

Électrophotocatalyse pour le traitement des micropolluants dans l'eau : optimisation du TiO₂ par dopage au tantal et au vanadium pour la photodégradation du p-nitrophénol.

Auteur : p224503

Promoteur(s) : Lambert, Stéphanie

Faculté : Faculté des Sciences appliquées

Diplôme : Master : ingénieur civil en chimie et science des matériaux, à finalité spécialisée en Chemical Engineering

Année académique : 2023-2024

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/20410>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.

ÉLECTROPHOTOCATALYSE POUR LE TRAITEMENT
DES MICROPOLLUANTS DANS L'EAU :

Optimisation du TiO_2 par dopage au tantale et au vanadium pour la photodégradation du p-nitrophénol.

Auteure :

MATHY Maxine

Travail de fin d'études présenté en vue de l'obtention du grade de :
Ingénieur civil en Chimie et Sciences des Matériaux

Promotrice :
Prof. LAMBERT Stéphanie

Superviseur :
Dr. MAHY Julien

Remerciements

Au cours de ce travail de fin d'études, j'ai eu la chance de rencontrer et de bénéficier de l'aide de plusieurs personnes. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude.

Ainsi, il me semble logique de commencer par remercier ma promotrice, le Dr. Stéphanie Lambert, directrice de recherche au FNRS et professeure et directrice de l'Unité de recherche en génie chimique à l'Université de Liège, sans qui l'accomplissement de ce travail n'aurait pas été possible. Merci de m'avoir donné l'opportunité de participer à ce projet aux enjeux multidisciplinaires complexes, si pertinents et importants dans notre société actuelle. Je la remercie aussi pour son accueil chaleureux et bienveillant, pour ses conseils et critiques constructives lors de la présentation des résultats, ainsi que pour sa relecture attentive du manuscrit.

Ensuite, je souhaite exprimer ma sincère et profonde reconnaissance envers mon superviseur, le Dr. Julien Mahy, dont le soutien inestimable et l'engagement constant ont été une véritable source de motivation. Sa grande disponibilité, sa réactivité, et le temps qu'il a consacré à répondre à mes nombreuses questions, à m'expliquer les différentes techniques de synthèse et de caractérisation, à commander les produits et équipements nécessaires, à m'assister pendant les expériences, ainsi que ses idées pour l'interprétation des résultats, ont représenté une aide considérable. Je lui suis également reconnaissante pour ses nombreuses relectures, ses corrections et son assistance durant la rédaction de ce travail.

Par la même occasion, je voudrais remercier Antoine Farcy, qui a joué le rôle d'un second superviseur tout au long de ce mémoire, pour son aide lors de la caractérisation des échantillons au moyen du microscope électronique à balayage et pour la réalisation des analyses de diffraction des rayons X.

J'adresse également un grand merci à Martine Dejeneffe et au laboratoire LCIS-GreenMAT de l'Université de Liège pour la mise à disposition du microscope électronique en transmission et le temps consacré à la réalisation des grilles en cuivre et à la prise des différents clichés.

Mes remerciements vont aussi à la Prof. Sophie Hermans, à Louise Lejeune et à Pierre Eloy du laboratoire IMCN/MOST de l'Université Catholique de Louvain-La-Neuve, pour le temps qu'ils m'ont accordé pour les mesures de spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse et pour les analyses de spectroscopie photoélectronique à rayons X.

Un merci tout particulier à Nathalie Job, professeure titulaire à l'Université de Liège, et à Christelle Vreuls, responsable du département environnement chez CELABOR, membres de mon Jury, qui ont participé à la relecture de ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement différents membres du Laboratoire de Génie Chimique, notamment le Prof. Benoît Heinrichs, le Dr. Alexandre Léonard et le Dr. Christelle Alié, Jérémy Geens et Cyril Rixhon ainsi que Pierre Ngue Song, Martine Lovato, Padhi Deepak Kumar, Tom Servais, Chloé Deckers et Hélène Tonnoir pour leur écoute, leurs conseils, leurs coups de main et leur gentillesse tout au long de mon travail et l'accueil qu'ils m'ont fait au laboratoire sans oublier Tom Jacquemin et Franc Carlos Boumoe pour leur bonne humeur au laboratoire et leur amitié.

Pour finir, comme ce mémoire représente l'aboutissement de deux années intensives de master et de cinq années d'études d'ingénieur, j'aimerais profiter de cette occasion pour remercier tous les professeurs de la Faculté des sciences appliquées, en particulier les professeurs du Département de Génie Chimique, qui ont contribué directement ou indirectement à la bonne continuité de mes études. Je remercie également Thomas, Rafailia, Cyril et Lisa, mes amis, pour le soutien mutuel, la complicité et les nombreux bons moments que nous avons partagés durant ces deux années de master. J'adresse un immense merci à ma famille, à mes parents plus que quiconque, pour leur soutien indéfectible tout au long de ma vie, et en particulier durant mon parcours universitaire.

Résumé

De nos jours, seuls entre 20 et 50% des composés organiques réfractaires (COR), qui posent une menace réelle pour les sources d'eau et la santé publique, sont éliminés par les stations d'épuration traditionnelles. Face à ce défi, des technologies innovantes sont développées pour améliorer la qualité des eaux de surface et souterraines, notamment par la mise en place de processus d'oxydation avancée (POA), en particulier la photocatalyse avec des photocatalyseurs à base de TiO_2 .

L'objectif de ce travail de fin d'études est d'étudier l'amélioration de l'activité photocatalytique du TiO_2 sous lumière UV-visible et dans la région visible du spectre électromagnétique par dopage avec des précurseurs de tantale (Ta) ou de vanadium (V). Ainsi, des photocatalyseurs à base de TiO_2 ont été préparés à température ambiante via une synthèse sol-gel aqueuse, utilisant un processus de précipitation-peptisation à partir de tétraisopropoxyde de titane dans un solvant d'isopropanol, selon une méthode adaptée de celle décrite par Mahy *et al.* (2016) [1]. Ces photocatalyseurs ont été dopés en testant différents rapports molaires de dopants : entre 0,1% et 5% pour le tantale et entre 0,1% et 16% pour le vanadium.

Les propriétés physico-chimiques des photocatalyseurs synthétisés ont été caractérisées à l'aide de diverses techniques complémentaires.

La diffraction des rayons X (DRX) a permis de déterminer la distribution des phases cristallines du TiO_2 et la proportion de TiO_2 amorphe dans les échantillons. Les photocatalyseurs, obtenus sans étape de calcination, sont composés de nanoparticules de TiO_2 anatase-brookite de 5 à 6 nm. Ces dimensions ont été confirmées par les mesures d'adsorption-désorption d'azote par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) et les images de microscopie électronique en transmission (MET). De plus, leur surface spécifique élevée, variant de 182 à 292 m^2/g , a été déterminée par analyse BET. Globalement, une augmentation de la surface spécifique, ainsi que de la microporosité et la mésoporosité, est observée pour l'ensemble des échantillons dopés par rapport à l'échantillon de TiO_2 pur.

Les micrographies de microscopie électronique à balayage (MEB) et MET révèlent une morphologie similaire entre les échantillons dopés et non dopé, tous constitués d'agrégats de nanoparticules sphériques de TiO_2 . Les analyses de spectroscopie d'émission atomique par plasma couplé par induction (ICP-AES), de spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et de spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), quant à elles, certifient la présence des éléments Ti, O et Ta ou V dans les échantillons. De plus, les spectres XPS mettent en évidence l'incorporation d'azote dans les photocatalyseurs synthétisés, constituant une autre forme de dopage, et suggèrent la formation d'espèces telles que V_2O_5 et Ta_2O_5 . Par ailleurs, les largeurs de bande interdite mesurées par spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse (DRS) sont plus faibles pour les échantillons dopés au vanadium par rapport à celle de l'échantillon pur qui est proche de celle de l'anatase (3,2 eV), mais augmentent pour les échantillons dopés au tantale.

En outre, un criblage de l'activité photocatalytique des photocatalyseurs non dopé et dopés a été réalisé en évaluant la dégradation du p-nitrophénol (PNP) sous lumière UV-visible ($300 < \lambda < 800 \text{ nm}$) et sous lumière visible uniquement ($395 < \lambda < 800 \text{ nm}$). Cette étude suggère que l'activité photocatalytique est significativement influencée par la nature et la teneur en dopant. Les tests photocatalytiques montrent une amélioration de l'activité du photocatalyseur lorsqu'il est dopé au tantale, tandis qu'une diminution notable de l'activité est observée avec le dopage au vanadium. En effet, l'augmentation de la largeur de bande interdite engendrée par le dopage au tantale semble améliorer la séparation des porteurs de charge photogénérés tandis qu'un dopage au vanadium semble entraîner la création de niveaux intermédiaires au sein de la bande interdite du TiO_2 , menant à une recombinaison plus rapide des paires « électrons-trous » et à une activité photocatalytique réduite. À côté de ça, la calcination de l'échantillon le plus faiblement dopé au vanadium entraîne une nette amélioration de son activité photocatalytique, mais celle-ci reste largement inférieure à celle associée au TiO_2 pur. Aussi, il a été remarqué, par spectrophotométrie, que mis à part le pic du PNP centré sur $\lambda \sim 318 \text{ nm}$, aucun autre pic n'est observé dans les spectres UV-vis des échantillons entre 260 et 500 nm, ce qui indique une minéralisation complète du polluant par les photocatalyseurs synthétisés.

Pour finir, un premier montage expérimental d'électrophotocatalyse, sous des conditions de fonctionnement non optimales, a été mis en place et semble montrer une amélioration de la minéralisation de la solution de PNP lorsque l'anode est revêtue de trois couches de TiO_2 par rapport à une anode non revêtue. Ce test constitue une base prometteuse pour des améliorations et des recherches futures qui s'inscrivent dans le cadre d'un projet plus général mené par Julien Mahy, chercheur postdoctoral au FNRS.

Abstract

Currently, only between 20 and 50% of refractory organic compounds (ROCs), which pose a real threat to water sources and public health, are removed by traditional wastewater treatment plants. In response to this challenge, innovative technologies are being developed to improve the quality of surface and groundwater, particularly through the implementation of advanced oxidation processes (AOPs), specifically photocatalysis with TiO_2 -based photocatalysts.

