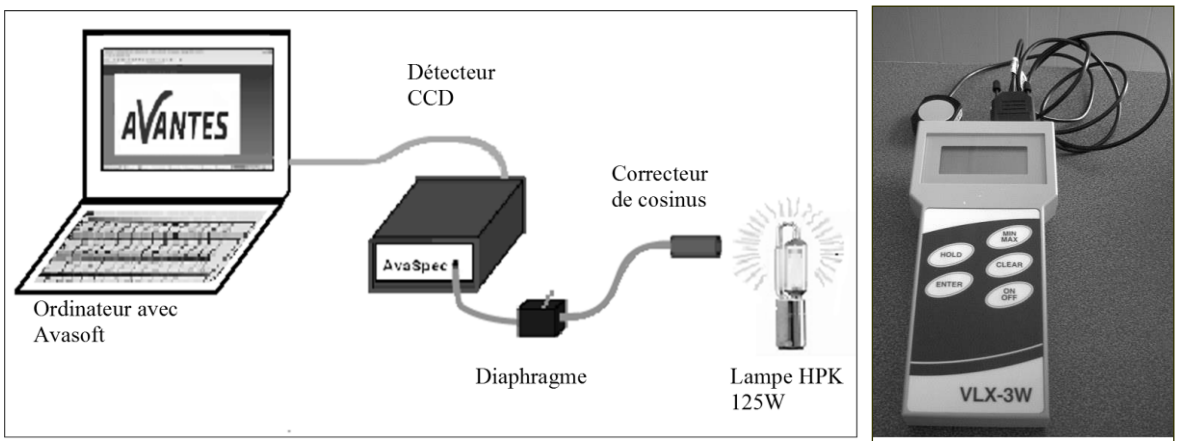
effectués à des temps réguliers. Ces échantillons sont filtrés à travers des filtres Millipore (porosité 0,45µm) afin d'éliminer le TiO_2 et analyser la solution.

L'irradiance est mesurée régulièrement au début de chaque test photocatalytique afin de s'assurer de la stabilité du flux photonique de la lampe.

2.3.4.1 MESURE DE L'IRRADIANCE

L'irradiance de la lampe notée $\boldsymbol{E_{p,\lambda}}$ (mW/cm^2) a été mesurée par un spectromètre CCD (figure 2-12a) et un radiomètre VLX-3W (figure 2-12b) ce dernier permet une mesure rapide et ne nécessite pas une calibration à chaque mesure comme dans le cas du spectromètre CCD.

SPECTROMETRE CCD.- le spectromètre utilisé est un CCD de marque Avantes, modèle AvaSpec-2048. Il est relié à une fibre optique permettant le transport du flux lumineux du correcteur cosinus au détecteur passant par un diaphragme qui sert à diminuer le flux lumineux afin de ne pas saturer le détecteur. Ce détecteur CCD est connecté à un ordinateur qui acquière les mesures grâce au logiciel Avasoft. Avant chaque mesure une calibration est effectuée avec la lampe de calibration Avalight-DHS d'Avantes combinant une lampe halogène et deutérium.



(a) (b)

Figure 2-12 (a) Dispositif expérimental pour la mesure de l'irradiance avec le détecteur CCD et (b) radiomètre VLX-3W équipé d'une sonde CX.

RADIOMETRE.- le radiomètre VLX-3W est équipé de trois sondes (cellules photoélectriques) permettant de mesurer l'irradiance (mW/cm^2) des différents types de rayonnements UV (UV−A ou UV−B ou UV−C):

- Sonde CX−365 : calibrée pour la zone spectrale 355−375 nm (UV−A)
- Sonde CX−312 : calibrée pour la zone spectrale 280−320 (UV−B)
- Sonde CX−254 : calibrée au spectrale 254 nm (UV−C)

Le radiomètre mesure l'irradiance du pic centré à 365nm alors que le spectromètre mesure sur une zone spectrale qu'on définit.

2.3.4.2 METHODES DE ANALYSE/ METHODES DE QUANTIFICATION

2.3.4.2.1 SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE-VISIBLE (UV-VIS)

La spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible a été utilisée pour quantifier la concentration du bleu de méthylène durant les tests de photocatalyse. Le bleu de méthylène absorbe les photons dans le domaine UV-Vis, cette absorption est liée à la concentration du bleu de méthylène par la loi de Beer-Lambert

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \times l \times C$$

où A_λ est l'absorption pour un longueur d'onde λ, ε_λ l'absorptivité molaire pour une longueur d'onde λ, l le trajet optique et C la concentration molaire du bleu de méthylène.

L'absorption entre 200 nm et 800 nm des solutions du bleu de méthylène a été mesurée par un spectromètre UV-Vis Lambda 45 de chez Perkin-Elmer. La concentration du bleu de méthylène a été calculée à partir de l'absorption à 664 nm.

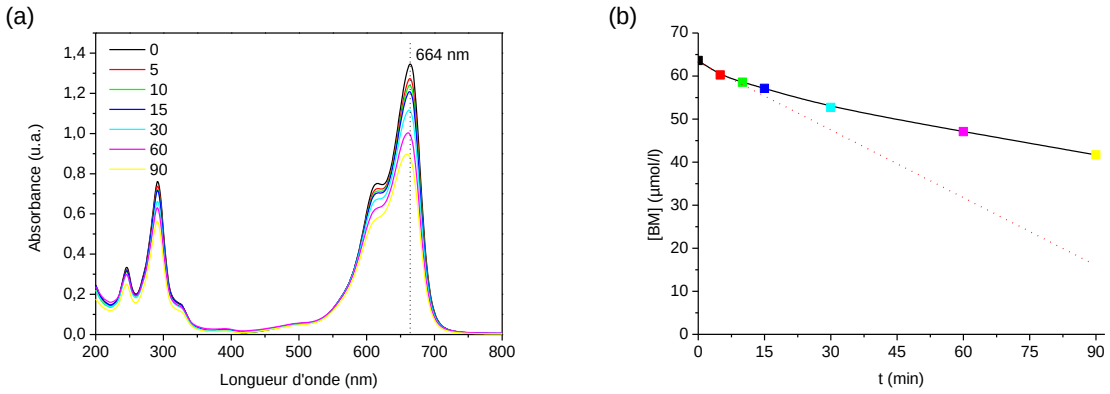


Figure 2-13 (a) Spectres d'absorption du bleu de méthylène au cours du test de photocatalyse en présence de TiO_2 sous irradiation UV-365, (b) concentration de bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation. La vitesse initiale est représentée comme un trait rouge.

La figure 2-13a présente les spectres UV-Vis du bleu de méthylène au cours de sa décoloration en présence de TiO_2 sous irradiation UV-365. Les concentrations du bleu de méthylène calculées à partir de leur absorption à 664 nm sont présentées sur la figure 2-14b. La vitesse initiale est calculée à partir de la variation de la concentration de bleu de méthylène entre 0 et 15 minutes et correspond à la pente de la ligne rouge de la figure 2-13b.

2.3.4.2.2 CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PRESSION (HPLC)

L'HPLC est une technique qui permet la séparation et quantification des diffèrentes molécules contenues dans une solution. Elle est fondée sur l'affinité des molécules pour une phase solide (colonne) et liquide (éluant). Un volume de 50 µl d'échantillon (prélevé) est injecté à dans une colonne, puis entrainé dans la colonne grâce à un liquide (éluant). Les molécules vont traverser la colonne suivant leur affinité avec la phase stationnaire. Ainsi, des temps d'élution, appelés temps de rétention, différents seront obtenues pour des différents composes. A la sortie de la colonne les molécules vont sont analysées par détection UV.

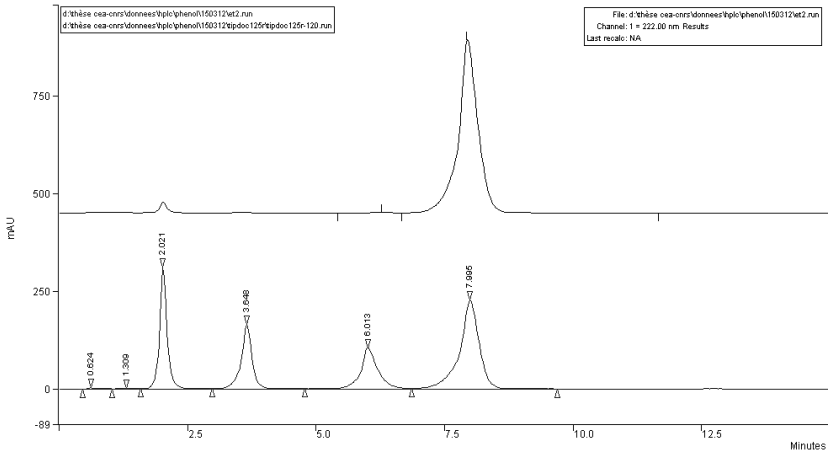


Figure 2-14 Chromatogramme du matrice contenant du phénol, catéchol, 1,4 benzoquinone et hydroquinone (en bas) et du prélèvement à 90 minutes du test photocatalytique dans du phénol sous irradiation UV-365 en présence de nanoparticules de Pd-TiO_2 (en haut).

La figure 2-14 présente le chromatogramme d'un prélèvement à 90 minutes du test photocatalytique dans du phénol sous irradiation UV-365. Il est possible de différencier le phénol des sous-produits de réaction car ils ont des temps de rétention différents, phénol (8 min.), catéchol (5,9 min.), 1-4 benzoquinone (3,7 min.) et l'hydroquinone (2 min.) La concentration de chaque composant est calculée à partir de ces aires par rapport à une courbe d'étalonnage.

Deux conditions expérimentales ont été utilisées durant ce travail, pour l'analyse de l'acide formique et un pour l'analyse du phénol.

L'analyse de l'acide formique a été réalisée en utilisant une chaine HPLC Varian avec une pompe STAR 230, un autosampler STAR 410, une colonne ICSep Coregel 87H de dimensions 300 x 7,8 mm de chez Transgenomic, une colonne de garde de 20 mm chauffée à 30°C et couplé à un détecteur STAR UV-Vis 325 réglé à 210 nm. L'éluant été une solution aqueuse d'H_2SO_4 à pH 2.

L'analyse du phénol a été réalisée en utilisant une chaine HPLC Varian avec une pompe STAR 230, un autosample STAR 410, une colonne Hypersil BDS-C18 de dimensions 4 x 125 mm de chez Agilent le tout couplé à un détecteur STAR 330 à barrette de diodes (DAD). L'éluant été un mélange de 1% méthanol et 99% d'une solution aqueuse d'H_3PO_4 à pH 3.

Les chromatogrammes ont été exploités avec le logiciel Interactive Graphics de la suite Varian Star Workstation.

2.3.5 TEST DE VIEILLISSEMENT-PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le test de vieillissement sert à mesurer la stabilité des catalyseurs en réalisant plusieurs cycles de photocatalyse. Il suit le même protocole que celui utilisée pour le test de photocatalyse à la seule différence qu'une fois la concentration du polluant est nulle, une solution concentrée du polluant est ajouté dans le réacteur afin de revenir aux conditions initiales.

Dans ce test cinq prélèvements de 0,5 ml sont fait durant chaque cycle. Dès le deuxième cycle 2,5 ml d'acide formique à 43,4 mmol/L sont ajoutés au réacteur afin de revenir aux conditions de volume (50 ml) et concentration d'acide formique (2,17 mmol/L) initiales.

Puisque à chaque prélèvement une partie du catalyseur est éliminée une légère diminution de l'activité est attendue après chaque cycle.

2.3.6 PHOTOCATALYSEUR DE REFERENCE: TiO_2 DEGUSSA P25

Le dioxyde de titane Degussa P25 dont les caractéristiques physico-chimiques sont représentées dans le Tableau 2-1, est le photocatalyseur utilisé comme référence dans les études de photocatalyse, car il est trouvé dans la majorité des cas le plus efficace des dioxyde de titane. Le TiO_2 P25 est issu de l'oxydation du chlorure de titane$TiCl_4$ dans un réacteur à flamme et utilisé sous forme de poudre blanche.

Tableau 2-1 Caractéristiques physico-chimiques du TiO_2 Degussa P25.

Nom commercial	**Fournisseur**	**Structure cristalline**	**Surface spécifique**	**Taille moyenne des particules**	**PZC**
Degussa P25	Evonik	80% anatase 20% rutile	50 m2/g	32 nm	6−6.5

Chapitre 3 : Nanoparticules à base de TiO_2

3.1 Nanoparticules à base de M-TiO_2 55

3.1.1 Synthèse par pyrolyse laser 55

3.1.1.1 Traitement thermique 57

3.1.2 Caractérisation 57

3.1.2.1 Morphologie 57

3.1.2.2 Diffraction de rayons X 59

3.1.2.3 Propriétés chimiques 60

3.1.2.3.1 Dosage des dopants 61

3.1.2.3.2 Analyse XPS des dopants 61

3.1.2.3.2.1 Titane et oxygène 62

3.1.2.3.2.2 Dopants 64

3.1.2.4 Propriétés optiques 68

3.1.3 Bilan 69

3.1.4 Activité photocatalytique 69

3.2 Nanoparticules de Pd-TiO_2 – une étude approfondie 73

3.2.1 Synthèse de Pd-TiO_2 73

3.2.2 Caractérisation de Pd-TiO_2 74

3.2.2.1 Morphologie 74

3.2.2.2 Propriétés chimiques 76

3.2.2.2.1 Dosage de Pd 76

3.2.2.2.2 Analyse XPS de Pd 76

3.2.2.2.2.1 Effet de la température de réduction 78

3.2.2.2.2.2 Effet du temps de stockage après réduction 80

3.2.2.3 Propriétés optiques 81

3.2.2.4 Bilan 81

3.2.3 Activité photocatalytique des échantillons Pd-TiO_2 82

3.2.3.1 Test au bleu de méthylène 82

3.2.3.2 Test à l'acide formique 84

3.2.3.3 Test au phénol 88

3.2.4 Test de vieillissement 91

3.2.4.1 Bilan 92

3.3 Conclusion du chapitre 95

Ce chapitre a pour objectif de donner des informations spécifiques aux synthèses de nanoparticules de dioxyde de titane dopées* (M-TiO_2 avec M = Fe, Cu, Pd, Si, N) ainsi que de caractériser leurs propriétés physico-chimiques, optiques et photocatalytiques. Une partie importante de ce chapitre sera réservée au cas spécial du dioxyde de titane dopé avec palladium (Pd-TiO_2).

3.1 NANOPARTICULES A BASE DE M-TiO_2

Dans le cadre de ce travail, des nanoparticules de TiO_2, Fe-TiO_2, Cu-TiO_2, Pd-TiO_2 et N-TiO_2 et Si-TiO_2 ont été synthétisés et caractérisés.

3.1.1 SYNTHESE PAR PYROLYSE LASER

Les nanoparticules ont été synthétisées par pyrolyse laser à partir de tétraisopropoxyde de titane (TTiP) en aérosol comme précurseur de Ti et O. Afin d'introduire les différents dopants, le TTiP est mélangé avec les réactifs ou gaz contenant les atomes que l'on veut introduire dans le TiO_2. La composition des différents précurseurs est résumée dans le tableau 3-1.

Tableau 3-1 Composition des précurseurs des échantillons M-TiO_2.

Echantillon	Précurseur	Dopant dans le précurseur	
		Atome	at. % M/Ti
TiO_2	320g TTiP	---	---
Fe-TiO_2	169g TTiP + 20ml Acétylacétone + 8,4g Ferrocene	Fe	8,6
Cu-TiO_2	175g TTiP + 150ml Xylène(6,5)/Ethylacetate(3,5) + 4,16g Acétylacétonate de Cuivre (II) (LACCO)	Cu	3,8
Pd-TiO_2	174g TTiP + 200ml Ethanol + 0,43g Acétylacétonate de Palladium (II)	Pd	0,23
N-TiO_2	TTiP + 100 ml/min NH_3	N	18,8
Si-TiO_2	TTiP + 14 ml/min SiH_4	Si	24

Pour la synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane, le TTiP seul est utilisé car il contient des atomes de titane et d'oxygène dans sa composition. Dans le cas de TiO_2 dopé avec un métal ; le

* Dans cette thèse le terme dopé doit être compris au sens large. Dans ce travail il s'applique à l'introduction des atomes ou particules dans une matrice de TiO_2.

ferrocène est utilisé comme source de fer. Afin de bien disperser le fer dans le TTiP, celui-ci a été dissous préalablement dans de l'acétylacétone. Dans le cas de Cu et Pd, des acétylacetonate de cuivre et de l'acétylacetonate de palladium sont utilisés comme précurseurs. Afin de bien disperser le Cu et le Pd, ces précurseurs sont dissous dans des solvants comme le xylène (voir tableau 3-1).

Dans le cas de Si et N, l'introduction du dopant ne se fait pas de façon directe dans le précurseur liquide. De l'ammoniac (NH_3) et du gaz silane (SiH_4) sont utilisés (durant la phase d'entrainement des aérosols de TTiP) pour le dopage à l'azote et au silicium respectivement.

Pendant la synthèse, les précurseurs sont d'abord transformés en aérosols (gouttelettes liquides) par le système pyrosol et ensuite entrainés vers le réacteur où ils interagissent avec le laser (schéma du montage sur la figure 2-1). Les principales conditions de l'expérience de pyrolyse laser sont résumées dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2 Résumé des conditions de synthèse de nanoparticules à base de TiO_2.

Echantillon	Précurseur[†] (g/h)	Gaz d'entrainement		Gaz sensibilisateur		Puissance Laser (W)	Production (g/h)
		gaz	débit (ml/min)	gaz	débit (ml/min)		
TiO_2	35	Ar	3000	C_2H_4	400	1100	6,5
Fe-TiO_2	80	He	2000	C_2H_4	1000	450	9,4
Cu-TiO_2	25	He	2000	C_2H_4	800	600	5,2
Pd-TiO_2	79	Ar	2000	---	---	1000	3,5
N-TiO_2	2,5	Ar	1400	*NH_3*	*100*	1080	0,9
Si-TiO_2	45	Ar	2000	*SiH_4*	15	670	12

La figure 3-1 présente les clichés des poudres obtenues après synthèse (brut de synthèse). Les poudres ont des couleurs diverses qui varient du gris, vert/noir et bleu/noir. La couleur de ses poudres est liée principalement aux dérivés issus de la décomposition des précurseurs et/ou du sensibilisateur.

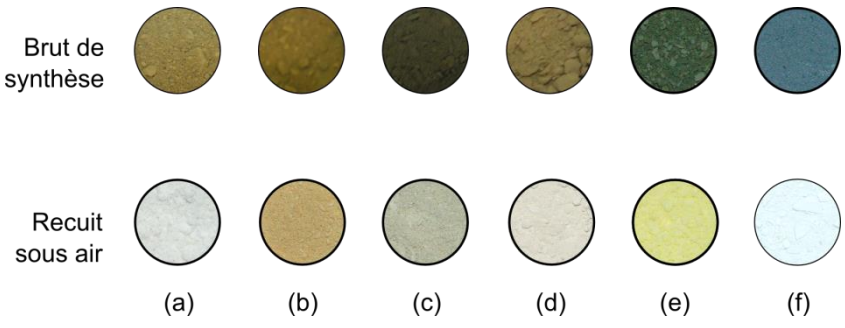


Figure 3-1 Clichés des poudres obtenues directement après synthèse (ligne supérieure) et recuits sous air à 400°C (ligne inférieure). (a) TiO_2 ; (b) Fe-TiO_2 ; (c) Cu-TiO_2 ; (d) Pd-TiO_2 ; (e) N-TiO_2 et (f) Si-TiO_2.

[†] Débit de consommation de précurseur.

3.1.1.1 TRAITEMENT THERMIQUE

Afin d'éliminer les dérivés carbonés des poudres, celles-ci sont soumises à un recuit sous air à 400°C[‡]. Pignon[92] a montré que le recuit à cette température ne modifie pas significativement l'organisation des nanoparticules de TiO_2 synthétisées par pyrolyse laser (pas de modification des diagrammes de rayons X avant et après recuit). Après les recuits, on constate que les nanoparticules de TiO_2 ont une couleur blanche ; celles avec du fer sont de couleur jaune semblable à la couleur du ferrocène ; celles avec du cuivre sont de couleur vert pâle, caractéristique de l'acétate de fer ; celles avec de palladium sont de couleur grisâtre caractéristique du palladium métallique, celles avec de l'azote ont une couleur jaune typique de N-TiO_2.

Au premier regard, la couleur des échantillons synthétisés par pyrolyse laser indique que les dopants introduit dans les solutions précurseurs sont bien présents dans les poudres finales. A ce stade il faut se poser les questions suivantes : à quelle concentration et à quel degré d'oxydation sont-ils présents dans le solide ? sont-ils distribués de façon homogène ?… toutes ces questions seront abordées dans le paragraphe suivant.

3.1.2 CARACTERISATION

Les échantillons recuits ont été caractérisés par des techniques d'analyse physiques et chimiques. La morphologie, les propriétés optiques et la composition chimique des nanoparticules de M-TiO_2 ont été déterminées.

3.1.2.1 MORPHOLOGIE

La morphologie des nanoparticules de M-TiO_2 recuites à 400°C et de Fe-TiO_2 recuit à 600°C a été analysée par microscopie électronique à transmission (MET) (Figure 3-2).

[‡] Sauf dans le cas du Fe-TiO_2 ou la température de recuit a été fixé à 600°C.

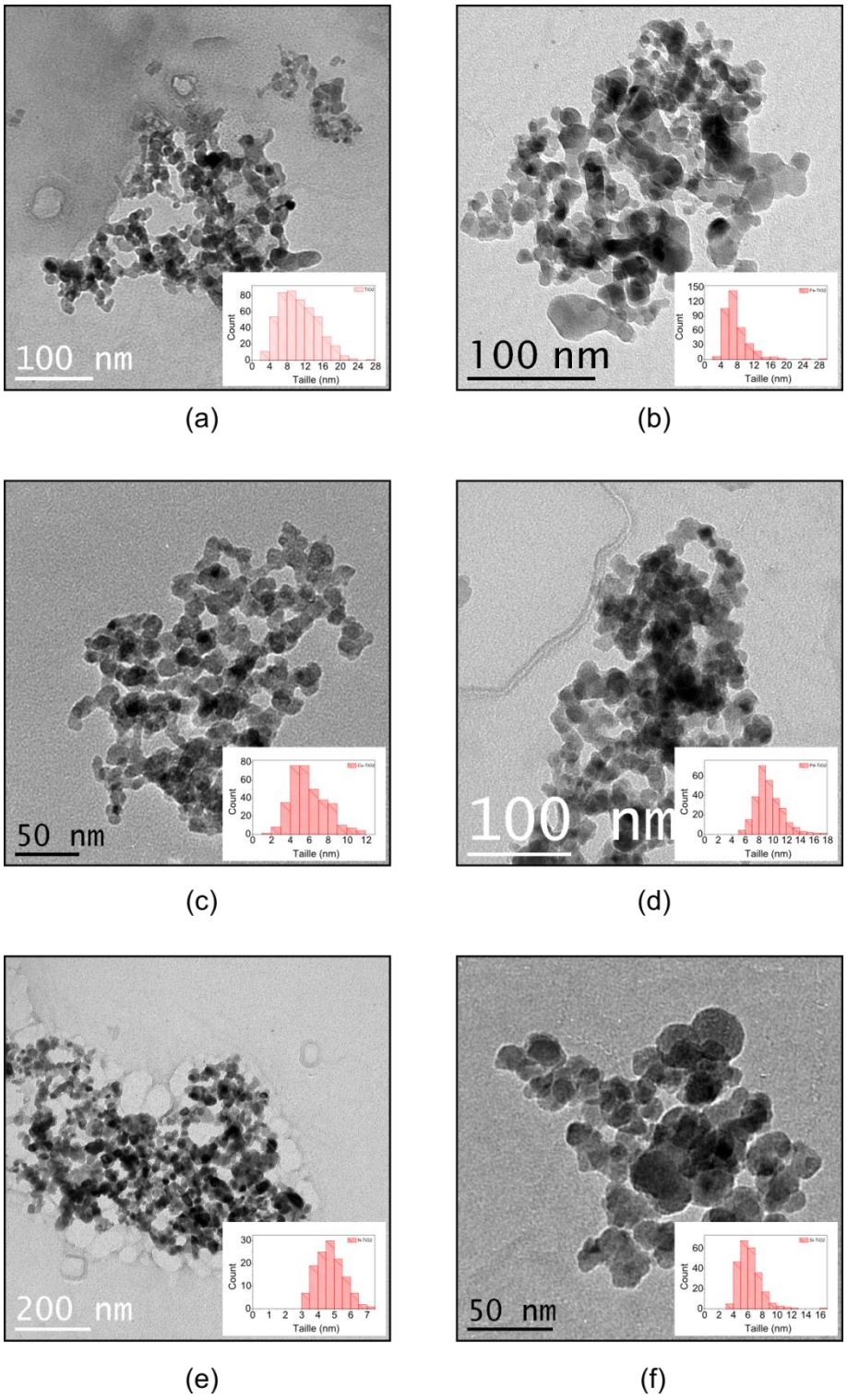


Figure 3-2 Clichés MET des nanoparticules à base de TiO_2 après recuit. (a) TiO_2 ; (b) Fe-TiO_2 ; (c) Cu-TiO_2 ; (d) Pd-TiO_2 ; (e) N-TiO_2 et (f) Si-TiO_2 après recuit à 400°C. En insert les distribution des tailles des nanoparticules.

Les poudres issues de la synthèse par pyrolyse laser sont composées par des nanoparticules sphériques, le comptage des diamètres de nanoparticules montre qu'elles ont toutes des distributions de taille entre 5 et 20 nm (insert de chaque cliché).

3.1.2.2 DIFFRACTION DE RAYONS X

Suite à la caractérisation par MET, la structure cristalline des échantillons a été déterminée par diffraction des rayons X.

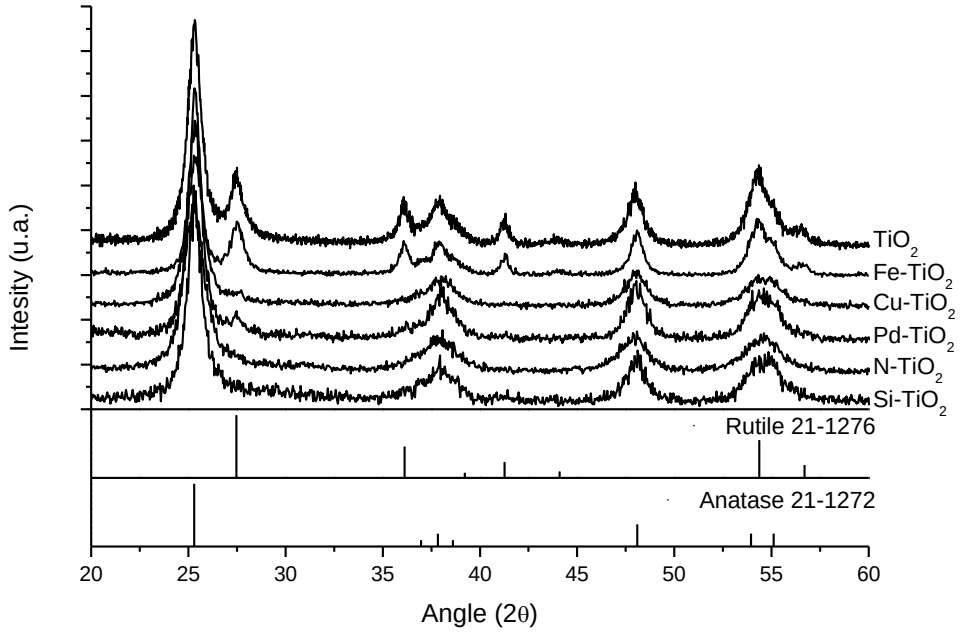


Figure 3-3 Diffractogrammes des échantillons à base de TiO_2 recuits à 400°C et Fe-TiO_2 recuit à 600°C.

La figure 3-3 présente les diffractogrammes des poudres recuites. En comparant les pics de diffraction de nos échantillons à des références de diffraction de TiO_2 en phase anatase et rutile, on constate que les échantillons sont composés uniquement par des cristallites de TiO_2. Dans le cas de N-TiO_2 et Si-TiO_2 les cristallites de TiO_2 se trouvent exclusivement en phase anatase. Dans le cas de nanoparticules dopées avec des métaux les cristallites de TiO_2 se trouvent sous forme anatase et rutile. Les proportions des phases cristallines (anatase et rutile) sont résumées dans le tableau 3-3.

Dans le cas des échantillons formés par les phases anatase et rutile, la formation de la phase rutile est expliquée par l'ajout de sensibilisateur/d'éthylène (C_2H_4) ou par l'augmentation de la puissance laser pendant la synthèse. Dans les deux cas une hausse de la température dans la zone de réaction est attendue, favorisant la formation de la phase rutile[92].

Dans le cas du TiO_2 en présence de sensibilisateur et avec une puissance laser élevée, on observe la formation directe de rutile. Néanmoins sa formation est limitée par le débit d'Ar qui diminue le temps de résidence des nanoparticules dans la zone de réaction.

Dans le cas du Cu-TiO_2 le débit de sensibilisateur est assez élevé mais la puissance laser est faible, en plus le mélange réactionnel contient de l'hélium qui refroidi plus efficacement que l'Ar. Une phase majoritaire anatase est donc attendue.

Dans le cas du Pd-TiO_2 aucun sensibilisateur est utilisé et le débit d'entrainement est significatif, la formation d'une phase anatase est attendue. La faible teneur en rutile dans cet échantillon est liée à la puissance laser élevée.

Dans Fe-TiO_2 le même résultat observé en Cu-TiO_2 est attendu, la formation de rutile dans cet échantillon est liée au recuit à 600°C après sa synthèse.

Il est possible de calculer les tailles des cristallites d'anatase et rutile à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction et l'équation de Scherrer. Les tailles obtenues sont présentées dans le tableau 3-3. Les tailles sont comprises entre 7 et 14 nm, en accord avec celles obtenues par MET.

Le tableau 3-3 résume les propriétés physiques des nanoparticules de M-TiO_2 et de la poudre commerciale Degussa P25 de chez Evonik.

Tableau 3-3 Bilans des propriétés physiques des nanoparticules à base de TiO_2 après recuit.

Echantillon	Couleur	DRX				MET Taille (nm)	BET		DRS Gap (eV)
		Anatase		Rutile			Taille (nm)	S_{BET}* (m^2/g)	
		%	Taille (nm)	%	Taille (nm)				
P25	Blanche	80	24	20	33	25	31	50	3,1
TiO_2	Blanche	79	10	21	9	10	16	95	3,0
Fe-TiO_2	Jaune pâle	80	14	20	11	7	18	85	2,6
Cu-TiO_2	Verte pâle	95	8	5	12	5	17	92	2,9
Pd-TiO_2	Gris	94	10	6	12	9	17	91	3,1
N-TiO_2	Jaune	100	7	0	--	5	9	169	2,4 et 3,2
Si-TiO_2	Blue	100	10	0	--	5	23	70	2,9

*S_{BET} surface spécifique.

Les tailles calculées à partir des données de DRX et MET sont en accord mais inférieures à celles obtenues en BET. Les nanoparticules synthétisées par pyrolyse laser sont plus petites que celle du Degussa P25 synthétisé par combustion.

3.1.2.3 PROPRIETES CHIMIQUES

L'analyse des propriétés chimiques permet de vérifier l'introduction des dopants dans le TiO_2, d'estimer leur concentration et distribution dans le volume des nanoparticules, et de déterminer leur état d'oxydation.

3.1.2.3.1 DOSAGE DES DOPANTS

Afin de connaitre le nombre des dopants introduits pendant les synthèses, ils ont été dosés par des techniques d'ICP-OES[§] (métaux), gaz/conductivité thermique (TCD) (azote) et XPS. Le tableau 3-4 regroupe les teneurs en dopant dans les nanoparticules de TiO_2 (obtenues par les différentes techniques d'analyse).

Tableau 3-4 Bilan des teneurs des dopants dans les échantillons de M-TiO_2.

Echantillon	Dopant	at. % M/Ti	at. % M/Ti recuit sous air		Rendement**	
		Précurseur	ICP-OPS ou Gaz/TDC	XPS	Volume (ICP , GAZ)	Surface (XPS)
TiO_2	---	---	---	---	---	---
Fe-TiO_2	Fe	8,6	4,1	5,6	48	65
Cu-TiO_2	Cu	3,8	2,2	3,6	58	95
Pd-TiO_2	Pd	0,23	0,20	0,31	87	138
N-TiO_2	N	18,8	2,3	1,8<N<6,6	12	10<N<35
Si-TiO_2	Si	24	---	79,0	---	116

** Rendement de dopage (100 x at. % ICP / at.% Précurseur)

L'analyse par XPS dose la teneur des dopants uniquement sur la surface des nanoparticules tandis que l'analyse ICP et Gaz dose la teneur des dopants dans le total du volume des nanoparticules. Les résultats des dosages dans le volume (ICP et Gaz) confirment les premières observations sur la coloration des échantillons, la technique de pyrolyse laser a permis dans tous les cas l'introduction des dopants dans le TiO_2. Pour des teneurs <10 at.% les teneurs trouvées dans le volume sont en accord avec celles introduites dans le précurseur.

Par rapport aux teneurs des dopants dans le volume (ICP ou analyse gaz) et celles calculées dans le précurseur, le rendement du dopage se trouvent au-delà de 48% dans le cas de dopage métallique. Dans le cas de N-TiO_2 le rendement d'insertion d'azote est 12% dans l'échantillon recuit et de 52% dans l'échantillon brut de synthèse, des pertes d'N liées au recuit sont responsables de la diminution du rendement.

A partir des dosages des dopants en surface et dans le volume, nous observons qu'il existe un enrichissement des atomes en surface, s'expliquant par la migration des métaux vers la surface pendant le recuit. Ce comportement ne s'applique pas au dopage à l'azote, car à la différence des atomes métalliques, le recuit à 400°C va entraîner la perte d'N par oxydation et dégazage (NO_x, N_2).

3.1.2.3.2 ANALYSE XPS DES DOPANTS

[§] inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OPS), spectrometrie d'emmision au plasma –spectrométrie d'emmision optique.

Les caractérisations XPS ne servent pas seulement à quantifier les atomes de surface mais aussi à déterminer les états d'oxydation des dopants (Fe 2p, Cu 2p, Pd 3d, N 1s, Si 2p), du titane (Ti 2p) et de l'oxygène (O 1s) sur la surface des nanoparticules.

3.1.2.3.2.1 TITANE ET OXYGENE

Les niveaux de cœur du Ti 2p et de l'O 1s sont les composantes principales de TiO_2, ils ont des signaux assez similaires dans tous les échantillons étudiés. Les résultats sont regroupés dans les paragraphes Ti 2p et O 1s pour tous les échantillons.

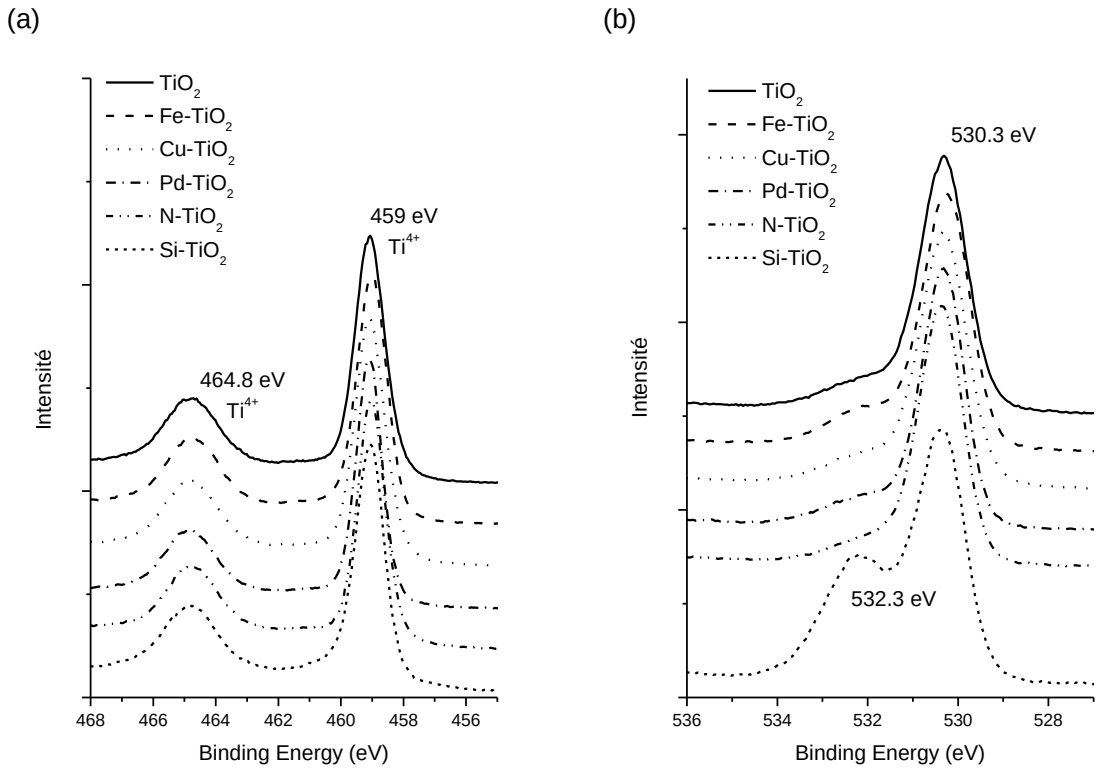


Figure 3-4 Spectres XPS des niveaux (a) Ti 2p et (b) O 1s des échantillons de M-TiO_2 recuits à 400°C.