The objective of this study is to investigate the enhancement of TiO_2 photocatalytic activity under UV-visible and visible light spectrum by doping with tantalum (Ta) and vanadium (V) precursors. Thus, TiO_2 -based photocatalysts were prepared at room temperature via aqueous sol-gel synthesis, using a precipitation-peptisation process from titanium tetraisopropoxide in isopropanol solvent, adapted from the method described by Mahy *et al.* (2016) [1]. These photocatalysts were doped by testing different molar ratios of dopants : between 0.1% and 5% for tantalum and between 0.1% and 16% for vanadium.

The physicochemical properties of the obtained photocatalysts were characterised using various complementary techniques.

X-ray diffraction (XRD) was used to determine the distribution of crystalline phases of TiO_2 and the proportion of amorphous TiO_2 in the samples. The photocatalysts, obtained without a calcination step, are composed of anatase-brookite TiO_2 nanoparticles of 5 to 6 nm. These dimensions were confirmed by nitrogen adsorption-desorption measurements using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method and transmission electron microscopy (TEM) micrographs. Their high specific surface area, ranging from 182 to 292 m^2/g , was determined by BET analysis. Overall, an increase in specific surface area, as well as microporosity and mesoporosity, was observed for all doped samples compared to the pure TiO_2 sample.

Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) images reveal a similar morphology between doped and undoped samples, all consisting of aggregates of spherical TiO_2 nanoparticles. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses confirmed the presence of Ti, O and Ta or V elements in the samples. Additionally, XPS spectra highlight the incorporation of nitrogen in the synthesised photocatalysts, constituting another form of doping, and suggest the formation of species such as V_2O_5 and Ta_2O_5 . Additionally, band gap widths measured by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) are lower for vanadium-doped samples compared to that of the pure sample, which is close to that of anatase (3.2 eV), but increase for tantalum-doped samples.

Furthermore, screening of the photocatalytic activity of undoped and doped photocatalysts was carried out by evaluating the degradation of p-nitrophenol (PNP) under UV-visible light ($300 < \lambda < 800 \text{ nm}$) and visible light only ($395 < \lambda < 800 \text{ nm}$). This study suggests that photocatalytic activity is significantly influenced by the nature and dopant content. Photocatalytic tests show an improvement in the activity of the photocatalyst when doped with tantalum, while a notable decrease in activity is observed with vanadium doping. Indeed, the increase in band gap width induced by tantalum doping seems to improve the separation of photogenerated charge carriers, while vanadium doping appears to lead to the creation of intermediate levels within the TiO_2 band gap, resulting in faster recombination of « electron-hole » pairs and reduced photocatalytic activity. That said, the calcination of the sample with the lowest vanadium doping leads to a marked improvement in its photocatalytic activity, but the latest remains significantly lower than that achieved with pure TiO_2 . Moreover, it was noted, through spectrophotometry, that apart from the PNP peak centred at $\lambda \sim 318 \text{ nm}$, no other peaks are observed in the UV-vis spectra of the samples between 260 and 500 nm, indicating complete mineralisation of the pollutant by the synthesised photocatalysts.

Finally, a preliminary electrophotocatalysis experimental setup, under non-optimal operating conditions, was implemented and appears to show an improvement in the mineralisation of the PNP solution when the anode is coated with three layers of TiO_2 compared to an uncoated anode. This test provides a promising basis for future improvements and research within the framework of a broader project led by Julien Mahy, a postdoctoral researcher at FNRS.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Problématique autour de l'eau	1
1.2	Épuration et réutilisation des eaux usées	1
1.2.1	Structure d'une station d'épuration traditionnelle	1
1.2.2	Traitement quaternaire	3
1.3	Processus d'oxydation avancée	4
1.4	Principe de la photocatalyse hétérogène	5
1.5	Photocatalyseur : TiO ₂	9
1.5.1	Caractéristiques principales du TiO ₂	9
1.5.2	Structure cristalline du TiO ₂	9
1.6	Procédé sol-gel	10
1.7	Principe du dopage	13
1.8	Polluant modèle : p-nitrophénol	15
1.9	Objectif du travail de fin d'études	15
2	Matériel et méthodes	17
2.1	Synthèse de TiO ₂ pur	17
2.1.1	Mode opératoire	17
2.2	Synthèse de TiO ₂ dopé	18
2.2.1	Mode opératoire	18
2.3	Séchage, broyage et calcination	19
2.4	Caractérisation des échantillons	20
2.4.1	Diffraction des rayons X (DRX)	20
2.4.2	Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (BET)	23
2.4.3	Microscopie électronique à balayage (MEB)	26
2.4.4	Microscopie électronique en transmission (MET)	28
2.4.5	Spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDX)	29
2.4.6	Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)	29
2.4.7	Spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse (DRS)	31
2.4.8	Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)	33
2.4.9	Mesure du carbone organique total (COT)	34
2.5	Tests photocatalytiques	35
2.5.1	Dispositif expérimental	35
2.5.2	Protocole de test	35
2.5.3	Spectrophotométrie	37
2.6	Dip-coating	38
2.7	Dispositif expérimental d'électrophotocatalyse	39
3	Résultats et discussion	41
3.1	Aspect macroscopique des échantillons durant la synthèse	41
3.2	Aspect macroscopique des sols	42
3.3	Aspect macroscopique des poudres	42
3.4	Structure cristalline des échantillons	43
3.5	Texture poreuse des échantillons	50
3.6	Micrographies MEB	55
3.7	Micrographies MET	55
3.8	Composition de surface	56
3.9	Composition, liaisons et états chimiques de surface	57
3.10	Propriétés optiques	61
3.11	Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif	63
3.12	Activité photocatalytique	64
3.12.1	Sous lumière UV-visible	67

3.12.2 Sous lumière visible	67
3.12.3 Influence du dopage sur l'activité photocatalytique	68
3.12.4 Influence de la calcination sur l'activité photocatalytique	69
3.12.5 Minéralisation complète du p-nitrophénol	70
3.13 Application : dispositif expérimental d'électrophotocatalyse	70
3.13.1 Mesure du carbone organique total	74
4 Conclusions générales et perspectives	75
5 Bibliographie	77
6 Annexes	84
6.1 Introduction	84
6.2 Techniques de caractérisation	85
6.2.1 MEB	85
6.2.2 MET	85
6.2.3 COT	86
6.3 Tests Photocatalytiques	86
6.4 Dip-coating	88
6.5 Résultats	88
6.5.1 Aspect macroscopique des échantillons	88
6.5.2 DRX : structure cristalline des échantillons	89
6.5.3 DRS : propriétés optiques	90
6.5.4 Activité photocatalytique : sous lumière UV-visible	91
6.5.5 Activité photocatalytique : sous lumière visible	92
6.5.6 Application	93

Table des figures

1.2.1 Fonctionnement d'une station d'épuration [10].	2
1.4.1 Photocatalyse directe (via $h\nu_1$) et indirecte (via $h\nu_2$) d'un semi-conducteur [25].	6
1.4.2 Mécanisme de la photocatalyse [27].	7
1.4.3 Chemins de réaction principaux de la photocatalyse avec oxydation de la molécule D et réduction de la molécule A [26].	7
1.4.4 Diagramme de bande interdite. Schéma inspiré de [28].	8
1.5.1 Modélisation VESTA : phases cristallines du TiO ₂	10
1.5.2 Séparation des charges dans le TiO ₂ P25 par transfert de charge interfacial, du rutile vers l'anatase [25].	10
1.6.1 Représentation schématique du procédé sol-gel [32].	11
1.7.1 Modifications de la bande interdite des semi-conducteurs pour la sensibilisation à la lumière visible avec (A) un déplacement inférieur du minimum de la bande de conduction (MBC), (B) un déplacement supérieur du maximum de la bande de valence (MBV), et (C) la formation d'états d'impuretés. Schéma inspiré de [22].	14
1.7.2 Illustration schématique des positions des niveaux d'énergie pour différents dopants dans le TiO ₂ par rapport aux bords de bande. Reproduit de I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu et P. Schmuki, "A review of photocatalysis using self-organized TiO ₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures", Small, 2012, 8, 3073-3103. Copyright © 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim [26].	14
1.8.1 Structure du p-nitrophénol [34].	15
2.1.1 Structure moléculaire des réactifs.	17
2.4.1 Cristal [44].	20
2.4.2 Maille tridimensionnelle [45].	20
2.4.3 Vecteurs de base de la maille [43].	20
2.4.4 Réflexion des rayons X par des plans réticulaires [43].	21
2.4.5 Configuration Bragg-Brentano [43].	21
2.4.6 Pics caractéristiques des phases anatase & brookite.	22
2.4.7 Générateur de rayons X [48].	22
2.4.8 Affinement Rietveld [43].	23
2.4.9 Les différents types de pores [56].	25
2.4.10 Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [50].	25
2.4.11 Microscope électronique à balayage [62].	26
2.4.12 Résumé des informations disponibles à partir des interactions électrons/échantillon dans un MEB. Schéma inspiré de [61].	27
2.4.13 Volume d'interaction. Schéma inspiré de [61].	27
2.4.14 Microscope électronique en transmission. Schéma inspiré de [30].	28
2.4.15 Émission d'un photoélectron [62].	30
2.4.16 Principaux composants d'un instrument XPS [47].	30
2.4.17 Réflexion spéculaire, indiquée par les flèches rouges & réflexion diffuse, indiquée par les flèches vertes. Schéma inspiré de [73].	31
2.4.18 Schémas montrant (a) la norme diff/0, et (b) l'étalement 0/diff d'éclairage et de visualisation dans une sphère d'intégration [74].	32
2.4.19 Exemple d'extrapolation pour la détermination de E_g	33
2.4.20 Dispositif ICP [62].	33
2.5.1 Photoréacteur, dispositif de laboratoire.	35