Ti 2p : Les spectres de niveau de cœur de Ti 2p de tous les échantillons étudiés sont présentés sur la figure 3-4a. Il existe des pics centrés vers 459 eV et 465,8 eV correspondant au Ti^{4+} (correspondant au TiO_2) dans les niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ respectivement.

O 1s : les spectres sont représentés sur la figure 3-4b. Deux pics principaux sont observés vers 530,3 eV et 532,3 eV correspondant à O^{2-} du réseau Ti-O-Ti dans le volume et de -O-H sur la surface du semiconducteur respectivement[118], [119]. Le Si-TiO_2 est le seul échantillon sensiblement différent au niveau du pic à 532.2 eV dû à la présence de SiO_2-TiO_2.

Nous avons calculé le nombre d'atomes de Ti et O à partir des aires des pics et de ses sections efficaces. Les rapports O/Ti calculés à partir de ces données sont résumés sur le tableau 3-5. Dans le cas de TiO_2, la valeur du rapport O/Ti nous indique qu'il existe 2,1 atomes d'oxygène pour chaque atome de Ti ; cette valeur est concordante avec la formulation de TiO_2 (2 atomes d'O pour chaque atome de Ti), le léger excès en O est lié aux lacunes de Ti, aux molécules de NO_x sur la surface et à l'incertitude pendant l'acquisition et traitement de données. Pour les nanoparticules dopées, l'excès en O peut être lié à la présence des oxydes, particulièrement dans le cas de SiO_2/TiO_2 où la teneur en silicium est importante malgré le débit de SiH_4 très réduit.

Tableau 3-5 Bilan des états d'oxydation de dopants et rapport O/Ti pour les échantillons M-TiO_2 recuits sous air.

Echantillon	Atome	Etat d'oxydation (% Ion/Total)					Rapport at. O/Ti	Rapport (XPS) at.% M/Ti
		-3	0	2+	3+	4+		
TiO_2		---	---	---	---	---	2,1	
Fe-TiO_2	Fe	---	23	37	40	---	2,3	5,6
Cu-TiO_2	Cu	---	100	---	---	---	2,2	3,6
Pd-TiO_2	Pd	---	37	63	---	---	2,3	0,31
N-TiO_2	N	11	---	29	---	60	2,2	1,8<N<6,6
Si-TiO_2	Si	---	---	---	---	100	2,6	79,0

3.1.2.3.2.2 DOPANTS

Fe 2p : le spectre XPS de cœur de Fe 2p de l'échantillon Fe-TiO_2 est représenté sur la figure 3-5. Le spectre est composé des sous-niveaux $2p_{3/2}$ (705 – 715,5 eV) et $2p_{1/2}$ (715,5 – 730 eV). La décomposition de ses deux sous-niveaux montre la présence de Fe^0 à 707 eV, Fe^{2+} à 708,6 eV et Fe^{3+} à 710,2 eV et des satellites de Fe^{2+} et Fe^{3+} [120], [121]. La distribution des états du Fe calculé à partir de la décomposition des sous-niveaux est : 23% de Fe^0, 37% de Fe^{2+} et 40% de Fe^{3+} et correspond au Fe métallique et aux oxydes FeO et Fe_2O_3. Ces résultats sont en accord avec l'excès d'oxygène (O/Ti). Le rapport atomique du Fe/Ti sur la surface, calculé à partir des signaux du Fe 2p et Ti 2p est 5,6 at.% Fe/Ti.

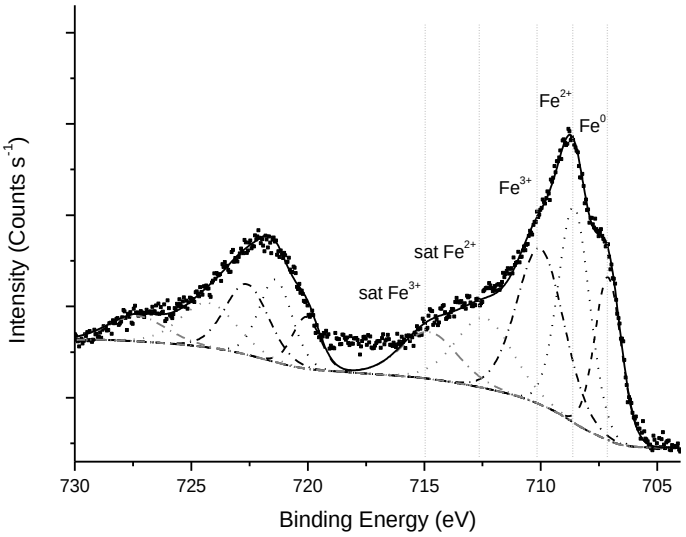


Figure 3-5 Spectre XPS de cœur de Fe 2p de l'échantillon Fe-TiO_2 (en trait la décomposition du massif de Fe 2p).

Cu 2p : le spectre XPS de cœur de Cu 2p de l'échantillon Cu-TiO_2 est représenté sur la figure 3-6. Le spectre est composé des sous-niveaux $2p_{3/2}$ (928 – 945 eV) et $2p_{1/2}$ (945 – 960 eV). L'analyse des deux sous-niveaux montre deux pics vers 932,6 eV et 952,6 eV[122]. Ces pics correspondent au Cu dans l'état métallique. En plus de ces deux pics, une bosse autour de 947 eV est observée, correspondant à une faible teneur en Cu_2O qui est à l'origine du léger incrément dans le rapport O/Ti. Le rapport atomique du Cu/Ti sur la surface, calculé à partir des signaux du Cu 2p et Ti 2p est 3,6 at.% Cu/Ti.

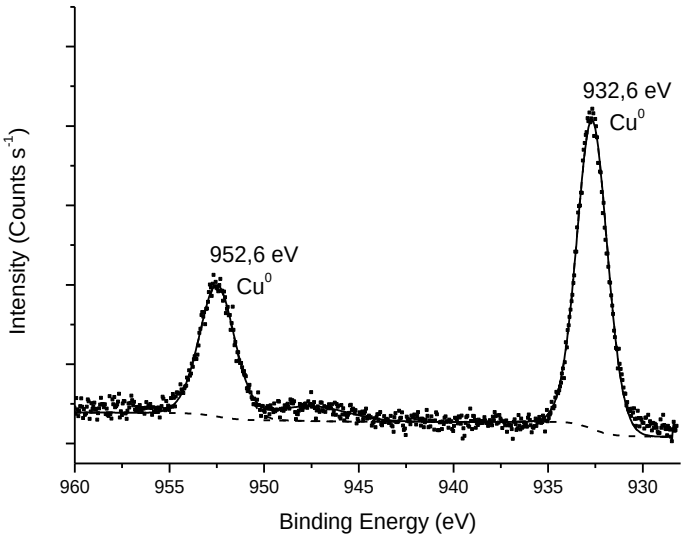


Figure 3-6 Spectre XPS de cœur Cu 2p de l'échantillon Cu-TiO_2 (en trait la décomposition du massif de Cu 2p).

Pd 3p : le spectre XPS de cœur de Pd 3d de l'échantillon Pd-TiO_2 est représenté sur la figure 3-7. Le spectre est composé des sous-niveaux $3d_{5/2}$ (333 – 339 eV) et $3d_{3/2}$ (339 – 346 eV). La décomposition de ses deux sous-niveaux indique la présence de Pd^0 à 335,3 eV et Pd^{2+} à 336,5 eV [123] avec une contribution du Pd^{2+} plus importante (63%) qui explique l'incrément du rapport O/Ti par la formation de PdO. Le rapport atomique de Pd/Ti sur la surface calculé à partir des signaux du Pd 3d et Ti 2p est 0,3 at.% Pd/Ti.

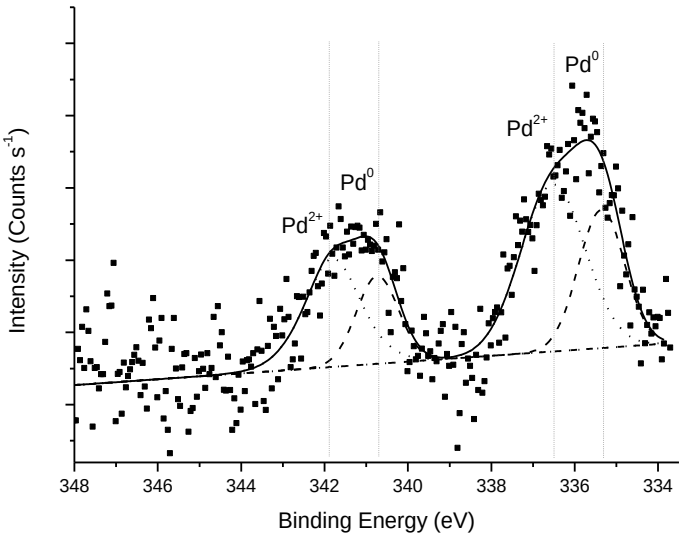


Figure 3-7 Spectre XPS de cœur de Pd 3d de l'échantillon Pd-TiO_2 avec une teneur en Pd de 0,3 at.% Pd/Ti (en trait la décomposition du massif de Pd 3d).

N 1s : le spectre XPS de cœur de N 1s de l'échantillon N-TiO_2 est représenté sur la figure 3-8. La décomposition du spectre montre trois états de l'N dans le TiO_2 : le premier avec un pic vers 396,5 eV qui est lié à l'N substitutionnel (Ti-N-Ti), un deuxième avec un pic vers 400,2 eV lié à l'N interstitielle (N-O) et un troisième avec un pic vers 402,9 eV lié à l'N absorbé sur la surface (NO_2) de TiO_2[69], [124]. La contribution de chaque espèce correspond à : 11% pour Ti-N-Ti, 29% pour NO et 60% pour NO_2. Le rapport atomique de N/Ti sur la surface calculé à partir des signaux du N 1s et Ti 2p est 15 at.% N/Ti dont 1,8% d'N substitutionnel et 6,6% interstitiel.

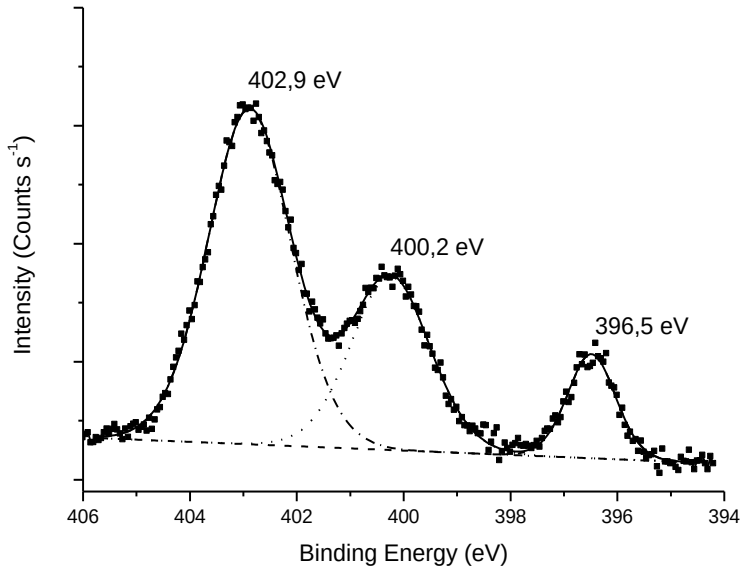


Figure 3-8 Spectre XPS de cœur de N 1s de l'échantillon N-TiO_2 recuit à 400°C sous air (en trait la décomposition du massif).

L'analyse XPS globale (entre 4eV et 1200eV), non présentée ici, montre que tous les échantillons étudiés ont un faible pic vers 400 eV. Ce signal ne peut pas provenir des échantillons aux mêmes, sauf dans le cas de N-TiO_2, car il n'existe pas de source d'azote pendant la synthèse. Ce signal doit donc provenir de l'N adsorbé de l'environnement (contamination). Cette contamination empêche donc de donner une teneur précise en N particulièrement dans l'échantillon N-TiO_2. La valeur minimal montrée dans le tableau 3-4 corresponde à l'N substitutionnel, la valeur maximale corresponde à la somme d'N substitutionnel plus l'N interstitiel.

Si 2p : le spectre XPS du cœur du Si 2p de l'échantillon Si-TiO_2 est représenté sur la figure 3-9. Seul est présent Si^{4+} sous la forme de SiO_2 avec un pic vers 103,4 eV qui est à l'origine du rapport O/Ti élevé. Le rapport atomique du Si/Ti sur la surface calculé à partir des signaux du Si 2p et Ti 2p est 79 at.% Si/Ti.

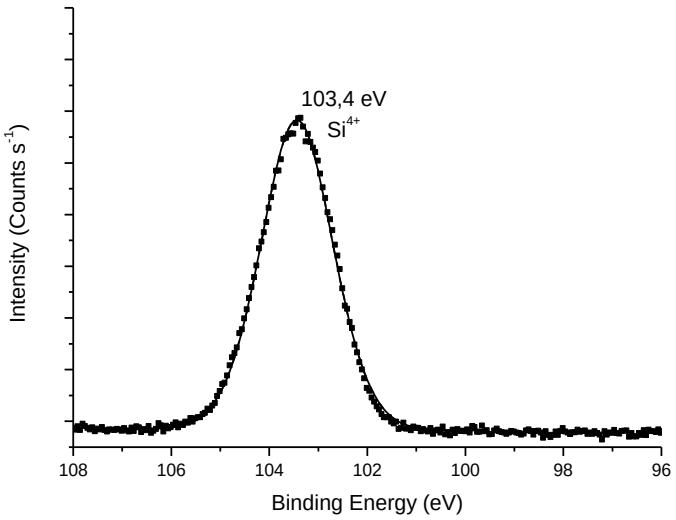


Figure 3-9 Spectre XPS de cœur du Si 2p de l'échantillon Si-TiO_2.

En conclusion de cette analyse XPS, le tableau 3-5 (page 3-45) résume la distribution des états d'oxydation des atomes dopants ainsi que le rapport O/Ti obtenus par l'analyse XPS. Les atomes métalliques se trouvent majoritairement sous forme oxydée suite à des recuits sous air synthétique, cela explique l'excès des atomes d'oxygène obtenu dans le rapport O/Ti. Dans le cas de Si-TiO_2 et N-TiO_2 l'excédent en O est dû à la présence de NO_x et SiO_2 formés sur la surface des nanoparticules.

3.1.2.4 PROPRIETES OPTIQUES

L'absorption de la lumière des nanoparticules de M-TiO_2 recuites sous air a été mesurée par spectrométrie de réflectance diffuse (DRS). (Figure 3-10)

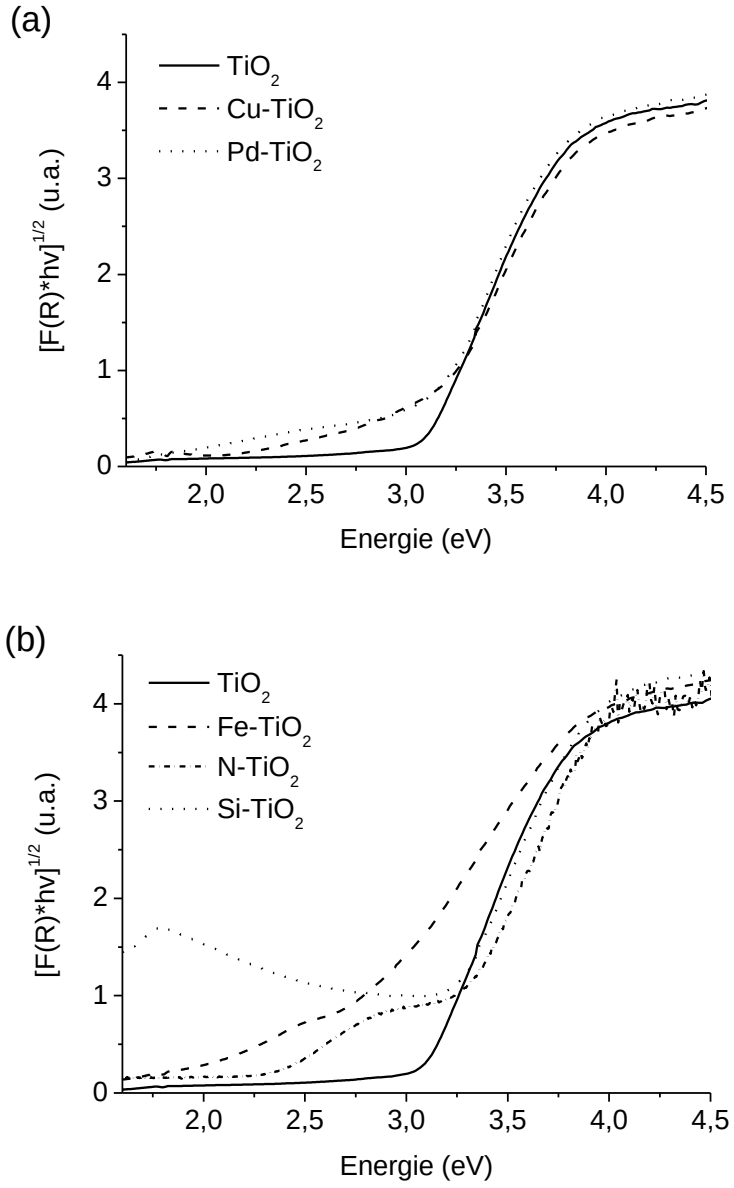


Figure 3-10 Spectres d'absorption des échantillons à base de TiO_2 recuits sous air. (a) TiO_2, Cu-TiO_2 et Pd-TiO_2; (b) Fe-TiO_2, N-TiO_2 et Si-TiO_2.

Les données d'absorption obtenues par DRS permettent de diviser les nanoparticules en deux types. TiO_2 ; Cu-TiO_2 et Pd-TiO_2 ont un seuil d'absorption dans l'UV autour de 3 eV correspondant au seuil d'absorption de TiO_2 en phase rutile (3,0 eV) et anatase (3,2 eV)[7]. Tandis que le Fe-TiO_2 ; N-TiO_2 et Si-TiO_2 absorbent des énergies en dessous de 3 eV (photons dans le domaine du visible). L'absorption dans le visible est liée à la superposition des niveaux énergétiques des dopants qui se localisent entre la bande de valence et de conduction du TiO_2. Des spectres similaires ont été observés par Navío

[121] et Teoh [125] pour Fe-TiO_2 et par Asahi pour N-TiO_2 [63]. Les bandes interdites sont résumées dans le tableau 3-3 (page 3-42).

3.1.3 BILAN

La technique de pyrolyse laser nous a permis de synthétiser des nanoparticules de TiO_2 et M-TiO_2 (Fe, Pd, Cu, N et Si). L'analyse de la teneur des dopants dans les nanoparticules confirme une introduction efficace des dopants avec de bons rendements (87% Pd, 58% Cu, 48% Fe) par rapport à ceux introduits dans le précurseur. L'analyse XPS montre que les atomes métalliques (Fe, Cu, Pd) se trouvent présents en tant qu'oxydes métalliques après recuit.

La synthèse des nanoparticules de TiO_2 et Fe-TiO_2, avec des propriétés cristallines similaires à celle de la poudre commerciale Degussa P25 mais avec des surfaces spécifiques doublées. Dans le cas de Fe-TiO_2, une absorption étendue au visible nous permettra de comparer les propriétés photocatalytiques de nanoparticules synthétisées par pyrolyse laser avec celle obtenue sur le catalyseur de référence (TiO_2 Degussa P25).

La synthèse des nanoparticules de Cu-TiO_2 et Pd-TiO_2 avec une composition cristalline (majoritairement anatase), des tailles et surfaces similaire nous permettra de tester l'effet de l'introduction de métal sur leurs propriétés photocatalytiques.

La synthèse des nanoparticules N-TiO_2 et Si-TiO_2 de structure anatase et ayant des absorptions étendue dans le domaine visible nous permettra d'étudier l'impact de l'ajout de ces atomes sur les propriétés photocatalytiques en lumière visible.

3.1.4 ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE

Les propriétés photocatalytiques des échantillons, ont été testées en utilisant une solution de 2,17 $mmol.l^{-1}$ d'acide formique irradiée sous lumière UV-Vis (115 $\mu mol.s^{-1}.m^2$ de photons à 365nm). La concentration de l'acide formique en fonction du temps d'irradiation est suivie par chromatographie liquide (HPLC). Le TiO_2 Degussa P25 composé de TiO_2 sous forme anatase (75%) et rutile (25%) a été pris comme référence.

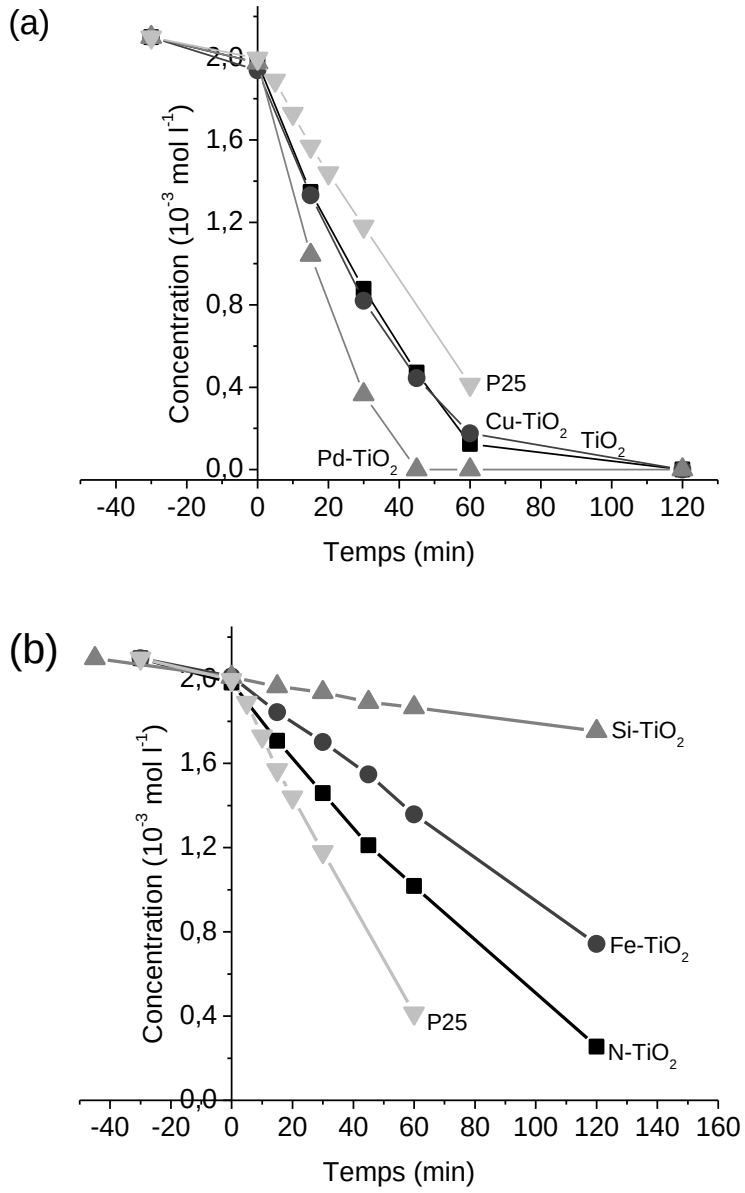


Figure 3-11 Décomposition d'acide formique en présence des nanoparticules à base de TiO_2 sous irradiation UV-Vis (290-780 nm). (a) TiO_2 Degussa P25 (triangle bas), TiO_2 pyrolyse laser (carré), Cu-TiO_2 (circule) et Pd-TiO_2(triangle haut); (b) Si-TiO_2(triangle haut), Fe-TiO_2(circule), N-TiO_2 (carré) et TiO_2 Degussa P25 (triangle bas).

La figure 3-11 présente l'évolution de la concentration d'acide formique en fonction du temps sous irradiation UV-Vis. Dans ces courbes, le temps 0 correspond au début de l'exposition aux radiations UV-Vis. Avant irradiation (temps 0), il existe une légère diminution de la concentration d'acide formique assez semblable pour tous les échantillons, cette diminution correspond à l'adsorption d'acide formique sur la surface des nanoparticules de M-TiO_2. Le nombre de moles adsorbées par gramme d'échantillon (q_{ads}) est résumé dans le tableau 3-6.

Tableau 3-6 Adsorption (q_{ads}), vitesse initiale de décomposition (v_0) ainsi que rendement ($Q.Y$) quantique obtenus en présence des nanoparticules M-TiO_2 sous radiation UV-Vis (290-780nm).

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	q_{ads} (µmol g^{-1})	v_0 (µmol l^{-1} min^{-1})	$Q.Y.$* (x10^{-3})
P25	50	94	28	19
TiO_2	95	224	31	21
Fe-TiO_2	85	86	11	7
Cu-TiO_2	92	216	33	22
Pd-TiO_2	91	166	54	36
N-TiO_2	169	138	16	11
Si-TiO_2	70	92	2	2

* Les $Q.Y.$ sont calculés avec les photons de 300nm à 410nm (annexe 3).

Après exposition sous UV-Vis, la concentration d'acide formique diminue rapidement. En fonction du type d'échantillon la décomposition est rapide (figure 3-11a) ou lente (figure 3-11b) par rapport au catalyseur de référence (TiO_2 P25). Afin de comparer les échantillons, nous avons calculé la vitesse de décomposition d'acide formique pendant les premières 30 minutes d'exposition (v_0), elles sont résumées dans le tableau 3-6. La classification par rapport à v_0 est :

Pd- TiO_2 > Cu-TiO_2 > TiO_2 (laser) > TiO_2 P25 > N-TiO_2 > Fe-TiO_2 > Si-TiO_2

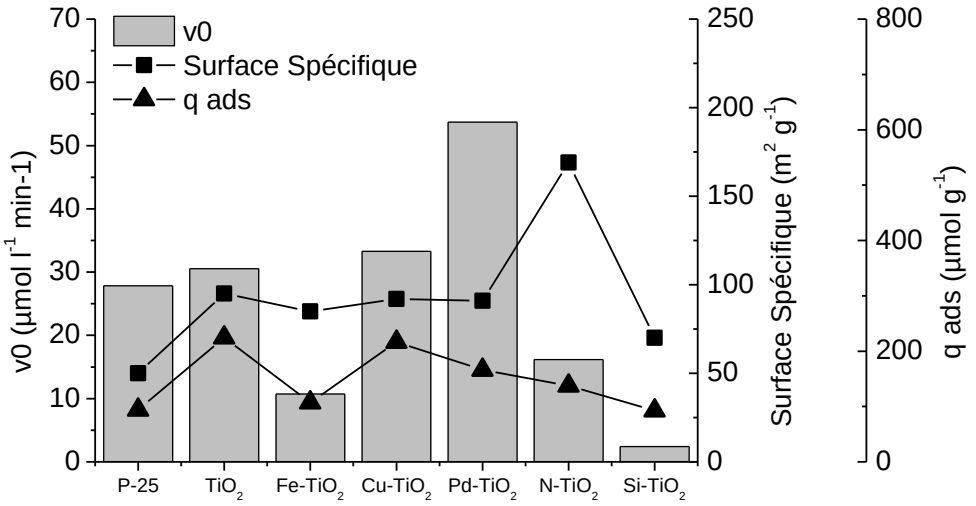


Figure 3-12 Rapport entre la surface spécifique (S_{BET}) (carré), la quantité d'acide formique adsorbé (q_{ads}) (triangle haut) et la vitesse initiale (v_0) obtenues en présence des divers échantillons M-TiO_2.

La figure 3-12 regroupe les données de la surface spécifique, la q_{ads} et la v_0 obtenues en présence des échantillons M-TiO_2. Cette figure permet, dans la mesure du possible, de relier les différentes vitesses avec les propriétés des nanoparticules.

Concernant les échantillons Degussa P25, TiO_2 préparé par pyrolyse laser et Fe-TiO_2. Tous les trois ont des rapports anatase/rutile similaires. Cependant la surface spécifique de TiO_2 obtenu par pyrolyse laser est deux fois plus importante que celle de TiO_2 Degussa P25 (référence) mais, alors que l'adsorption est doublée, la vitesse de dégradation n'est augmentée que d'un facteur de 10%. Dans le cas du Fe-TiO_2 l'adsorption ne change pas par rapport à TiO_2 Degussa P25 même si la surface spécifique est deux fois plus importante. Par contre on observe une diminution significative de l'activité photocatalytique alors que cet échantillon a une absorption étendue dans le domaine visible. Des résultats similaires ont été obtenus par Navío [18] lors de la dégradation de l'EDTA en présence des échantillons Fe-TiO_2 synthétisés par sol-gel. Il attribue ce comportement aux nombreux centres de recombinaison formés pendant la synthèse.

Concernant les échantillons Cu-TiO_2 et Pd-TiO_2 tous deux ont des caractéristiques physicochimiques similaires (DRX, S_{BET}, taille). Ces échantillons ont des activités améliorés par rapport aux échantillons non dopées, TiO_2 pyrolyse laser et Degussa P25. L'amélioration de l'activité est liée à la présence des métaux, dans ce deux cas le Pd et le Cu peuvent permettre une meilleure séparation des électrons et trous produits lors de l'irradiation du TiO_2. Dans le cas de l'acide formique, des réactions directes entre les trous et les ions formiates adsorbés sur le Ti-Pd ou Ti-Cu peuvent également contribuer à l'amélioration de l'activité[126].

Finalement, concernant les nanoparticules de Si-TiO_2 et N-TiO_2, alors que tous deux ont une absorption étendue dans le visible, leur activité est diminuée par rapport à tous les autres échantillons. Pour Si-TiO_2, la couverture de la surface de TiO_2 par des molécules de SiO_2 diminue fortement l'interaction entre le TiO_2 et l'acide formique ce qui diminue leur activité photocatalytique. Dans le cas de N-TiO_2 l'activité est plus faible que celle de TiO_2. Cependant il est difficile de faire une comparaison directe car ils ont des propriétés différentes. La plupart des chercheur a reporté que le dopage de TiO_2 avec N, soit en substitution ou interstitiel améliore l'activité photocatalytique de TiO_2 dans le domaine visible[69], [70], [72], [124], [127], malheureusement aucun d'entre eux n'a travaillé en prenant comme référence un échantillon de TiO_2 préparé dans le mêmes conditions. Afin de vérifier l'activité de N-TiO_2 il faudrait préparer une référence similaire sans N et effectuer le test uniquement sous irradiation visible.

Le Pd est le dopant le plus efficace pour la décomposition d'acide formique, il a donc été soumis à une étude plus approfondie. Dans la suite de l'étude, la contribution de la teneur en Pd, de la

distribution des états d'oxydation et du type de dopage sur l'efficacité photocatalytique seront étudiées.

3.2 NANOPARTICULES DE PD-TiO_2 – UNE ETUDE APPROFONDIE

Les nanoparticules de Pd-TiO_2 ont été sujet à une étude approfondie. La première étape a consisté à synthétiser et caractériser des nanoparticules avec des teneurs du Pd comprises entre 0 et 0,75 at.% Pd/Ti. La deuxième étape a été d'évaluer leurs propriétés photocatalytiques en utilisant des polluants modèles dont le bleu de méthylène, l'acide formique et le phénol.

3.2.1 SYNTHESE DE PD-TiO_2

Les nanoparticules de Pd-TiO_2 utilisées pour cette étude ont été synthétisées par pyrolyse laser. Huit échantillons ont été préparés en ajoutant différentes quantités d'acétate de palladium au TTiP, de façon à obtenir des rapports atomiques de 0 ; 0,04 ; 0,08 ; 0,23 ; 0,38 ; 0,75 at. % Pd/Ti dans le précurseur.

Les conditions de synthèse sont identiques à celles du Pd-TiO_2 du tableau 3-2. La puissance laser est fixée à 1000 W et le faisceau laser focalisé dans une zone de réaction de 2 mm d'hauteur. Le précurseur est entrainé vers la zone de réaction par un flux d'argon de 2000 ml/min.

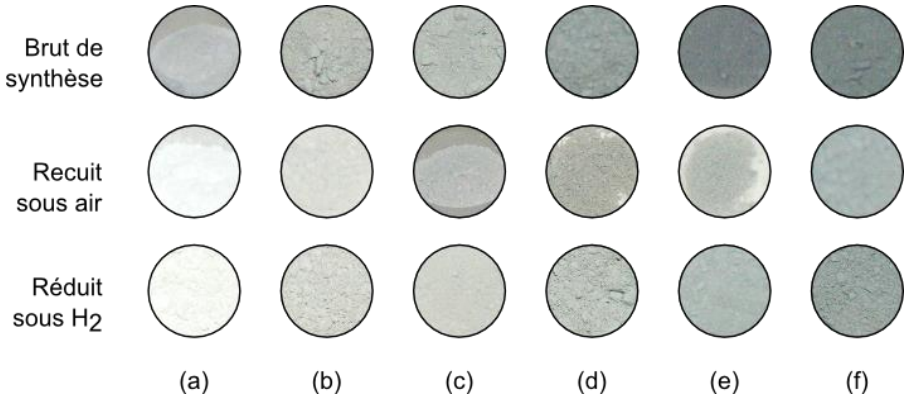


Figure 3-13 Cliché des nanoparticules de Pd-TiO_2 : (a) 0 ; (b) 0,04 ; (c) 0,08 ; (d) 0,23 ; (e) 0,38 ; (f) 0,75 % at. Pd/Ti.

La figure 3-13 présente les clichés des poudres issues des synthèses (première ligne). Les poudres brutes de synthèses ont toutes une couleur grisâtre liée à la présence de palladium et de carbone produit pendant la synthèse. Après un recuit à 400°C sous air synthétique pendant 4 heures, l'échantillon sans palladium devient blanc tandis que les échantillons avec palladium restent gris. L'intensité de la couleur grisâtre augmente avec la teneur de palladium du précurseur, ce qui indique l'augmentation de la teneur en Pd de la poudre.

Dans la première partie de ce chapitre, on a montré que le Pd présentait un certain état d'oxydation. Afin de pouvoir répondre aux questions concernant l'influence des différents états d'oxydation du palladium dans les propriétés photocatalytiques des Pd-TiO_2, une partie des échantillons a été soumis, après leurs recuits sous air, à un traitement de réduction sous H_2 à 300°C afin de favoriser la présence de Pd métallique.

3.2.2 CARACTERISATION DE PD-TiO_2

3.2.2.1 MORPHOLOGIE

La figure 3-14 présente la caractérisation par diffraction de rayons X des échantillons bruts de synthèse et ceux recuits à 400°C sous air.

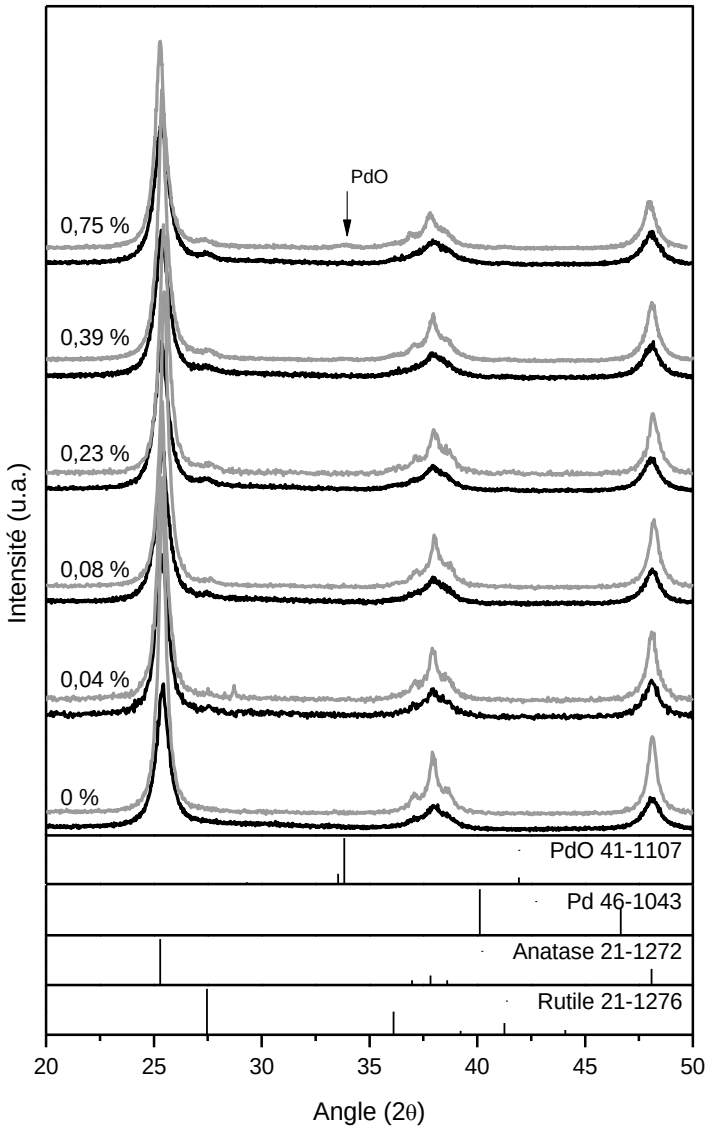


Figure 3-14 Diffractogrammes des nanoparticules de Pd-TiO_2 avant (noir) et après un recuit à 400°C sous air(gris). Les pourcentages correspondent aux at.% Pd/Ti.

Concernant l'échantillon sans palladium (0% Pd), il est composé uniquement de TiO_2 en phase anatase. Après le recuit à 400°C les pics liés à l'anatase deviennent mieux définis et plus intenses, aucun pic lié au TiO_2 en phase rutile n'est formé. Les échantillons contenant du palladium (0,04–0,75% Pd) se composent **principalement** de TiO_2 en phase anatase, comme dans le cas de l'échantillon sans palladium. Après le recuit à 400°C les pics liés à l'anatase deviennent plus structurés, tandis que ceux liés à la phase rutile n'évoluent pas. Donc le recuit à 400°C, nécessaire pour éliminer les impuretés lies au précurseur, améliore la cristallinité des nanoparticules et semble conduire à un léger grossissement des cristallites sans modifier le rapport anatase/rutile.

Les diffractogrammes des nanoparticules **brutes de synthèse** ne présentent pas de phases liées au Pd ni à ses oxydes (figure 3-14). Après le recuit à 400°C le diffractogramme de l'échantillon contenant 0,75 at.% Pd/Ti présente un pic de faible intensité situé à 33,8° attribuable au palladium oxydé PdO (plus détaillé sur la figure 3-15). On peut supposer la formation de PdO pour tous les échantillons contenant de faibles teneurs de palladium mais où l'intensité des pics de PdO est au-dessous de la limite de détection de l'appareil de diffraction.

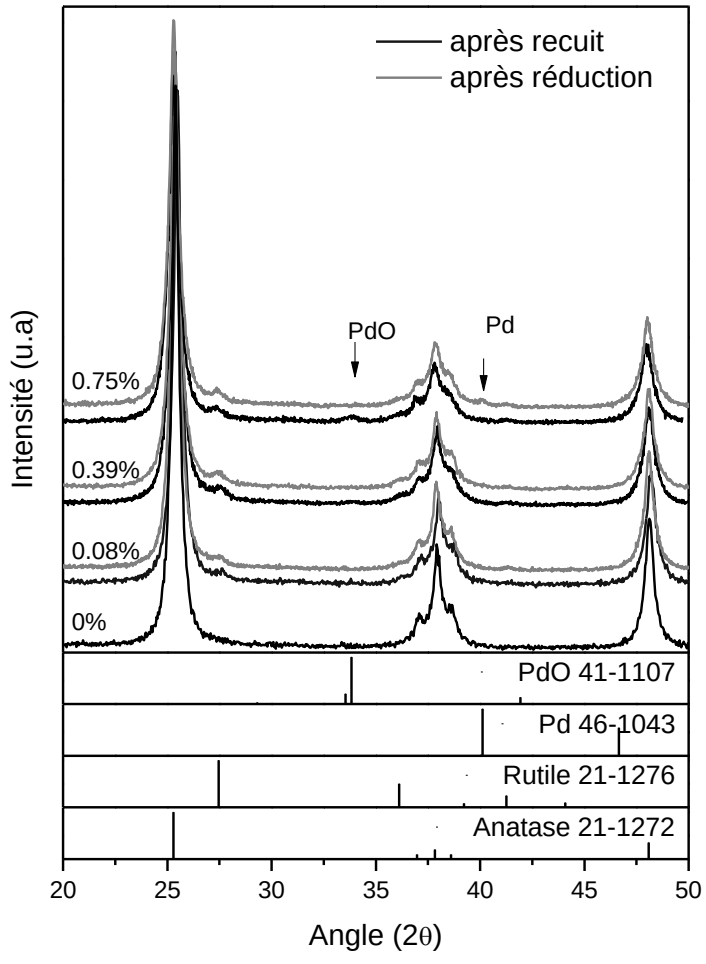


Figure 3-15 Diffractogrammes des nanoparticules de Pd-TiO_2 après recuit sous air (noir) et après réduction sous H_2 (gris).

La figure 3-15 présente les diffractogrammes des échantillons avant et après le traitement de réduction. Dans les diffractogrammes des échantillons réduits le pic lié au PdO disparait, tandis qu'un nouveau pic situé vers 40,5° attribuable au palladium métallique est formé. Ces observations confirment l'élimination de la phase de PdO ainsi que la formation de la phase Pd métallique suite au traitement de réduction.

3.2.2.2 PROPRIETES CHIMIQUES

3.2.2.2.1 DOSAGE DE PD

Le tableau 3-7 présente le dosage ICP-OES des échantillons Pd-TiO_2 recuits sous air à 400°C.

Tableau 3-7 Dosage ICP-OES des échantillons Pd-TiO_2 recuits sous air à 400°C.

Précurseur at.% Pd/Ti	Poudre ICP-OES* at.% Pd/Ti	Rendement**
0,04	0,04	100
0,08	0,07	98
0,23	0,20	90
0,38	0,29	76
0,75	0,53	70

* échantillons recuits sous air

**rendement de dopage ($100 \times at.\%\ ICP / at.\%\ Précurseur$)

Les résultats des analyses ICP-OES confirment l'introduction de Pd dans le TiO_2. Pour des teneurs faibles en Pd le rendement de dopage par pyrolyse laser est de 100% par rapport au Pd mis dans le précurseur, pour des teneurs élevés le rendement diminue jusqu'à 70%. Ces rendement sont bien supérieures à ceux reportés dans la littérature par les techniques de combustion[40] et de photodéposition[43], [128] où les rendements dépassent rarement 60%.

3.2.2.2.2 ANALYSE XPS DE PD

L'évolution des espèces chimiques ainsi que leur concentration sur la surface après synthèse et pendant les traitements de recuit et de réduction a été suivie par XPS.

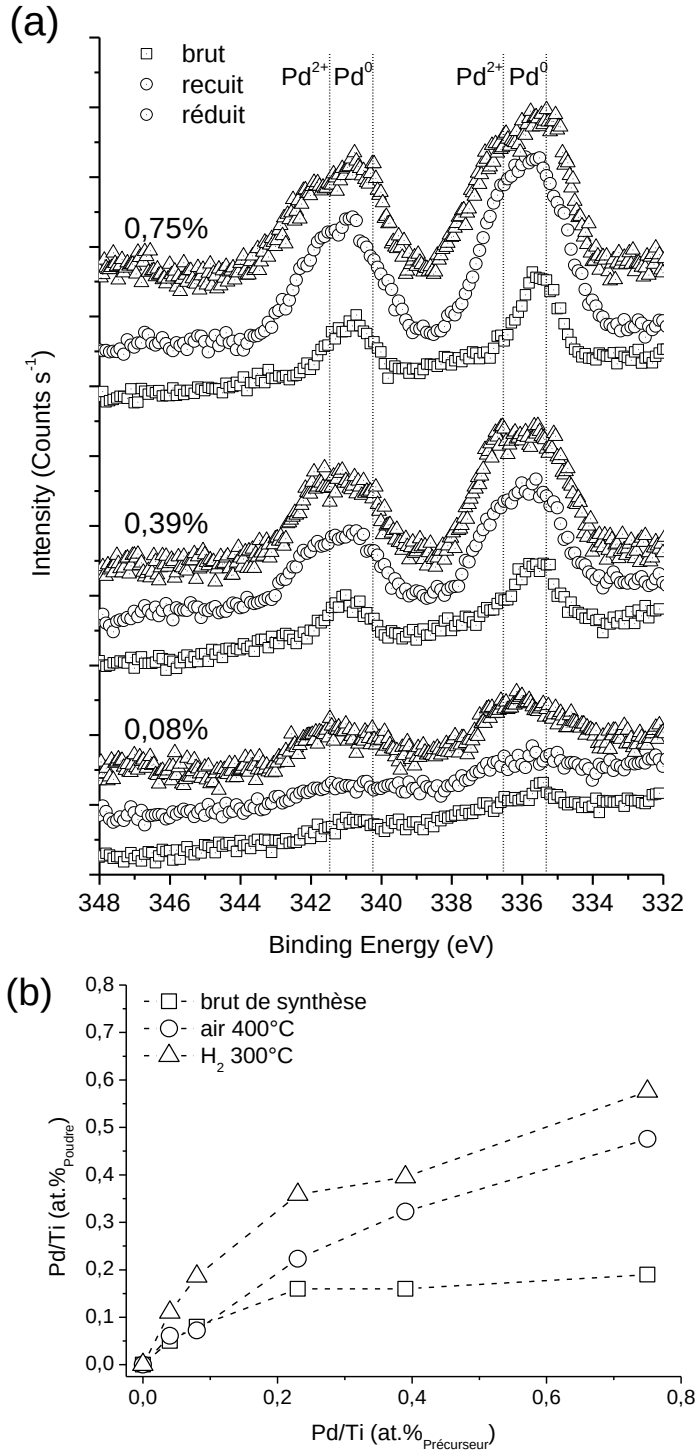


Figure 3-16 Evolution du Pd pour Pd-TiO_2 brut de synthèse, recuit sous air à 400°C et réduit sous H_2 à 300°C. (a) Spectre XPS de cœur Pd 3d et (b) concentration de Pd total sur la surface par rapport au Ti.

La figure 3-16 présente les spectres XPS du Pd 3d pour les échantillons brut de synthèse, après recuit et après réduction pour Pd-TiO2 (0,08 ; 0,39 et 0,75 at.% Pd/Ti). Les spectres sont composées des sous-niveaux $3d_{5/2}$ (333 – 339 eV) et $3d_{3/2}$ (339 – 346 eV) du Pd.

Jusqu'à 0,23% l'intensité des pics de Pd est proportionnelle au teneur du Pd mis dans le précurseur puis il stagne dans le cas des échantillons brut de synthèse (figure 3-16b). De façon similaire, l'intensité correspondant aux pics de Pd montre un accroissement après chaque traitement thermique, ce qui suggère une augmentation de la population des atomes de Pd sur la surface de nanoparticules. Cet effet est attribué à la migration des atomes de Pd en surface de TiO_2, cela explique aussi l'apparition des phases de Pd en DRX après recuit.

La décomposition des deux sous-niveaux de Pd 3d nous indique la présence de Pd dans les états Pd^0 à 335,3 eV et Pd^{2+} à 336,5 eV. Dans les échantillons brut de synthèse, Pd^0 est le composant principal il représente plus de 60% Pd^0/Pd_{Total}, ce pourcentage augmente avec le teneur en Pd mis dans le précurseur mais il est difficile de le quantifier. Le recuit sous air conduit comme attendu à l'oxydation du Pd, après recuit environ 60% du Pd se trouve sous forme oxydé Pd^{2+}, les 40% restant correspondent à Pd^0. Après réduction sous H_2 à 300°C, le teneur en Pd^0 par rapport au Pd^{2+} augmente mais n'atteint jamais les valeurs obtenues après synthèse.

Le tableau 3-8 résumé l'évolution du rapport Pd/Ti dans le volume (ICP-OPS, échantillons recuits) et sur la surface (XPS) des nanoparticules de Pd-TiO_2 au cours des traitements.

Tableau 3-8 Evolution du Pd sur la surface de Pd-TiO_2 au cours de traitements thermiques sous air et sous H_2.

Précurseur at.% Pd/Ti	Poudre			
	ICP-OES**	XPS (at.%Pd/Ti)		
	at.% Pd/Ti	brut	air 400°C	H_2 300°C*
0,04	0,04	0,05	0,06	0,11
0,08	0,07	0,08	0,07	0,19
0,23	0,20	0,16	0,22	0,36
0,38	0,29	0,16	0,32	0,4
0,75	0,53	0,19	0,48	0,58

* après 7 semaines

* *échantillons recuits sous air

Nous avons étudié plus en détail l'évolution des états du Pd avec le temps après réduction et avec la température de réduction, les résultats sont présentés sur les figures 3-17 et 3-18.

3.2.2.2.2.1 EFFET DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION

Pour comprendre l'effet de la température pendant le traitement de réduction sur la concentration et distribution des états du Pd, l'échantillon Pd-TiO_2 (0,39 at.% Pd/Ti) a été réduit à différents températures et ensuite analysé par XPS.

La figure 3-17 présente les analyses XPS de nanoparticules de Pd-TiO_2 synthétisé à partir d'un précurseur contenant 0,39 at.% Ti/Pd réduit sous H_2 à 200°C ; 300°C et 400°C. Les spectres XPS ont été mesures 7 semaines après la réduction.

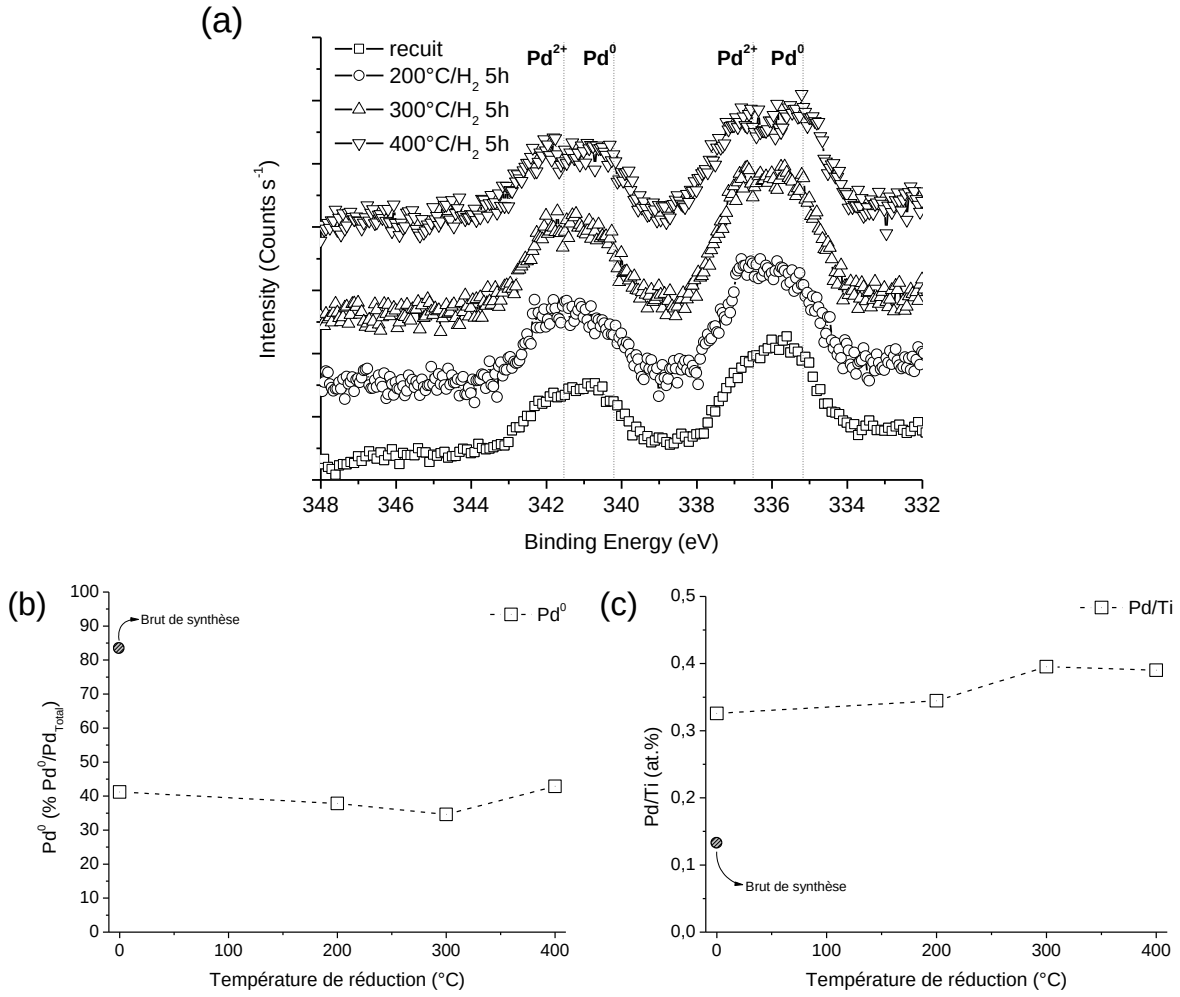


Figure 3-17 Effet de la température de réduction sur la distribution du Pd pour Pd-TiO_2 avec 0,39 at.% Pd/Ti, (a) spectres des massif du Pd 3d, (b) pourcentage de Pd^0 par rapport au Pd total et (c) pourcentage de Pd total par rapport au Ti.

Le **rapport entre Pd^{2+} et Pd^0 ne varie pas de façon évidente avec la température de réduction** (figure 3-17b), le Pd^{2+} reste majoritaire environ 60% par rapport au Pd total. L'addition de données XPS de Ti 2p indique que **le rapport atomique Pd/Ti sur la surface augmente avec la température jusqu'à 300°C et puis il reste constante**, on a donc choisi le traitement à 300°C.

3.2.2.2.2.2 EFFET DU TEMPS DE STOCKAGE APRES REDUCTION

Pour comprendre l'effet du temps sur la concentration et distribution des états du Pd, un échantillon a été réduit et analysé par XPS après 1 semaine puis 7 semaines.

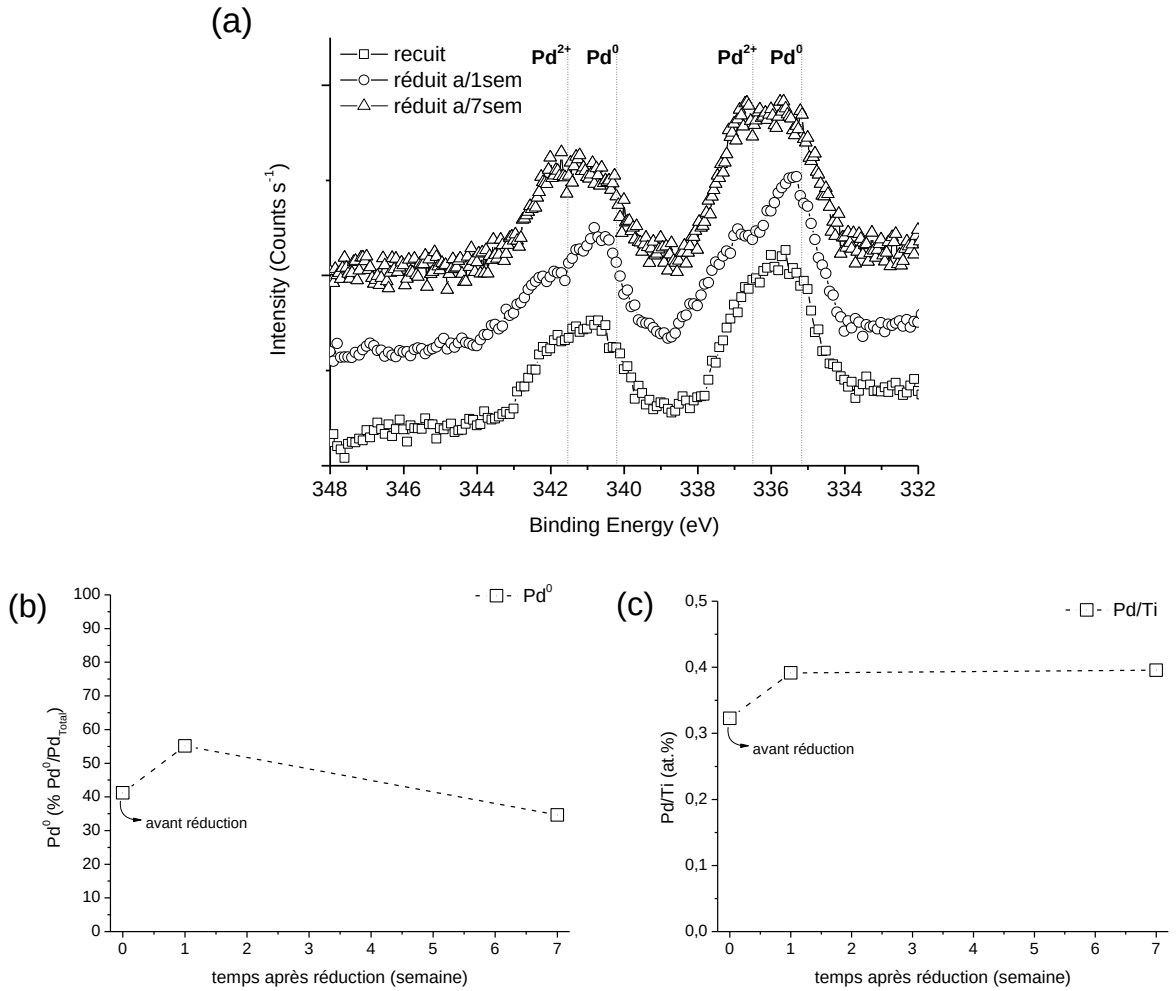


Figure 3-18 Effet du temps après réduction sur la distribution du Pd pour Pd-TiO_2 avec 0,39 at.% Pd/Ti réduction sous H_2 à 300°C, (a) spectres des massif du Pd 3d, (b) pourcentage de Pd^0 par rapport au Pd total et (c) pourcentage de Pd total par rapport au Ti.

La figure 3-18 présente les analyses XPS après 1 semaine puis 7 semaines de stockage après le traitement de réduction sous H_2 à 300°C de l'échantillon Pd-TiO_2 avec 0,39 at.% Ti/Pd.

Les analyses XPS confirment qu'après le traitement de réduction, le Pd^0 est l'espèce majoritaire et qu'il diminue avec le temps (figure 3-18 b). Par contre le rapport Pd/Ti sur la surface reste stable avec le temps (figure 3-17 c). Ces données suggèrent que les atomes de Pd qui ont migré sur la surface après le traitement de réduction sous H_2 à 300°C, se trouvent originellement comme Pd^0 et qu'avec le temps un dépôt de PdO se forme sur la surface des agglomérats, cette couche doit être assez mince étant donné qu'elle n'est pas détectée par DRX.

3.2.2.3 PROPRIETES OPTIQUES

La figure 3-19 présente les spectres d'absorbance des nanoparticules Pd-TiO_2 recuites sous air à 400°C.

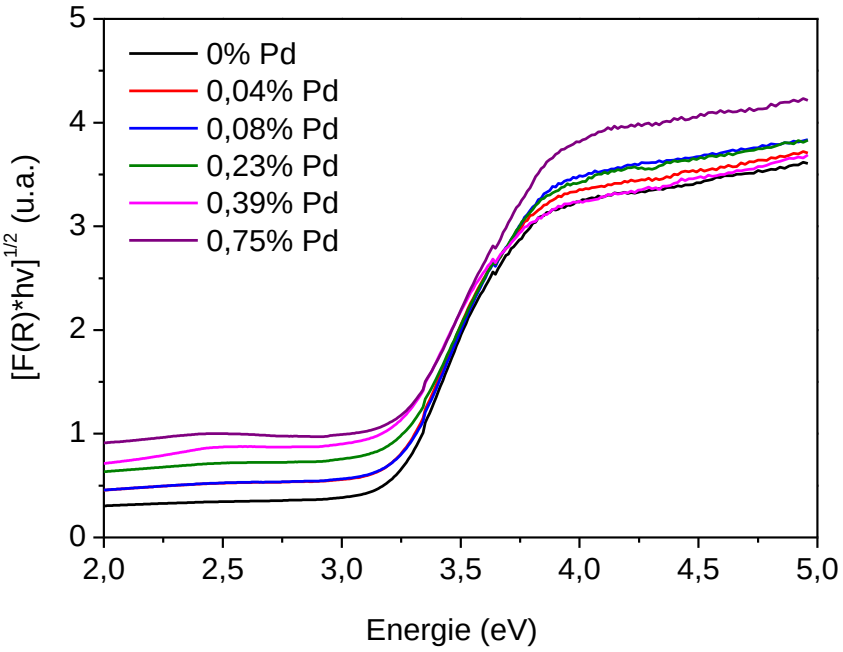


Figure 3-19 Spectres d'absorbance des nanoparticules de Pd-TiO_2 recuits sous air à 400°C.

Les nanoparticules ont des seuils d'absorption dans l'UV entre 3,1 et 3,2 eV en accord avec leur structure de TiO_2 anatase. Dans les échantillons contenant du palladium, le seuil d'absorption se décale très légèrement vers des énergies inferieures, une augmentation de l'absorption entre 2 et 3 eV est également observée. D'après la littérature ces variations sont liées aux transitions d-d du PdO (2,6 eV)[129] et aux transitons vers des niveaux électroniques crées par le Pd (<3,1 eV)[41].

3.2.2.4 BILAN

Des nanoparticules de Pd-TiO_2 ont été synthétisées par pyrolyse laser à partir de précurseurs contenant entre 0 et 0,75 at.% de Pd. Le rendement dans l'introduction de Pd est de 100% dans le cas de faibles teneurs et diminué jusqu'à 70% pour le teneur plus élevé. La concentration des atomes de Pd sur la surface augmente suite à des traitements sous température.

Par rapport à l'analyse de diffraction des rayons X, le traitement à 400°C sous air s'est montré efficace pour l'obtention de PdO tandis qu'un traitement à 300°C sous H_2 produisait de Pd métallique. L'analyse XPS confirme les observations de diffraction, elle met de plus en évidence la formation de une couche de PdO sur la surface de Pd métallique obtenu après réduction.

Cette série des nanoparticules permettra d'établir l'effet de la concentration de la nature de Pd (Pd/PdO) dans les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de TiO_2 contenant des atomes de Pd.

3.2.3 ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DES ECHANTILLONS PD-TiO_2

Les nanoparticules recuites et réduites ont été testées dans la décomposition du bleu de méthylène, de l'acide formique et du phénol sous irradiation ultraviolette.

3.2.3.1 TEST AU BLEU DE METHYLENE

Les échantillons de Pd-TiO_2 ont été testés dans la décoloration d'une solution de 68 µmol/l de bleu de méthylène sous exposition UV (365nm). Le flux de photons pendant les expériences est fixé à 105 $\mu mol.s^{-1}.m^{-2}$. La concentration de bleu de méthylène a été suivie par spectrométrie UV-Vis (plus de détails dans le paragraphe 2.3.1.).

Echantillons recuits

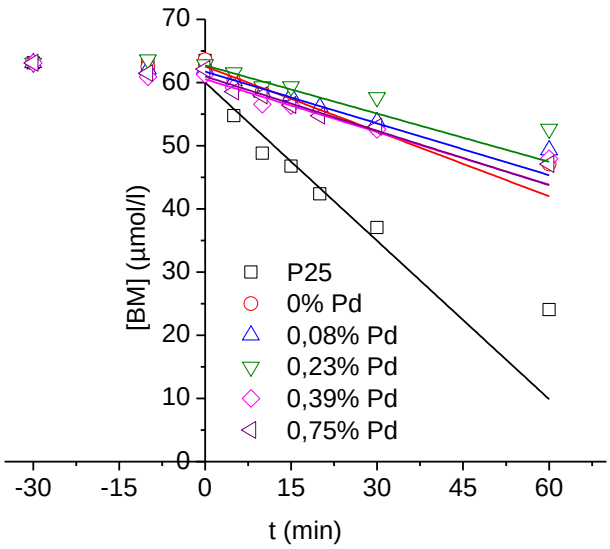


Figure 3-20 Evolution de la concentration de bleu de méthylène en fonction du temps d'exposition aux UV (365nm) et en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 recuits sous air à 400°C. Les droites correspondent aux vitesses initiales v_0 de réaction.

La figure 3-20 présente l'évolution de la concentration de bleu de méthylène lors de sa décomposition en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 recuites sous air à 400°C. La concentration de bleu de méthylène adsorbée sur les échantillons est similaire pour tous les échantillons. Sous UV la concentration de bleu de méthylène diminue avec le temps d'exposition,

mais quel que soit le pourcentage de palladium, présentent de faible efficacités comparés à celle de TiO_2 P25. L'ajout de Pd semble diminuer encore cette efficacité.

Echantillons réduits

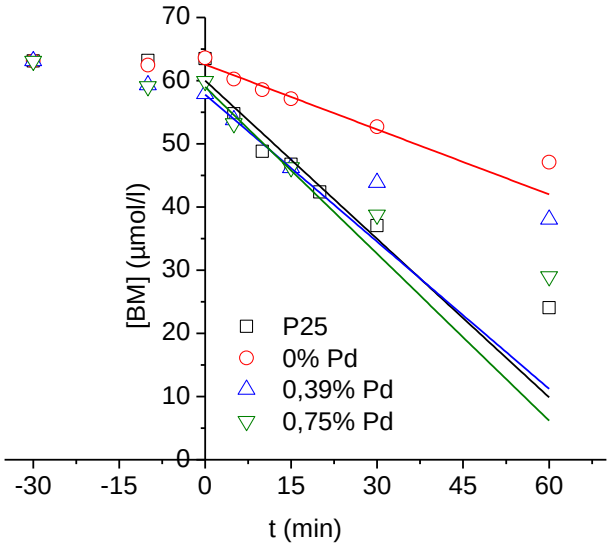


Figure 3-21 Concentration du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation UV (365nm) et en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 réduits sous H_2 à 300°C. Les droites correspondent aux vitesses initiales v_0 de réaction.

La figure 3-21 présente l'évolution de la concentration de bleu de méthylène en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 réduites sous H_2 à 300°C. Sous irradiation UV, la décoloration du BM en présence des échantillons contenant du palladium est plus rapide que celles obtenues avec l'échantillon sans palladium. Pendant les premières 15 minutes la décoloration de bleu de méthylène est semblable pour 0,39% Pd-TiO_2 et 0,75% Pd-TiO_2 puis l'efficacité diminue d'autant plus que la quantité de Pd est faible. Il est également intéressant de noter que l'échantillon réduit contenant 0,75 % de Pd présente une efficacité comparable à celle du catalyseur de référence P25.

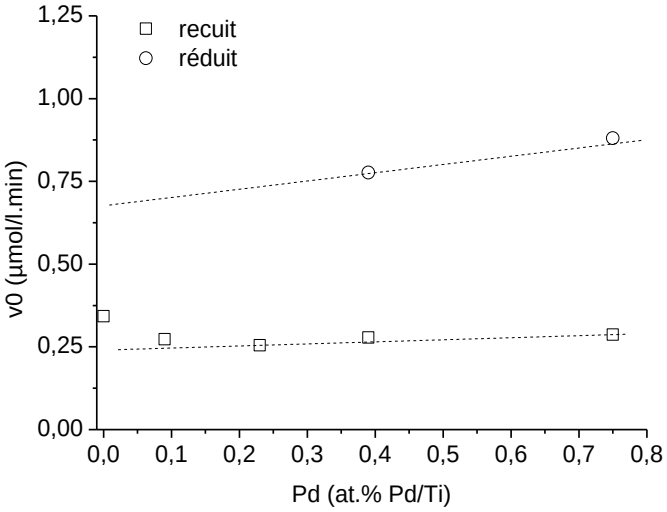


Figure 3-22 Vitesses initiales pour la réaction de décoloration du bleu de méthylène en fonction de la concentration du Pd (at. % Pd/Ti) dans le précurseur.

Les vitesses initiales, v_0, de décoloration du bleu de méthylène, obtenues à partir des figures 3-20 et 3-21 ne changent pas avec le teneur en Pd et restent légèrement inférieures à celle de l'échantillon sans palladium. Après réduction, v_0 augmente de façon significative avec le teneur en palladium. Les valeurs des vitesses initiales de dégradation du BM sont résumées dans le tableau 3-8, *bilan des vitesses initiales pour les nanoparticules de Pd-TiO_2*.

Les résultats obtenus dans le bleu méthylène ont déjà été observés en présence des autres colorants[41], [130]. Des tests de décoloration de rhodamine B sous UV et en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 (2,7 at.% Pd, n'ayant suivi aucun traitement thermique) montrent une faible activité du Pd-TiO_2 par rapport au TiO_2 P25, Zhang[130] associe le faible rendement à la diminution de l'absorption de Pd-TiO_2 observée en DRS. Dans le cas des nanoparticules ayant subit un traitement de réduction, Sakthivel[41] montre que dans la décoloration de l'acide vert 16 sous UV en présence de Pd-TiO_2 (0 – 0,15 at.% Pd réduit à 400°C sous H_2), l'échantillon contenant 0,04 at.% de Pd améliore l'activité par un facteur de 1,2 puis à mesure que la concentration du Pd augmente l'activité diminue, qu'il attribue à la recombinaison des porteurs de charges due à la présence d'une quantité trop importante de Pd.

3.2.3.2 TEST A L'ACIDE FORMIQUE

La figure 3-23 représente l'évolution de la concentration de l'acide formique lors de sa décomposition en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 recuites sous air à 400°C. La concentration initiale d'acide formique est fixée à 2.17 mmol.l^{-1} et est suivie par HPLC pendant les tests (plus de détails dans le paragraphe 2.3.1.). Le flux de photons est de 105 µmol.s^{-1}.m^{-2}.

Echantillons recuits

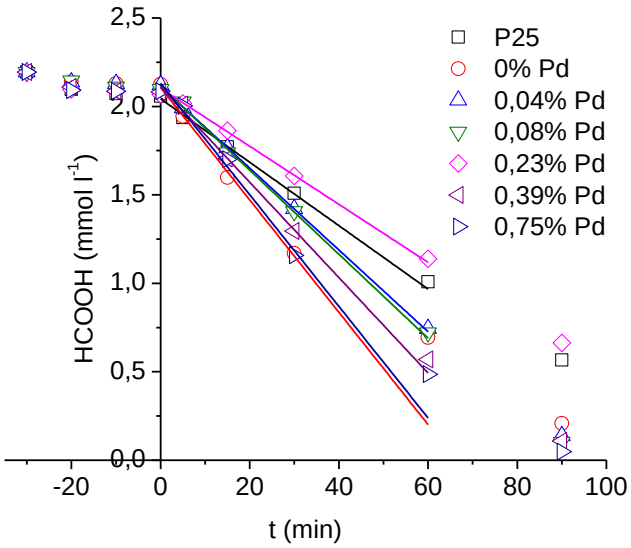


Figure 3-23 Evolution de la concentration d'acide formique en fonction du temps d'exposition aux UV (365nm) et en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 recuits sous air à 400°C. Les droites correspondent aux v_0 de réaction.

D'après la figure 3-23, la décomposition d'acide formique est ralentie en présence des échantillons contenant du palladium, mais présente, à l'exception de l'échantillon contenant 0,23 at.% Pd, des efficacités plus importantes que celle de TiO_2 P25.

Echantillons réduits

Pour les échantillons réduits sous H_2 à 300°C, les premiers tests de photocatalyse réalisés après 1 semaine de stockage ont montré que le Pd-TiO_2 décompose l'acide formique à l'obscurité.

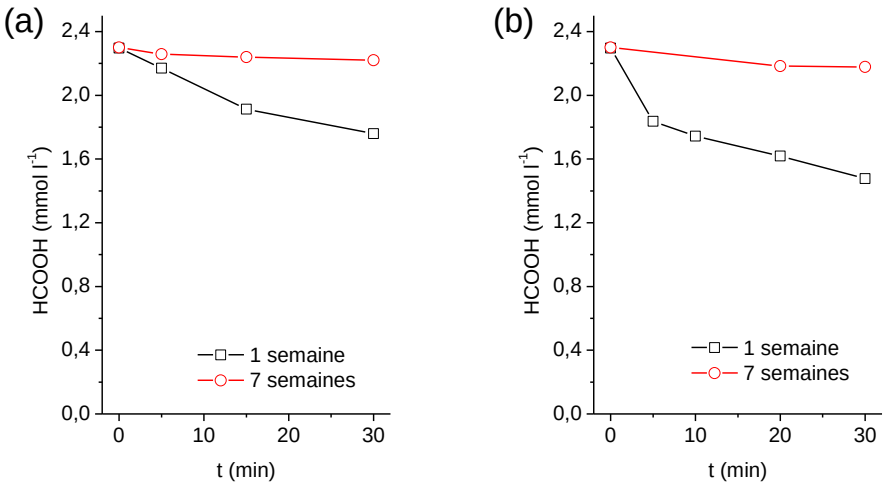


Figure 3-24 Evolution de la concentration d'acide formique à l'obscurité en présence de Pd-TiO_2 (a) 0,08 at.% et (b) 0,75 at.% Pd/Ti, 1 (carré) et 7 semaines (circule) après leur réduction sous H_2 à 300°C.

La figure 3-24 (a, b) présente l'évolution de la concentration d'acide formique à l'obscurité en présence de Pd-TiO_2 contenant 0,08 et 0,75 at.% de Pd, réduit sous H_2 à 300°C. La décomposition d'acide formique est très rapide par rapport aux échantillons recuits sous air, il a donc fallu doubler la concentration initiale d'acide formique afin de pouvoir suivre la dégradation. La vitesse de dégradation à l'obscurité augmente avec la teneur en Pd.

Ce comportement est expliqué par la formation Pd^0 sur la surface des nanoparticules juste après réduction (XPS, figure 3-18b). Dans ces conditions des réactions de déhydrogénation et déshydratation catalysées sur des surfaces de palladium métallique sont attendues[131], [132].

$$HCOOH \xrightarrow{Pd} H_2O + CO$$

$$HCOOH \xrightarrow{Pd} H_2 + CO_2$$

Ces réactions ont généralement lieu à des températures au-delà de 70°C, cependant la nature nanométrique de nos échantillons activés (traités sous H_2) rend possible les réactions à température ambiance, ce comportement a été observé par Xie pendant des tests de photocatalyse sur des films de Pd-TiO_2/ITO[37]. Dans un milieu aqueux, Hu[132] propose le mécanisme suivant

$$HCOOH + H_2O \longrightarrow HCOO^- + H_3O^+$$

$$HCOO^- \xrightarrow{Pd} \boldsymbol{CO_2} + H^*_{(ads)}$$

$$H_3O^+ \xrightarrow{Pd} H^*_{(ads)} + H_2O$$

$$H^*_{(ads)} + H^*_{(ads)} \xrightarrow{Pd} \boldsymbol{H_2}$$

7 semaines après réduction les échantillons ont été retestés. La prépondérance de la réaction à l'obscurité diminue en fonction du temps de stockage après réduction et est presque nulle après 7 semaines (Figure 3-25).

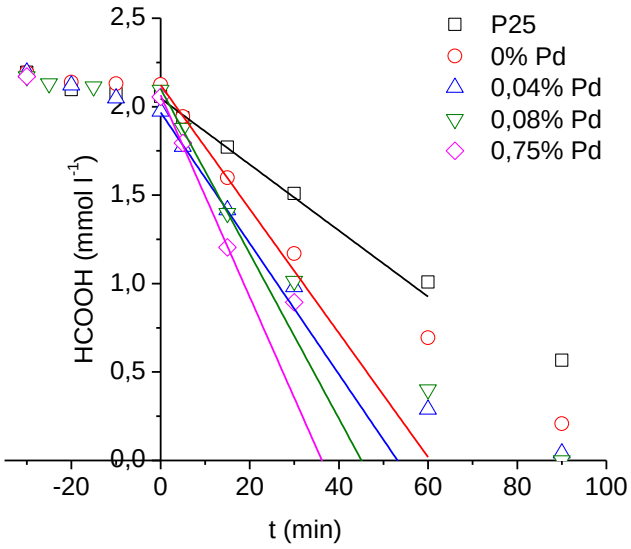


Figure 3-25 Evolution de la concentration d'acide formique en fonction du temps d'exposition aux UV (365nm) et en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 *7 semaines* après leur réduction sous H_2 à 300°C. Les droites correspondent aux vitesses v_0 initiales de réaction.