2.5.2	Schéma de l'installation photocatalytique inspiré de [1].	35
2.5.3	Courbe d'étalonnage du p-nitrophénol.	36
2.5.4	Variation de l'absorbance avec la longueur d'onde du faisceau de lumière incident.	36
2.5.5	Composants d'un spectrophotomètre [81].	37
2.6.1	Étapes du procédé de dip-coating [82].	38
2.7.1	Schéma du dispositif expérimental d'électrophotocatalyse.	39
2.7.2	Dispositif sous lumière UV.	40
3.1.1	Précipitation	
	Chaîne de TiO ₂ .	41
3.1.2	TiO ₂ dopé au Ta : blanc.	41
3.1.3	TiO ₂ dopé au V : vert.	41
3.1.4	TiO ₂ dopé au V : orange.	41
3.1.5	TiO ₂ dopé au V : brun.	41
3.2.1	Sols de TiO ₂ dopés au Ta.	42
3.2.2	Sols de TiO ₂ dopés au V.	42
3.3.1	Cristaux de	
	TiO ₂ dopés au Ta.	43
3.3.2	Cristaux de	
	TiO ₂ dopés au V < 3% mol.	43
3.3.3	Cristaux de	
	TiO ₂ dopés au V > 3% mol.	43
3.4.1	Diffractogrammes des échantillons dopés au Ta.	43
3.4.2	Diffractogrammes des échantillons dopés au V.	44
3.4.3	Diffractogramme de l'échantillon TiO ₂ /V_C calciné 4h à 500°C.	49
3.5.1	Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des échantillons dopés au Ta.	50
3.5.2	Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des échantillons dopés au V.	50
3.5.3	Les différents types d'hystérosis de la classification IUPAC [93].	51
3.5.4	Isothermes d'adsorption/désorption d'azote du TiO ₂ pur et de l'échantillon TiO ₂ /V_C.	54
3.6.1	Microographies MEB.	55
3.7.1	Microographies MET.	55
3.8.1	EDX - TiO ₂ /Ta_5,25%.	56
3.8.2	EDX - TiO ₂ /V_16,01%.	56
3.9.1	Spectre XPS : TiO ₂ pur.	57
3.9.2	Spectre XPS : échantillons dopés au Ta.	57
3.9.3	Spectre XPS : échantillons dopés au V.	58
3.9.4	Spectre XPS Ti 2p	
	échantillons dopés au Ta.	58
3.9.5	Spectre XPS Ti 2p	
	échantillons dopés au V.	58
3.9.6	Spectres XPS.	59
3.10.1	DRS : Fonction de Kubelka-Munk normalisée, série au Ta.	61
3.10.2	DRS : Fonction de Kubelka-Munk normalisée, série au V.	61
3.10.3	DRS : Transformée normalisée de la fonction de Kubelka-Munk	
	pour la détermination de la largeur de bande interdite directe, série au Ta.	62
3.10.4	DRS : Transformée normalisée de la fonction de Kubelka-Munk	
	pour la détermination de la largeur de bande interdite indirecte, série au Ta.	63
3.12.1	Dégradation du PNP (%) sous lumière UV-visible et sous lumière faiblement énergétique : série au Ta.	65
3.12.2	Dégradation du PNP (%) sous lumière UV-visible et sous lumière faiblement énergétique : série au V.	66
3.12.3	Évolution de la dégradation du PNP sous UV-vis après traitements thermiques à 500°C pendant 2h et 4h de l'échantillon TiO ₂ /V_0,12%.	69

3.12.4 Spectres d'absorbance de l'échantillon TiO ₂ /Ta_5,25% sous lumière UV-visible et visible, au cours du temps.	70
3.13.1 Image MEB du cylindre de xérogel de carbone utilisé comme cathode [110].	71
3.13.2 Spectre d'absorbance de la solution au cours du temps dans les conditions 1.	72
3.13.3 Spectre d'absorbance de la solution au cours du temps dans les conditions 2.	73
3.13.4 Spectre d'absorbance de la solution au cours du temps dans les conditions 3.	73
6.1.1 Cycle de l'eau [4].	84
6.2.1 Préparation des échantillons MEB	85
6.2.2 Schéma détaillé d'un microscope électronique en transmission [47].	85
6.2.3 Dispositif COT [62].	86
6.3.1 Positions des échantillons.	86
6.3.2 Photoréacteur avec 6 échantillons.	86
6.3.3 Spectres d'absorbance du PNP à différentes concentrations.	87
6.3.4 Filtres pour tests sous lumière visible.	87
6.4.1 Revêtement de l'anode par dip-coating.	88
6.5.1 Précurseur de tantalé	88
6.5.2 Précurseur de vanadium	88
6.5.3 Zoom sur les diffractogrammes des échantillons dopés au Ta.	89
6.5.4 Zoom sur les diffractogrammes des échantillons dopés au V.	89
6.5.5 DRS : Transformée normalisée de la fonction de Kubelka-Munk pour la détermination de la largeur de bande interdite directe, série au V.	90
6.5.6 DRS : Transformée normalisée de la fonction de Kubelka-Munk pour la détermination de la largeur de bande interdite indirecte, série au V.	90
6.5.7 Mesures d'absorbance et de dégradation au cours du temps sous lumière UV-visible.	91
6.5.8 Mesures d'absorbance et de dégradation au cours du temps sous lumière visible.	92
6.5.9 Réactions possibles dans le système expérimental. Réactions et potentiels standards de [111].	93

Liste des tableaux

2.2.1	Variables opératoires de synthèse	19
2.6.1	Variables opératoires pour le dip-coating.	39
3.4.1	Estimation <i>Profex</i> de la distribution de phases cristallines dans les échantillons synthétisés.	45
3.4.2	Données pour l'estimation de la proportion de TiO_2 amorphe.	46
3.4.3	Données finales pour le calcul de la proportion de TiO_2 amorphe.	47
3.4.4	Tailles des cristallites estimées par le programme <i>DIFFRAC.EVA</i> v.6.1 avec l'équation de Scherrer.	48
3.4.5	Données déterminées à partir du diffractogramme du $\text{TiO}_2/\text{V}_\text{C}$	49
3.5.1	Propriétés physico-chimiques des différentes séries de photocatalyseurs à simple dopage par rapport au photocatalyseur TiO_2 non dopé. La teneur en dopant mesurée est déterminée par ICP-AES, XPS et EDX ; v_0 est le volume microporeux calculé à partir de l'isotherme d'adsorption de l'azote selon la théorie de Dubinin-Raduskevich ; V_p est le volume d'azote liquide adsorbé à la pression de saturation de l'azote ; S_{BET} , la surface spécifique obtenue par la méthode BET ; d_{DRX} est la taille des particules calculée avec le programme <i>DIFFRAC.EVA</i> v.6.1 sur base des diffractogrammes des échantillons ; d_{BET} est la taille des particules calculée en utilisant les valeurs de la densité apparente de l'échantillon et de la surface spécifique ; d_{TEM} est la taille des particules estimée sur base des images de microscopie électronique en transmission ; les valeurs d' $E_{g,directes/indirectes}$ sont obtenues en utilisant les transformées normalisées de la fonction de Kubelka-Munk à partir de la mesure de spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse.	53
3.5.2	Données associées aux isothermes du $\text{TiO}_2/\text{V}_\text{C}$	54
3.11.1	Pourcentages massiques obtenus par ICP-AES et contenus en dopants mesurés par ICP-AES, XPS et EDX.	64
3.12.1	Dégradation moyenne du PNP au cours du temps.	66
3.13.1	Propriétés de la texture poreuse de la cathode où ϵ est la porosité. Adapté de Mahy et al. (2023) [110].	71
3.13.2	Données de l'analyse COT.	74
6.3.1	Variables opératoires utilisées pour réaliser la courbe de calibration de l'absorbance en fonction de la concentration en PNP	87

1 Introduction

1.1 Problématique autour de l'eau

L'eau douce est sans nul doute la ressource la plus précieuse pour l'humanité [2]. Condition essentielle de toute vie sur notre planète, elle est indispensable à la préservation de la santé humaine, nécessaire à l'hydratation comme à l'assainissement et à l'hygiène mais aussi à la sécurité alimentaire et à la biodiversité [3].

Surnommée "Or bleu", l'eau a été, tout au long de l'évolution de l'Homme, à la fois un moteur de croissance et un facteur limitant du développement économique, social, culturel et technologique. Elle est également un point de basculement entre le bien-être et la misère, la coopération et le conflit [2].

L'étude du cycle de l'eau (cf. Figure 6.1.1) permet d'identifier et localiser les réservoirs d'eau sur Terre et de décrire la façon dont elle se déplace. Liquide, solide ou gazeuse, elle peut être stockée dans l'atmosphère, à la surface de la Terre ou sous terre [4].

L'eau liquide peut être douce, salée ou un mélange des deux (saumâtre). Près de 96% de toute l'eau du globe est salée et stockée dans les océans. Sur terre, l'eau salée est présente dans les lacs salés, tandis que l'eau douce liquide est stockée dans les lacs d'eau douce, les réservoirs artificiels, les rivières, les zones humides et dans le sol sous forme d'humidité [4].

Plus profondément sous terre, l'eau souterraine se niche dans des aquifères, dans les fissures et les pores de la roche. La forme solide de l'eau est quant à elle stockée dans les calottes glaciaires, les glaciers, les bancs de neige et le pergélisol. Enfin, la vapeur d'eau est présente sous forme d'humidité atmosphérique sur les océans et les terres [4].

En finalité, la ressource en eau douce ne représente dès lors qu'à peine 1% de la totalité des eaux de la planète [5]. Or, la raréfaction de cette ressource irremplaçable, bien que renouvelable en grande partie, suscite des inquiétudes croissantes, exacerbées par les défis majeurs de notre époque tels que la pression démographique croissante et les changements de modes de vie et de consommation qui mènent notamment à l'augmentation de la demande en produits agricoles et en énergie ainsi qu'à l'urbanisation. En outre, le changement climatique amplifie la gravité de ces défis interconnectés [3, 6, 7].

Actuellement, plus de deux milliards de personnes sont privées d'un accès direct à l'eau ou font face à des problèmes de pénurie ou de qualité, mettant en évidence l'insuffisance et la nécessité d'amélioration des systèmes d'assainissement. Ce problème est d'autant plus préoccupant que les prévisions indiquent que près de la moitié de la population mondiale résidera dans des régions fortement touchées par le stress hydrique d'ici 2030 [6].