La réaction à l'obscurité est restreinte par rapport aux tests faits 1 semaine après réduction, elle est similaire à celle observée en présence des échantillons recuits sous air.

La figure 3-25 montre que contrairement aux résultats obtenus avec les échantillons recuits, la décomposition d'acide formique sous UV est plus rapide avec les échantillons contenant du palladium qu'avec l'échantillon sans palladium.

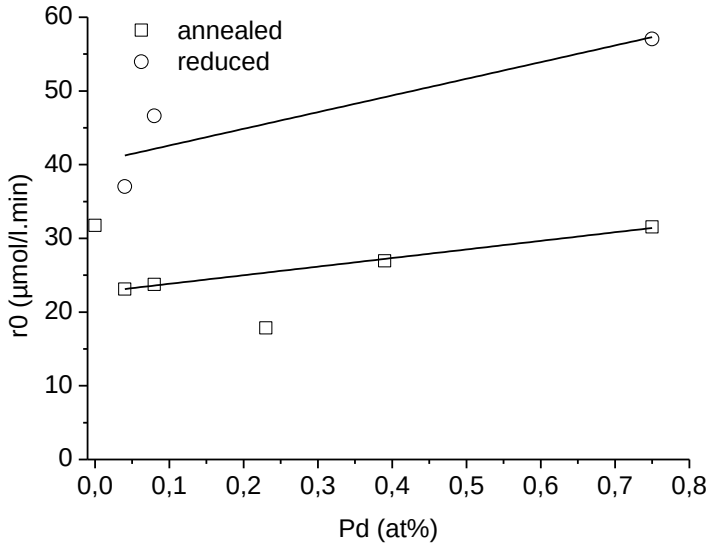


Figure 3-26 Vitesses initiales pour la réaction de décomposition d'acide formique en fonction de la concentration du Pd (at.% Pd/Ti) dans le précurseur.

La figure 3-26 montre que v_0 augmente avec la teneur en Pd dans les échantillons. On observe également que l'efficacité (v_0) est amélioré après le traitement de réduction sous H_2 à 300°C. Les valeurs des vitesses initiales sont rassemblées dans le tableau 3-8, *bilan des vitesses initiales pour les nanoparticules de Pd-TiO_2*.

D'après les résultats de Xie[37] et d'Araña[126] l'activité de Pd-TiO_2 dans l'acide formique est améliorée avec le Pd métallique et diminue avec le PdO. Dans le cas de Pd métallique l'activité atteint son maximum pour des teneurs en Pd entre 0,7 et 1,4 at.% Pd, où l'activité est multipliée par un facteur de 1,6 par rapport aux nanoparticules sans palladium. L'amélioration de l'activité de Pd-TiO_2 est attribuée à une meilleure séparation des charges par capture de l'électron dans le Pd. Les résultats obtenus ici en présence des nanoparticules recuites et réduites sont en accord avec ceux observés dans la littérature.

3.2.3.3 TEST AU PHENOL

Les échantillons de Pd-TiO_2 ont été testés sur la décomposition d'une solution de 1,06 µmol.l^{-1} de phénol sous exposition UV (365nm). Le flux de photons est de 105 µmol.s^{-1}.m^{-2}. La concentration de phénol a été suivie par HPLC (plus de détails dans le paragraphe 2.3.1.).

Echantillons recuits

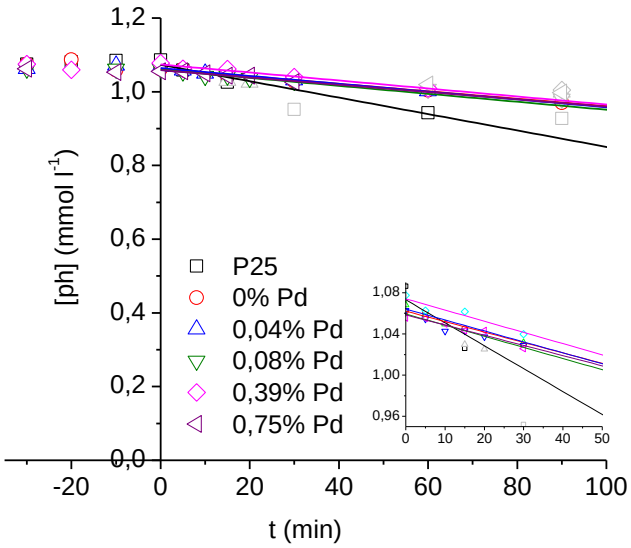


Figure 3-27 Evolution de la concentration de phénol en fonction du temps d'exposition aux UV (365nm) en présence des nanoparticules des Pd-TiO_2 recuits sous air à 400°C. Les droites correspondent aux vitesses v_0 initiales de réaction.

La figure 3-27 présente l'évolution de la concentration de phénol lors de sa décomposition en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 recuites sous air à 400°C. La concentration de phénol adsorbée sur les échantillons est semblable pour tous les échantillons. Sous UV, aucune différence notable de l'efficacité n'est observée en présence de différentes concentrations de Pd.

Echantillons réduits

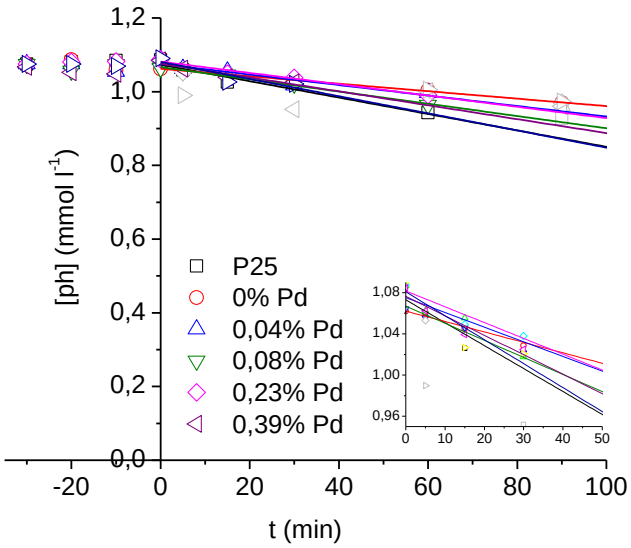


Figure 3-28 Concentration du phénol en fonction du temps d'irradiation UV (365nm) en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 réduits sous H_2 à 300°C. Les droites correspondent aux vitesses initiales v_0 de réaction.

La figure 3-28 présente l'évolution de la concentration de phénol durant l'exposition UV en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 réduites sous H_2 à 300°C après 7 semaines. La diminution de la concentration de phénol est semblable pour les échantillons contenant de faibles teneurs en Pd tandis que les échantillons contenant plus de Pd (0,39% Pd-TiO_2 et 0,75% Pd-TiO_2) présentent une efficacité plus importante. Par rapport aux échantillons recuits sous air la diminution de la concentration de phénol est plus marquée sur les échantillons réduits.

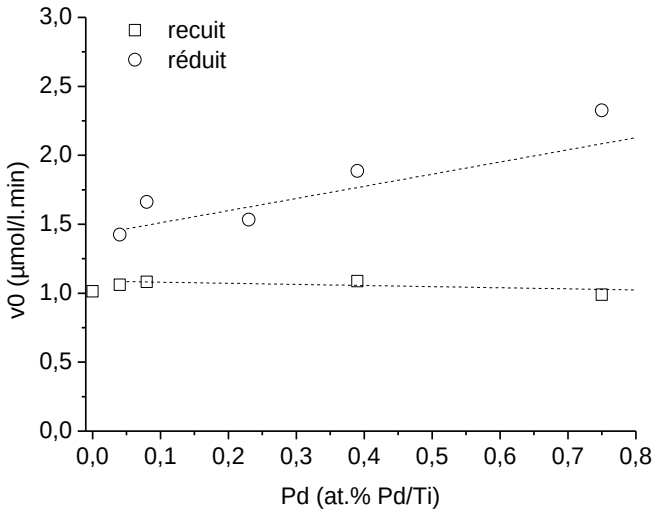


Figure 3-29 Vitesses initiales de réaction de décomposition du phénol sous irradiation UV (365) et en présence de Pd-TiO_2 recuit et réduit, en fonction de la concentration du Pd (at.% Pd/Ti) dans le précurseur.

De même, à partir de ces données on établit que pour les nanoparticules recuites sous air, v_0 ne change pas avec la teneur en Pd et reste du même ordre que pour le témoin sans palladium, alors que le traitement de réduction améliore la vitesse de dégradation du phénol qui augmente avec la teneur en Pd (Figure 3-29). Les valeurs des vitesses initiales sont résumées dans le tableau 3-9, *bilan des vitesses initiales pour les nanoparticules de Pd-TiO_2*.

***Influence de la température de réduction*.-** l'influence de la température du traitement de réduction des nanoparticules de Pd-TiO_2 dans la décomposition du phénol a été étudiée. La figure 3-30 présente les résultats du test de photocatalyse en présence de Pd-TiO_2 (0,39 at.% Pd/Ti) pour la décomposition de 1,06 mmol.l^{-1} de phénol sous irradiation ultraviolette. Les échantillons testés ont été réduits sous hydrogène à 200°C, 300°C et 400°C.

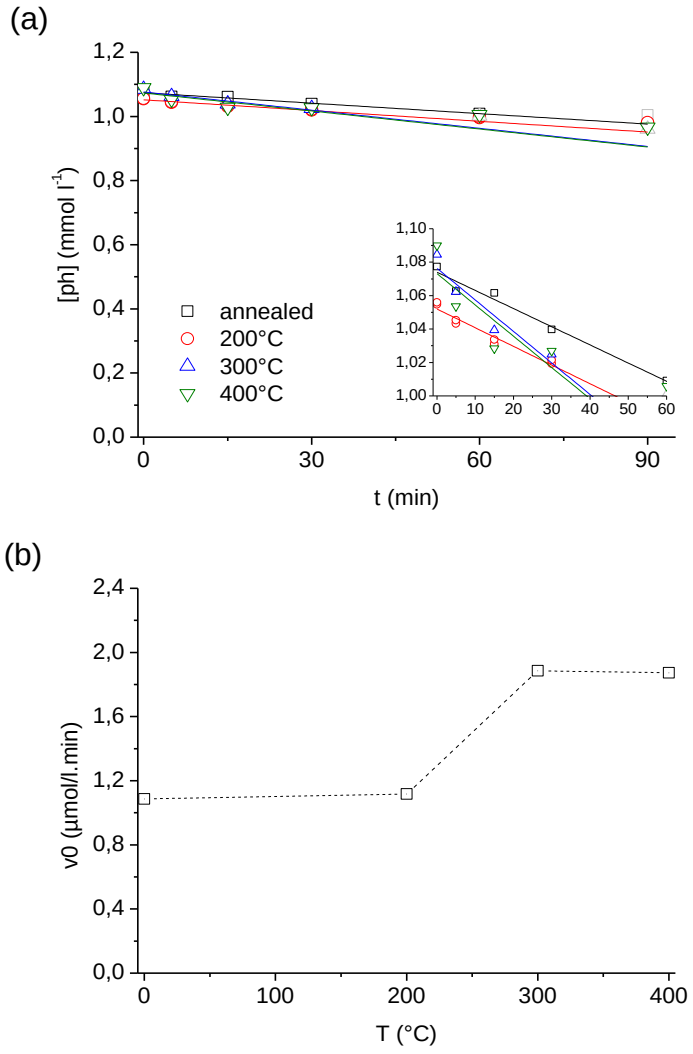


Figure 3-30 (a) Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps d'irradiation UV (365nm) en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 (0,39 at.% Pd) réduites à 200°C, 300°C et 400°C sous H_2 (les droites correspondent aux vitesses initiales v_0 de réaction) et (b) évolution de la vitesse initiale de réaction par rapport à la température de réduction.

Le traitement à 200°C n'influence pas la vitesse de réaction par rapport à l'échantillon non traité. Entre 200°C et 300°C la vitesse augmente pour finalement rester stable après 400°C (Figure 3-30b). Les résultats sont corrélés avec la teneur de Pd total déterminée par XPS (Figure 3-17c).

D'après Su[42], les nanoparticules de Pd-TiO_2 avec 0,75 at.% de Pd métallique montrent une amélioration de leur activité dans la décomposition du phénol sous irradiation UV. Ces résultats sont confirmés par Maicu[128] en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 contenant 1,3 at.% de palladium métallique. L'amélioration de l'activité est liée au Pd et à ses propriétés pour séparer les charges. Les résultats obtenus en présence de Pd-TiO_2 réduits sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature.

3.2.4 TEST DE VIEILLISSEMENT

Afin de déterminer la stabilité du Pd dans des nanoparticules de Pd-TiO_2, des échantillons de Pd-TiO_2 contenant 0,08 et 0,75 at.% de Pd ont été utilisés dans la dégradation de l'acide formique en répétant 4 fois la dégradation.

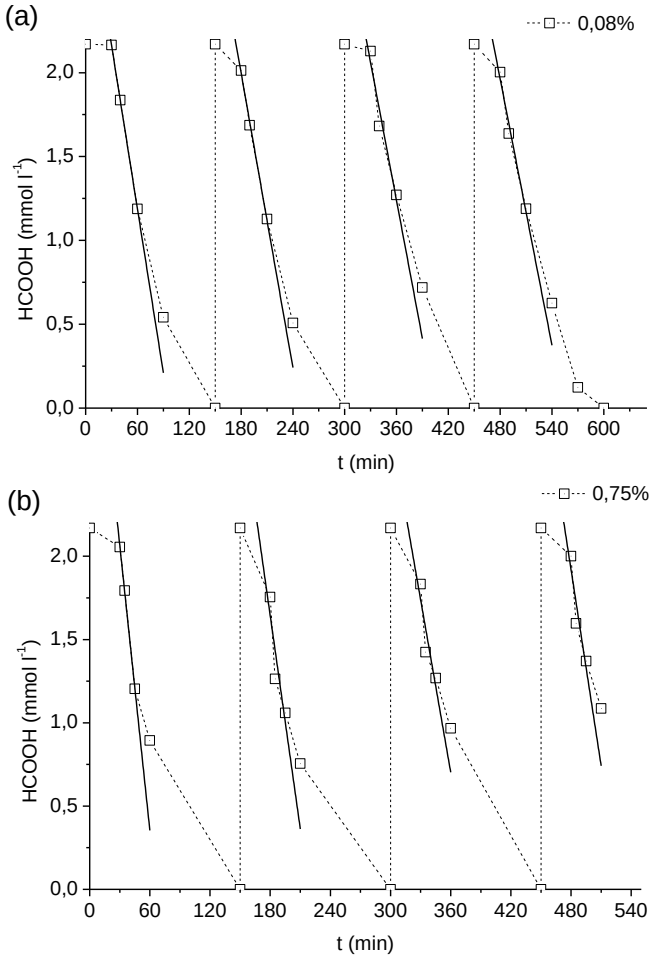


Figure 3-31 Test de vieillissement des nanoparticules de Pd-TiO_2 avec (a) 0,08 at.% Pd/Ti et (b) 0,75 at. % Pd/Ti dans le précurseur. Concentration initiale d'acide formique égal 2,17 mmol.l^{-1}.min^{-1}, flux de photons UV (365nm) fixé à 105 µmol.s^{-1}.m^{-2}. Les droites correspondent aux vitesses initiales v_0 de réaction.

La figure 3-31 présente les résultats de vieillissement des nanoparticules de Pd-TiO_2 pendant quatre cycles de décomposition de l'acide formique. La concentration initiale d'acide formique au début de chaque réaction est fixée à 2,17 mmol.l^{-1}, des étapes d'adsorption à l'obscurité ont été prévues et le flux photons à 365 nm est de 105 µmol.s^{-1}.m^{-2}.

Tableau 3-9 Bilan des vitesses initiales de réaction de décomposition d'acide formique pour chaque cycle du test de vieillissement.

Cycle	v_0 (µmol.l^{-1}.min^{-1})	
	0,08 at.% Pd/Ti	**0,75 at.% Pd/Ti**
1	32,5	57
2	28,3	57
3	27,4	47
4	26,5	50

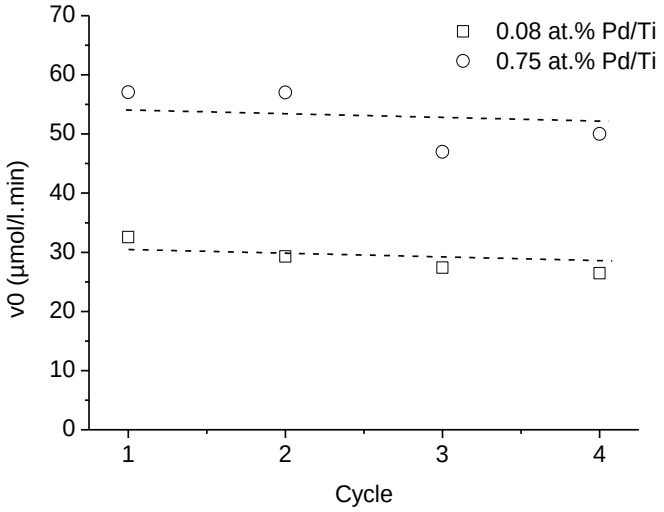


Figure 3-32 Vitesses initiales de réaction de décomposition d'acide formique pour chaque cycle du test de vieillissement sous radiation UV (365nm) en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 réduites.

Le tableau 3-9 résume les vitesses initiales de la réaction de décomposition d'acide formique lors du test de vieillissement. Les données sont représentées sur la figure 3-32, la vitesse initiale diminue après chaque cycle, cette diminution est plus marquée pour les échantillons contenant plus de palladium. Elle est liée à la perte du catalyseur dans le réacteur (car il est enlevé à chaque prélèvement, environ 5% de catalyseur pour cycle).

3.2.4.1 BILAN

Le tableau 3-10 résumé les vitesses initiales de réaction pour la décomposition de bleu de méthylène, d'acide formique et de phénol en présence des nanoparticules de Pd-TiO_2 recuites et réduites.

Tableau 3-10 Bilan des vitesses initiales et des rendements quantiques pour les réactions avec Pd-TiO_2.

at. % Pd/Ti		v_0 (µmol.l^{-1}.min^{-1})					
Précurseur	Poudre ICP-OES	BM		HCOOH		Phénol	
		recuit	réduit	recuit	réduit	recuit	réduit
P25	---	0,84	--	17,9	--	2,23	--
0,00	**0,00**	0,34	--	31,7	--	1,01	--
0,04	**0,04**	--	--	23,1	37,0	1,06	1,42
0,08	**0,07**	0,27	--	23,8	46,6	1,08	1,66
0,23	**0,20**	0,25	--	17,9	--	--	--
0,38	**0,29**	0,28	0,78	26,9	--	1,09	1,89
0,75	**0,53**	0,29	0,88	31,5	57,1	0,99	2,33

at. % Pd/Ti		$Q.Y.$ (x10^{-3})					
Précurseur	Poudre ICP-OES	BM		HCOOH		Phénol	
		recuit	réduit	recuit	réduit	recuit	réduit
P25	---	1,3	--	28,5	--	3,5	--
0,00	**0,00**	0,5	--	50,4	--	1,6	--
0,04	**0,04**	--	--	36,7	58,8	1,7	2,3
0,08	**0,07**	0,4	--	37,9	74,1	1,7	2,6
0,23	**0,20**	0,4	--	28,5	--	--	--
0,38	**0,29**	0,4	1,2	42,8	--	1,7	3,0
0,75	**0,53**	0,5	1,4	50,1	90,8	1,6	3,7

D'après les vitesses initiales et le rendement quantique, on constate que les échantillons réduits sous H_2 sont plus actifs que les échantillons recuits sous air. Pour les échantillons réduits l'activité augmente avec la teneur en Pd. Par rapport au TiO_2 Degussa **P25** l'activité est améliorée d'un facteur **1,1** pour les tests dans bleu de méthylène et phénol et d'un facteur **3,2** pour le test dans acide formique. Par rapport au témoin sans palladium, l'activité est améliorée d'un facteur **2,8** dans bleu de méthylène, **1,8** dans l'acide formique et **2,3** dans le phénol.

L'amélioration de l'activité après réduction peut être liée à une augmentation de Pd sur la surface de nanoparticules et à la formation de Pd métallique. L'effet de la teneur en Pd sur la surface a été étudié par plusieurs auteurs[37], [41], [43], [128], [129], [133]. La teneur optimale de Pd varie entre 0,15 et 1 at.% en fonction de la méthode de synthèse et du polluant. Cependant dans la plupart des publications l'addition de Pd améliore l'activité entre 1,1 et 1,5 fois la valeur du témoin.

Dans le cas spécifique de l'acide formique sous irradiation UV et en présence de Pd-TiO_2, Xie [37] trouve une amélioration de l'activité d'environ 3,6 par rapport au témoin pour des teneurs massiques en Pd métallique de 0,9% à 1,8%. Dans nos conditions expérimentales une amélioration de 1,8 par rapport au témoin et 3,2 par rapport à la référence TiO_2 P25 sont observées.

Dans le cas du phénol sous irradiation UV et en présence de Pd-TiO_2 [35,38], l'activité peut être améliorée d'un facteur 1,9 en présence de Pd métallique. Dans nos conditions expérimentales une amélioration de 2,3 est observée, confirmant les résultats obtenus dans la littérature.

3.3 CONCLUSION DU CHAPITRE

La technique de pyrolyse laser a permis d'obtenir des nanoparticules de TiO_2 et M-TiO_2 (M=Pd, Cu, N, Fe, Si), la teneur des dopants est corrélée avec celle introduite dans le précurseur. Les rendements des dopages sont supérieurs à 48%, ce qui situe la technique de pyrolyse laser comme une technique efficace pour la synthèse directe des nanoparticules de TiO_2 modifiées. Après un traitement en température il est possible d'augmenter la concentration des dopants sur la surface (sauf pour l'azote).

Les nanoparticules de TiO_2 synthétisées par pyrolyse sont légèrement plus actives que le produit commercial Degussa P25 de chez Evonik. L'introduction des dopants dans le TiO_2 modifie à la fois leurs propriétés physico-chimiques, optiques et photocatalytiques. Par rapport au TiO_2 et TiO_2 P25, l'activité est améliorée dans le cas du dopage avec Pd et Cu alors que le dopage avec Fe, N et Si a un effet néfaste.

Les nanoparticules de Pd-TiO_2 synthétisées par pyrolyse laser présentent des propriétés photocatalytiques différentes suivant leur teneur en Pd et le traitement thermique effectués après synthèse. Juste après la synthèse, le Pd est majoritairement sous forme métallique et sous forme oxydé PdO après le traitement thermique utilisé pour faire partir la phase carbonée.
Après traitement de réduction le Pd se trouve principalement sous sa forme métallique (Pd^0), et présente de plus importantes efficacités photocatalytiques que les nanoparticules de Pd-TiO_2 traitées sous air ou ne contenant pas de palladium. Dans ces conditions l'activité augmente avec la teneur en Pd des nanoparticules.
Des tests de vieillissement réalisés sur des nanoparticules de Pd-TiO_2 traitées à 300°C sous H_2 montrent que leur activité est conservée après quatre cycles de photocatalyse.

Par rapport à la littérature, nos résultats confirment dans un premier temps l'effet néfaste de PdO et dans un second temps l'effet positif de Pd métallique sur les propriétés photocatalytiques de Pd-TiO_2. L'échantillon Pd-TiO_2 avec 0,53[**] at.% de Pd (principalement métallique), est le plus actif dans la décomposition de différents types de polluants. Leur activité par rapport au témoin (dans le cas échéant TiO_2 P25) est du même ordre de grandeur voir supérieure à celle reportée dans la littérature.

[**] Dosé par ICP-OES.

Chapitre 4 : Nanoparticules à base de Ti(O,N)

4.1 Synthèse des nanoparticules de Ti(O,N) et PdTi(O,N) 99

4.2 Caractérisation 100

4.2.1 Poudres brut de synthèse 100

4.2.1.1 Morphologie 100

4.2.1.2 Analyse Chimique 103

4.2.2 Traitement thermique des echantillons 104

4.2.2.1 Analyse C, N, O 105

4.2.2.2 Analyse DRX des échantillons Ti(O,N) 107

4.2.2.3 Analyse DRX des échantillons Pd-Ti(O,N) 109

4.2.2.4 Propriétés optiques 112

4.2.2.4.1 Echantillons Ti(O,N) 112

4.2.2.4.2 Echantillons Pd-Ti(O,N) 113

4.2.3 Bilan 114

4.3 Activité photocatalytique 114

4.3.1 Ti(O,N) et Pd-Ti(O,N) sous visible 115

4.3.1.1 Test sur Bleu de méthylène 115

4.3.1.2 Test sur acide formique 118

4.3.2 Effet de la température de recuit sur l'activité 120

4.3.2.1 Ti(O,N) activité dans le visible.- 120

4.3.2.2 Pd-Ti(O,N) activité dans le visible 122

4.3.3 Activité de Ti(O,N)/N-TiO_2 dans l'UV 124

4.3.4 Conclusion du chapitre 126

L'utilisation de la partie visible du spectre solaire afin d'activer les photocatalyseurs est l'un de challenges de notre époque. Dans un travail précèdent au laboratoire[134], des nanoparticules de Ti(O,N) présentant un gap optique très décalé par rapport au TiO_2 ont été synthétisées et des premiers test de décoloration du bleu de méthylène sous lumière visible se sont révélés encourageants.

Ce chapitre présente les travaux de synthèses des nanoparticules de Ti(O,N), leur caractérisation physico-chimiques et leur propriété photocatalytique. Dans ce chapitre nous étudions aussi l'effet du dopage de Ti(O,N) avec des atomes de Pd.

4.1 SYNTHESE DES NANOPARTICULES DE TI(O,N) ET PDTI(O,N)

Les nanoparticules de Ti(O,N) et Pd-Ti(O,N) ont été synthétisées par pyrolyse laser. La formulation des précurseurs utilisés lors des différentes synthèses est résumée dans le tableau 4-1.

Tableau 4-1 Composition de précurseurs pour la synthèse de nanoparticules à base de Ti(O,N).

Echantillon	TTiP (g)	PdAcAc (g)	EtOH (ml)	Précurseur at.% Pd/Ti	Précurseur m/m% Pd/TiO_2
Ti(O,N)	350	--	--	0	0
Ti(O,N)-OH	174	--	**200**	0,0	0,0
0,4-PdTi(O,N)	174	0,72	200	**0,4**	0,5
0,8-PdTi(O,N)	174	1,44	200	**0,8**	1,0

TTiP : Titanium (IV) isopropoxide, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$.
PdAcAc : Palladium (II) acetylacetonnate, $Pd(C_5H_7O_2)_2$.
EtOH : Ethanol, CH_3CH_2OH.

Le deux premiers précurseurs du tableau 4-1 ont été utilisés pour la synthèse de nanoparticules de Ti(O,N). TTiP est dans un premier temps utilisé pur, puis de l'éthanol est ajouté dans le deuxième précurseur afin de synthétiser une référence pour PdTi(O,N).

Le deux derniers précurseurs composés de TTiP et de PdAcAc dissous dans de l'éthanol ont été utilisés pour la synthèses de nanoparticules de PdTi(O,N) avec comme seule différence leur teneur en palladium. La quantité de PdAcAc ajouté a été fixée pour produire PdTi(O,N) avec un rapport atomique de Pd/Ti de 0,4 et 0,8 (at.%Pd/Ti).

Pour les synthèses, la puissance laser a été fixé à 1000 W et est focalisé dans une zone de réaction de deux millimètres de hauteur. Le précurseur est entrainé par un flux d'argon. Avant d'interagir avec le

faisceau laser le précurseur/Ar est mélangé avec un flux d'ammoniac. Trois conditions de synthèse ont été testées, elles sont résumées dans le tableau 4-2.

Tableau 4-2 Conditions de synthèse des nanoparticules à base de Ti(O,N).

Condition de synthèse	NH_3 (ml/min)	Ar (ml/min)	P. laser (W)
A	500	750	1000
B	1000	750	1000
C	500	500	1000

Dans le cas (A), on reproduit les conditions de synthèse utilisées par Simon[134] pour la formation de Ti(O,N) à partir de TTiP et NH_3. Le flux d'Ar a été fixé à 750 ml/min et celui d'NH_3 à 500 ml/min.

Dans le cas (B) le flux d'NH_3 est doublé à 1000 ml/min, avec l'objectif d'augmenter la population des atomes de N dans la zone de réaction.

Dans le cas (C) les flux d'Ar et de NH_3 ont été diminués à 500 ml/min afin d'augmenter le temps de résidence dans la zone de réaction.

Finalement sept différents échantillons ont été synthétisés, ils sont présentés dans le tableau 4-3.

Tableau 4-3 Liste et conditions des échantillons à base de Ti(O,N) synthétisés par pyrolyse laser.

at.% Pd/Ti Précurseur	Echantillon	TTiP + EtOH (g/h)	m_{TTiP}/V_{NH3} (g/l)	Production (g/h)
0	**Ti(O,N)-A**	12,5	0,42	2,3
	Ti(O,N)-OH-A	3,3	0,11	1,0
	Ti(O,N)-OH-B	10,1	0,17	2,5
0,4	**0,4 PdTi(O,N)-A**	2,4	0,08	0,6
	0,4 PdTi(O,N)-B	2,8	0,05	0,7
0,8	**0,8 PdTi(O,N)-C**	3,9	0,13	1,0
	0,8 PdTi(O,N)-B	8,0	0,13	2,1

4.2 CARACTERISATION

4.2.1 POUDRES BRUT DE SYNTHESE

4.2.1.1 MORPHOLOGIE

Après la synthèse, toutes les poudres ont une couleur noire. Elles ont été ensuite analysées par microscopie électronique en transmission et par diffraction des rayons X afin de connaitre leur morphologie et de vérifier la formation de la phase TiO.

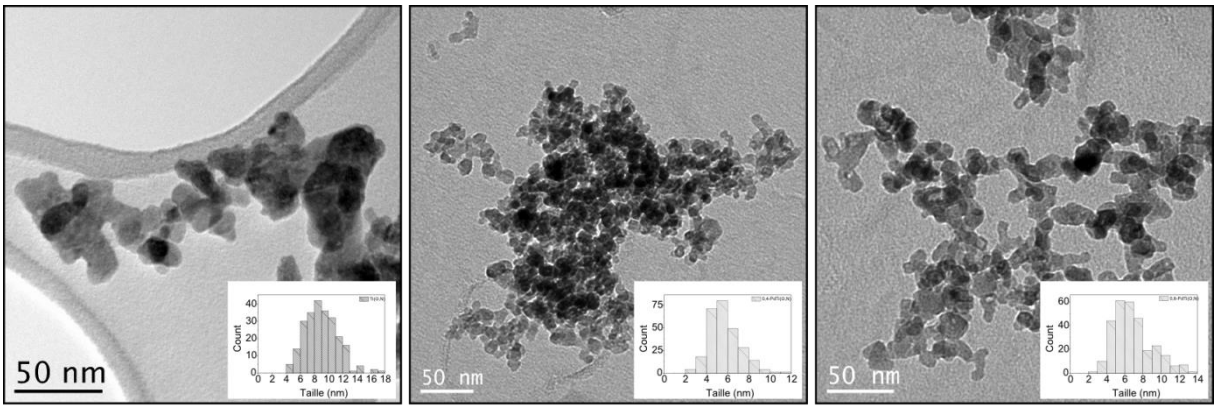


Figure 4-1 Clichés MET des poudres brutes de synthèse (a) Ti(O,N)-A, (b) 0,4-PdTi(O,N)-A et (c) 0,8-PdTi(O,N)-C.

La figure 4-1 montre les clichés MET des échantillons bruts de synthèse, ils sont formés de particules sphériques de taille moyenne 8 nm pour les nanoparticules de Ti(O,N), et 6-7 nm pour les nanoparticules de PdTi(O,N).

La figure 4-2a présente les diffractogrammes des échantillons synthétisés avec différents précurseurs dans les mêmes conditions de synthèse (cas A). L'échantillon synthétisé à partir de TTiP pur (**Ti(O,N)**) montre uniquement deux pics de diffraction situés à 37,21° et 43,23° qui sont attribuables au TiO comme observé par Simon[134].

L'échantillon synthétisé à partir de la mélange de TTiP et de l'éthanol (**Ti(O,N)-OH**) présente un pic additionnel à 25,30° qui indique la formation de TiO_2 en phase anatase. L'échantillon synthétisé à partir du mélange de TTiP, éthanol et AcAcPd (**0,4-PdTi(O,N)**) présente également des phases TiO, et TiO_2 anatase, en plus un pic de faible intensité est observé vers 27,5° attribuable au TiO_2 rutile. Dans ces échantillons la formation de TiO_2 anatase est expliquée par la présence d'éthanol qui introduit des atomes d'***oxygène*** dans la zone de réaction.

La figure 4-2b présente les diffractogrammes des échantillons synthétisés à partir des précurseurs contenant un mélange de TTiP, éthanol et AcAcPd mais avec des conditions de synthèse différentes. Dans tous les cas les échantillons sont formés de TiO, TiO_2 anatase (et un pourcentage négligeable de TiO_2 rutile) mais dans des proportions différentes.

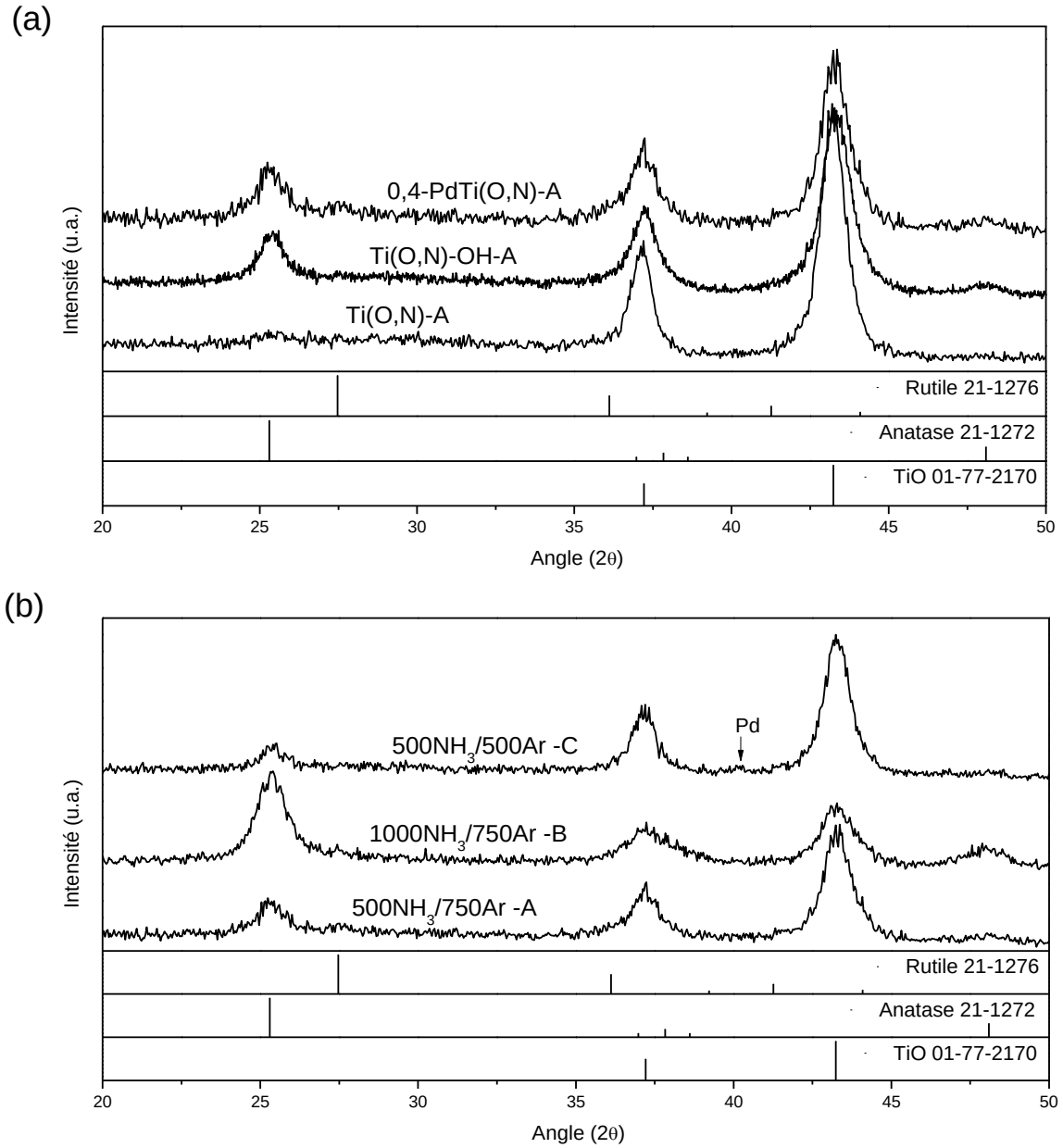


Figure 4-2 Diffractogrammes des poudres brutes de synthèse (a) synthétisées avec 500 ml NH_3 et 750 ml Ar (conditions A) à partir de différents précurseurs et (b) synthétisées à partir du précurseur 0,4-PdTi(O,N) dans les conditions A et B ; et du 0,8-PdTi(O,N) dans les conditions C de synthèse .