Comme la gestion de l'eau relève de l'éthique et du droit international, il est impératif de trouver des approches pour augmenter la quantité et la qualité des ressources en eau. Parmi les solutions envisageables, le traitement et la dépollution des eaux usées en vue de leur réutilisation se profilent comme des pistes essentielles à explorer [8].

1.2 Épuration et réutilisation des eaux usées

Selon le contexte, la réutilisation des eaux usées peut nécessiter la mise en œuvre de mesures primaires ou secondaires, correspondant respectivement à une approche préventive ou curative. Les mesures primaires visent, par exemple, à limiter les polluants ou à économiser la ressource, tandis que les mesures secondaires consistent généralement en l'épuration des eaux usées. La plupart du temps, bien que la prévention soit préférable, l'application de mesures secondaires est nécessaire [8].

1.2.1 Structure d'une station d'épuration traditionnelle

Les stations d'épuration sont des installations industrielles dont le rôle est de restaurer la qualité des eaux usées pour les rendre compatibles avec l'écosystème récepteur [9].

Avant de continuer, l'introduction de plusieurs définitions [5] s'avère pertinente.

- ⇒ D'un côté, les eaux usées désignent les eaux altérées dont la qualité présente un risque de contamination pour les environnements dans lesquels elles sont déversées. Elles sont également qualifiées d'eaux polluées et leur pollution peut être de nature biologique, résultant de la présence de micro-organismes vecteurs de maladies, ou chimique, due à la présence de substances chimiques dont certaines toxicités restent encore incomplètement déterminées.
- ⇒ D'un autre côté, l'eau épurée correspond à l'eau traitée par les stations d'épuration, répondant aux normes de rejet environnemental ou pouvant être réutilisée.
- ⇒ Enfin, l'eau potable se définit comme l'eau répondant à un ensemble de critères de qualité, incluant sa couleur, son odeur, l'absence de substances toxiques et de paramètres biologiques non conformes, et qui est ainsi apte à la consommation humaine, qu'elle soit naturelle ou résultant d'un traitement spécifique.

Il est important de souligner que même après traitement et désinfection, une eau épurée ne devient pas automatiquement une eau potable.

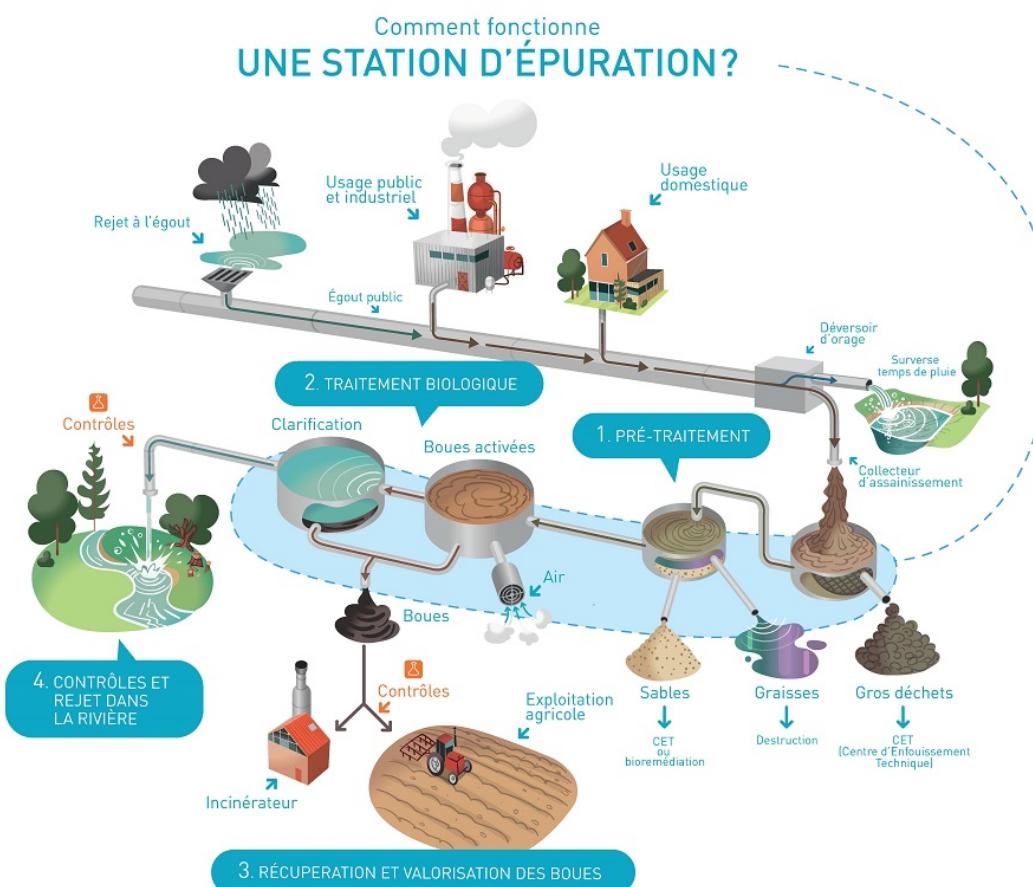


FIGURE 1.2.1 – Fonctionnement d'une station d'épuration [10].

Au sein d'une station d'épuration, le traitement des eaux est organisé en une séquence d'installations, chacune remplissant un rôle spécifique (cf. Figure 1.2.1). Ce processus consiste en une succession d'étapes, allant de l'élimination des débris les plus grossiers, tels que les objets encombrants, jusqu'aux éléments microscopiques appelés « matières dissoutes » [9].

La charge polluante des eaux usées comprend principalement quatre catégories de polluants :

- Les matières solides en suspension (MES) telles que le sable, les graviers, l'argile, les mégots, etc.
- Les matières nutritives de diverses natures, telles que le carbone organique (la principale source de pollution à éliminer), les matières azotées (seconde source de pollution à éliminer) et le phosphore.

- Les substances chimiques et toxiques, comprenant des acides, des bases, des pesticides, des herbicides, des colorants, des composés pharmaceutiques, etc.
- Les germes pathogènes et les virus.

Les premières étapes du traitement visent principalement à éliminer les déchets qui ne peuvent pas être traités de manière biologique et pourraient endommager les installations en aval. Ces traitements, souvent appelés traitements primaires, sont généralement de nature physique (dégrillage, dessablage, déshuileage) et physico-chimique (décantation primaire avec coagulation-flocculation).

Ensuite, intervient le traitement qualifié de « secondaire », qui se concentre essentiellement sur l'élimination des matières carbonées dissoutes ou en suspension dans les eaux usées. Ce processus est réalisé principalement par voie biologique.

Enfin, lorsque les normes de rejet l'exigent, des traitements supplémentaires, dits « tertiaires », sont mis en place. Ces traitements, qu'ils soient biologiques, physico-chimiques ou chimiques, garantissent l'élimination des nutriments, principalement l'azote et le phosphore.

Il faut aussi noter que la structure et les techniques utilisées au sein d'une station d'épuration varient en fonction de plusieurs paramètres, notamment la nature des eaux usées, le niveau de purification requis, les conditions climatiques, les caractéristiques du réseau d'égouttage, la superficie disponible, la topographie et la composition du sol, ainsi que le coût des installations, entre autres [5, 8, 9].

1.2.2 Traitement quaternaire

Au cours du XXe siècle, l'essor industriel s'est intensifié à l'échelle mondiale, touchant divers secteurs tels que les industries chimique, pharmaceutique, cosmétique et pétrolière. Cette expansion a conduit à l'émergence de composés organiques réfractaires (COR) comprenant notamment des colorants, des aromatiques, des pesticides, des solvants, des perturbateurs endocriniens (PE) et des produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSPs) comme les analgésiques, les désinfectants, les antibiotiques, les parfums, les crèmes solaires, etc [11]. Malgré les efforts déployés, seule une proportion limitée de ces micropolluants, comprise entre 20 et 50%, est actuellement éliminée dans les stations d'épuration conventionnelles [5].

Ces substances, présentes depuis des années dans les eaux usées, les eaux de surface, les eaux souterraines, le sol et les organismes aquatiques, suscitent aujourd'hui une attention croissante en raison des progrès récents dans les techniques d'analyse permettant de détecter des quantités minimes de substances, parfois aussi faibles que des picogrammes par litre (pg/L) [12].

Plusieurs études montrent que ces composés peuvent constituer une menace pour les sources d'eau et présenter des risques pour la santé, notamment en ce qui concerne les perturbations hormonales et endocrinianes qu'ils induisent, ainsi que leur impact cancérogène et mutagène sur la flore, la faune et les êtres humains. Par exemple, les PE, incluant des substances telles que les hormones de croissance animale et les hormones sexuelles, peuvent conduire, en association avec d'autres produits analogues, à une écotoxicité significative, même à de faibles concentrations [13].

De façon similaire, les PPSPs, l'un des plus grands groupes de COR, peuvent entraîner une toxicité tant chronique qu'aiguë, ainsi que des perturbations dans plusieurs processus biologiques tels que le développement et la reproduction [13]. Par ailleurs, la présence d'antibiotiques et d'antimicrobiens dans l'environnement peut favoriser l'émergence d'une résistance généralisée aux antibiotiques parmi la communauté microbienne [14].

Les principales sources de PPSPs dans l'environnement sont les lixiviats de décharges et les eaux usées, tant traitées que non traitées. Les médicaments destinés à un usage humain et vétérinaire, non métabolisés ou dégradés, sont libérés dans l'environnement par diverses voies, notamment par l'excrétion dans les urines et les selles, et sont souvent rejetés dans les égouts. Cependant, même après traitement, les résidus de médicaments peuvent se retrouver dans les boues résiduaires utilisées comme engrains, contaminant ainsi les sources d'eau voisines par ruissellement. De plus, le lessivage des micropolluants PPSPs à partir du sol peut entraîner leur infiltration dans les eaux souterraines. Parfois, les déchets d'animaux, liquides ou solides, utilisés comme engrains contiennent également des résidus de médicaments vétérinaires, provoquant une pollution du

sol et un risque de contamination de la chaîne alimentaire. Enfin, d'autres sources de pollution telles que l'élimination inadéquate des produits périmés ou jetés, ainsi que les contaminants provenant de la fabrication ou des déversements industriels doivent être citées [13].

Au vu de l'ampleur de la situation, il apparaît donc crucial de développer des technologies innovantes pour améliorer la qualité des eaux de surface et souterraines. Dans cette optique, une révision de la Directive européenne sur l'épuration (91/271) est en cours, avec pour objectif de renforcer les normes de qualité pour les eaux usées traitées, en imposant un traitement additionnel, dit « quaternaire » conçu pour perfectionner le processus d'épuration [15, 16]. En d'autres termes, le traitement quaternaire vise à éliminer, d'une part, la gamme la plus large possible de micropolluants et, d'autre part, les germes pathogènes en amont des zones de baignade, par exemple. Dans le second cas, le traitement porte le nom de désinfection [5].

- **La désinfection**

Dans les traitements classiques, il est difficile de garantir une élimination totale des agents pathogènes bactériologiques dans les eaux rejetées. L'aide de méthodes complémentaires est donc indispensable :

- La désinfection chimique, qui recourt à des réactifs tels que le chlore (chloration) ou l'ozone (ozonation), est couramment utilisée pour traiter l'eau. Cependant, bien que ce processus soit efficace, l'utilisation de produits chimiques s'avère habituellement coûteuse et peut générer des composés dangereux, notamment dans le cas du chlore.
- La désinfection physique, utilisant par exemple des rayons ultraviolets (UV), permet l'inactivation des micro-organismes pathogènes mais pas leur destruction.

- **L'élimination des micropolluants**

Avec la complexité croissante des contaminants présents dans les eaux usées, il est essentiel d'explorer des approches non conventionnelles, des techniques de contrôle avancées, qui surpassent les méthodes traditionnelles. Ces approches comprennent, entre autres, la filtration par membrane, la sorption et les processus d'oxydation avancée (POA).

Pour commencer, l'osmose inverse, la nanofiltration, l'ultrafiltration et la microfiltration sont des exemples de filtration par membrane.

Concernant la sorption, le charbon actif, qui présente une porosité élevée et une grande surface spécifique, est le sorbant le plus couramment utilisé. Le charbon actif granulaire et le charbon actif en poudre sont différentes formes de charbon actif pouvant être utilisées dans le processus de traitement de l'eau. Les nanotubes de carbone et l'oxyde de graphène sont également adoptés comme adsorbants dans les solutions aqueuses [17].

Enfin, les POA ont gagné en popularité ces dernières décennies. Ils sont aujourd'hui non seulement considérés comme une des options de traitement complémentaire les plus prometteuses, mais aussi comme une alternative compétitive aux méthodes conventionnelles. Les POA sont utilisés à la fois pour améliorer la biodégradabilité des eaux usées et pour inactiver les micro-organismes pathogènes [18].

Cependant, à l'heure actuelle, le coût élevé et les ajustements importants, souvent nécessaires dans les stations d'épuration existantes, constituent un obstacle majeur à l'adoption de ce type de traitements [15].

1.3 Processus d'oxydation avancée

Les POA sont des traitements qui se déroulent à température ambiante et à pression atmosphérique et qui reposent sur la génération *in situ* d'agents oxydants puissants tels que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet).

Le radical OH^\bullet est le deuxième oxydant le plus puissant ($E^0=2,8\text{V}$) après le fluor et présente plusieurs avantages, comme une réactivité très élevée, une demi-vie courte, une non-toxicité et une non-corrosivité, qui lui permettent d'être facilement manipulé dans n'importe quel système. Le radical OH^\bullet dégrade les composés organiques et organométalliques par trois mécanismes : la déshydrogénération, l'hydroxylation et le transfert de charge, en fonction de la nature du composé [13, 19, 20].

Lorsque les radicaux hydroxyles interagissent avec des polluants organiques dissous, cela engendre une série de réactions d'oxydation. En particulier, cette interaction peut conduire à la formation de radicaux carbonés (R^\bullet ou $R^\bullet-OH$) à partir de groupes organiques présents dans les composés ciblés [13].

En outre, la nature non sélective du radical OH^\bullet favorise sa réactivité rapide avec diverses espèces chimiques, avec des constantes de vitesse de réactions d'ordre 2 généralement situées dans la plage de 10^8 à $10^{10} M^{-1}s^{-1}$ [13, 17].

Au-delà de ça, les POA sont considérés comme des technologies émergentes durables car ils ne convertissent pas les polluants toxiques d'une phase à une autre, mais les minéralisent en intermédiaires non toxiques, tels que des ions inorganiques, l'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2). Par conséquent, les POA sont aussi reconnus comme des "technologies propres" [19, 21].

Les POA conventionnels se divisent en deux catégories - homogènes et hétérogènes - selon la nature de la phase réactive. Dans le premier groupe, on distingue notamment les procédés de Fenton (Fenton, Fenton-like, Sono-Fenton, Photo-Fenton, Electro-Fenton, Sono-electro-Fenton, Photo-electro-Fenton, Sono-photo-Fenton), ainsi que les méthodes reposant sur l'ozone (O_3 , $O_3 + UV$) et le peroxyde d'hydrogène ($H_2O_2 + UV$). La photocatalyse, l'oxydation humide catalytique par peroxyde, l'ozonation catalytique, etc., font, en général, partie des POA conventionnels hétérogènes.

De plus, la façon dont les radicaux hydroxyles sont générés détermine la classification des POA en POA chimiques, électro-, sono- et photochimiques. Par ailleurs, il existe des alternatives aux POA conventionnels, comme l'oxydation à l'eau supercritique, l'utilisation de faisceaux d'électrons pulsés, l'irradiation gamma et les micro-ondes.

Toutefois, il convient de noter que les POA ne sont pas recommandés pour traiter les eaux présentant une valeur de demande chimique en oxygène (DCO) supérieure à 5000 mg/L. En outre, de manière générale, pour obtenir une minéralisation complète, une consommation d'énergie et/ou de produits chimiques relativement élevée est nécessaire. Par conséquent, les POA sont souvent intégrés dans une ligne de traitement d'eau dans le but principal de décomposer des composés récalcitrants spécifiques et/ou de diminuer la toxicité de l'eau et d'augmenter la biodégradabilité des composés organiques [20].

Enfin, il est important de souligner que les différentes méthodes citées dans cette section présentent chacune des limites : elles ne garantissent pas individuellement une dégradation complète de tous les micropolluants et, dans certains cas, les produits issus de la dégradation peuvent être plus nocifs que les micropolluants d'origine. C'est pourquoi il est souvent nécessaire de combiner plusieurs d'entre elles : leur association permet d'atténuer les limitations de chaque technique en exploitant les avantages des autres [14]. En effet, compte tenu de la diversité des micropolluants, qu'ils soient d'origine organique ou inorganique, il n'existe pas de solution universelle. Ces diverses approches ne sont donc pas concurrentes, mais complémentaires. Pour chaque situation, il est dès lors essentiel d'analyser la nature des polluants, leur concentration, et de réaliser une évaluation du coût du traitement par rapport au temps de dégradation et à son efficacité [15].

1.4 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est largement reconnue parmi les POA pour son efficacité et sa durabilité dans l'élimination d'une variété étendue de polluants organiques.

Le terme "photocatalyse", apparu il y a environ un siècle, trouve ses origines dans les années 1910 avec les premières mentions dans des publications scientifiques. À cette époque, des chercheurs allemands comme Eibner ont étudié l'impact du ZnO sur le blanchiment de colorants. Plus tard, dans les années 1930, Doodeve et Kitchener ont identifié le TiO_2 comme un photosensibilisateur efficace. Par la suite, les années 1960 ont été marquées par des travaux russes sur l'oxydation photo-isopropanol. Au cours des années 70, caractérisées par une crise pétrolière, Fujishima et Honda ont découvert en 1972 la photolyse de l'eau en utilisant une électrode en TiO_2 rutile exposée à la lumière UV proche, connectée à une contre-électrode en platine. En 1977, Nozik et ses collègues ont signalé que la dissociation des molécules d'eau ne nécessitait pas de potentiel externe et que l'activité photochimique pouvait être améliorée par l'incorporation d'un métal noble comme le platine. Ces avancées ont élargi les applications de la photocatalyse, suscitant un intérêt majeur dans les

années 1980 pour l'utilisation de nanoparticules de TiO_2 comme photocatalyseurs. En 1996, le prix Nobel de chimie a été attribué à Smalley, Kroto et Curl pour leur découverte des fullerènes, soulignant le potentiel des nanotechnologies dans les processus photochimiques. Depuis lors, la recherche s'est concentrée sur la compréhension des principes fondamentaux, l'amélioration de l'efficacité photocatalytique, la découverte de nouveaux photocatalyseurs actifs à la lumière visible et l'expansion des applications de la photocatalyse [22].

Selon les recommandations de 2006 de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [23], la photocatalyse est définie comme : « un changement de la vitesse d'une réaction chimique ou son initiation sous l'action d'un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge en présence d'une substance - le photocatalyseur - qui absorbe la lumière et participe à la transformation chimique des partenaires de réaction ». La réaction répondant à cette exigence est alors dite « photocatalytique ». Cependant, bien que les processus catalytiques stimulés par la lumière soient généralement regroupés sous le terme de photocatalyse dans la plupart des études, la définition même de ce concept demeure controversée car certains estiment que cela suggère que la lumière joue un rôle de catalyseur dans les réactions photochimiques, alors qu'en réalité, elle déclenche simplement un processus catalytique [24].

Le photocatalyseur, quant à lui, est défini comme une substance qui intervient dans une réaction chimique sans être consommée, modifiant ainsi la vitesse de la réaction. Il agit en absorbant la lumière appropriée (photon), ce qui abaisse l'énergie d'activation de la réaction. Autrement dit, le photocatalyseur absorbe la lumière pour augmenter son énergie et transfère cette énergie aux réactifs, facilitant ainsi la réaction chimique. Un exemple courant de photocatalyseur naturel est la chlorophylle présente dans les plantes [22].