Malgré l'augmentation de la population des atomes d'N dans la zone de réaction, l'échantillon synthétisé avec 1000 ml/min de NH_3 (conditions B) présente un pourcentage supérieur de TiO_2 par rapport à celui synthétisé avec 500 ml/min de NH_3 (conditions A). La formation de la phase TiO_2 est associée aux hautes températures dans la zone de réaction[92]. NH_3, non seulement introduit un environnement réducteur dans la zone de réaction mais absorbe également la radiation IR du laser et la traduit en énergie thermique. Dans les conditions de synthèse la hausse du débit de NH_3 augmente la ***température*** dans la zone de réaction donnant lieu à la formation/évolution des phases de TiO_2.

Par contre l'échantillon synthétisé avec un plus faible flux d'Ar et d'NH_3 (500 ml/min) présente le plus bas pourcentage d'anatase. La diminution de TiO_2 en phase anatase est expliquée par la diminution de la vitesse d'entrainement du précurseur correspondant à un allongement du temps d'interaction entre TTiP et NH_3.

Phases de Pd.- pour les échantillons synthétisés à partir du précurseur contenant de Pd, un pic additionnel de faible intensité est observé à 40,12°, ce pic est attribuable au Pd métallique, la formation de Pd métallique semble favorisé par rapport au PdO compte tenu l'environnement réducteur induit par l'azote.

L'équation de Scherrer rend possible l'estimation des tailles des particules à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. La taille des particules de TiO est en moyenne de 7,8 nm, celles de TiO_2 en phase anatase est de 8,5 nm et celles du rutile est de 6,9 nm. Ces valeurs ainsi que la composition cristalline des échantillons calculée à partir d' $I/Icor$, sont résumées dans le tableau 4-4.

Tableau 4-4 Composition cristalline et taille des nanoparticules à base de Ti(O,N) .

at.% Pd/Ti Précurseur	Echantillon	%			Taille (nm)		
		TiO	Anatase	Rutile	TiO	Anatase	Rutile
0	**Ti(O,N)-A**	100,0	0,0	0	9,0	--	--
	Ti(O,N)-OH-A	80	20	0	7,8	9,0	--
	Ti(O,N)-OH-B	36	65	0	7,1	7,2	--
0,4	**0,4 Pd-Ti(O,N)-A**	77	23	1*	8,0	8,6	7,2*
	0,4 Pd-Ti(O,N)-B	40	60	0	6,5	7,2	--
0,8	**0,8 Pd-Ti(O,N)-C**	87	13	0	8,5	10,2	--
	0,8 Pd-Ti(O,N)-B	32	64	4	7,5	8,5	6,6

*Ces valeurs sont estimés à partir des valeurs très faibles

4.2.1.2 ANALYSE CHIMIQUE

La couleur noire des poudres collectées après synthèse est expliquée par la présence de carbone issu de la décomposition des précurseurs pendant la pyrolyse. Le tableau 4-4 résume les résultats des analyses chimiques d'O, C et N des échantillons. Les quantités d'O et C sont déterminées par des analyseurs GAZ-NDIR* et un analyseur GAZ/TDC† respectivement.

* Four impulsive couplé à un analyseur NDIR (Non dispersrive infrared detector).
† Four impulsive couplé à un analyseur TDC (Thermal conductivity detector).

Tableau 4-5 Composition massique en O, C et N des échantillons à base de Ti(O,N).

at.% Pd/Ti Précurseur	Echantillon	% m/m*				Formule brute
		O	C	N	Pd	
0	**Ti(O,N)-A**	19	7	11	---	$TiO_{0,90}C_{0,44}N_{0,60}$
	Ti(O,N)-OH-A	20	4	11	---	$TiO_{0,95}C_{0,26}N_{0,61}$
	Ti(O,N)-OH-B	26	4	8	---	$TiO_{\mathbf{1,29}}C_{0,24}N_{0,46}$
0,4	**0,4 Pd-Ti(O,N)-A**	18	10	8	0,44	$TiO_{0,85}C_{0,62}N_{0,45}Pd_{0,003}$
	0,4 Pd-Ti(O,N)-B	26	4	13	0,44	$TiO_{\mathbf{1,37}}C_{0,31}N_{0,81}Pd_{0,003}$
0,8	**0,8 Pd-Ti(O,N)-C**	19	7	12	0,73	$TiO_{0,96}C_{0,48}N_{0,70}Pd_{0,005}$
	0,8 Pd-Ti(O,N)-B	24	5	7	0,80	$TiO_{\mathbf{1,14}}C_{0,31}N_{0,38}Pd_{0,006}$

* %m/m pourcentage massique.

Dans la phase TiO, le taux d'oxygène massique est attendu à 25% et on s'attend au contraire à des teneurs <25% si d'autres éléments sont insérés dans le réseau, c'est bien ce que l'on observe. Les atomes d'azote en particulier peuvent être situés dans des lacunes du réseau donnant lieu à une structure Ti(O,N)[134]. En accord avec les résultats de diffraction qui montrent la présence de phase anatase pour les échantillons synthétisés dans la condition B, les teneurs en O sont plus importantes.

L'analyse chimique des poudres montre que la teneur en carbone peut atteindre 10% de la masse des échantillons. Ce taux de carbone empêche la caractérisation optique, spectres d'absorption, des échantillons. Afin d'éliminer le carbone, les échantillons ont été soumis à un traitement thermique après leur synthèse.

4.2.2 TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS

L'objectif étant d'étudier les nanoparticules à base de Ti(O,N) et de PdTi(O,N), la suite de ce chapitre est limité aux échantillons contenant le taux de Ti(O,N) le plus élevé, Ti(O,N)-A pour Ti(O,N), 0,4-Pd(O,N)-A et 0,8-PdTi(O,N)-C pour PdTi(O,N). Afin d'éliminer le carbone les échantillons ont été recuits sous air entre 200 et 400 °C pendant 3 heures. Le défi étant de faire diminuer le teneur en C par oxydation tout en préservant la phase Ti(O,N) autant que possible. La figure 4-3 présente les clichés des échantillons après les recuits.

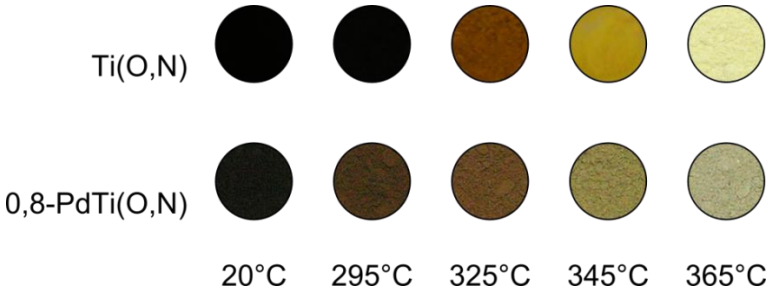


Figure 4-3 Evolution de la couleur en fonction de la température de recuit pour (a) Ti(O,N)-A et (b) 0,8Ti(O,N)-C.

La première modification observable après les recuits des échantillons, est le changement de couleur. Ils passent du noir au marron, orange et finalement jaune à mesure que la température de recuit augmente. Pour les poudres contenant le palladium le comportement est similaire sauf que les couleurs conservent une teinte grisâtre liée à la présence du Pd. La coloration jaune des échantillons recuits à hautes températures est indicative du dopage à l'N[63].

4.2.2.1 ANALYSE C, N, O

L'évolution du taux d'O, C et N en fonction de la température de recuit[‡] a été suivie par analyse chimique, les résultats sont résumés dans le tableau 4-6 et représentés sur la figure 4-4.

Tableau 4-6 Evolution du taux en O, C et N en fonction de la température de recuit pour des échantillons à base de Ti(O,N).

Echantillon	Température de recuit (°C)	% m/m			
		O	C	N	Pd
Ti(O,N)-A	25	19	7	11	
	295	25	1	9	
	325	36	0	5	
	345	39	0	2	
	360	36	0	1	0
0,4 Pd-Ti(O,N)-A	25	18	10	9	
	200	18	3	8	
	300	28	3	8	
	340	33	0	3	0,44
0,8 Pd-Ti(O,N)-C	25	19	7	13	
	295	26	1	8	
	400	34	0	1	0,73

Les teneurs en Pd des échantillons 0,4 Pd-Ti(O,N)-A recuit à 340°C et 0,8 Pd-Ti(O,N)-C recuit à 400°C sont en accord avec les teneurs en Pd introduites dans le précurseur. De façon similaire aux résultats obtenus pour les échantillons Pd-TiO_2 (chapitre 2), on retrouve des rendements de dopage de Pd supérieur à 70%.

[‡] Suite à un décalage du four, les températures de recuit pour les séries PdTi(O,N) ont été normalisées en utilisant comme référence l'évolution de la composition cristalline par rapport à la température de recuit de Ti(O,N). Vous pouvez trouver la procédure détaille dans l'annexe 4.

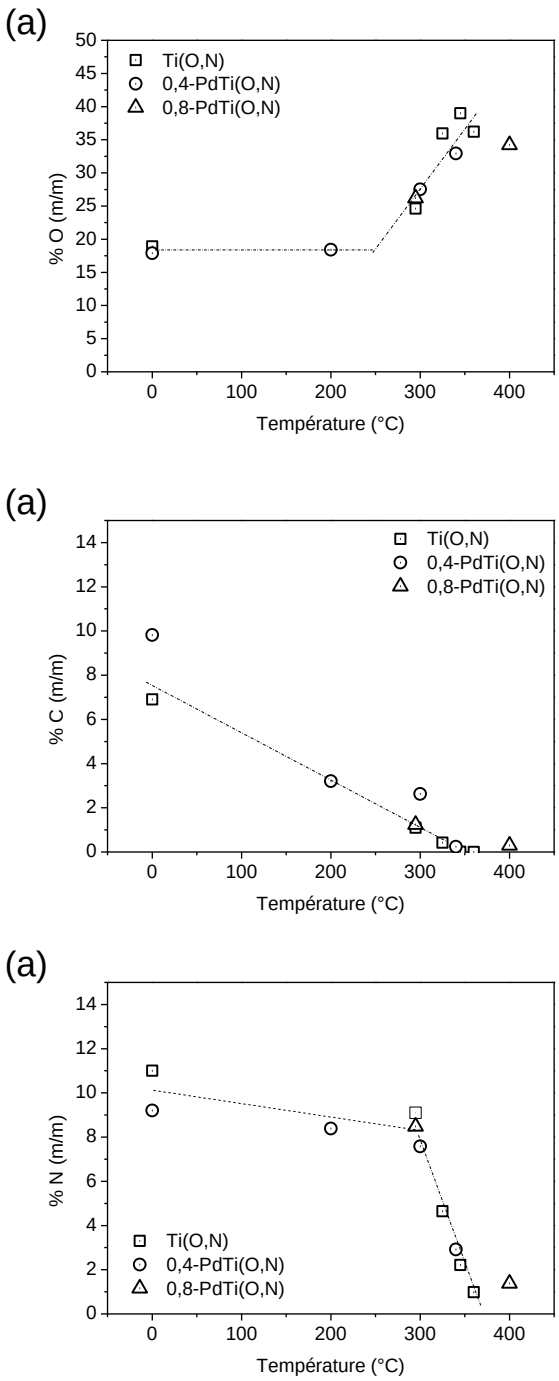


Figure 4-4 Evolution des taux massique de (a) O, (b) C et (c) N en fonction de la température de recuit pour les nanoparticules à base de Ti(O,N).

Indépendemment des conditions de synthèse, l'évolution globale d'O, C et N est similaire pour tous les échantillons. Aussi des comparaisons de leurs propriétés pourront être réalisées.

La valeur initiale du taux massique de carbone peut atteindre 10%, cette valeur diminue progressivement avec la température de recuit et devient proche de 0% pour les recuits à 360°C. Le recuit entre 290 et 300°C élimine une bonne partie du C, à cette température le taux de carbone est

inférieure à 2,6%. La diminution du taux de carbone est expliquée par l'oxydation de la matière carbonée sous forme de CO et CO_2 en présence de l'air et de la température. La diminution du taux de carbone se manifeste aussi par le changement de la couleur des échantillons.

Le taux massique d'oxygène attendu dans TiO est de 25% et celui de TiO_2 est de 40%, la substitution des atomes d'O par des atomes d'N peut entrainer une diminution du taux d'O dans les échantillons.

Le taux massique d'oxygène initial se trouve autour de 18 %. A partir de 200-250°C il augmente progressivement jusqu'à 39% au cours des recuits. Ces valeurs inférieures à celles attendues pour TiO et TiO_2 indiquent la substitution de l'O par de l'N, et leur évolution pendant le recuit est corrélé à l'oxydation de Ti(O,N).

La teneur d'azote initiale dans les échantillons est située entre 9 et 13 %. Une légère perte d'azote est observée lors du recuit à 300°C, cette perte est plus évidente pour les échantillons recuits à 325°C où la concentration initiale de d'azote diminue de moitié. Même pour les recuits à 360°C et 400°C le taux d'azote reste environ de 1%, cet azote est à l'origine de la coloration jaune des échantillons (dopage a l'N). Il n'existe pas de corrélation entre la perte d'azote et de carbone ce qui suggère que l'azote et plutôt lié au TiO qu'à la matière carbonée.

4.2.2.2 ANALYSE DRX DES ECHANTILLONS TI(O,N)

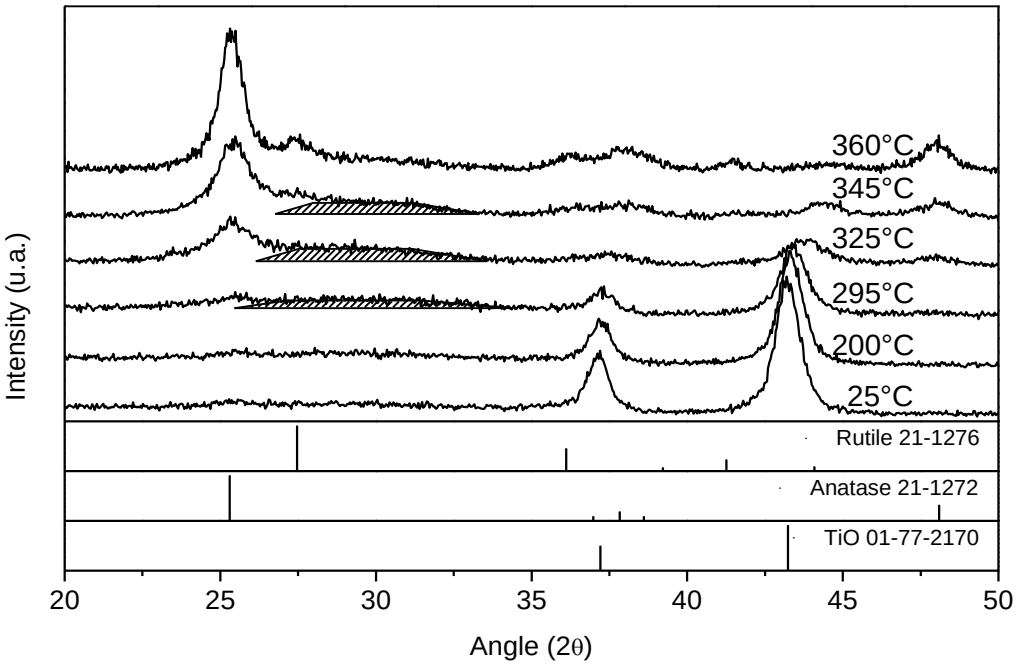


Figure 4-5 Evolution de la composition cristalline en fonction de la température de recuit pour l'échantillon Ti(O,N)-A.

Ti(O,N)-A.- la figure 4-5 présente l'évolution de la composition cristalline en fonction de la température de recuit pour l'échantillon Ti(O,N)-A. Entre 25°C et 295°C, TiO est la phase cristalline majoritaire présente dans l'échantillon. En augmentant la température, les pics de TiO diminuent en intensité et se déplacent vers des angles plus grands, parallèlement se forme un fond continu autour de 28° attribuable à une phase amorphe due au passage du TiO cubique vers TiO_2 hexagonal. Dès 295°C, la structure TiO_2 anatase apparaît et augmente avec la température de recuit tandis que les pics de TiO diminuent en intensité et se décalent vers des angles plus grands. Finalement à 360°C, la structure rutile apparait et TiO n'est plus discernable par DRX. Les pourcentages des phases ainsi que les tailles de cristallites obtenus à partir des données de DRX sont résumés dans le tableau 4-7.

Tableau 4-7 Evolution de la composition cristalline en fonction de la température de recuit pour l'échantillon Ti(O,N)-A.

Température de recuit (°C)	%			Taille (nm)		
	TiO	Anatase	Rutile	TiO	Anatase	Rutile
25	100	0	0	9,0	--	--
200	100	0	0	9,2	--	--
295	93,1	6,9*	0	8,4	2,5*	--
325	22,5*	77,5*	0	5,8*	4,3*	--
345	1,7*	98,3	0	7,9*	5,7	--
360	0	96,8	3,1	--	8,7	8,8

* Estimé à partir de faibles intensités.

A partir des résultats de DRX on établit que la température de transition de TiO vers TiO_2 en phase anatase se trouve entre 295°C et 325°C et celle de l'anatase vers rutile entre 345°C et 360°C. La température de transition de l'anatase vers le rutile dans un matériau massif est de 610°C. Cette température peut être inférieure dans le cas de nanoparticules où la transformation est observée à 390°C[4]. Dans notre cas, la diminution de la température de transition peut être liée à la présence d'une phase amorphe. La transformation se ferait à partir de -TiO vers l'amorphe puis anatase- idem pour le rutile. Cette hypothèse est corroborée par l'augmentation progressive de la taille de cristallites de TiO_2 anatase expliqué par la nucléation et croissance à partir de l'amorphe. (en même temps que TiO diminue sa taille)

Le décalage de pics de TiO entre 25°C et 345°C se traduit par le paramètre de maille ***a***, de la maille CFC de TiO en utilisant l'équation de Bragg. L'évolution du paramètre de maille en fonction de la température de recuit est présentée sur la figure 4-6.

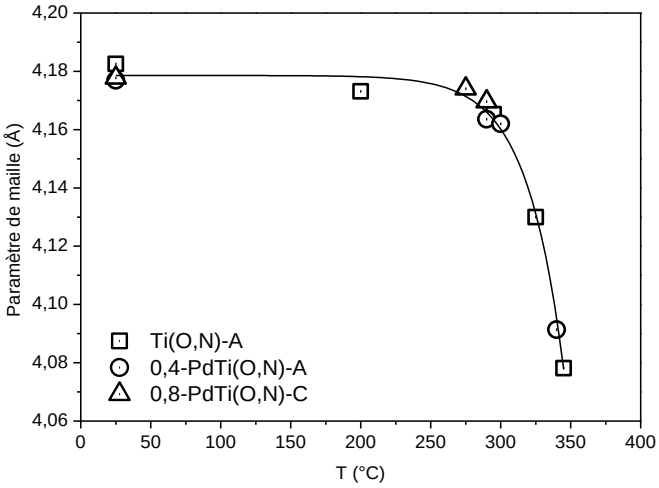


Figure 4-6 Evolution du paramètre de maille *a* de la maille CFC de Ti(O,N)-A, 0,4-PdTi(O,N)-A et 0,8-PdTi(O,N)-C en fonction de la température de recuit.

Entre 25°C et 300°C le paramètre de maille diminue légèrement de 4,18 Å à 25°C vers 4,17 Å à 295°C, puis au-delà de 300°C il diminue fortement et atteint sa valeur minimale de 4,07 Å à 345°C. La modification du paramètre de maille entre 4,197 Å et 4,17 Å a été reportée par Anderson[135] et correspond à la distorsion de la maille due à la présence des lacunes ou d'un excès d'oxygène dans le TiO_x ($0,64 < x < 1,25$).

4.2.2.3 ANALYSE DRX DES ECHANTILLONS PD-TI(O,N)

0,4-TiPd(O,N)-A.- la figure 4-7 présente l'évolution des phases cristallines de 0,4-TiPd(O,N)-A au cours de recuits sous air, les résultats obtenus à partir des diffractogrammes sont résumés dans le tableau 4-8.

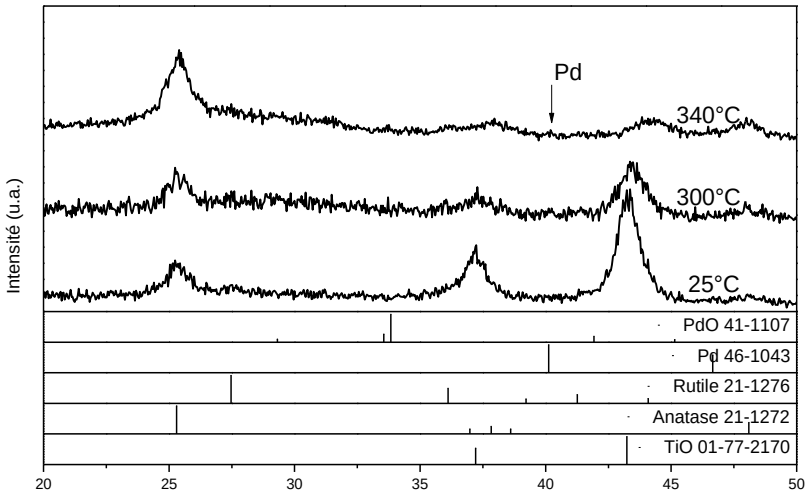


Figure 4-7 Evolution de la composition cristalline en fonction de la température de recuit pour l'échantillon 0,4-PdTi(O,N)-A.

Tableau 4-8 Evolution de la composition cristalline en fonction de la température de recuit pour l'échantillon 0,4-TiPd(O,N)-A.

Température de recuit (°C)	%			Taille (nm)		
	TiO	Anatase	Rutile	TiO	Anatase	Rutile
25	76,9	22,5*	0,7*	8,0	8,6*	7,2*
300	65,9	34,1	--	6,9	7,5*	--
340	3,1*	96,9	--	5,9*	6,6	--

* Estimé à partir de faibles intensités.

Comme pour Ti(O,N)-A, on observe que pour 0,4-TiPd(O,N)-A l'intensité des pics de TiO diminue avec le recuit et les pics se décalent vers des angles plus grands. La modification du paramètre de maille est montrée sur la figure 4-6, il est en accord avec les résultats obtenus par Ti(O,N)-A. A 300°C le pourcentage d'anatase dans la poudre augmente de 22,5% à 34,1%, cette augmentation relative est liée à une diminution de la phase TiO.

TiO passe en phase amorphe en diminuant sa taille de cristallites. La phase amorphe est présentée dans le diffractogrames comme un increment du fond continu vers 28°, cette bosse masque la phase rutile observée dans la poudre non recuit. A 340°C la phase anatase devient la phase majoritaire et représente 97% des phases cristallines de la poudre. Dans PdTi(O,N) la taille des cristallites d'anatase diminue avec le recuit, ce résultat ne semble pas en accord avec l'hypothèse de la cristallisation de TiO_2 à partir de la phase amorphe. Dans ces échantillons nous sommes déjà en présence des cristallites de TiO_2 anatase avant le traitement de recuit. Les recuits conduisent à ajouter une autre population de TiO_2 issue de la recristallisation de la phase amorphe, on mesure donc une moyenne de deux populations.

Les échantillons recuits ont un pic additionnel de faible intensité à 40,12° attribuable au Pd métallique, ce pic confirme l'introduction de Pd dans le nanoparticules de Ti(O,N), son apparition après le recuit est expliquée par un mécanisme de migration/agrégation induit par la température, ce mécanisme a déjà été observé dans le cas des nanoparticules de Pd-TiO_2. (Chapitre 3)

0,8-TiPd(O,N)-C.- la figure 4-8 présente l'évolution des phases cristallines de 0,8-TiPd(O,N) au cours de recuits sous air, les résultats obtenus à partir des diffractogrammes sont résumés dans le tableau 4-9.

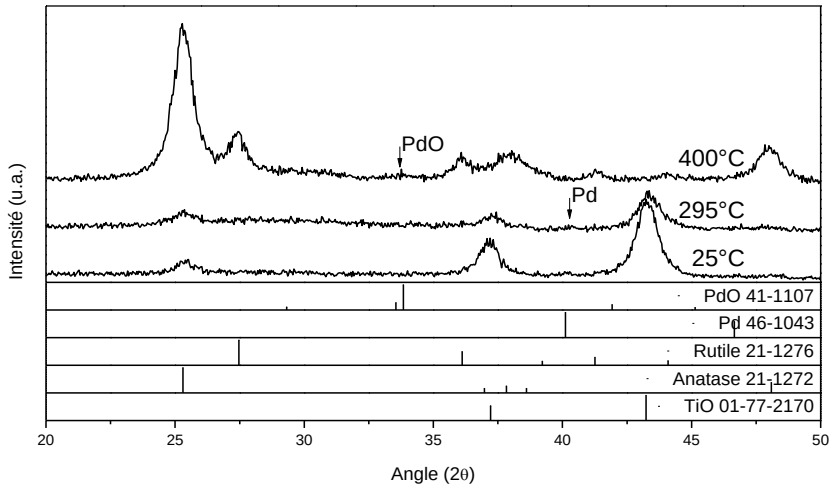


Figure 4-8 Evolution de la composition cristalline en fonction de la température de recuit pour l'échantillon 0,8-TiPd(O,N)-C.

Tableau 4-9 Evolution de la composition cristalline en fonction de la température de recuit pour l'échantillon 0,8-TiPd(O,N)-C .

Température de recuit (°C)	%			Taille (nm)		
	TiO	Anatase	Rutile	TiO	Anatase	Rutile
25	87,1	12,9*	0,0	8,5	10,2*	--
295	60,9	39,1*	0	8,1	6,1*	--
400	0	76,8	23,2		8,8	8,8

* Estimé à partir d'intensités faibles.

La composition cristalline pour 0,8-TiPd(O,N)-C suit la même évolution que celle mise en évidence pour Ti(O,N)-A et 0,4-TiPd(O,N)-A, donc pour cet échantillon l'analyse des données se limitera au recuit à 400°C. A 400°C la phase TiO a disparue et l'échantillon se compose uniquement de TiO_2 en phase anatase et rutile, aussi que de Pd dont une partie est sous forme PdO (pic vers 33,8°).

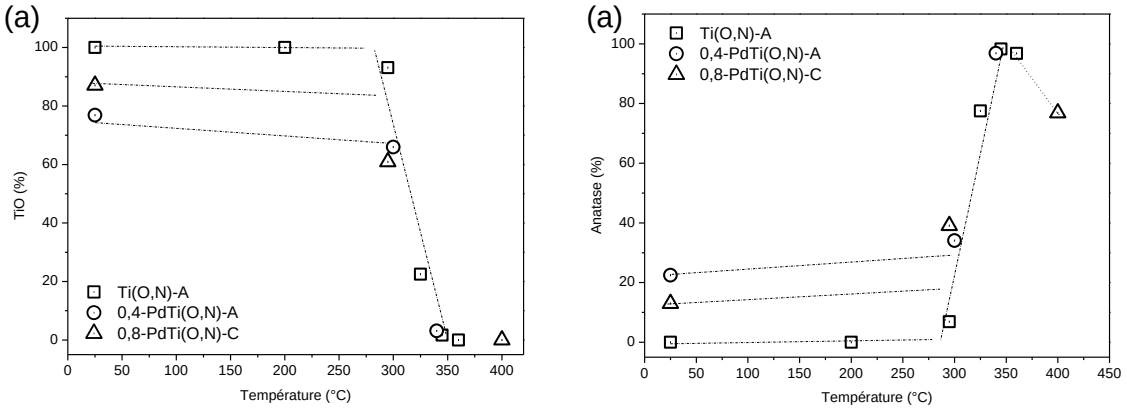


Figure 4-9 Evolution de phases cristallines (a) anatase et (b) rutile des nanoparticules de Ti(O,N) et Pd-Ti(O,N) au cours de recuits sous air (les lignes sont de simples guides pour le yeux).

Bilan.- les évolutions des phases cristallines de TiO et anatase pendant les recuits sous air des nanoparticules de Ti(O,N) et Pd-Ti(O,N) sont représentées sur la figure 4-9. L'analyse de l'échantillon Ti(O,N)-A est une référence pour l'évolution de la phase Ti(O,N) au cours des recuits. Au-dessous de 300°C Ti(O,N) suit un processus de déformation de sa maille mais il ne se transforme pas en cristaux de TiO_2. La transition de TiO vers TiO_2 anatase à lieu entre 300°C et 325°C et celle de l'anatase vers le rutile entre 345°C et 360°C. Les transitions de phases observées dans les échantillons de Pd-Ti(O,N) et Ti(O,N) au cours du recuit suivent le même comportement. Aucune modification de ce comportement n'est induit par l'addition de palladium ni pour la présence de phases cristallines dans la poudre de départ.

4.2.2.4 PROPRIETES OPTIQUES

4.2.2.4.1 ECHANTILLONS TI(O,N)

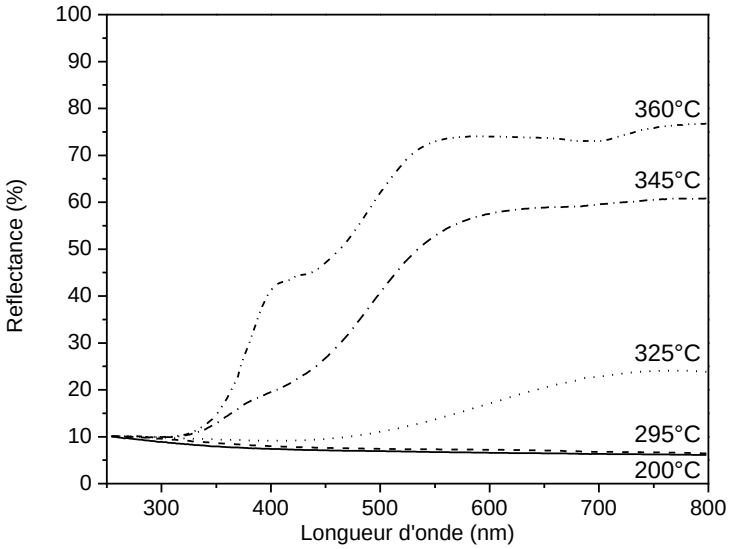


Figure 4-10 Spectre de réflectance des échantillons Ti(O,N)-A recuit sous air.

La figure 4-10 présente les spectres de réflectance des échantillons Ti(O,N)-A recuit entre 200°C et 360°C sous air. L'échantillon recuit à 200°C a un faible pourcentage de réflectance dans tout le domaine ultraviolet (UV) et visible (Vis), dans cet échantillon entre 85% et 95% de la lumière est absorbée par l'échantillon, cette forte absorption est lié au taux de carbone (7% m/m) présent dans l'échantillon. L'échantillon recuit à 295°C a un spectre similaire à celui recuit à 200°C, dans cet échantillon le taux de carbone représente 1% de la masse totale et l'absorption de la lumière peut être, comme précédemment liée à la présence de carbone. Pour ces deux échantillons il n'est pas possible de mesurer les propriétés optiques de Ti(O,N).

L'échantillon recuit à **325°C** réfléchit entre 10% (UV) et 20% (Vis) de la lumière. Le spectre de cet échantillon montre un seuil d'absorption autour de 700 nm, signifiant que des photons avec des longueurs d'onde au-dessous de 700 nm (plus énergétiques) vont être absorbés par l'échantillon. Le seuil d'absorption de cet échantillon est lié à la présence de la phase Ti(O,N)[134].

L'échantillon recuit à **345°C** réfléchit entre 10% (UV) et 60% (Vis) de la lumière. Cet échantillon présente deux seuils d'absorption, le premier, plus importante, est situé autour de 550 nm le second vers 380 nm. Le pourcentage de phase Ti(O,N) est pratiquement négligeable après le recuit à cette température, le seuil d'absorption à 550 nm est alors probablement lié au dopage à l'azote et celui à 380°C est lié à TiO_2 en phase anatase, ces résultats sont en accord avec ceux d'Asahi[63] pour des nanoparticules de N-TiO_2 préparés par sputtering.

L'échantillon recuit à **360°C** réfléchit entre 10% (UV) et 70% (Vis) de la lumière, il présente deux seuils d'absorption situés autour de 500 nm et 380 nm qui sont liés à N-TiO_2 et TiO_2.

On observe que la réflectance dans le visible passe de 20%, 60% puis 70% pendant le recuit, cette diminution de l'absorption est lié à la transformation de la phase Ti(O,N) et à la perte d'azote de l'échantillon.

4.2.2.4.2 ECHANTILLONS PD-TI(O,N)

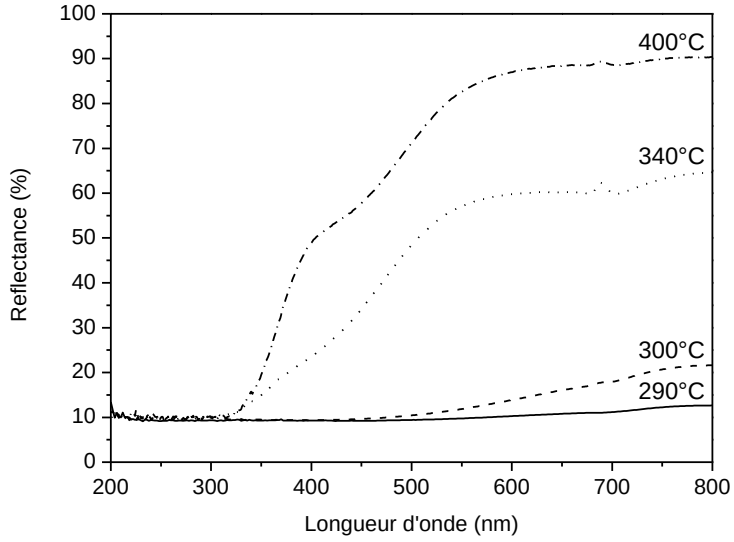


Figure 4-11 Spectres de réflexion diffuse des échantillons Pd-Ti(O,N) recuits sous air.

La figure 4-11 présente les spectres de réflectance des échantillons Pd-Ti(O,N). Ces échantillons présentent le même comportement que les échantillons Ti(O,N). La réflectance dans le visible (400 – 800nm) augmente avec la température de recuit dû aux pertes d'azote. Par contre la réflectance dans l'ultraviolet, environ 10%, attribuable au TiO_2 reste constante.

4.2.3 BILAN

Le traitement de recuit après synthèse a permis d'éliminer le carbone des échantillons. Par contre l'élimination du carbone par cette voie est accompagnée d'abord par une déformation de la maille de Ti(O,N) suivi par l'oxydation de Ti(O,N) en TiO_2 pour des recuits au-delà de 300°C. D'autres voies de décarbonation comme l'oxydation avec de l'acide nitrique, sous ozone et l'extraction par flottation ont été testées et sont présentées en annexe 3.

Le recuit entre 290°C et 300°C a permis d'obtenir des nanoparticules de Ti(O,N) avec un faible taux de carbone. Pour les nanoparticules de 0,4-PdTi(O,N)-A et 0,8-PdTi(O,N)-C, l'obtention de Pd-Ti(O,N) sans TiO_2 anatase n'a pas pu être obtenu. Cependant la quantité d'anatase n'augmente pas pendant le recuit dans à cette température. Ces échantillons contiennent une quantité notable de phase amorphe. Au-delà de 340°C le recuit permet d'éliminer complètement le carbone des échantillons mais la phase Ti(O,N) n'existe pratiquement plus à cette température. Néanmoins cette expérience nous a permis d'obtenir des nanoparticules de TiO_2 dopées à l'azote et au palladium.

4.3 ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE

Afin de mesurer l'activité photocatalytique des échantillons de Ti(O,N) et Pd-Ti(O,N) ceux-ci ont été testés pour la décomposition de bleu de méthylène et d'acide formique **sous irradiation visible**. Les échantillons sélectionnées pour ces tests sont ceux qui ont été recuits entre 290°C et 300°C [Ti(O,N)-A-R295, 0,4-PdTi(O,N)-A-R300 et 0,8-PdTi(O,N)-C-R295][§] ces échantillons ont l'avantage de conserver une phase Ti(O,N) et un faible taux en carbone.

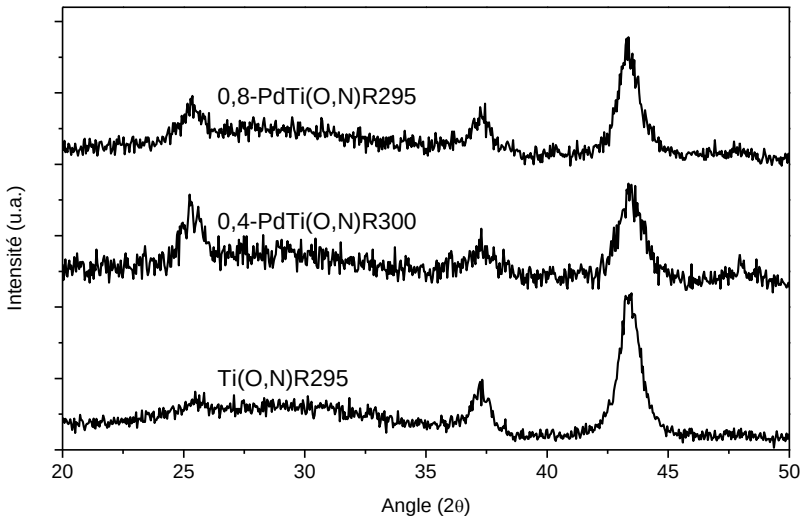


Figure 4-12 Diffraction des rayons X des échantillons Ti(O,N) et PdTi(O,N) utilisés dans les tests de photocatalyse.

[§] Le numéro après la lettre R correspond à la température de recuit, les lettres A et C indicatifs des conditions de synthèses seront enlevés pour les paragraphes suivants.