La photocatalyse se divise en deux types : homogène et hétérogène. Dans la photocatalyse homogène, le catalyseur agit dans la même phase que les réactifs, rendant la séparation et le recyclage difficiles. En revanche, la photocatalyse hétérogène se distingue par l'utilisation d'un photocatalyseur qui se trouve dans une phase différente de celle des réactifs. Les photocatalyseurs hétérogènes sont généralement des solides constitués de nanostructures, offrant de nombreux sites actifs et une grande surface pour une activité photocatalytique accrue [22].

Pour les photocatalyseurs semi-conducteurs, notamment le TiO_2 qui est le photocatalyseur d'intérêt de ce mémoire (cf. section 1.5), la théorie des bandes est la plus appropriée pour décrire le système de réaction [22]. Dans ce cas, il est communément établi que le processus photocatalytique est activé lorsque des photons d'énergie, $h\nu$, égale ou supérieure à celle de la bande interdite du photocatalyseur sont absorbés. Cela entraîne alors l'excitation électronique et la formation de paires électrons-trous. En d'autres termes, un électron (e^-) de la bande de valence (BV) est promu vers la bande de conduction (BC), laissant derrière lui une lacune ou un "trou" positif (h^+) dans la BV. Ces porteurs de charge photogénérés (e^- et h^+) peuvent soit se recombiner à la surface ou à l'intérieur de la particule, libérant ainsi l'énergie sous forme de chaleur (Δ), soit migrer vers la surface des semi-conducteurs pour participer à des réactions d'oxydoréduction avec des molécules adsorbées [20, 22, 25, 26].

Dans la représentation du processus à la Figure 1.4.1, le cercle symbolise une particule semi-conductrice, généralement un agrégat de nanoparticules, et les lignes supérieure et inférieure représentent respectivement les bords de la BC et de la BV. En termes de diagramme des niveaux d'énergie électronique, la BV détermine la capacité d'oxydation des trous, tandis que la BC détermine la capacité de réduction des électrons excités.

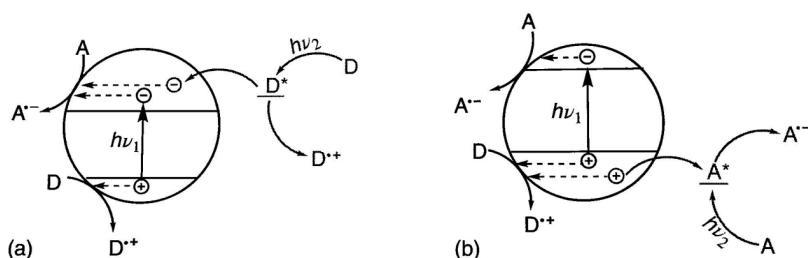
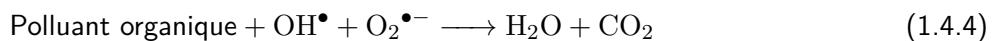
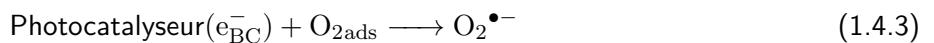
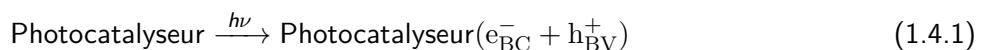


FIGURE 1.4.1 – Photocatalyse directe (via $h\nu_1$) et indirecte (via $h\nu_2$) d'un semi-conducteur [25].

Dans la plupart des cas, le semi-conducteur agit comme le composant absorbant la lumière, bien qu'il puisse parfois agir comme un substrat ou faire partie d'un complexe de surface substrat-semi-conducteur. Ces deux modes de réaction photocatalytique sont alors qualifiés de direct ($h\nu_1$) et indirect ($h\nu_2$). Dans le processus direct, la lumière génère une paire électron-trou localisée à la surface du semi-conducteur, suivie des deux réactions d'interaction entre l'interface électron-trou (IFET) avec A et D, les molécules qui acceptent et donnent des électrons, c'est-à-dire les molécules à réduire et à oxyder, respectivement [25].

En présence de H_2O adsorbée, les électrons se transfèrent de la molécule d' H_2O vers les trous positifs, produisant des radicaux libres OH^\bullet . Cette étape correspond à l'oxydation directe par les trous. De même, l' O_2 adsorbé réagit avec les électrons excités dans la bande de conduction et produit des radicaux libres $O_2^\bullet-$, représentant la réduction directe par les électrons. Ces réactions sont qualifiées de « réactions primaires ». Les radicaux libres ainsi formés sont de puissants oxydants capables de réagir ultérieurement avec la plupart des substances organiques ou polluants adjacents, les oxydant en produits finaux inoffensifs (e.g. H_2O et CO_2) lors de réactions secondaires [22].

Le mécanisme de la photocatalyse d'un semi-conducteur, décrit à la Figure 1.4.2, peut-être résumé avec les équations suivantes [21, 1] :



Ainsi, ce schéma de réaction fondamental rappelle celui d'une réaction électrochimique où l'électron réactif et le trou sont assimilés à une nanocathode et à une nanoanode respectivement. De plus, comme en électrochimie, des produits réduits et oxydés sont formés. Lors de la photocatalyse, l'absorption de lumière génère des charges électriques ce qui élimine le besoin d'appliquer une tension externe.

En conclusion, pour examiner l'efficacité de la réaction et l'effet de l'intensité lumineuse, un modèle de réaction simple résumé est décrit à la Figure 1.4.3, bien que les réactions photocatalytiques réelles se déroulent via plusieurs étapes compliquées. Les chemins de réaction principaux décrits par Yu et Atsuko Nosaka (2016) [26] sont détaillés à la page suivante.

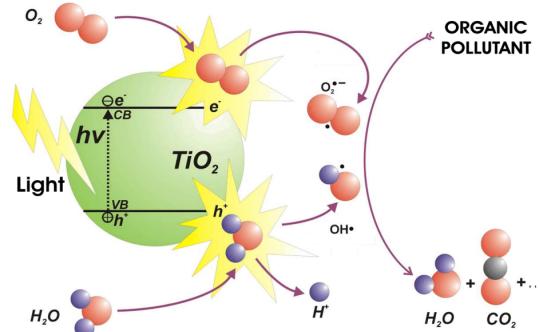


FIGURE 1.4.2 – Mécanisme de la photocatalyse [27].

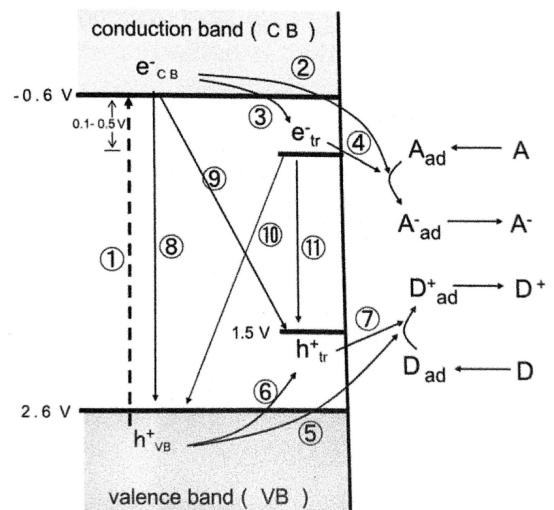


FIGURE 1.4.3 – Chemins de réaction principaux de la photocatalyse avec oxydation de la molécule D et réduction de la molécule A [26].

A. Processus de Photo-excitation

- ① L'absorption de lumière par le photocatalyseur génère des électrons dans la bande de conduction (e_{BC}^-) et des trous dans la bande de valence (h_{BV}^+). La vitesse de ce processus est celle de l'absorption de la lumière.

B. Processus de Réduction

- ② Les électrons de la bande de conduction réduisent les molécules adsorbées.
- ③ Les électrons de la bande de conduction sont capturés à la surface des photocatalyseurs pour former des électrons piégés (e_{tr}^-).
- ④ Les électrons piégés participent à la réduction des molécules adsorbées.

C. Processus d'Oxydation

- ⑤ Les trous de la bande de valence oxydent les molécules adsorbées.
- ⑥ Les trous de la bande de valence sont également capturés à la surface du photocatalyseur pour former des trous piégés (h_{tr}^+).
- ⑦ Les trous piégés contribuent à l'oxydation des molécules adsorbées.

D. Processus de Recombinaison

- ⑧ Les électrons de la bande de conduction peuvent se recombiner avec les trous de la bande de valence.
- ⑨ Ils peuvent aussi se recombiner avec les trous piégés.
- ⑩ Les électrons piégés peuvent quant à eux se recombiner avec les trous de la bande de valence.
- ⑪ De même, les électrons piégés peuvent se recombiner avec les trous piégés.

L'efficacité d'un photocatalyseur dépend de plusieurs paramètres. En règle générale, un photocatalyseur idéal doit présenter certaines propriétés de base : il doit être actif sous lumière UV, visible ou solaire, tout en étant chimiquement et biologiquement stable, et résistant à la photocorrosion. De plus, il doit être non toxique, peu coûteux et facilement disponible. Les photocatalyseurs les plus courants sont des semi-conducteurs solides, tels que les oxydes métalliques, les chalcogénures et les matériaux carbonés [22]. Quelques exemples de photocatalyseurs sont répertoriés ci-dessous :

- **Oxydes métalliques** : TiO_2 , ZnO , CeO_2 et SnO_2 .
- **Chalcogénures** : CdS , ZnS , MoS , Sb_2S_3 , $CdSe$ et $CdTe$.
- **Matériaux nanocomposites** : TiO_2/NTC et nitrure de carbone graphitique ($g-C_3N_4$).
- **Composés ternaires** : $ZnAl_2O_4$, $AgAlO_2$ et $ZnFe_2O_4$.
- **Composés quaternaires** : $Sm_2Ti_2S_2O_5$, $AgInZn_7S_9$ et $ZnIn_2S_4$.
- **Métaux** : Au , Pt , Ag , Ti , Zn , Ce et Fe .

Un semi-conducteur se caractérise par une résistivité électrique située entre 10^{-2} et $10^9 \Omega \text{ cm}$. À des températures très basses (zéro absolu : 0 K ou -273,15 °C), il agit comme un isolant, mais à température ambiante, il présente une conductivité substantielle. Ce matériau possède une bande interdite suffisamment étroite pour que sa bande de conduction soit significativement peuplée d' e^- à température ambiante.