4.3.1 Ti(O,N) et Pd-Ti(O,N) sous visible

Les tests sous lumière visible ont été réalisés en présence d'une source d'irradiation LED émettant à 455 nm ± 20 nm.

4.3.1.1 Test sur Bleu de methylene

Les échantillons de Ti(O,N)R295, 0,4-PdTi(O,N)R300 et 0,8-PdTi(O,N)R295 ont été testés pour la décoloration d'une solution aqueuse de 68 µmol/l de bleu de méthylène, avec un flux photonique de 980 µmol photons/s.m^2, mesuré à la base du réacteur. Des tests réalisés sur la poudre TiO_2 Degussa P25 et en absence de photocatalyseur (test blanc) ont été réalisés afin de vérifier que la décoloration du BM n'est pas induite par le transfert d'électron entre le BM et TiO_2 ni directement par la radiation visible. La figure 4-13 présente les spectres d'absorption UV-Vis du BM durant les tests.

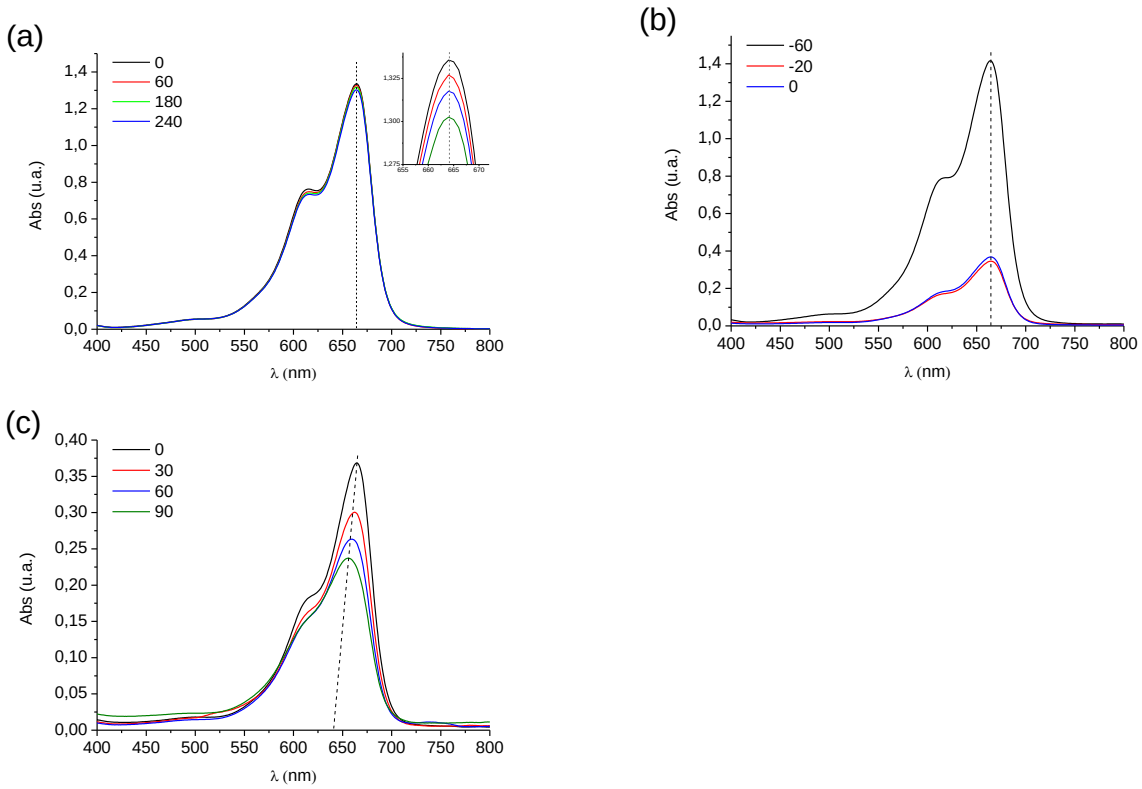


Figure 4-13 Spectres UV-Vis de BM durant (a) le test photochimique réalisés sous lumière visible à 455 nm (sans photocatalyseur/test blanc), (b) l'adsorption sur Ti(O,N)R295 à l'obscurité et (c) le test de photocatalyse sur Ti(O,N)R295 avec lumière à 455 nm.

La figure 4-13 présente les spectres d'absorption du BM obtenus durant le test blanc et l'adsorption et photocatalyse sur Ti(O,N)R295 on observe que la décoloration ne suit pas le même mécanisme.

Pour le test blanc (4-13a) et le test d'adsorption (4-13b) l'absorbance du BM diminue avec le temps mais conserve toujours son maximum d'absorption à 664 nm, ce nous indique que la structure

chimique de BM ne change pas et que la diminution de la concentration est plutôt lié à l'adsorption du BM sur le photocatalyseur ou sur les parois du réacteur. Par contre pour lors du test photocatalytique en présence de Ti(O,N)R295, on observe la diminution de l'absorbance de BM avec le temps mais dans ce cas ellle est accompagnée d'un décalage du maximum d'absorption vers des longueurs d'onde plus bases (blueshift). Dans la littérature Matsuo et al. [136] attribue ce décalage à la perte du groupe méthyl dans la molécule de BM (deméthylation).

La figure 4-14 présente l'évolution de la concentration de BM en fonction du temps d'exposition à la radiation visible.

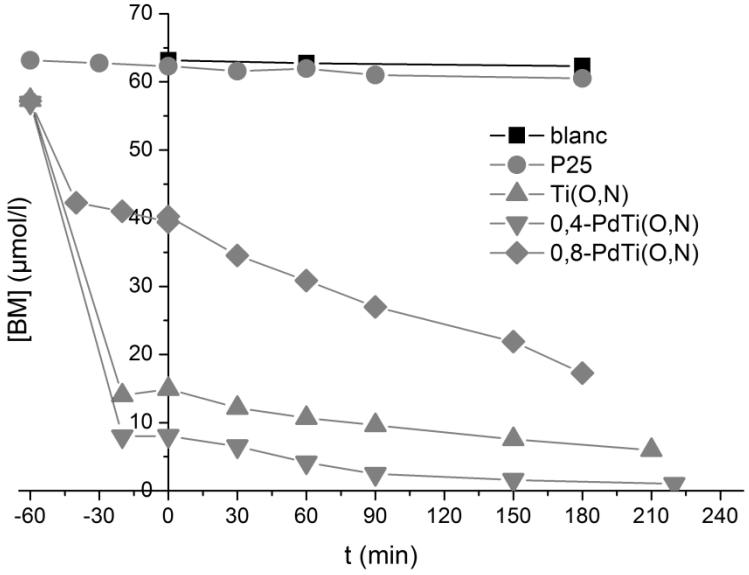


Figure 4-14 Evolution de la concentration de BM en fonction du temps d'exposition aux radiations visibles (455nm), $E_{p,455nm}$ = 980 µmol photons/s m^2. Echantillons recuits entre 290°C et 300°C.

Sous lumière visible et en absence de catalyseur (test blanc) une diminution de la concentration du BM de 1,57 µmol/l est observée après 4 heures d'exposition.

L'adsorption du BM sur le catalyseur TiO_2 P25 est faible (q_{ads} égal à 0,8 µmol/g). La décoloration sous lumière visible en présence de TiO_2 P25 est lente de l'ordre de 0,01 µmol/l min.

Les valeurs de q_{ads} et de v_0 pour les échantillons Ti(O,N), 0,4-PdTi(O,N) et 0,8-PdT(O,N) sont présentées dans le tableau 4-10.

Tableau 4-10 Propriétés et résultats des tests de photocatalyse sur BM sous radiation visible (455nm). Echantillons recuits entre 290°C et 300°C

Echantillon	Pd* (at% Pd/Ti)	C (% m/m)	N (% m/m)	% TiO départ	qads (µmol/g)	v_0 (µmol/l.min)	$Q.Y.$ (x10^{-6})
Ti(O,N)R295	**0**	1,1	9,1	100	43	0,06	11
0,4-PdTi(O,N)R300	**0,4**	2,6	7,6	77	48	0,07	13
0,8-PdTi(O,N)R395	**0,8**	1,2	8,5	87	17	0,15	28

* Dans le précurseur.

Les adsorptions les plus importantes sont observées pour les échantillons Ti(O,N)R295 et 0,4-PdTi(O,N)R300 (45 µmol/g) et diminue pour 0,8-PdTi(O,N)R295 (17 µmol/g). L'adsorption de BM bien que possible sur le carbone[137], ne semble pas être uniquement due à sa présence mais au Ti(O,N). Prenons l'exemple Ti(O,N)R295 et 0,8-PdTi(O,N)R295 qui ont respectivement un teneur en carbone de 1,1% et 1,2% mais une teneur en Ti(O,N) différente (100% pour Ti(O,N)R295 et 87% pour 0,8-PdTi(O,N)), l'échantillon avec plus de Ti(O,N) montre une adsorption notablement plus élevé.

Considerons maintenant Ti(O,N)R295 et 0,4-PdTi(O,N)R300, le taux de carbone de 0,4-PdTi(O,N)R300 est deux fois plus important que celui de Ti(O,N)R295 cependant les adsorptions q_{ads} sont proches. D'après ces observations on peut établir que le Ti(O,N) à la propriété d'absorber le BM, donc le q_{ads} dans les échantillons testés sont fonction de la teneur en carbone et du pourcentage de phase Ti(O,N).

Après 60 minutes d'agitation on peut considérer que l'équilibre d'adsorption a été atteint et que la variation de la concentration de BM est uniquement induite par photocatalyse. Après irradiation sous lumière visible quel que soit l'échantillon synthétisé on observe une diminution de la concentration de BM alors qu'avec TiO_2 Degussa P25 aucune disparition sous lumière visible n'est observée. Ce résultat est en accord avec les observations de Simon[117] qui a trouvé une décoloration de BM en présence des nanoparticules de Ti(O,N) et de radiation à 430 nm.

La vitesse initiale v_0, correspondant à la quantité de BM décolorée pendant les premières 60 minutes, est présentée dans le tableau 4-10. La vitesse de décoloration suive l'ordre suivant :

0,8-PdTi(O,N)R295 >> 0,4-PdTi(O,N)R300 > Ti(O,N)R295

Aucune corrélation n'est observée entre l'adsorption et la vitesse initiale de décoloration de BM.

L'augmentation de v_0 augmente avec la teneur en Pd des échantillons. Le rôle du Pd dans l'amélioration de l'activité photocatalytique a déjà été observé pour les nanoparticules de Pd-TiO_2

(Chapitre 3). Wang et al. [35] ont montré que la présence de Pd déposé sur les nanoparticules de TiO_2 diminue la recombinaison de charges par un mécanisme de capture des électrons par les atomes de Pd.

Bilan.- La caractérisation des propriétés optiques de Ti(O,N) montre que le catalyseur absorbé des photons de longueur d'onde inférieure à 550 nm capables d'initier le processus de décoloration du BM par photocatalyse hétérogène. De plus une amélioration importante de l'activité est obtenue par l'addition de palladium.

Bien que la décoloration du bleu de méthylène soit confirmée par la modification de sa composition chimique, les valeurs des vitesses de décoloration sont entachées d'incertitude provenant de la forte adsorption de bleu de méthylène sur les poudres car v_0 est reliée à la concentration initiale de BM. D'autre part, les tests de photocatalyse sous lumière visible sur de BM sont sujet à controverse car pendant ces tests le processus de blanchissement du BM par transfert des électrons vers le TiO_2 peut avoir lieu. Notre objectif a donc été de tester ce type de matériaux en utilisant un autre composé organique (l'acide formique).

4.3.1.2 TEST SUR ACIDE FORMIQUE

Les échantillons de Ti(O,N)R295, 0,4-PdTi(O,N)R300 et 0,8-PdTi(O,N)R295[**] ont été testés dans la décomposition d'une solution aqueuse de 2,17 mmol/l d'acide formique en présence des photons à 455 nm avec un flux de 980 µmol photons/s.m^2 mesuré à la base du réacteur.

[**] Le numéro après la lettre R correspond à la température de recuit.

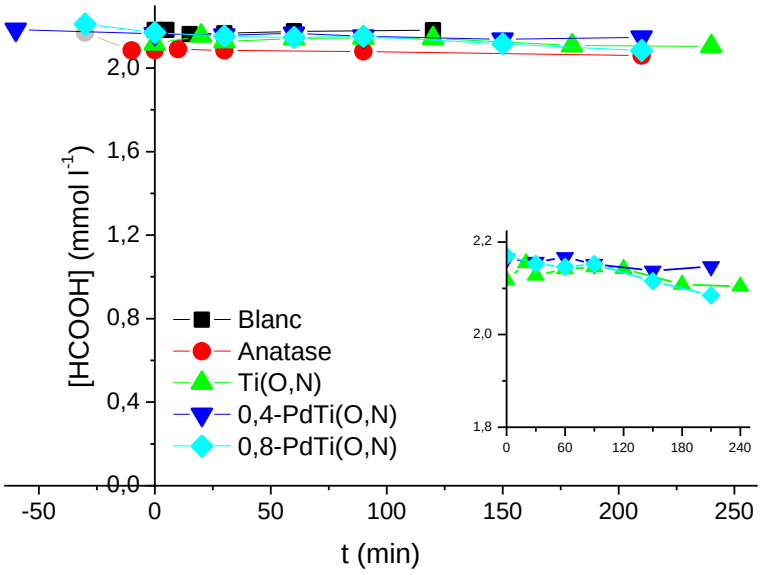


Figure 4-15 Evolution de la concentration d'acide formique en fonction du temps d'exposition aux radiations visibles (455nm), $E_{p,455nm}$ = 980 µmol photons/s m^2. Echantillons recuits entre 290°C et 300°C.

La figure 4-15 représente l'évolution de la concentration d'acide formique lors des tests de photocatalyse sous lumière visible réalisés sur les échantillons recuits entre 290°C et 300°C. Les q_{ads} ainsi que les vitesses initiales de réaction sont résumées dans le tableau 4-11.

Tableau 4-11 Résultats de tests de photocatalyse sur AF sous radiation visible. Echantillons recuit ente 290°C et 300°C.

Echantillon	Pd (at% Pd/Ti)	C (% m/m)	N (% m/m)	% TiO départ	q_{ads} (µmol/g)	v_0 (µmol/l.min)	$Q.Y.$ (x10^{-6})
Anatase	---	---	---	---	90	0,12	82
Ti(O,N)R295	**0**	1,1	9,1	100	n.q.	n.q.	n.q.
0,4-PdTi(O,N)R300	**0,4**	2,6	7,6	76,9	22	0,11	21
0,8-PdTi(O,N)R295	**0,8**	1,2	8,5	87,1	48	0,38	72

n.q. : non quantifiable.

L'adsorption de l'AF sur **Ti(O,N)R295** et **0,4-PdTi(O,N)R300** est très faible et q_{ads} n'a pas été quantifié pour ces échantillons. Pour l'échantillon **0,8-PdTi(O,N)R295** la quantité adsorbée est de l'ordre de 50 µmol/g.

La concentration d'AF diminue très lentement pendant les tests de photocatalyse sur **Ti(O,N)R295** et **0,4-PdTi(O,N)R300** et l'obtention de v_0 n'est pas possible. La seule courbe exploitable est celle de **0,8-PdTi(O,N)R295**.

Les vitesses initiales de décomposition d'AF suivent le même comportement déjà observé avec les tests du BM. Alors que les échantillons **0,4-PdTi(O,N)R300** et **0,8-PdTi(O,N)R295** ont une composition

cristalline proche, v_0 est non quantifiable pour l'échantillon contenant 0,4 at% Pd/Ti tandis que l'échantillon contenant 0,8 at% Pd/Ti présente une efficacité de 0,38 µmol/l min.

Les résultats des tests de photocatalyse sur BM et AF sont en accord, le Ti(O,N) présente une faible efficacité en lumière visible.

4.3.2 EFFET DE LA TEMPERATURE DE RECUIT SUR L'ACTIVITE

Après avoir étudié l'efficacité des phases Ti(O,N) et Pd-Ti(O,N), nous allons maintenant nous intéresser à les comparer avec celles de **N-TiO_2** et **PdN-TiO_2** et aux mélanges de **Ti(O,N)/ N-TiO_2** et **Pd-Ti(O,N)/PdN-TiO_2**. Des tests de décomposition d'acide formique sous irradiation visible (455nm) ont été réalisés sur ces échantillons afin de mesurer leur activité photocatalytique.

4.3.2.1 TI(O,N) ACTIVITE DANS LE VISIBLE.-

Il est possible de former la phase anatase dans des poudres de Ti(O,N) par des recuit au-delà de 300°C. La figure 4-16 montre l'évolution de la phase anatase au cours de recuits entre 295°C et 360°C.

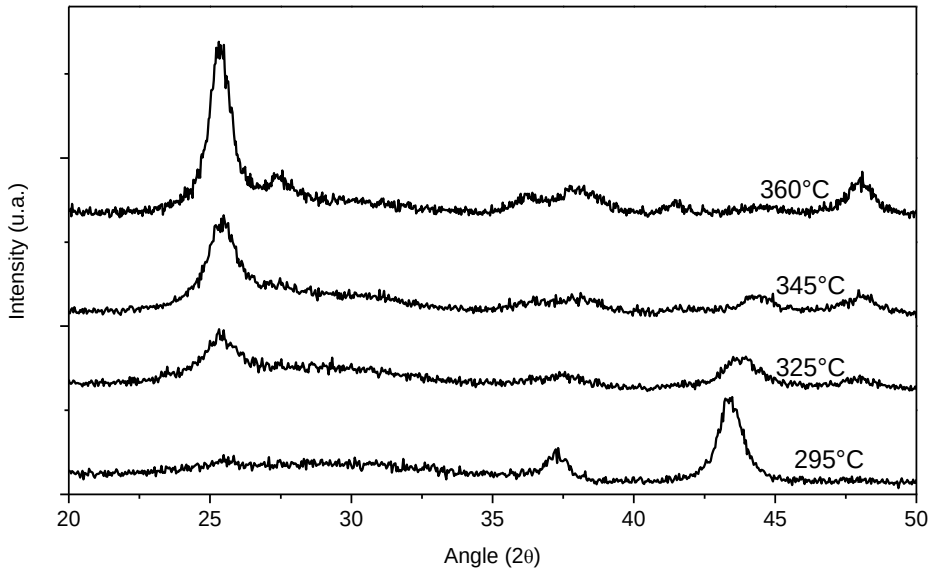


Figure 4-16 Evolution de la phase anatase en Ti(O,N) au cours de recuits entre 295°C et 360°C.

Des échantillons de Ti(O,N) recuits à 295, 325, 345 et 360°C ont été testés dans la décomposition d'une solution aqueuse de 2,17 mmol/l d'acide formique en présence des photons à 455 nm avec un flux de 980 µmol photons/sm^2 mesuré à la base du réacteur.

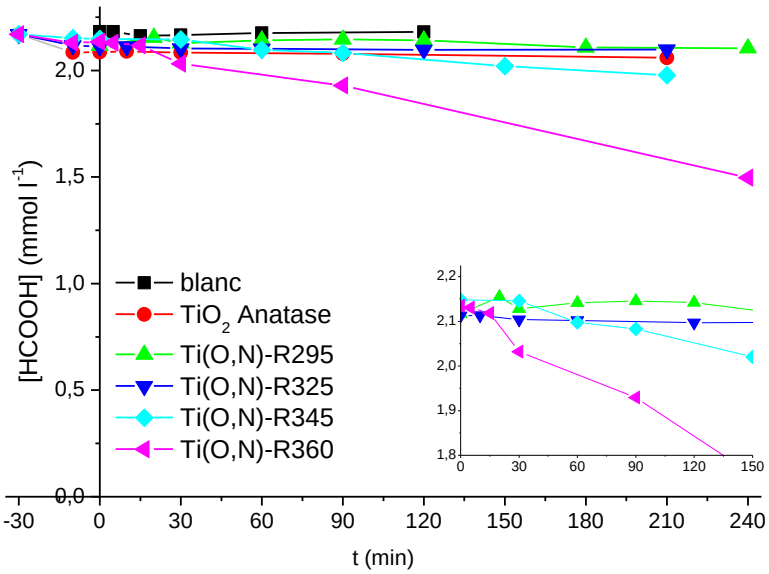


Figure 4-17 Evolution de la concentration d'AF en fonction du temps d'exposition aux photons à 455 nm. $E_{p,455nm}$ 980 µmol photons/s m^2. Echantillons de Ti(O,N) recuit entre 295°C et 360°C

La figure 4-17 présente l'évolution de la concentration d'AF en fonction du temps d'exposition sous lumière visible (455 nm). La photochimie (test en blanc) et un test de control en présence de TiO_2 (anatase synthétisé par pyrolyse laser) sont aussi présentés sur cette figure. Sous irradiation visible à 455 nm la concentration d'acide formique reste constante pendant tout le temps de l'expérience, indiquant que l'acide formique n'est pas décomposé par les photons à 455 nm. Le test de control montre que TiO_2 de structure anatase a un effet négligeable sur la dégradation d'AF. Moins de 26 µmol d'AF a disparu après 3h30 d'irradiation visible (v = 0,12 µmol/l min)

Les vitesses initiales de décomposition, ainsi qu'un bilan des propriétés de Ti(O,N) recuit entre 295°C et 360°C sont présentés dans le tableau 4-12.

Tableau 4-12 Propriétés et activité photocatalytique sous visible des nanoparticules de Ti(O,N) recuits entre 295°C et 360°C.

Température de recuit (°C)	C (% m/m)	N (% m/m)	Anatase (int)*	v_0 (µmol/l.min)	$Q.Y.$ (x10^{-6})
295	1,1	9,1	4,1	n.q.	n.q.
325	0,4	4,7	100	0,14	*28*
345	0	2,2	136	0,83	*214*
360	0	1,0	149	2,63	1120

* Intensité du pic à 25,3° (DRX) du TiO_2 anatase

Les vitesses initiales de décomposition d'AF augmentent avec la température de recuit. Afin d'expliquer l'évolution de v_0, on revient aux propriétés cristallines de ces échantillons (figure 4-16). La transition Ti(O,N)/amorphe/N-TiO_2 (anatase) débute entre 295°C et 325°C et la phase anatase augmente pour des recuits au-delà de 325°C. L'évolution de la phase anatase est représentée dans le tableau 4-12 par l'intensité de son pic de diffraction à 25,30° [††].

Entre 295°C et 325°C v_0 augmente d'une valeur non quantifiable à 0,14 µmol/l min ce qui est corrélé à la formation de N-TiO_2 (anatase). Au-delà de 325°C, la vitesse de dégradation de l'AF augmente avec l'augmentation de la phase anatase.

Regardons maintenant l'évolution de la teneur en azote, celle-ci diminue au cours du recuit. Si l'on considère que l'activité de l'anatase dans le visible a comme origine son dopage avec l'azote, la diminution de l'azote devrait entrainer une réduction de l'activité photocatalytique. Alors que la concentration d'azote diminue après le recuit à 360°C, v_0 augmente.

4.3.2.2 Pd-Ti(O,N) activite dans le visible

L'effet de la structure anatase dans des nanoparticules à base de Pd-Ti(O,N) avec une teneur de Pd de 0,8 at.% Pd/Ti recuits entre 295°C et 400°C a été étudié. Les diffractogrammes des échantillons sélectionnés pour cette étude sont présentés sur la figure 4-18.

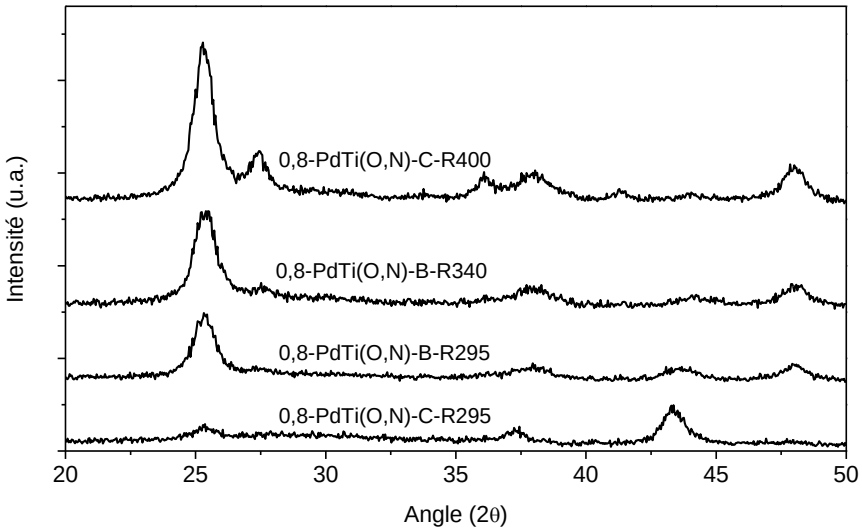


Figure 4-18 Difractogrammes des échantillons de la série 0,8-PdTi(O,N) recuits entre 290°C et 400°C.

[††] La comparaison des intensités de pics est faisable parce que les diffractogrammes ont été obtenus avec le même temps d'acquisition.

Les échantillons des séries 0,8-PdTi(O,N) ont été testés dans la décomposition d'une solution aqueuse de 2,17 mmol/l d'acide formique sous des **photons à 455 nm** avec un flux de photons de 980 µmol photons/sm^2 mesuré à la base du réacteur.

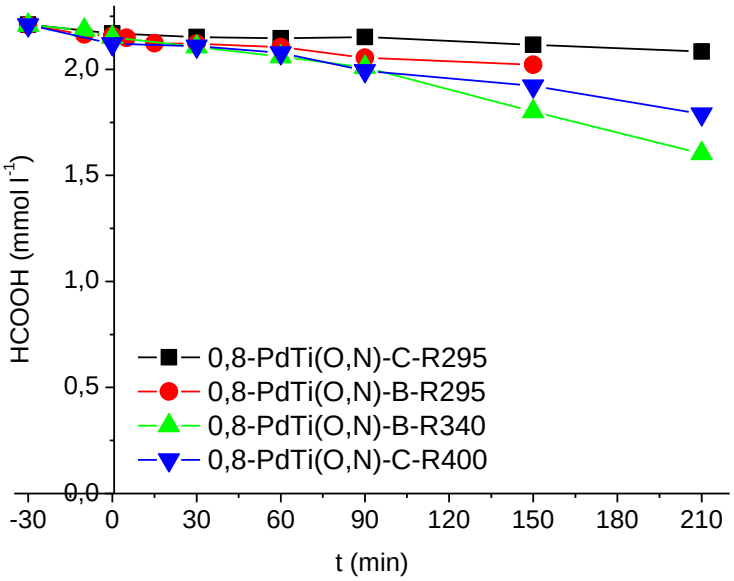


Figure 4-19 Evolution de la concentration d'AF par rapport au temps d'exposition aux photons à 455 nm. $E_{p,455nm}$ = 980 µmol photons/s m^2. Echantillons à base de Pd-Ti(O,N) avec 0,8 at.% Ti/Pd.

La figure 4-19 présente l'évolution de la concentration d'AF en fonction du temps d'exposition aux radiations visibles. Les valeurs de vitesse initiale de décomposition d'AF, ainsi qu'un bilan des propriétés des échantillons sont présentées dans le tableau 4-13.

Tableau 4-13 Propriétés et activité photocatalytique sous visible des nanoparticules de la série 0,8-PdTi(O,N) recuit entre 290°C et 400°C.

Echantillon	Température de recuit (°C)	C (% m/m)	N (% m/m)	% Anatase	Anatase (int)*	v_0 (µmol/l.min)	$Q.Y.$ (x10^{-6})
0,8-PdTi(O,N)-C-R295	**295**	1,2	8,5	39	29	0,38	72
0,8-PdTi(O,N)-B-R295	**295**	0,7	7,2	64	75	0,84	159
0,8-PdTi(O,N)-B-R340	**340**	0,3	2,1	66	108	2,66	697
0,8-PdTi(O,N)-C-R400	**400**	0	1,4	76	177	1,53	652

* Intensité du pic à 25,3° (DRX) du TiO_2 anatase

La vitesse de décomposition d'AF est améliorée lorsque la phase anatase de l'échantillon augmente. Cependant alors que la phase anatase est plus importante dans l'échantillon 0,8-PdTi(O,N)-C-R400 la vitesse initiale est moins importante. Cette réduction de l'activité est expliquée par le faible taux d'azote présent dans l'échantillon 0,8-PdTi(O,N)-C-R400. Le dopage à l'azote est à l'origine de la

capacité de TiO_2 à absorber des photons dans le domaine visible donc une diminution d'N se traduit par une diminution de l'activité.

Par rapport au Ti(O,N)R360 et 0,8-PdTi(O,N)R340 et R400 tous le trois formés principalement de TiO_2 anatase, l'ajout de Pd n'améliore pas de façon évidente l'activité photocatalytique dans le visible. Ce comportement est probablement dû à la présence de Pd sous forme PdO qui ne présente pas de synergie dans le domaine UV (Chapitre 3). Cependant Kuvarega et al.[138] montre que dans le visible PdO améliore l'activité photocatalytique de N-TiO_2. Aussi on peut suggérer que l'activité dans le visible est principalement due au taux d'azote actif présent dans l'échantillon. Zhang et al.[70] ont en effet constaté une diminution de l'activité sous irradiation solaire simulé induite par la perte d'N et donc à la capacité à absorber photons dans le visible.

4.3.3 Activite de Ti(O,N)/N-TiO_2 dans l'UV

L'activité photocatalytique dans le UV a été également mesurée pour la série Ti(O,N). Les échantillons Ti(O,N) recuits à 295, 325, 345 et 360°C ont été testés dans la décomposition d'une solution aqueuse de 2,17 mmol/l d'acide formique en **présence de radiation UV à 365 nm**, le flux de photons à 365 nm mesuré à la base du réacteur était de 100 µmol photons/s.m^2.

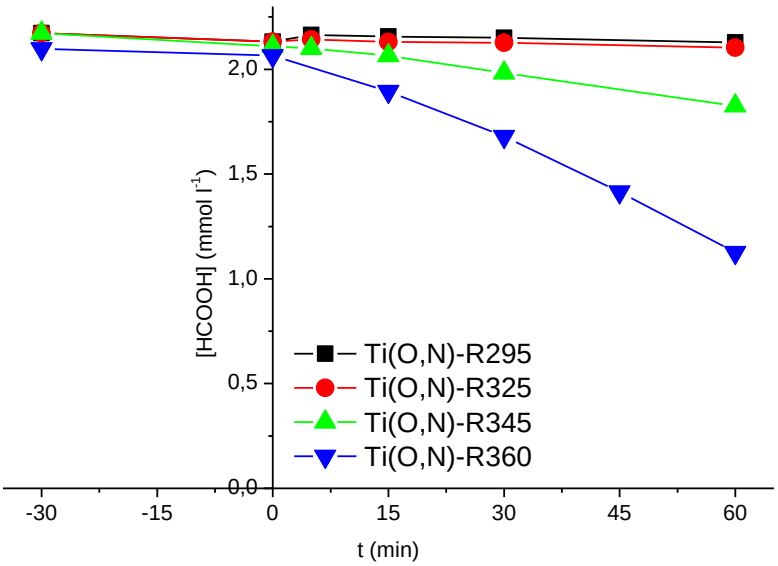


Figure 4-20 Evolution de la concentration d'AF en fonction du temps d'exposition aux photons à 365 nm. $E_{p,365nm}$ = 100 µmol photons/s m^2. Echantillon Ti(O,N) recuit entre 295°C et 360°C

La figure 4-20 présente l'évolution de la concentration d'AF en fonction du temps d'exposition sous radiation UV. Les vitesses initiales de décomposition, ainsi que le bilan des propriétés de Ti(O,N) recuit entre 295°C et 360°C sont présentés dans le tableau 4-14.

Tableau 4-14 Propriétés et activité photocatalytique sous irradiation ultraviolette (365nm) des nanoparticules de Ti(O,N) recuits entre 295°C et 360°C.

Echantillon	Température de recuit (°C)	Anatase (int. 25,3°)	N (% m/m)	v_0 (µmol/l.min)	$Q.Y.$ (x10^{-3})
Ti(O,N)R295	**295**	4,1	9,1	0,63	1,1
Ti(O,N)R325	**325**	100	4,7	0,68	1,2
Ti(O,N)R345	**345**	136	2,2	5,10	9,5
Ti(O,N)R360	**360**	149	1,0	15,7	29,1

De façon similaire aux tests sous visible, les vitesses initiales de décomposition d'AF augmentent avec la température de recuit. Cette amélioration de l'activité est corrélée à l'accroissement de la phase anatase. L'échantillon recuit à 360°C est le plus active, v_0 de cet échantillon est similaire à celle obtenue pour N-TiO_2 (16 µmol/l min, chapitre 3), en effet les deux échantillons se composent de TiO_2 en phase anatase dopée à l'azote avec la différence que la phase anatase de N-TiO_2 a été synthétisée directement par pyrolyse laser et non par oxydation de Ti(O,N).

Pour des échantillons recuits à la même température, les v_0 obtenus sous UV sont bien plus importants que ceux obtenus sous Visible. Puisque le flux de photons utilisées pendant les tests sous UV et Visible sont différents, et que l'absorption des photons pour chaque échantillon n'est pas la même, la comparaison directe de v_0 n'est pas correcte. Donc afin de comparer l'efficacité photocatalytique sous UV et Visible, il faut calculer le rendement quantique ($Q.Y.$).

Le ($Q.Y.$) correspondant au nombre des molécules d'AF dégradés par le nombre de photons absorbés par les photocatalyseurs. Par exemple dans le cas de l'échantillon Ti(O,N)R360 dans l'UV (tableau 4-14) pour 1000 photons (365 nm) absorbés par l'échantillon 29 molécules d'AF seront détruites. D'après le ($Q.Y.$) on constate que le processus photocatalytique est au moins **25 fois plus efficace** avec les photons à 365nm (UV) qu'avec les photons visibles (455nm, voir tableau 4-12). En effet les échantillons absorbent les photons du visible mais soit seule une partie du spectre génère des espèces réactives, soit la plupart des paires électron-trou issues de cette absorption ne sont pas efficace pour dégrader l'AF.

4.3.4 CONCLUSION DU CHAPITRE

La technique de pyrolyse laser a permis d'obtenir des nanoparticules de Ti(O,N) et PdTi(O,N). En présence de Pd un pourcentage de TiO_2 anatase est toujours présent. En modifiant les conditions de synthèse la proportion Ti(O,N)/TiO_2 peut être modifié mais TiO_2 n'a pas pu être éliminé.

Ces échantillons contenant des taux en carbone élevés ont été soumis à des traitements d'oxydation à des températures entre 200°C et 400°C. Le traitement s'est révélé efficace pour l'élimination de carbone mais il entraine la formation d'une phase amorphe puis la formation de TiO_2. Le recuit entre 290°C et 300°C montre un bon compromis entre l'élimination de carbone, la conservation de phase Ti(O,N) et la formation de phase amorphe.

Les nanoparticules recuites entre 290°C et 300°C ont des activités dans le visible très faibles à tel point que dans les conditions du test il n'a pas été possible de les quantifier avec certitude.

Des nanoparticules de TiO_2 et Pd-TiO_2 contenant de l'azote ont été obtenues par oxydation de Ti(O,N) et PdTi(O,N), elles ont une bonne absorption dans le domaine visible. Leur activité photocatalytique dans le visible est intéressante, cependant l'addition de palladium ne semble pas améliorer leur activité.

Les nanoparticules de TiO_2 avec azote (Ti(O,N)R360) possèdent aussi une activité notable dans l'UV. Sous UV (365 nm) elles présentent une activité similaire à celle de TiO_2 P25 et elle possède aussi une activité significative dans le domaine visible (455 nm). Leur activité dans le domaine UV et visible font de ces nanoparticules l'un des meilleurs candidats pour des applications en présence de radiation solaire.

CONCLUSIONS GENERALE

Cette thèse a été centrée dans la synthèse par pyrolyse laser des nanoparticules à base d'oxyde titane ayant comme application la photocatalyse hétérogène.

La technique de pyrolyse laser a permis de synthétiser de façon souple des nanoparticules à base de TiO_2 et TiO avec de propriétés différentes.

Dans un premier temps des nanoparticules de *TiO_2 en phase anatase* (active en photocatalyse) et des nanoparticules de *TiO_2* avec des propriétés similaires à celle du produit commercial Degussa P25 de chez Evonik (mais avec une surface spécifique plus importante) ont été synthétisées.

Dans un deuxième temps la technique de laser pyrolyse a permis la synthèse des nanoparticules de TiO_2 modifiées avec des atomes métalliques (*Fe, Cu, Pd*), du *silicium* ou de l'*azote*. L'introduction des atomes dans le TiO_2 s'est montré un processus très efficace, même pour des concentrations élevées. Dans le cas du Pd, le rendement de ce processus est supérieur à ceux trouvés dans littérature.

Des traitements après synthèse ont permis d'avantage changer les propriétés des nanoparticules, par exemple la structure et l'état d'oxydation du Pd contenus dans des nanoparticules de TiO_2 (*Pd-TiO_2*).

Finalement la pyrolyse laser à permis la synthèse de nanoparticules d'oxynitrures de titane, Ti(O,N), et de leur modification par introduction des atomes de Pd, Pd-Ti(O,N). Le traitement thermique après synthèses de ces nanoparticules à permit l'obtention de *TiO_2 dopé à l'azote* et de *TiO_2 co-dopé à l'azote et au palladium*. La caractérisation optique a montré que les nanoparticules TiO_2 contenant de l'N et les oxynitrures de titane absorbent des photons dans le domaine visible.

Côté propriétés photocatalytiques :

Dans un premier temps les nanoparticules de TiO_2 anatase et TiO_2 (similaire au TiO_2 P25) ont montré des excellents propriétés photocatalytiques dans le domaine ultraviolet, ils sont plus actifs que le produit commercial P25 vis-à-vis de la dégradation d'acide formique. Le TiO_2 anatase est également actif vis-à-vis de la décoloration de bleu de méthylène et du phénol, cependant pour ces deux types de polluants il s'est montré moins actif que le TiO_2 P25. La raison du changement de l'activité photocatalytique envers différents polluants n'a pas été clarifiée mais met en évidence que la synthèse d'un photocatalyseur efficace doit tenir en compte la nature du polluant.

Dans un deuxième temps les nanoparticules de TiO_2 modifiés avec Cu et Pd ont montré également des excellentes propriétés photocatalytiques dans le domaine ultraviolet, leur activité dans la dégradation d'acide formique est améliorée par rapport au TiO_2 (laser pyrolyse) et TiO_2 P25.

Une étude approfondie réalisé avec le TiO_2 contenant différents teneurs en Pd a mis en évidence la complexité des phénomènes correspondant à l'amélioration des propriétés photocatalytiques. Elle est liée à la nature de l'atome métallique, sa concentration et son état d'oxydation dans le TiO_2. L'addition de Pd sous la forme PdO dans le TiO_2, anatase diminue l'activité vis-à-vis de la décomposition de l'acide formique et du bleu de méthylène. Par contre l'addition de Pd sous la forme métallique dans le TiO_2, amélioré leur activité vis-à-vis de la dégradation d'acide formique, du bleu de méthylène et du phénol.

Concernant la concentration de palladium dans le TiO_2 anatase, si le Pd se trouve sous la forme PdO une très légère amélioration de l'activité vis-à-vis de la dégradation de l'acide formique et du bleu de méthylène est observée en augmentant la concentration de palladium des nanoparticules. Par contre si le palladium est sous la forme métallique, l'augmentation de leur concentration dans le TiO_2 anatase, entraine une amélioration très significative de l'activité vis-à-vis de la dégradation de l'acide formique, bleu de méthylène et du phénol. Cette amélioration est observée dans des nanoparticules de TiO_2 contenant entre 0,04 et 0,75 % at. de Pd. Elle est conservée après quatre cycles de photocatalyse illustrant une bonne stabilité des catalyseurs. Cette étude explique les paramètres mise en jeux dans l'amélioration de TiO_2 par Pd et a permis la fabrication d'un photocatalyseur amélioré avec une efficacité photocatalytique vis-à-vis des différents modèles de polluants.

Finalement les propriétés photocatalytiques dans le domaine visible, des oxynitrures de titane et du TiO_2 avec azote ont été étudies. L'activité des nanoparticules d'oxynitrure de titane dans la dégradation de l'acide formique et dans la décoloration du bleu de méthylène sous irradiation visible est faible, elle semble être améliorée par l'addition de palladium. Toutefois il faut noter que la présence de carbone et la formation d'une phase amorphe dans les nanoparticules d'oxynitrure de titane empêche la bonne caractérisation de ses propriétés photocatalytiques.

La présence d'une phase amorphe, qui peut être considérée comme un « piège » et conduisant à la recombinaison des charges, n'est pas favorable à une bonne activité photocatalytique malgré une absorption significative dans le visible.

Des nanoparticules de TiO_2 contenant de l'azote obtenues après oxydation des oxynitrures de titane ont montré d'excellentes propriétés photocatalytiques, elles sont actives vis-à-vis de la dégradation de l'acide formique sous irradiation visible (455 nm) zone où le TiO_2 n'est pas actif. En plus ces nanoparticules présentent des propriétés photocatalytiques intéressantes dans l'UV où leur activité dans la dégradation d'acide formique est similaire à celles observées avec la référence TiO_2 P25 et le N-TiO_2 synthétisé directement par pyrolyse laser. Ainsi nous avons des nanoparticules de TiO_2 contenant de l'azote, actives dans le domaine ultraviolet et visible.

L'addition du palladium dans les nanoparticules de TiO_2 contenant de l'azote ne semble pas améliorer leurs propriétés photocatalytiques dans le domaine visible, l'activité dans ce domaine est imputable par l'azote qui est à l'origine de l'absorption des photons.

Suite à cette étude, différentes perspectives sont envisagées ;

D'abord il serait intéressant d'optimiser les paramètres de synthèses afin de produire des nanoparticules sans carbone qui permettra éliminer l'étape de recuit. Certainement le recuit ne modifie pas les nanoparticules de TiO_2. Par contre dans le cas des nanoparticules dopés, la migration des atomes métalliques vers la surface ainsi que la perte d'azote est observé, l'élimination du recuit permettra d'étudier tout une nouvelle série des nanoparticules où les dopants seront distribués de façon homogène dans le volume des nanoparticules ou avec des teneurs en azote contrôlées et élevés. La synthèse de cette type des nanoparticules est difficile par des autres techniques de synthèse ce qui est un atout pour la pyrolyse laser.

La synthèse des nanoparticules d'oxynitures de titane ou de TiO sans carbone à partir de TTIP représente des défis très intéressants car leur formation commence avec la rupture de la liaison Ti-O du TTiP, ce qui demande beaucoup d'énergie, qui sera d'abord consommé par les liaisons C-O, C-C ou C-H et qui donnera lieu à la formation du carbone. Afin de synthétiser des nanoparticules d'oxynitrure de titane ou TiO sans carbone il faudra envisager l'utilisation des précurseurs sans carbone tel que le $TiCl_4$, le bon choix des paramètres de synthèse devra permettre la synthèse de cette type des nanoparticules.

Toujours avec la synthèse par pyrolyse laser, les propriétés mises en jeux dans photocatalyse par l'introduction d'azote dans le TiO_2 n'est pas très claire, le type et la teneur optimale d'azote dans le TiO_2 n'est pas connu. En fait il est difficile de produire, par des techniques classiques, des nanoparticules de TiO_2 avec des propriétés similaires mais avec des teneurs différents en azote. Encore une fois la modification des paramètres de laser pyrolyse pour la synthèse de N-TiO_2 peut produire des nanoparticules de TiO_2 avec propriétés contrôlée dont la teneur en azote.

Du côté de la caractérisation, l'hypothèse de la migration et peut être l'agglomération des atomes de palladium vers la surface de TiO_2 pendant les traitements thermiques a été fondée sur des observations du XPS et du DRX. Afin de valider cette hypothèse il faudrait réaliser des analyses HRTEM ou de cartographie par EELS sur des nanoparticules de Pd-TiO_2.

La technique d'analyse XPS a été très utile dans la caractérisation des nanoparticules de TiO_2 dopées, les réponses obtenues par cette technique sont sensibles au environnement chimique et à l'état d'oxydation des atomes, il serait intéressant d'analyser les spectres XPS des nanoparticules à base de

TiO_2 lors de leur irradiation sous UV ou visible et de corréler ces observation à leur activité photocatalytique.

ANNEXES

6.1 Calcul des phases à partir des donnéés de DRX 135

6.2 Calcul du rendement quantique/ « quantum yield » 139

6.3 Test de décarbonations sur des nanoparticules à base de Ti(O,N) 141

6.3.1 Attaque acide 141

6.3.2 Flottation 143

6.3.3 Oxydation sous UVC/O_3 143

6.3.4 Bilan 144

6.4 Correction des températures de recuit à partir du paramètre de maille *a* de TiO dans CFC 145

6.1 CALCUL DES PHASES A PARTIR DES DONNEES DE DRX

Le traitement du diffractogramme d'un échantillon permet non seulement d'identifier les phases cristallines également à les quantifier.

Dans le cas des échantillons composés de mélanges de TiO_2 sous forme anatase et rutile, l'équation développé par Spurr[139] pour la quantification de la fraction anatase, est couramment employée :

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

où f représente la fraction de la phase anatase dans l'échantillon, I_R est l'intensité du pic rutile (110) et I_A l'intensité du pic anatase (101). Cette équation a été obtenue à partir du traitement de données cristallographiques de plusieurs échantillons contentant des mélanges d'anatase et rutile dont les proportions étaient connues.

Dans le cas de mélanges plus complexes où l'échantillon contient d'autres phases cristallines en dehors de l'anatase et du rutile, l'indice $I/Icor$* présent dans la plupart des références de l'ICDD peut être employé afin de quantifier le rapport entre les phases. Dans un échantillon contentant N phases cristallines, la fraction de la phase i (f_i), est obtenue à partir de l'équation :

$$f_i = \frac{I_i/(I/Icor)_i}{\sum_i^N I_i/(I/Icor)_i}$$

où I_i est intensité de la réflexion la plus intense de la phase i et $(I/Icor)_i$ représente son $I/Icor$ associé.

Le numéro de fiche ICDD et les valeurs d' $I/Icor$ associées des références utilisées pour calculer les proportions des phases dans ce manuscrit sont présentés dans le tableau 6-1.

* $I/Icor$ représente le rapport entre le raies plus intenses pour une mélange équimassique de la phase I et du corindon.

Tableau 6-1 Références des fiches ICDD et données d' $I/Icor$ **utilisées pour identifier et quantifier les phases cristallines dans ce manuscrit. *** $2\theta_{100}$ **est la valeur d'angle** 2θ **pour la raie la plus intense (100%).**

Phase	Fiche ICDD	$2\theta_{100}{}^{*}$	$I/Icor$
Anatase	00-021-1272	25,3	3,3
Rutile	00-021-1276	27,47	3,4
TiO	01-077-2170	43,24	4,32
Pd	00-046-1043	40,12	4,1
PdO	00-041-1107	33,84	---
PdO_2	00-034-1101	54,55	---

La figure 6-1 présente les fractions de phase anatase obtenues à partir de la méthode $I/Icor$ et Spurr pour des mélanges anatase/rutile de plusieurs proportions.

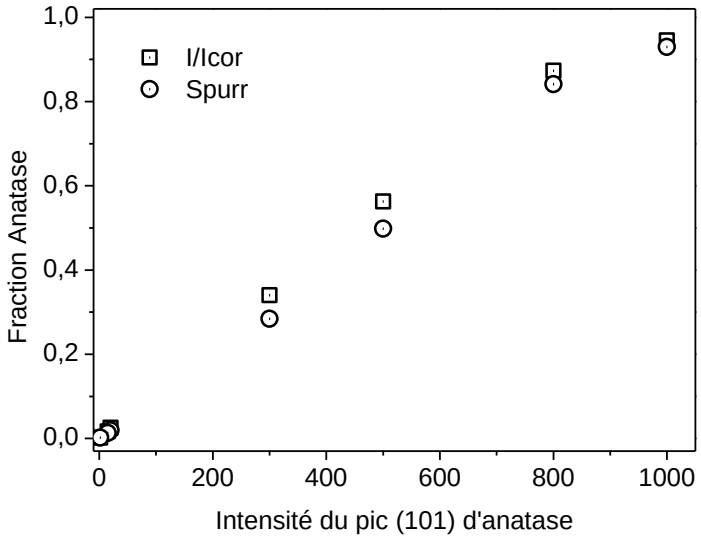


Figure 6-1 Fraction anatase calculée par la méthode $I/Icor$ **et Spurr pour des mélanges anatase/rutile.**

La différence entre » Les fractions d'anatase obtenues par la méthode $I/Icor$ et Spurr sont de l'ordre de 6%.

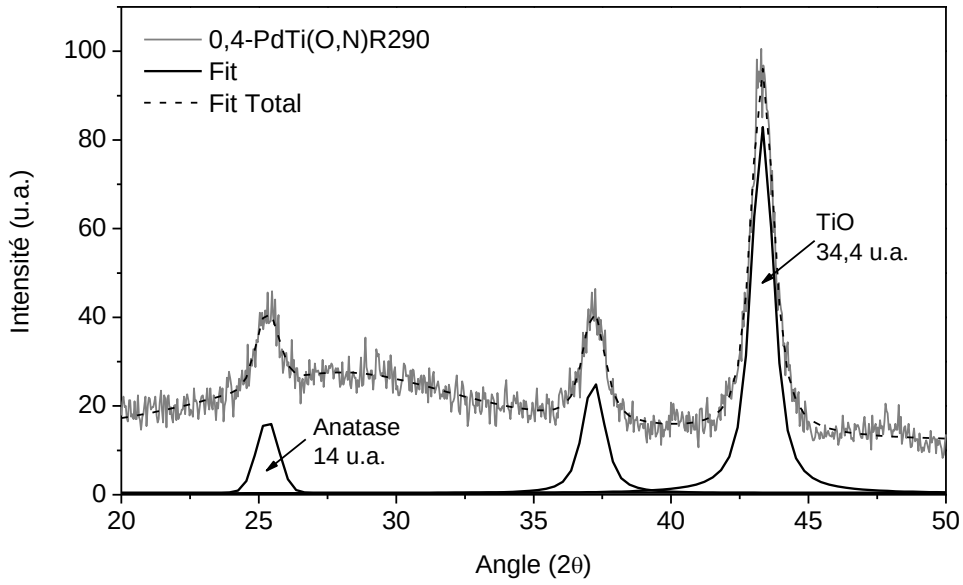


Figure 6-2 Diffractogramme de 0,4-PdTi(O,N) avec fit des pics d'anatase et TiO.

Un exemple d'application de la méthode $I/Icor$ est présenté sur la figure 6-2 qui représente le diffractogramem de l'échantillon 0,4-PdTi(O,N) recuit à 290°C. Les intensités des pics anatase et TiO ont été calculées à partir du fit des données. La fraction de TiO a été calculé à partir de

$$f_{TiO} = \frac{\frac{I_{TiO}}{(I/Icor)_{TiO}}}{\frac{I_{TiO}}{(I/Icor)_{TiO}} + \frac{I_{Anatase}}{(I/Icor)_{Anatase}}}$$

et donne une fraction de TiO de 0,65 (65%) dans cet échantillon.

Il est possible aussi d'analyser les phases cristallines des mélanges complexes à partir du traitement Rietveld[140]. L'acquisition et traitement correcte des données peut apporter des informations additionnelles sur les défauts de structure du TiO_2 [141]. Dans mon cas un simple rapport de mélange était cherché, la technique décrite dans la page 135 et testé sur de mélanges connus, donne des résultats satisfaisants.

6.2 CALCUL DU RENDEMENT QUANTIQUE/ « QUANTUM YIELD »

Le rendement quantique (Q.Y.) correspond au nombre des molécules dégradés ou formés (n_0) par nombre de photons absorbés (n_λ) par le photocatalyseur,

$$Q.Y. = \frac{n_0}{n_\lambda}$$

Le $Q.Y.$ peut-être estimé à partir de la vitesse initiale v_0 et du nombre de photons incidents $E_{p.\lambda}$.

$$Q.Y. = \frac{v_0}{\int A_\lambda \times E_{p.\lambda}}$$

A_λ représente l'absorption à une longueur d'onde λ. En sachant que la somme de l'absorption (A), transmission (T) et réflexion (R) est égal à l'unité,

$$A + T + R = 1$$

et en assumant que T est négligeable dans nos conditions, A_λ devient

$$A_\lambda = (1 - R_\lambda)$$

R_λ peut-être obtenu à partir de donnes de réflexion diffuse.

Afin d'estimer le $Q.Y.$ il nous suffira d'obtenir la vitesse initiale (v_0), le spectre de photons incidents ($E_{p.\lambda}$) dans le réacteur et le spectre DRS du photocatalyseur.

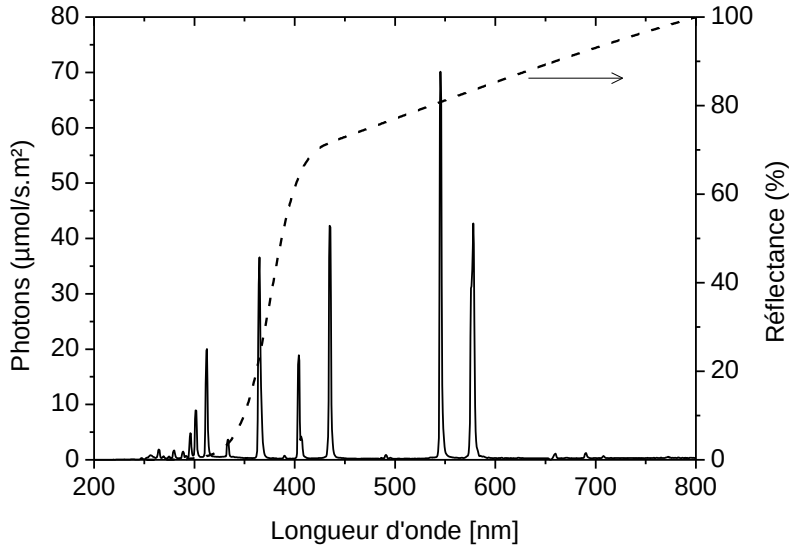


Figure 6-3 (noir) Spectre de photons incident dans le réacteur Pyrex et (---) spectre de réflectance diffuse de Pd-TiO_2.

Prenons par exemple le cas du Pd-TiO_2 de la section 3.1. La figure 6-3 montre le spectre de photons incident dans le réacteur Pyrex sans filtres optiques et le spectre DRS du Pd-TiO_2. Les valeurs A_λ sont obtenues à partir des données de réflectance à chaque longueur d'onde ($\%R_\lambda$),

$$A_\lambda = \left(1 - \frac{\%R_\lambda}{100}\right)$$

Le nombre de photons absorbés à chaque longueur d'onde par le photocatalyseur (n_λ) est obtenu en multipliant A_λ avec le nombre de photons incident ($E_{p.\lambda}$). Le total des photons absorbés correspond à l'intégral de tous les photons absorbés, il est représenté comme l'aire rouge dans la figure 6-4.

$$\int A_\lambda \times E_{p.\lambda}$$

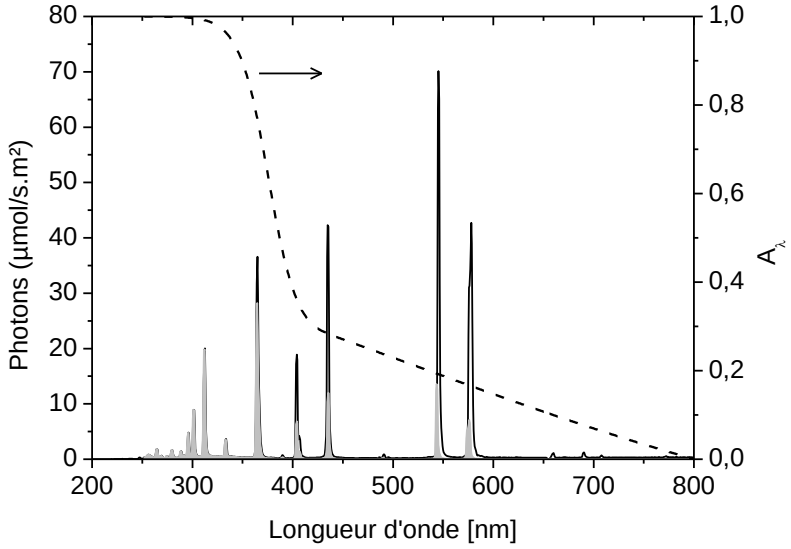


Figure 6-4 Spectre de photons (noir) incidents dans le réacteur Pyrex et (zone grisâtre) absorbés pour le photocatalyseur. En trait (---) les valeursA_λ.

Finalement le $Q.Y.$ est obtenu en divisant la v_0 entre le nombre de photons absorbés.

6.3 TESTS DE DECARBONATION SUR DES NANOPARTICULES A BASE DE TI(O,N)

En plus du test de décarbonations réalisé sous température expliqué dans le paragraphe 4.1. Des méthodes de décarbonations par attaque acide, flottation et oxydation sous UVC ont été testés.

6.3.1 ATTAQUE ACIDE

Afin d'éliminer le carbone de Ti(O,N), les échantillons ont été soumis à une attaque chimique par HNO_3 à chaud, le schéma du protocole du test est présenté sur la figure 6-5.

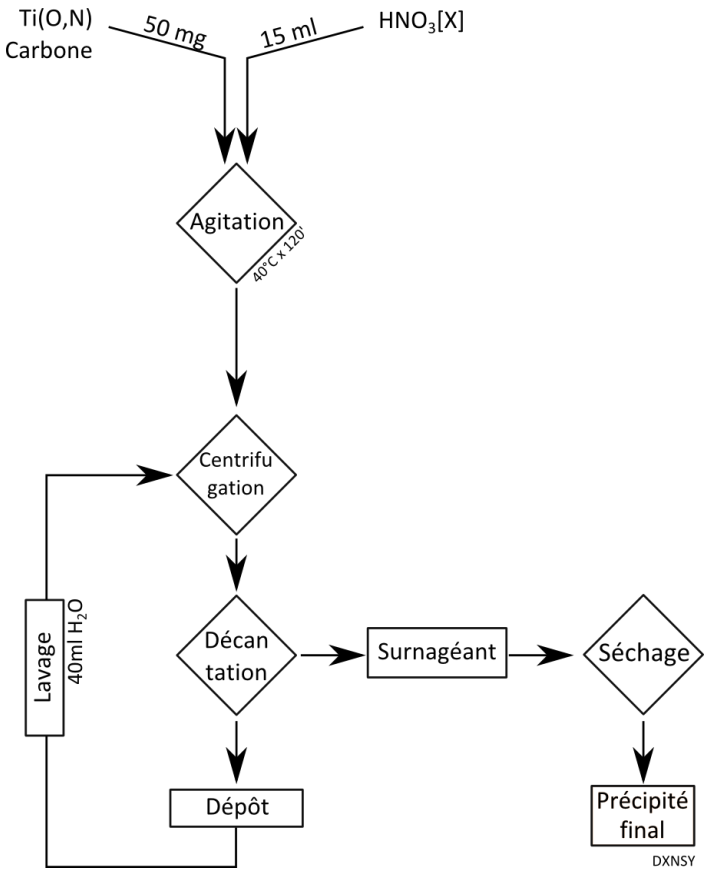


Figure 6-5 Protocole de test de décarbonations.

L'échantillon est traité dans de l'acide nitrique de concentration 5 N maintenue sous agitation à 40°C pendant 2 heures, des tests ont été également réalisées avec de concentrations plus faibles.

Après 2 heures, une suspension orange est obtenue. Cette solution est centrifugée puis décantée, le surnageant est séché à 100°C. Un précipité couleur orange est obtenu.

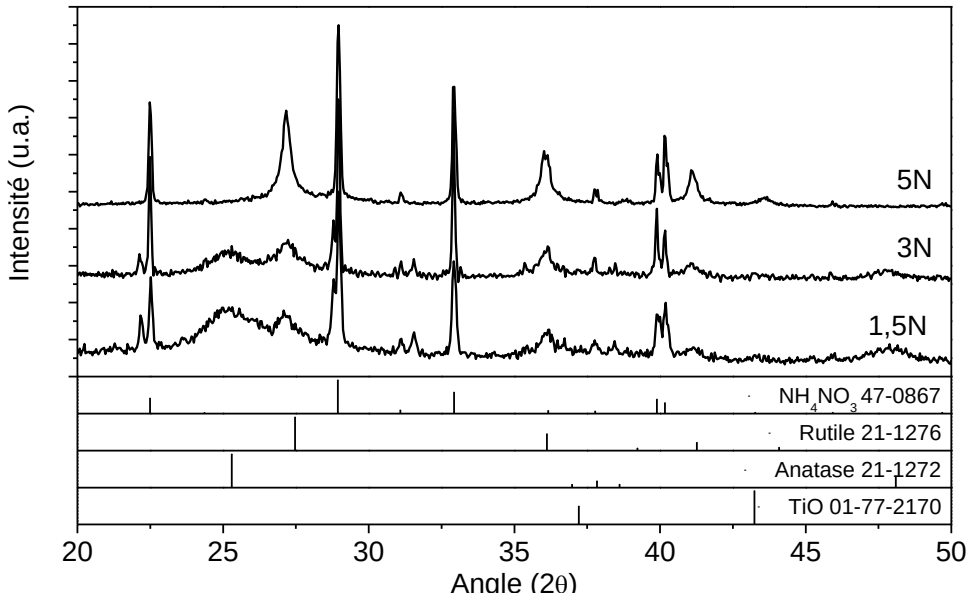


Figure 6-6 Diffractogrammes des précipités obtenus à partir de différents concentrations d'acide nitrique.

La figure 6-6 présente le diffractogramme des précipités obtenus à partir de différentes concentration d'acide. **Après attaque acide la phase Ti(O,N) n'est pas détectée**, les échantillons sont constitués de TiO_2 en phase anatase et rutile et de NH_4NO_3. Le rapport entre les phases anatase et rutile diminue avec la concentration d'acide nitrique.

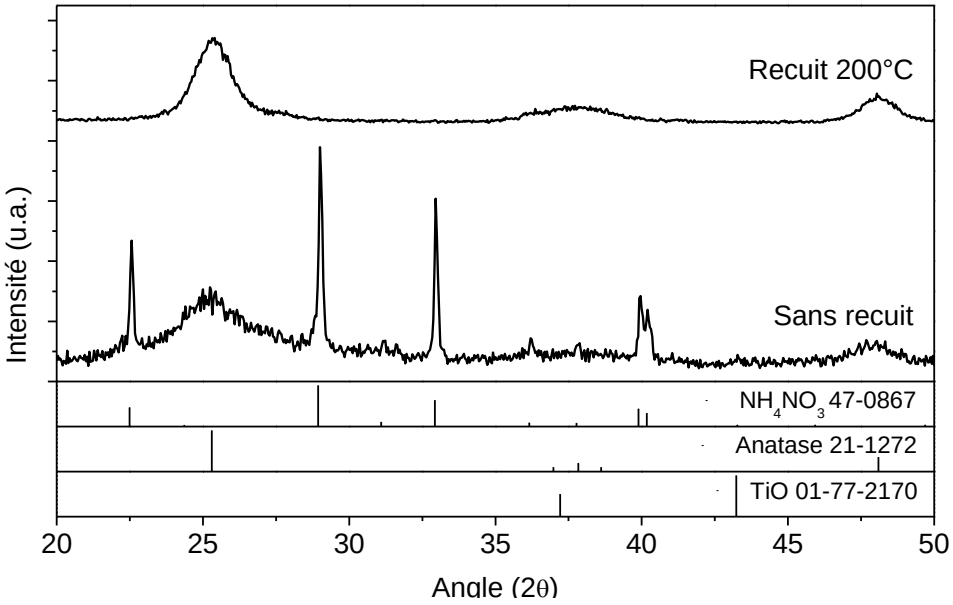


Figure 6-7 Diffractogramme du précipité final avant et après recuit à 200°C.

Il est possible d'éliminer NH_4NO_3 par un recuit à 200°C sous air. La figure 6-7 présente le difractogramme du précipité final obtenu avec HNO_3 1N avant et après recuit. Après recuit la phase NH_4NO_3 disparait complétement.

Cette méthode est adéquate pour l'élimination du carbone mais il produit également la perte de Ti(O,N).

6.3.2 FLOTTATION

Afin d'éliminer le carbone de Ti(O,N), les échantillons ont été soumis au test d'extraction par flottation. Le schéma du montage pour l'expérience de flottation est présenté sur la figure 6-8.

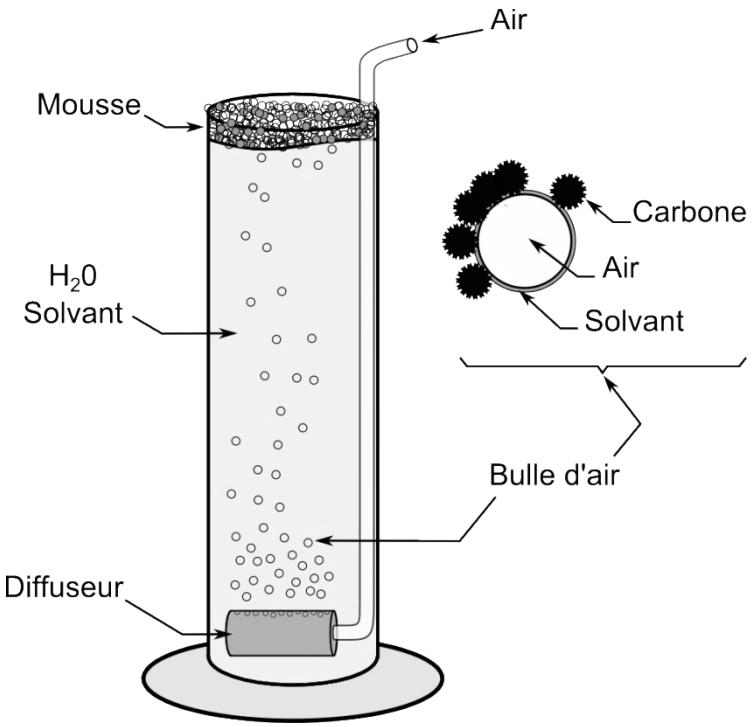


Figure 6-8 Schéma du système de flottation.

L'échantillon est suspendu dans un mélange eau/solvant, la suspension est ensuite mise en contact avec des bulles d'air provenant d'un diffuseur. Les bulles d'air sont entourées par de molécules de solvant qui devrait permettre la récupération des particules de carbone, pour ensuite les amener vers la surface où elles seront collectées comme de la mousse.

Du kérosène, n-octane et éther de pétrole ont été testés comme solvant tandis que l'huile de pin a été utilisée comme agent moussant. Des paramètres comme le rapport H_20/solvant, quantité de bulles, temps d'expérience ont été testés sans avoir de résultats positifs. Après toutes les expériences la solution reste de couleur noire indicatif de la présence de carbone.

6.3.3 OXYDATION SOUS UVC/O_3

Afin d'éliminer le carbone de Ti(O,N), les échantillons ont été soumis aux test d'oxydation sous irradiation UVC. Le schéma du montage pour l'expérience d'oxydation est présenté sur la figure 6-9.

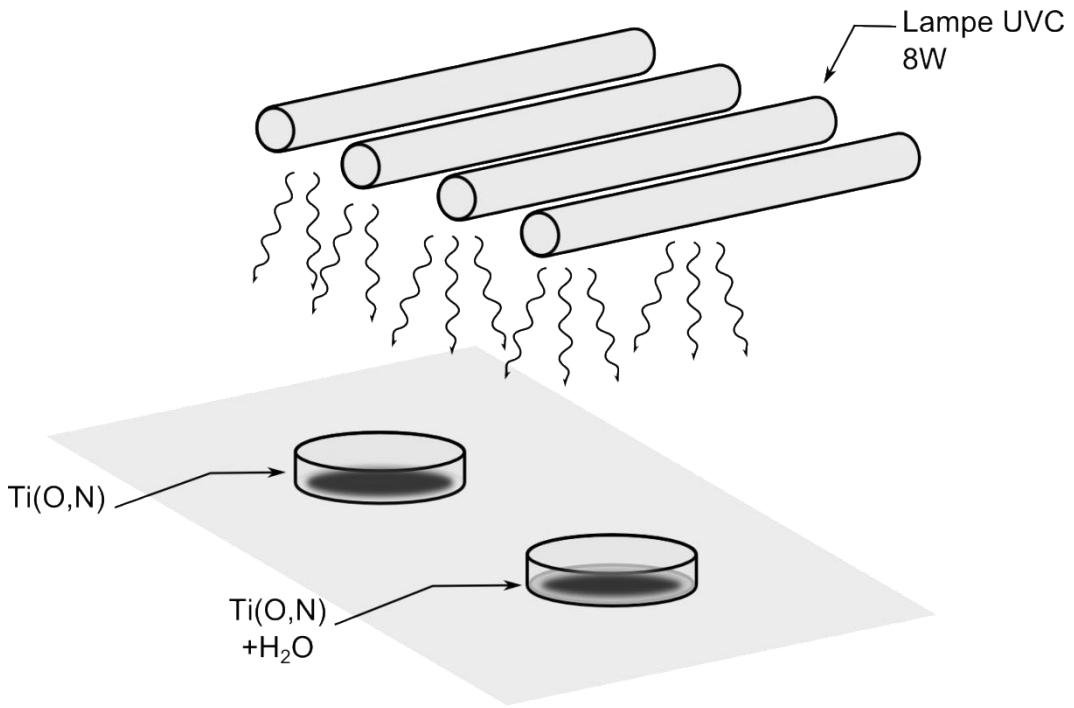


Figure 6-9 Schéma du montage pour les tests d'oxydation sous UVC.

La poudre Ti(O,N) est placée dans une boite pétrie ou dans une solution aqueuse, l'ensemble est ensuite exposé aux radiation UVC provenant de 4 lampes ayant chacune une puissance de 8W. Pendant l'irradiation de l'ozone est généré qui peut réagir avec le carbone organique.

Après 24 heures les échantillons restent noire dû à la présence de carbone.

6.3.4 BILAN

Les tests d'attaque acide, flottation et oxydation sous UVC se sont révélés inefficaces pour éliminer le carbone des poudres Ti(O,N).

6.4 CORRECTION DES TEMPERATURES DE RECUIT A PARTIR DU PARAMETRE DE MAILLE ***a*** DE TIO DANS CFC

Durant les derniers recuits au LFP\CEA, des expériences ont montré une défaillance dans la température de la consigne du four. La différence entre la température de consigne et la température réelle est importante dans le cas des échantillons de Ti(O,N) car la composition cristalline dans ces échantillons varie fortement avec la température de recuit.

Par exemple des échantillons recuits à 325°C sous air restent noir après recuit, habituellement à cette température une bonne partie du carbone s'élimine et les échantillons deviennent marron ou orange. Les échantillons recuits à 365°C sous air deviennent marron après recuit, habituellement à cette température il n'y plus de carbone et les échantillons deviennent jaune ; en plus l'analyse DRX montre qu'après recuit les échantillons présentaient de la phase Ti(O,N), habituellement la phase Ti(O,N) n'est plus détectable après des recuits au-delà de 360°C.

Les températures de recuit ont alors été corrigées en fonction du paramètre (***a***) de la maille CFC du TiO et de sa déformation en fonction de la température.

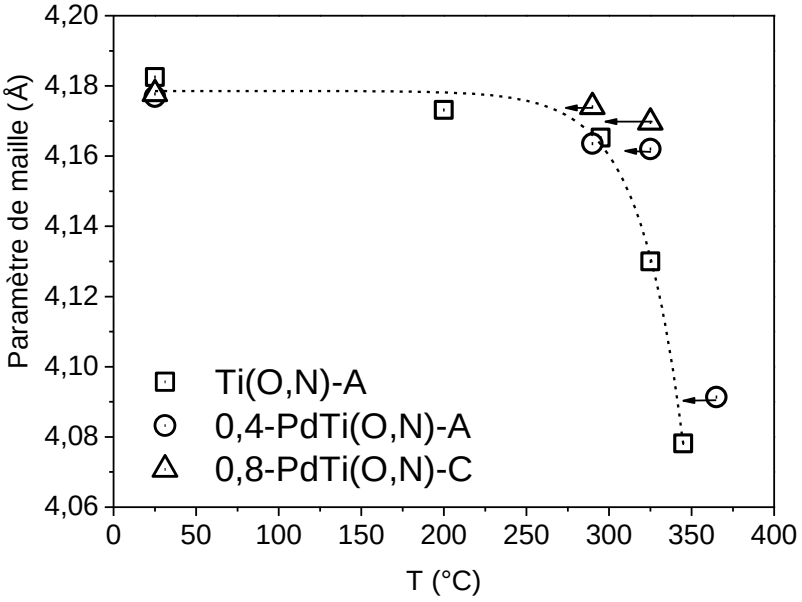


Figure 6-10 Paramètre de maille *a* pour les échantillons Ti(O,N)-A, 0,4-PdTi(O,N)-A et 0,8-PdTi(O,N)-C en fonction de la température de recuit. Pour un recuit de 3 heures.

La figure 6-10 présente les paramètre des mailles des échantillons Ti(O,N)-A, 0,4-PdTi(O,N)-A et 0,8-PdTi(O,N)-C recuit sous air pendant 3 heures. Habituellement le paramètre de maille suit un certain comportement en fonction de la température de recuit. Ce comportement est représenté par le trait noir sur la figure 6-10, dans les échantillons à base de 0,4-PdTi(O,N)-A et 0,8-PdTi(O,N)-C les

paramètres de mailles se trouvent décalés par rapport au trait noir. Ce qui était attendu en considérant la couleur et les analyses DRX, indiquant que les températures de recuit étaient surestimées.

Pour effectuer la correction de la température, les points sont décalés jusqu'à qu'ils se placent sur le trait noir (figure 6-10). Puis la « température réelle » est estimée en traçant une ligne qui coupe l'axe des abscisses (figure 6-11).

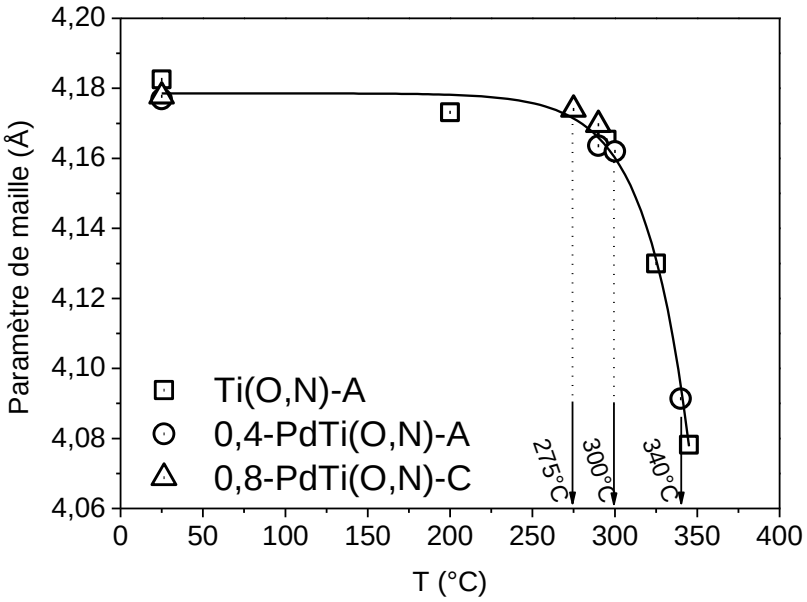


Figure 6-11 Paramètre de maille *a* corrigés pour les échantillons Ti(O,N)-A, 0,4-PdTi(O,N)-A et 0,8-PdTi(O,N)-C recuits 3 heures

Les températures calculées avec cette méthode sont alors en accord avec les observations de la couleur, de la teneur en carbone et des DRX.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Future Markets Inc., The World Market for Nanoparticle Titanium Dioxide: Production, Revenues, Markets and Producers. 2011.