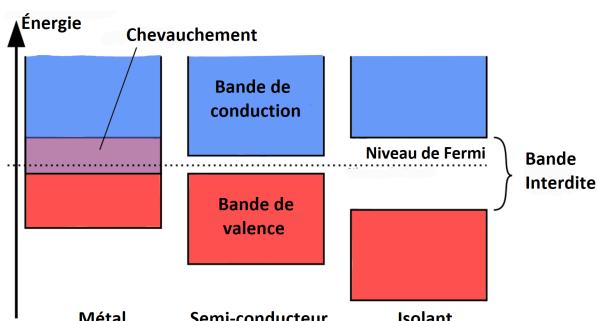


FIGURE 1.4.4 – Diagramme de bande interdite.
Schéma inspiré de [28].

Ainsi, les semi-conducteurs se trouvent à mi-chemin (cf. Figure 1.4.4) entre les conducteurs et les isolants, leur conductivité augmentant avec la température. À basse température, presque aucune électricité ne passe à travers eux, mais lorsque la température augmente, la conductivité s'améliore considérablement. L'incorporation d'impuretés ou de dopants dans les semi-conducteurs modifie leur comportement électrique, permettant à l'électricité de passer plus facilement à travers ces matériaux modifiés [22].

Il existe deux principaux inconvénients chez les semi-conducteurs qui limitent leurs applications pratiques en tant que photocatalyseurs. Tout d'abord, il est bien connu que l'absorption des photons par les semi-conducteurs dépend fortement de leur énergie de bande. Les photons ne peuvent être absorbés que par le photocatalyseur si leur énergie est supérieure ou égale à l'énergie de bande interdite du semi-conducteur. Par conséquent, son activation photo-superficielle ne peut être réalisée qu'avec un rayonnement UV ($\lambda \leq 395$ nm). Cependant, étant donné que la lumière UV ne représente qu'une petite proportion de l'énergie solaire (environ 3% à 5%), cela pose problème.

Deuxièmement, il est important de souligner que la recombinaison des porteurs de charge conduit à l'absence de réaction chimique. Cela se traduit par un faible rendement photo-quantique et un taux de photo-oxydation limité. Souvent d'ailleurs, dans la littérature, la diminution ou l'augmentation de l'activité photocatalytique sont attribuées respectivement à l'élévation ou à la réduction (voire à la suppression) de la recombinaison des électrons et des trous [20, 22, 25].

1.5 Photocatalyseur : TiO_2

1.5.1 Caractéristiques principales du TiO_2

Le TiO_2 , également connu sous le nom de titane ou de titane (IV), se distingue comme le photocatalyseur semi-conducteur le plus reconnu et le plus largement employé.

Cet oxyde, d'origine naturelle, occupe la neuvième place parmi les éléments les plus abondants sur Terre [26]. On le trouve pratiquement dans toutes les roches et sédiments, souvent à des concentrations dépassant 1% en poids. Contrairement à d'autres éléments d'intérêt économique, le titane est considéré comme un élément majeur plutôt qu'un élément en trace, du fait de sa présence prépondérante [29]. Ses propriétés exceptionnelles, telles que sa non-toxicité, sa disponibilité, son indice de réfraction élevé, son insolubilité dans l'eau, son hydrophilie, son coût modéré, sa stabilité chimique et photochimique, sa résistance à la photocorrosion à long terme, son absorption des UV, son efficacité élevée en conversion photoélectrique incidente et sa constante diélectrique, justifient cette prédominance [11, 20, 22].

Néanmoins, son principal défaut réside dans une activité photocatalytique limitée dans la région visible, nécessitant une lumière UV d'une longueur d'onde inférieure à environ 395 nm. Par conséquent, sous l'irradiation solaire, où la proportion de lumière UV est de l'ordre de 3% à 5%, l'activité photocatalytique du TiO_2 diminue sensiblement. En outre, persistent les problèmes de recombinaison des paires électron-trou et de faibles taux de transport de masse entre les centres actifs du TiO_2 et les polluants organiques [20].

Le TiO_2 se présente généralement sous forme de poudre blanche inodore, et sa fabrication courante implique principalement l'hydrolyse d'halogénures ou d'alcoolates tels que le tétrachlorure de titane et le tétra-isopropoxyde de titane [25].

Son utilisation répandue comme pigment s'explique par sa disponibilité naturelle, notamment pour le blanchiment de tissus blancs tels que les chemises, ainsi que comme charge pour papiers, plastiques, peintures et caoutchouc blanc [26]. Par ailleurs, diverses réactions photocatalytiques sont envisageables avec le TiO_2 , telles que la dégradation des colorants et des microbes par photocatalyse, l'auto-nettoyage du verre, ou encore la prévention de la formation de buée [22]. Il constitue également la partie photoactive de revêtements de surface fonctionnels déjà utilisés commercialement pour purifier l'air, comme les peintures à base d'eau pour les murs intérieurs et extérieurs des habitations, visant à éliminer les composés organiques volatils (COV) et les oxydes d'azote. D'autres applications, comme la désinfection de l'eau, sont encore en cours de développement technique [25].

1.5.2 Structure cristalline du TiO_2

Le TiO_2 cristallin se trouve naturellement sous trois polymorphes (trois formes cristallines) : l'anatase, le rutile et la brookite (cf. Figure 1.5.1). Le minerai de rutile est généralement obtenu sous forme de cristal brun rougeâtre. Le nom provient de "rutil", signifiant "rouge" en grec, en raison de sa teinte rouge causée par des impuretés telles que l'oxyde de fer. Le nom « anatase » tire son origine du grec, signifiant "tension

ascendante", en référence à sa forme cristalline allongée, tandis que la brookite a été nommée en hommage au minéralogiste anglais H. J. Brook.

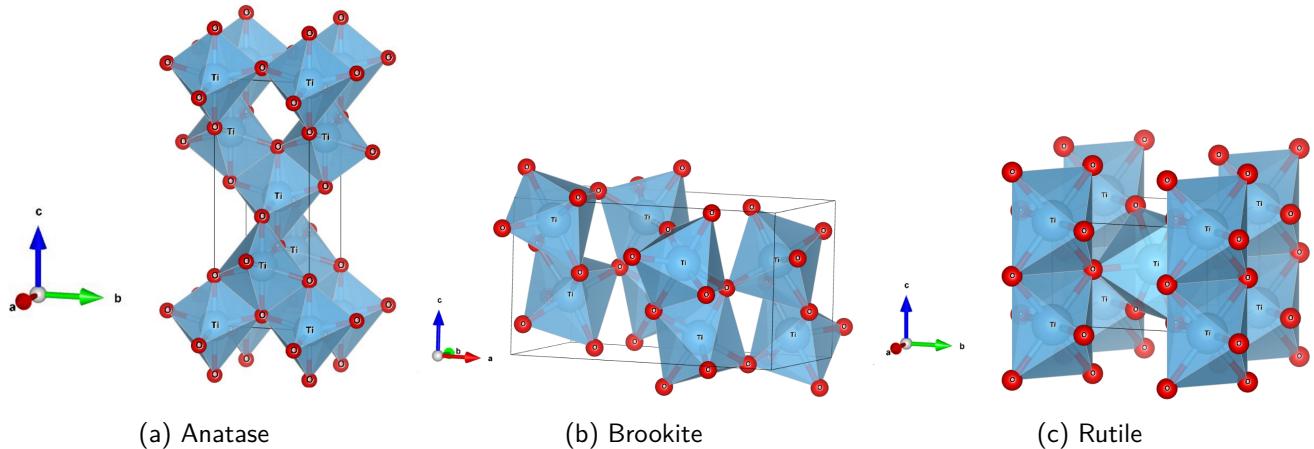


FIGURE 1.5.1 – Modélisation VESTA : phases cristallines du TiO_2 .

Du point de vue thermodynamique, le rutile est dans une phase stable sur toute la plage de température, tandis que les deux autres polymorphes se trouvent dans une phase métastable. Cela signifie qu'à des températures plus élevées, tout le TiO_2 se transforme en cristal de rutile. La brookite est plus instable que les autres cristaux et sa fabrication sous forme cristalline pure est difficile [26].

Le rutile est largement utilisé comme pigment, tandis que l'anatase est principalement employée dans les photocatalyseurs. En général, l'activité photocatalytique de l'anatase est supérieure à celle du rutile. Une des raisons de cette différence d'activité peut s'expliquer par la différence de leur structure de bande interdite. En effet, comme indiqué à la Figure 1.5.2, la bande interdite de l'anatase est de 3,2 eV avec une énergie du bord de la bande de conduction plus élevée de 0,2 eV par rapport à celle du rutile, dont la bande interdite est de 3,0 eV. La poudre P25 de dioxyde de titane commercialement disponible se compose d'environ 80% d'anatase et de 20% de rutile, et est souvent plus active que les composants individuels [25, 26].

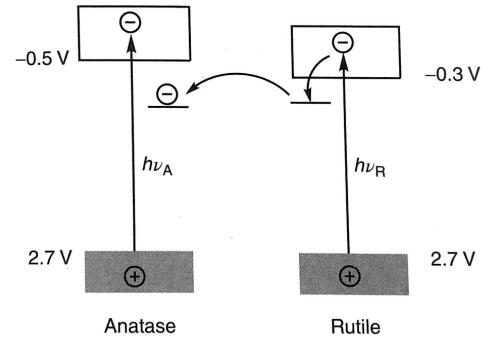


FIGURE 1.5.2 – Séparation des charges dans le TiO_2 P25 par transfert de charge interfacial, du rutile vers l'anatase [25].

1.6 Procédé sol-gel

La méthode sol-gel est l'une des approches de synthèse chimique par voie humide les plus répandues pour la fabrication de matériaux photocatalytiques. Découverte en 1846 par Ebelmann [20], elle est largement utilisée dans la production de nanoparticules métalliques et de semi-conducteurs tels que les oxydes métalliques (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , etc.) [30].