[2] B. L. Bischoff et M. A. Anderson, « Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO_2) », Chem. Mater., vol. 7, n° 10, p. 1772‑1778, oct. 1995.

[3] A. W. Czanderna, C. N. R. Rao, et J. M. Honig, « The anatase-rutile transition. Part 1.—Kinetics of the transformation of pure anatase », Trans. Faraday Soc., vol. 54, n° 0, p. 1069‑1073, janv. 1958.

[4] K.-N. P. Kumar, « Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites », Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 32, n° 6, p. 873‑877, mars 1995.

[5] H. Zhang et J. F. Banfield, « Size Dependence of the Kinetic Rate Constant for Phase Transformation in TiO_2 Nanoparticles », Chem. Mater., vol. 17, n° 13, p. 3421‑3425, juin 2005.

[6] S.-D. Mo et W. Y. Ching, « Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite », Phys. Rev. B, vol. 51, n° 19, p. 13023‑13032, mai 1995.

[7] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, et F. Lévy, « Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films », Journal of Applied Physics, vol. 75, n° 4, p. 2042‑2047, févr. 1994.

[8] A. J. Bard, R. Parsons, et J. Jordan, Standard Potentials in Aqueous Solution, 1st éd. CRC Press, 1985.

[9] G. Riegel et J. R. Bolton, « Photocatalytic Efficiency Variability in TiO_2 Particles », J. Phys. Chem., vol. 99, n° 12, p. 4215‑4224, mars 1995.

[10] T. E. Doll et F. H. Frimmel, « Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water », Catalysis Today, vol. 101, n° 3‑4, p. 195‑202, avr. 2005.

[11] S. Lu, D. Wu, Q. Wang, J. Yan, A. G. Buekens, et K. Cen, « Photocatalytic decomposition on nano-TiO_2: Destruction of chloroaromatic compounds », Chemosphere, vol. 82, n° 9, p. 1215‑1224, févr. 2011.

[12] J. M. C. Robertson, P. K. J. Robertson, et L. A. Lawton, « A comparison of the effectiveness of TiO_2 photocatalysis and UVA photolysis for the destruction of three pathogenic micro-organisms », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 175, n° 1, p. 51‑56, sept. 2005.

[13] M. Pena, X. Meng, G. P. Korfiatis, et C. Jing, « Adsorption Mechanism of Arsenic on Nanocrystalline Titanium Dioxide », Environ. Sci. Technol., vol. 40, n° 4, p. 1257‑1262, févr. 2006.

[14] A. L. Foster, Brown, et G. A. Parks, « X-ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy Study of Photocatalyzed, Heterogeneous As(III) Oxidation on Kaolin and Anatase », Environ. Sci. Technol., vol. 32, n° 10, p. 1444‑1452, mai 1998.

[15] G. Jegadeesan, S. R. Al-Abed, V. Sundaram, H. Choi, K. G. Scheckel, et D. D. Dionysiou, « Arsenic sorption on TiO_2 nanoparticles: Size and crystallinity effects », Water Research, vol. 44, n° 3, p. 965‑973, févr. 2010.

[16] L. B. Khalil, M. W. Rophael, et W. E. Mourad, « The removal of the toxic Hg(II) salts from water by photocatalysis », Applied Catalysis B: Environmental, vol. 36, n° 2, p. 125‑130, févr. 2002.

[17] O. Horváth et J. Hegyi, « Light-induced reduction of heavy-metal ions on titanium dioxide dispersions », Adsorption and Nanostructure, vol. 117, p. 211‑216, 2002.

[18] J. A. Navío, J. J. Testa, P. Djedjeian, J. R. Padrón, D. Rodríguez, et M. I. Litter, « Iron-doped titania powders prepared by a sol–gel method.: Part II: Photocatalytic properties », Applied Catalysis A: General, vol. 178, n° 2, p. 191‑203, mars 1999.

[19] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. . Teichner, et P. Vergnon, « Preparation in a hydrogen-oxygen flame of ultrafine metal oxide particles. Oxidative properties toward hydrocarbons in the presence of ultraviolet radiation », Journal of Colloid and Interface Science, vol. 39, n° 1, p. 79‑89, avr. 1972.

[20] L. Elsellami, F. Vocanson, F. Dappozze, E. Puzenat, O. Païsse, A. Houas, et C. Guillard, « Kinetic of adsorption and of photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity », Applied Catalysis A: General, vol. 380, n° 1‑2, p. 142‑148, mai 2010.

[21] N. Serpone, G. Sauvé, R. Koch, H. Tahiri, P. Pichat, P. Piccinini, E. Pelizzetti, et H. Hidaka, « Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies ζr », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 94, n° 2‑3, p. 191‑203, mars 1996.

[22] H. Gerischer et A. Heller, « The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles », The Journal of Physical Chemistry, vol. 95, n° 13, p. 5261‑5267, juin 1991.

[23] O. T. Alaoui, A. Herissan, C. Le Quoc, M. el M. Zekri, S. Sorgues, H. Remita, et C. Colbeau-Justin, « Elaboration, charge-carrier lifetimes and activity of Pd-TiO2 photocatalysts obtained by gamma radiolysis », J. Photochem. Photobiol. A-Chem., vol. 242, p. 34‑43, août 2012.

[24] N. Wehbe, M. Jaafar, C. Guillard, J.-M. Herrmann, S. Miachon, E. Puzenat, et N. Guilhaume, « Comparative study of photocatalytic and non-photocatalytic reduction of nitrates in water », Applied Catalysis A: General, vol. 368, n° 1‑2, p. 1‑8, oct. 2009.

[25] C. Guillard, J. Disdier, J.-M. Herrmann, C. Lehaut, T. Chopin, S. Malato, et J. Blanco, « Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol », Catalysis Today, vol. 54, n° 2‑3, p. 217‑228, déc. 1999.

[26] L. Pereira, R. Pereira, C. S. Oliveira, L. Apostol, M. Gavrilescu, M.-N. Pons, O. Zahraa, et M. Madalena Alves, « UV/TiO2 Photocatalytic Degradation of Xanthene Dyes », Photochemistry and Photobiology, vol. 89, n° 1, p. 33–39, 2013.

[27] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, et J.-M. Herrmann, « Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania », Applied Catalysis B: Environmental, vol. 39, n° 1, p. 75‑90, nov. 2002.

[28] D. M. A. Alrousan, M. I. Polo-López, P. S. M. Dunlop, P. Fernández-Ibáñez, et J. A. Byrne, « Solar photocatalytic disinfection of water with immobilised titanium dioxide in re-circulating flow CPC reactors », Applied Catalysis B: Environmental, vol. 128, p. 126‑134, nov. 2012.

[29] K. Sahel, N. Perol, F. Dappozze, M. Bouhent, Z. Derriche, et C. Guillard, « Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5) », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 212, n° 2‑3, p. 107‑112, mai 2010.

[30] M. Vautier, C. Guillard, et J.-M. Herrmann, « Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine », Journal of Catalysis, vol. 201, n° 1, p. 46‑59, juill. 2001.

[31] A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita, et M. Anpo, « Charge Carrier Dynamics of Standard TiO_2 Catalysts Revealed by Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopy », J. Phys. Chem. B, vol. 103, n° 16, p. 3120‑3127, avr. 1999.

[32] W. Choi, A. Termin, et M. Hoffmann, « The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO_2: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics », The Journal of Physical Chemistry, vol. 98, n° 51, p. 13669‑13679, déc. 1994.

[33] K. Asai, T. Umebayashi, T. Yamaki, et H. Itoh, « Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO_2 based on band calculations », Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 63, n° 10, p. 1909‑1920, oct. 2002.

[34] Y. Yalçin, M. Kiliç, et Z. Çinar, « Fe^{+3}-doped TiO_2: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity », Applied Catalysis B: Environmental, vol. 99, n° 3‑4, p. 469‑477, sept. 2010.

[35] C. M. Wang, A. Heller, et H. Gerischer, « Palladium catalysis of O_2 reduction by electrons accumulated on TiO_2 particles during photoassisted oxidation of organic compounds », J. Am. Chem. Soc., vol. 114, n° 13, p. 5230‑5234, juin 1992.

[36] J. Papp, H. S. Shen, R. Kershaw, K. Dwight, et A. Wold, « Titanium(IV) oxide photocatalysts with palladium », Chem. Mater., vol. 5, n° 3, p. 284‑288, mars 1993.

[37] B. Xie, Y. Xiong, R. Chen, J. Chen, et P. Cai, « Catalytic activities of Pd–TiO_2 film towards the oxidation of formic acid », Catalysis Communications, vol. 6, n° 11, p. 699‑704, nov. 2005.

[38] J. Zhang, M. Zhang, Y. Han, W. Li, X. Meng, et B. Zong, « Nucleation and Growth of Palladium Clusters on Anatase TiO_2(101) Surface: A First Principle Study », J. Phys. Chem. C, vol. 112, n° 49, p. 19506‑19515, déc. 2008.

[39] J. C. Colmenares, A. Magdziarz, M. A. Aramendia, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano, et J. A. Navio, « Influence of the strong metal support interaction effect (SMSI) of Pt/TiO_2 and Pd/TiO_2 systems in the photocatalytic biohydrogen production from glucose solution », Catalysis Communications, vol. 16, n° 1, p. 1‑6, nov. 2011.

[40] O. Mekasuwandumrong, S. Phothakwanpracha, B. Jongsomjit, A. Shotipruk, et J. Panpranot, « Influence of flame conditions on the dispersion of Pd on the flame spray-derived Pd/TiO_2 nanoparticles », Powder Technology, vol. 210, n° 3, p. 328‑331, juill. 2011.

[41] S. Sakthivel, M. . Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. . Bahnemann, et V. Murugesan, « Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO2 catalyst », Water Research, vol. 38, n° 13, p. 3001‑3008, juill. 2004.

[42] R. Su, R. Tiruvalam, Q. He, N. Dimitratos, L. Kesavan, C. Hammond, J. A. Lopez-Sanchez, R. Bechstein, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, et F. Besenbacher, « Promotion of Phenol Photodecomposition over TiO_2 Using Au, Pd, and Au–Pd Nanoparticles », ACS Nano, vol. 6, n° 7, p. 6284‑6292, juill. 2012.

[43] T. Sano, S. Kutsuna, N. Negishi, et K. Takeuchi, « Effect of Pd-photodeposition over TiO_2 on product selectivity in photocatalytic degradation of vinyl chloride monomer », Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 189, n° 2, p. 263‑270, oct. 2002.

[44] O. Baghriche, S. Rtimi, C. Pulgarin, R. Sanjines, et J. Kiwi, « Innovative TiO_2/Cu Nanosurfaces Inactivating Bacteria in the Minute Range under Low-Intensity Actinic Light », ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 4, n° 10, p. 5234‑5240, oct. 2012.

[45] K. Hirano, K. Inoue, et T. Yatsu, « Photocatalysed reduction of CO_2 in aqueous TiO_2 suspension mixed with copper powder », Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry, vol. 64, n° 2, p. 255‑258, 1992.

[46] I.-H. Tseng, W.-C. Chang, et J. C. S. Wu, « Photoreduction of CO_2 using sol–gel derived titania and titania-supported copper catalysts », Applied Catalysis B: Environmental, vol. 37, n° 1, p. 37‑48, avr. 2002.

[47] H. J. Yun, H. Lee, J. B. Jool, N. D. Kim, et J. Yi, « Effect of TiO_2 nanoparticle shape on hydrogen evolution via water splitting », J Nanosci Nanotechnol, vol. 11, n° 2, p. 1688‑1691, févr. 2011.

[48] C.-C. Lin, T.-Y. Wei, K.-T. Lee, et S.-Y. Lu, « Titania and Pt/titania aerogels as superior mesoporous structures for photocatalytic water splitting », J. Mater. Chem., vol. 21, n° 34, p. 12668‑12674, août 2011.

[49] T. Sreethawong et S. Yoshikawa, « Impact of photochemically deposited monometallic Pt and bimetallic Pt–Au nanoparticles on photocatalytic dye-sensitized H_2 production activity of mesoporous-assembled TiO_2–SiO_2 mixed oxide nanocrystal », Chemical Engineering Journal, vol. 197, p. 272‑282, juill. 2012.

[50] S. Chavadej, P. Phuaphromyod, E. Gulari, P. Rangsunvigit, et T. Sreethawong, « Photocatalytic degradation of 2-propanol by using Pt/TiO_2 prepared by microemulsion technique », Chemical Engineering Journal, vol. 137, n° 3, p. 489‑495, avr. 2008.

[51] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, et M. Haruta, « Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of $Au@TiO_2$ and $Pt@TiO_2$ », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 89, n° 2, p. 177‑189, juill. 1995.

[52] S. Jin et F. Shiraishi, « Photocatalytic activities enhanced for decompositions of organic compounds over metal-photodepositing titanium dioxide », Chemical Engineering Journal, vol. 97, n° 2‑3, p. 203‑211, févr. 2004.

[53] O. Rosseler, M. V. Shankar, M. K.-L. Du, L. Schmidlin, N. Keller, et V. Keller, « Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO_2(anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion », Journal of Catalysis, vol. 269, n° 1, p. 179‑190, janv. 2010.

[54] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, et N. K. Labhsetwar, « Fluorine-doped TiO_2 powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde », Journal of Fluorine Chemistry, vol. 126, n° 1, p. 69‑77, janv. 2005.

[55] X. Lin, F. Rong, X. Ji, D. Fu, et C. Yuan, « Fabrication and enhanced visible light photocatalytic activity of fluorine doped TiO2 by loaded with Ag », J Nanosci Nanotechnol, vol. 11, n° 11, p. 10063‑10068, nov. 2011.

[56] X.-K. Wang, C. Wang, W.-Q. Jiang, W.-L. Guo, et J.-G. Wang, « Sonochemical synthesis and characterization of Cl-doped TiO_2 and its application in the photodegradation of phthalate ester under visible light irradiation », Chemical Engineering Journal, vol. 189‑190, n° 0, p. 288‑294, mai 2012.

[57] X. Cheng, X. Yu, Z. Xing, et L. Yang, « Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of Mesoporous Anatase TiO_2 Codoped with Nitrogen and Chlorine », International Journal of Photoenergy, vol. 2012, p. 1‑6, 2012.

[58] H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, et Yan, « Photocatalytic Activity Enhancing for Titanium Dioxide by Co-doping with Bromine and Chlorine », Chem. Mater., vol. 16, n° 5, p. 846 ‑849, mars 2004.

[59] S. Lee, C. Y. Yun, M. S. Hahn, J. Lee, et J. Yi, « Synthesis and characterization of carbon-doped titania as a visible-light-sensitive photocatalyst », Korean J. Chem. Eng., vol. 25, n° 4, p. 892‑896, juill. 2008.

[60] H. Irie, Y. Watanabe, et K. Hashimoto, « Carbon-doped Anatase TiO_2 Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst », Chemistry Letters, vol. 32, n° 8, p. 772‑773, 2003.

[61] S. Mozia, M. Tomaszewska, B. Kosowska, B. Grzmil, A. W. Morawski, et K. Kałucki, « Decomposition of nonionic surfactant on a nitrogen-doped photocatalyst under visible-light irradiation », Applied Catalysis B: Environmental, vol. 55, n° 3, p. 195‑200, févr. 2005.

[62] Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, et M. Anpo, « Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO_2 Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity », J. Phys. Chem. C, vol. 111, n° 19, p. 6976‑6982, mai 2007.

[63] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, et Y. Taga, « Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides », Science, vol. 293, n° 5528, p. 269‑271, juill. 2001.

[64] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, et M. Matsumura, « Preparation of S-doped TiO_2 photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light », Applied Catalysis A: General, vol. 265, n° 1, p. 115‑121, juin 2004.

[65] H. Tian, J. Ma, K. Li, et J. Li, « Hydrothermal synthesis of S-doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange », Ceramics International, vol. 35, n° 3, p. 1289‑1292, avr. 2009.

[66] L. Xu, C.-Q. Tang, J. Qian, et Z.-B. Huang, « Theoretical and experimental study on the electronic structure and optical absorption properties of P-doped TiO_2 », Applied Surface Science, vol. 256, n° 9, p. 2668‑2671, févr. 2010.

[67] A. Zaleska, J. W. Sobczak, E. Grabowska, et J. Hupka, « Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO_2 under UV and visible light », Applied Catalysis B: Environmental, vol. 78, n° 1‑2, p. 92‑100, janv. 2008.

[68] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, et E. Giamello, « N-doped TiO_2: Theory and experiment », Chemical Physics, vol. 339, n° 1‑3, p. 44‑56, oct. 2007.

[69] F. Peng, L. Cai, H. Yu, H. Wang, et J. Yang, « Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible light photocatalytic activity », Journal of Solid State Chemistry, vol. 181, n° 1, p. 130‑136, janv. 2008.

[70] X. Zhang, K. Udagawa, Z. Liu, S. Nishimoto, C. Xu, Y. Liu, H. Sakai, M. Abe, T. Murakami, et A. Fujishma, « Photocatalytic and photoelectrochemical studies on N-doped TiO_2 photocatalyst », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 202, n° 1, p. 39‑47, févr. 2009.

[71] X. Qiu, Y. Zhao, et C. Burda, « Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped Group IVB Visible-Light-Photoactive Metal Oxide Nanoparticles », Advanced Materials, vol. 19, n° 22, p. 3995–3999, 2007.

[72] S. Sato, « Photocatalytic activity of NOx-doped TiO_2 in the visible light region », Chemical Physics Letters, vol. 123, n° 1‑2, p. 126‑128, janv. 1986.

[73] D. H. Kim, H. S. Park, S.-J. Kim, et K. S. Lee, « Synthesis of Novel TiO_2 by Mechanical Alloying and Heat Treatment-derived Nanocomposite of TiO_2 and $NiTiO_3$ », Catal Lett, vol. 106, n° 1‑2, p. 29‑33, janv. 2006.

[74] S. Begin-Colin, T. Girot, A. Mocellin, et G. Le Caër, « Kinetics of formation of nanocrystalline TiO_2 II by high energy ball-milling of anatase TiO_2 », Nanostructured Materials, vol. 12, n° 1‑4, p. 195‑198, 1999.

[75] T. V. Anuradha et S. Ranganathan, « Nanocrystalline TiO2 by three different synthetic approaches: A comparison », Bull Mater Sci, vol. 30, n° 3, p. 263‑269, juin 2007.

[76] G. Mulas, M. Monagheddu, S. Doppiu, G. Cocco, F. Maglia, et U. Anselmi Tamburini, « Metal–metal oxides prepared by MSR and SHS techniques », Solid State Ionics, vol. 141‑142, n° 0, p. 649‑656, mai 2001.

[77] Z. Z. Lazarevic, B. D. Stojanovic, et J. A. Varela, « Mechanochemical synthesis of $Bi_4Ti_3O_{12}$ », in Recent Developments in Advanced Materials and Processes, vol. 518, D. P. Uskokovic, S. K. Milonjic, et D. I. Rakovic, Éd. Zurich-Uetikon: Trans Tech Publications Ltd, 2006, p. 125‑130.

[78] U. Manzoor et D. K. Kim, « Synthesis of nano-sized barium titanate powder by solid-state reaction between barium carbonate and titania », J. Mater. Sci. Technol., vol. 23, n° 5, p. 655‑658, sept. 2007.

[79] J.-P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, O. Durupthy, et D. Portehault, « Design of metal oxide nanoparticles: Control of size, shape, crystalline structure and functionalization by aqueous chemistry », Comptes Rendus Chimie, vol. 13, n° 1‑2, p. 40‑51, janv. 2010.

[80] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, et L. Qi, « Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles », Chem. Mater., vol. 7, n° 4, p. 663‑671, avr. 1995.

[81] R. Thapa, S. Maiti, T. H. Rana, U. N. Maiti, et K. K. Chattopadhyay, « Anatase TiO_2 nanoparticles synthesis via simple hydrothermal route: Degradation of Orange II, Methyl Orange and Rhodamine B », Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 363‑364, n° 0, p. 223‑229, nov. 2012.

[82] A. Chemseddine et T. Moritz, « Nanostructuring Titania: Control over Nanocrystal Structure, Size, Shape, and Organization », European Journal of Inorganic Chemistry, vol. 1999, n° 2, p. 235–245, 1999.

[83] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, et G. Q. Lu, « Anatase TiO2 single crystals with a large percentage of reactive facets », Nature, vol. 453, n° 7195, p. 638‑641, mai 2008.

[84] M. R. Golobostanfard et H. Abdizadeh, « Effect of mixed solvent on structural, morphological, and optoelectrical properties of spin-coated TiO2 thin films », Ceramics International, vol. 38, n° 7, p. 5843‑5851, sept. 2012.

[85] B. Koo, J. Park, Y. Kim, S.-H. Choi, Y.-E. Sung, et T. Hyeon, « Simultaneous Phase- and Size-Controlled Synthesis of TiO_2 Nanorods via Non-Hydrolytic Sol–Gel Reaction of Syringe Pump Delivered Precursors », J. Phys. Chem. B, vol. 110, n° 48, p. 24318‑24323, déc. 2006.

[86] Y. Lei, L. D. Zhang, et J. C. Fan, « Fabrication, characterization and Raman study of TiO_2 nanowire arrays prepared by anodic oxidative hydrolysis of TiCl3 », Chemical Physics Letters, vol. 338, n° 4‑6, p. 231‑236, avr. 2001.

[87] W. r. Cannon, S. c. Danforth, J. h. Flint, J. s. Haggerty, et R. a. Marra, « Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling », Journal of the American Ceramic Society, vol. 65, n° 7, p. 324–330, 1982.

[88] O. Sublemontier, F. Lacour, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, et C. Reynaud, « CO_2 laser-driven pyrolysis synthesis of silicon nanocrystals and applications », Journal of Alloys and Compounds, vol. 483, n° 1‑2, p. 499‑502, août 2009.

[89] N. Herlin-Boime, J. Vicens, C. Dufour, F. Ténégal, C. Reynaud, et R. Rizk, « Flame Temperature Effect on the Structure of SiC Nanoparticles Grown by Laser Pyrolysis », Journal of Nanoparticle Research, vol. 6, n° 1, p. 63‑70, févr. 2004.

[90] M. Cauchetier, X. Armand, N. Herlin, M. Mayne, S. Fusil, et E. Lefevre, « Si/C/N nanocomposite powders with Al (and Y) additives obtained by laser spray pyrolysis of organometallic compounds », Journal of Materials Science, vol. 34, n° 21, p. 5257‑5264, nov. 1999.

[91] Y. Leconte, H. Maskrot, L. Combemale, N. Herlin-Boime, et C. Reynaud, « Application of the laser pyrolysis to the synthesis of SiC, TiC and ZrC pre-ceramics nanopowders », Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 79, n° 1‑2, p. 465‑470, mai 2007.

[92] B. Pignon, H. Maskrot, V. Guyot Ferreol, Y. Leconte, S. Coste, M. Gervais, T. Pouget, C. Reynaud, J.-F. Tranchant, et N. Herlin-Boime, « Versatility of Laser Pyrolysis Applied to the Synthesis of TiO2 Nanoparticles – Application to UV Attenuation », European Journal of Inorganic Chemistry, vol. 2008, n° 6, p. 883–889, 2008.

[93] R. Alexandrescu, I. Morjan, M. Scarisoreanu, R. Birjega, E. Popovici, I. Soare, L. Gavrila-Florescu, I. Voicu, I. Sandu, F. Dumitrache, G. Prodan, E. Vasile, et E. Figgemeier, « Structural investigations on TiO_2 and Fe-doped TiO_2 nanoparticles synthesized by laser pyrolysis », Thin Solid Films, vol. 515, n° 24, p. 8438‑8445, oct. 2007.

[94] M.-H. Maskrot El Idrissi, M. Gobillon-Gervais, et Université François Rabelais (Tours), « Synthèse par pyrolyse LASER et caractérisation de nanoparticules à base d'oxyde de titane et application », [s.n.], [S.l.], 2006.

[95] S. Giraud, G. Loupias, H. Maskrot, N. Herlin-Boime, S. Valange, E. Guélou, J. Barrault, et Z. Gabelica, « Dip-coating on TiO_2 foams using a suspension of Pt–TiO_2 nanopowder synthesized by laser pyrolysis—preliminary evaluation of the catalytic performances of the resulting composites in deVOC reactions », Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, n° 2‑3, p. 931‑936, 2007.

[96] E. Figgemeier, W. Kylberg, E. Constable, M. Scarisoreanu, R. Alexandrescu, I. Morjan, I. Soare, R. Birjega, E. Popovici, C. Fleaca, L. Gavrila-Florescu, et G. Prodan, « Titanium dioxide nanoparticles prepared by laser pyrolysis: Synthesis and photocatalytic properties », Applied Surface Science, vol. 254, n° 4, p. 1037‑1041, déc. 2007.

[97] Y. Leconte, S. Veintemillas-Verdaguer, M. P. Morales, R. Costo, I. Rodríguez, P. Bonville, B. Bouchet-Fabre, et N. Herlin-Boime, « Continuous production of water dispersible carbon–iron nanocomposites by laser pyrolysis: Application as MRI contrasts », Journal of Colloid and Interface Science, vol. 313, n° 2, p. 511‑518, sept. 2007.

[98] R. Alexandrescu, I. Morjan, F. Dumitrache, R. Birjega, C. Fleaca, I. Morjan, M. Scarisoreanu, C. R. Luculescu, E. Dutu, V. Kuncser, G. Filoti, E. Vasile, et V. Ciupina, « Laser processing issues of nanosized intermetallic Fe–Sn and metallic Sn particles », Applied Surface Science, vol. 258, n° 23, p. 9421‑9426, sept. 2012.

[99] V. de Castro, G. Benito, S. Hurst, C. J. Serna, M. P. Morales, et S. Veintemillas-Verdaguer, « One step production of magnetic nanoparticle films by laser pyrolysis inside a chemical vapour deposition reactor », Thin Solid Films, vol. 519, n° 22, p. 7677‑7682, sept. 2011.

[100] X. Armand, N. Herlin, I. Voicu, et M. Cauchetier, « Fullerene synthesis by laser pyrolysis of hydrocarbons », Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 58, n° 11, p. 1853‑1859, nov. 1997.

[101] L. Boulanger, B. Andriot, M. Cauchetier, et F. Willaime, « Concentric shelled and plate-like graphitic boron nitride nanoparticles produced by CO_2 laser pyrolysis », Chemical Physics Letters, vol. 234, n° 1‑3, p. 227‑232, mars 1995.

[102] J. A. Kern, H. G. Schwahn, et B. Schramm, « Synthesis of fine chromium(III) oxide powders by laser pyrolysis », Materials Chemistry and Physics, vol. 21, n° 4, p. 391‑408, avr. 1989.

[103] M. Govender, L. Shikwambana, B. W. Mwakikunga, E. Sideras-Haddad, R. M. Erasmus, et A. Forbes, « Formation of tungsten oxide nanostructures by laser pyrolysis: stars, fibres and spheres », Nanoscale Research Letters, vol. 6, n° 1, p. 166, févr. 2011.

[104] J. D. Casey et J. S. Haggerty, « Laser-induced vapour-phase synthesis of titanium dioxide », Journal of Materials Science, vol. 22, n° 12, p. 4307‑4312, 1987.

[105] G. W. Rice, « Laser-Driven Pyrolysis: Synthesis of TiO2 from Titanium Isopropoxide », Journal of the American Ceramic Society, vol. 70, n° 5, p. C‑117–C‑120, 1987.

[106] F. Curcio, M. Musci, N. Notaro, et G. De Michele, « Synthesis of ultrafine TiO_2 powders by a CW CO2 laser », Applied Surface Science, vol. 46, n° 1‑4, p. 225‑229, déc. 1990.

[107] R. Alexandrescu, F. Dumitrache, I. Morjan, I. Sandu, M. Savoiu, I. Voicu, C. Fleaca, et R. Piticescu, « TiO_2 nanosized powders by TiCl4 laser pyrolysis », Nanotechnology, vol. 15, n° 5, p. 537‑545, mai 2004.

[108] Z. Dohčević-Mitrović, M. Šćepanović, I. Hinić, et G. Stanišić, « Laser Induced Synthesis of Ultrafine Anatase TiO_2 Powders », Materials Science Forum, vol. 453‑454, p. 237‑242, 2004.

[109] H. Maskrot, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, E. Guelou, L. Pinard, S. Valange, J. Barrault, et M. Gervais, « Synthesis of nanostructured catalysts by laser pyrolysis », Catalysis Today, vol. 116, n° 1, p. 6‑11, juill. 2006.

[110] M. Musci, M. Notaro, F. Curcio, C. Casale, et G. De Michele, « Laser synthesis of vanadium-titanium oxide catalysts », Journal of Materials Research, vol. 7, n° 10, p. 2846‑2852, 1992.

[111] C. Sentein, B. Guizard, S. Giraud, C. Yé, et F. Ténégal, « Dispersion and stability of TiO 2 nanoparticles synthesized by laser pyrolysis in aqueous suspensions », Journal of Physics: Conference Series, vol. 170, p. 012013, mai 2009.

[112] M. . Carotta, M. Ferroni, D. Gnani, V. Guidi, M. Merli, G. Martinelli, M. . Casale, et M. Notaro, « Nanostructured pure and Nb-doped TiO_2 as thick film gas sensors for environmental monitoring », Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 58, n° 1‑3, p. 310‑317, sept. 1999.

[113] L. E. Depero, L. Sangaletti, B. Allieri, E. Bontempi, A. Marino, et M. Zocchi, « Correlation between crystallite sizes and microstrains in TiO2 nanopowders », Journal of Crystal Growth, vol. 198‑199, Part 1, p. 516‑520, mars 1999.

[114] L. E. Depero, L. Sangaletti, B. Allieri, F. Pioselli, C. Casale, et M. Notaro, « Microstructural properties of Ta-doped TiO2 powders obtained by laser pyrolysis », in Epdic 5, Pts 1 and 2, vol. 278‑2, R. Delhez et E. J. Mittemeijer, Éd. Zurich-Uetikon: Transtec Publications Ltd, 1998, p. 654‑659.

[115] F. Bregani, C. Casale, L. E. Depero, I. Natali-Sora, D. Robba, L. Sangaletti, et G. P. Toledo, « Temperature effects on the size of anatase crystallites in Mo-TiO2 and W-TiO2 powders », Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 31, n° 1‑2, p. 25‑28, févr. 1996.

[116] R. Alexandrescu, M. Scarisoreanu, I. Morjan, R. Birjega, C. Fleaca, C. Luculescu, I. Soare, O. Cretu, C. C. Negrila, N. Lazarescu, et V. Ciupina, « Preparation and characterization of nitrogen-doped TiO_2 nanoparticles by the laser pyrolysis of N_2O-containing gas mixtures », Applied Surface Science, vol. 255, n° 10, p. 5373‑5377, mars 2009.

[117] P. Simon, B. Pignon, B. Miao, S. Coste-Leconte, Y. Leconte, S. Marguet, P. Jegou, B. Bouchet-Fabre, C. Reynaud, et N. Herlin-Boime, « N-Doped Titanium Monoxide Nanoparticles with TiO Rock-Salt Structure, Low Energy Band Gap, and Visible Light Activity », Chem. Mater., vol. 22, n° 12, p. 3704‑3711, juin 2010.

[118] H. Perron, J. Vandenborre, C. Domain, R. Drot, J. Roques, E. Simoni, J.-J. Ehrhardt, et H. Catalette, « Combined investigation of water sorption on TiO_2 rutile (1 1 0) single crystal face: XPS vs. periodic DFT », Surface Science, vol. 601, n° 2, p. 518‑527, janv. 2007.

[119] T. K. Sham et M. S. Lazarus, « X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of clean and hydrated TiO2 (rutile) surfaces », Chemical Physics Letters, vol. 68, n° 2‑3, p. 426‑432, déc. 1979.

[120] P. C. J. Graat et M. A. J. Somers, « Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra », Applied Surface Science, vol. 100‑101, n° 0, p. 36‑40, juill. 1996.

[121] J. A. Navío, G. Colón, M. Macías, C. Real, et M. I. Litter, « Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol–gel method. Part I: synthesis and characterization », Applied Catalysis A: General, vol. 177, n° 1, p. 111‑120, févr. 1999.

[122] N. S. McIntyre et M. G. Cook, « X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper », Anal. Chem., vol. 47, n° 13, p. 2208‑2213, nov. 1975.

[123] L. S. Kibis, A. I. Titkov, A. I. Stadnichenko, S. V. Koscheev, et A. I. Boronin, « X-ray photoelectron spectroscopy study of Pd oxidation by RF discharge in oxygen », Applied Surface Science, vol. 255, n° 22, p. 9248‑9254, août 2009.

[124] M. Kitano, K. Funatsu, M. Matsuoka, M. Ueshima, et M. Anpo, « Preparation of Nitrogen-Substituted TiO_2 Thin Film Photocatalysts by the Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition Method and Their Photocatalytic Reactivity under Visible Light Irradiation† », J. Phys. Chem. B, vol. 110, n° 50, p. 25266‑25272, déc. 2006.

[125] W. Y. Teoh, L. Mädler, R. Amal, et S. E. Pratsinis, « Flame sprayed visible light-active Fe-TiO2 for photomineralisation of oxalic acid », Catalysis Today, vol. 120, n° 2, p. 203‑213, févr. 2007.

[126] J. Araña, C. Garriga i Cabo, J. M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, J. A. Herrera-Melián, et J. Pérez-Peña, « FTIR study of formic acid interaction with TiO_2 and TiO_2 doped with Pd and Cu in photocatalytic processes », Applied Surface Science, vol. 239, n° 1, p. 60‑71, déc. 2004.

[127] M. Anpo, « Photocatalysis on titanium oxide catalysts: Approaches in achieving highly efficient reactions and realizing the use of visible light », Catalysis Surveys from Japan, vol. 1, n° 2, p. 169‑179, 1997.

[128] M. Maicu, M. C. Hidalgo, G. Colón, et J. A. Navío, « Comparative study of the photodeposition of Pt, Au and Pd on pre-sulphated TiO_2 for the photocatalytic decomposition of phenol », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 217, n° 2‑3, p. 275‑283, janv. 2011.

[129] C. Belver, M. J. López-Muñoz, J. M. Coronado, et J. Soria, « Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors », Applied Catalysis B: Environmental, vol. 46, n° 3, p. 497‑509, nov. 2003.

[130] N. Zhang, S. Liu, X. Fu, et Y.-J. Xu, « Synthesis of M@TiO_2 (M = Au, Pd, Pt) Core–Shell Nanocomposites with Tunable Photoreactivity », J. Phys. Chem. C, vol. 115, n° 18, p. 9136‑9145, mai 2011.

[131] M. F. J. Dijkstra, H. J. Panneman, J. G. M. Winkelman, J. J. Kelly, et A. A. C. M. Beenackers, « Modeling the photocatalytic degradation of formic acid in a reactor with immobilized catalyst », Chemical Engineering Science, vol. 57, n° 22‑23, p. 4895‑4907, nov. 2002.

[132] C. Hu, S.-W. Ting, K.-Y. Chan, et W. Huang, « Reaction pathways derived from DFT for understanding catalytic decomposition of formic acid into hydrogen on noble metals », International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37, n° 21, p. 15956‑15965, nov. 2012.

[133] S. Roy, M. S. Hegde, N. Ravishankar, et G. Madras, « Creation of Redox Adsorption Sites by Pd^{2+} Ion Substitution in nanoTiO_2 for High Photocatalytic Activity of CO Oxidation, NO Reduction, and NO Decomposition », J. Phys. Chem. C, vol. 111, n° 23, p. 8153‑8160, juin 2007.

[134] P. Simon, « Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Thèse de doctorat, Laboratoire Francis Perrin, Gif sur Yvette, France, 2011.

[135] S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, A. Magnéli, H. Pestmalis, et S. Åsbrink, « Phase Analysis Studies on the Titanium-Oxygen System. », Acta Chemica Scandinavica, vol. 11, p. 1641‑1652, 1957.

[136] S. Matsuo, N. Sakaguchi, K. Yamada, T. Matsuo, et H. Wakita, « Role in photocatalysis and coordination structure of metal ions adsorbed on titanium dioxide particles: a comparison between lanthanide and iron ions », Applied Surface Science, vol. 228, n° 1‑4, p. 233‑244, avr. 2004.

[137] B. H. Hameed, A. T. M. Din, et A. L. Ahmad, « Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies », Journal of Hazardous Materials, vol. 141, n° 3, p. 819‑825, mars 2007.

[138] A. T. Kuvarega, R. W. M. Krause, et B. B. Mamba, « Nitrogen/Palladium-Codoped TiO_2 for Efficient Visible Light Photocatalytic Dye Degradation », J. Phys. Chem. C, vol. 115, n° 45, p. 22110‑22120, nov. 2011.

[139] R. A. Spurr et H. Myers, « Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer », Anal. Chem., vol. 29, n° 5, p. 760‑762, mai 1957.

[140] D. M. Tobaldi, R. C. Pullar, A. F. Gualtieri, M. P. Seabra, et J. A. Labrincha, « Sol–gel synthesis, characterisation and photocatalytic activity of pure, W-, Ag- and W/Ag co-doped TiO_2 nanopowders », Chemical Engineering Journal, vol. 214, p. 364‑375, janv. 2013.

[141] A. F. Gualtieri, « Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld–RIR method », Journal of Applied Crystallography, vol. 33, n° 2, p. 267‑278, avr. 2000.