Le terme sol-gel, ou solution-gélification, désigne un processus au cours duquel des nanoparticules solides sont dispersées dans un liquide (un sol), généralement une solution aqueuse ou alcoolique. Ces particules s'agglomèrent pour former un réseau tridimensionnel continu qui s'étend à travers tout le liquide (un gel). Cette méthode nécessite l'utilisation soit d'une solution chimique soit de particules colloïdales pour créer un réseau intégré, le gel [22].

Le sol précurseur peut être appliqué sur un substrat pour former des matériaux bidimensionnels tels que des couches minces ou des films (par exemple, par trempage ou revêtement par centrifugation) ou moulé dans

un récipient approprié pour obtenir la forme désirée (comme des céramiques monolithiques, des verres, des fibres, des membranes, des aérogels), ou encore utilisé pour synthétiser des poudres (des microsphères, des nanosphères) [22, 31].

Avant d'aller plus loin, voici un résumé des grandes étapes de la méthode sol-gel [22] (cf. Figure 1.6.1) :

1. Préparation d'une solution homogène contenant les précurseurs nécessaires.
2. Transformation de cette solution en sol par l'ajout d'un réactif approprié, généralement de l'eau avec ou sans agents acides ou basiques.
3. Gélification du sol, qui se produit grâce à des réactions de polycondensation ou polyesterification.
4. Vieillissement du gel, processus pendant lequel le réseau de gel se contracte et des transformations de phase ainsi qu'une maturation d'Ostwald ont lieu.
5. Mise en forme et séchage du gel, permettant d'éliminer les phases liquides susceptibles de modifier la structure du matériau.
6. Traitement thermique pour obtenir le matériau final désiré.

Dans la suite de cette section, chaque étape du processus sol-gel sera davantage détaillée.

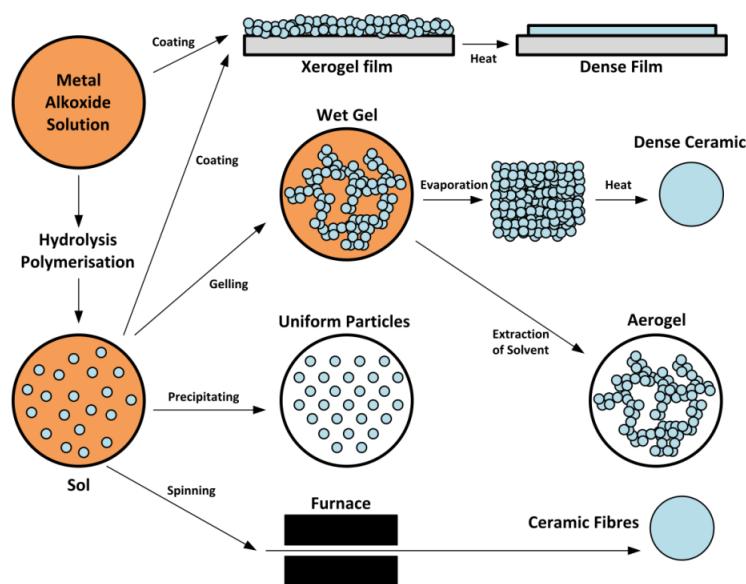


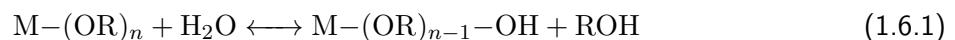
FIGURE 1.6.1 – Représentation schématique du procédé sol-gel [32].

Les sols peuvent être formés à partir de précurseurs organiques, généralement des alcoxydes métalliques (e.g. le tétraisopropoxyde de titane pour le TiO_2) dans des solutions d'alcool ou d'alcool/eau, ou de sels inorganiques tels que le chlorure, le nitrate, le sulfate, l'acétate, etc. Ainsi, on distingue deux types de processus sol-gel : la voie alcoxyde et la voie non alcoxyde, respectivement [20, 31].

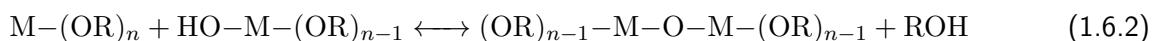
La méthode sol-gel implique deux réactions principales : l'hydrolyse du précurseur dans des milieux acides ou basiques, et la polycondensation des produits hydrolysés, conduisant à la formation de réseaux polymères à liaisons métal-oxygène-métal ($M-O-M$) [22, 30].

Pour la méthode sol-gel utilisant des alcoxydes métalliques ($M-OR$) comme précurseurs, des matières premières de haute pureté doivent être utilisées et le produit est fabriqué à des températures relativement basses [26]. Dans ce cas, en considérant que " n " représente le degré d'oxydation, le mécanisme peut être écrit de la façon suivante :

- La réaction d'hydrolyse remplace un groupement alcoxy par un groupement hydroxyle :



- La condensation alcoolique consiste en la réaction entre un groupement alcoxy et un groupement hydroxyle afin de produire une liaison métal-oxygène-métal et libérer une molécule d'alcool :



- La condensation aqueuse consiste en la réaction entre deux groupements hydroxyles afin de produire une liaison métal-oxygène-métal et libérer une molécule d'eau :



La réaction ralentit avec l'augmentation de la longueur de la chaîne et donc la réactivité diminue avec l'augmentation de la polymérisation [26].

Concernant la transformation du sol en gel : les sols formés à partir de précurseurs particulaires voient les particules s'agglomérer avec le vieillissement du sol. Des particules agglomérées d'une certaine taille peuvent rester séparées en suspension en raison des forces répulsives résultant de charges de surface, l'emportant sur la réduction de l'énergie libre de surface résultant de l'agglomération. L'agglomération des particules se produit lorsque la force de Van der Waals attractive entre les particules est supérieure à la force répulsive liée à la charge de surface.

L'augmentation de la taille des agglomérats, et donc de la concentration des réactifs, entraîne une viscosité accrue du sol. Cela favorise le développement de caractéristiques de solution propices à la préparation de composants ou de revêtements. Aussi, la modification du pH de la solution, qui influence la charge de surface des particules, va affecter le processus d'agglomération. À mesure que les agglomérats grossissent et que la viscosité augmente, un réseau continu se forme progressivement. Cela confère à la structure une autoportance et marque le point de gélification, où le sol se transforme en gel. Le temps nécessaire pour atteindre ce stade est appelé le temps de gélification.

La disposition moléculaire finale dépend du temps de vieillissement du sol et de la conformation de la chaîne polymère. En effet, les polymères faiblement ramifiés, présentant peu de gêne stérique, conduisent à des structures plus denses, tandis que les polymères fortement ramifiés, avec une plus grande gêne stérique, donnent des structures plus ouvertes. Typiquement, les particules ou les réseaux polymères formés dans le sol ont une taille de 1 à 5 nm, mais peuvent être plus grandes. De fait, des particules plus larges peuvent se former à mesure que le sol vieillit par maturation d'Ostwald, c'est-à-dire par dissolution de particules plus petites et croissance de particules plus grandes.

De plus, les gels présentent des propriétés distinctes en fonction des forces de liaison interatomiques qui les constituent. Ainsi, les gels issus de précurseurs polymériques, liés par des liaisons covalentes, forment des liaisons solides irréversibles, tandis que ceux formés à partir de précurseurs particulaires présentent des liaisons réversibles plus faibles (interactions de Van der Waals), pouvant facilement retourner à l'état de sol par agitation vigoureuse [31].

Enfin, le processus de séchage pour éliminer la phase liquide résiduelle (le solvant) entraîne généralement une réduction significative du volume et une densification du matériau. Au cours du séchage, l'évaporation initiale de la phase liquide se produit à partir de la surface de l'échantillon, alors que le liquide retenu est absorbé vers l'intérieur par des forces capillaires et osmotiques [31]. Le durcissement progressif du gel, résultant de la polycondensation continue et de l'agglomération, génère des contraintes résiduelles importantes dues aux vitesses de séchage différentes entre la surface et les régions internes du gel, pouvant entraîner des fissures. Le gel peut être séché dans des conditions supercritiques pour produire des aérogels ou sous vide pour obtenir des xérogels [30].

En tenant compte des informations énoncées dans cette section, il peut être conclu que des facteurs tels que le pH, la température, la nature des réactifs et le temps de réaction sont capitaux pour l'ajustement de la morphologie, de la texture et de la nanostructure des matériaux finaux.

Pour finir, il semble important de mentionner les bénéfices et les limitations de cette méthode. D'une part, les avantages majeurs du processus sol-gel résident dans la création de matériaux homogènes d'une grande pureté, le contrôle précis de la stoichiométrie, la facilité d'exécution, la maîtrise de la composition, ainsi que la porosité à l'échelle nanométrique et l'utilisation de conditions de traitement (T° et P) douces, conduisant à des structures uniques et à des coûts réduits. Il est également notable que le processus sol-gel trouve une application très bénéfique dans le revêtement de surfaces larges et complexes. D'autre part, parmi les inconvénients possibles, on peut citer le temps relativement long de synthèse et l'utilisation de précurseurs onéreux [20, 22, 30, 31].

1.7 Principe du dopage

Comme précédemment évoqué, le TiO_2 , bien que largement utilisé comme photocatalyseur, présente des inconvénients majeurs. Son faible rendement photo-quantique, résultant de la recombinaison rapide des électrons et des trous photogénérés, en fait l'un des principaux obstacles [20]. De plus, son inactivité sous la lumière visible, due à sa large bande interdite, limite considérablement son utilisation dans la photocatalyse solaire, réduisant ainsi son potentiel [33].

Pour tirer pleinement parti du TiO_2 sous irradiation solaire, il est crucial d'étendre son activité photocatalytique à des longueurs d'onde plus étendues. De même, améliorer son activité dans la région UV revêt une importance capitale, notamment pour le traitement de l'eau intérieure à l'aide de sources d'irradiation artificielles telles que les diodes électroluminescentes (LED). Ces dernières offrent une alternative respectueuse de l'environnement aux lampes UV, avec une durée de vie prolongée, une absence d'éléments toxiques et une meilleure stabilité mécanique, ainsi qu'une efficacité énergétique supérieure [20]. Diverses techniques ont été développées pour permettre au TiO_2 d'absorber des photons de moindre énergie. Parmi celles-ci, la modification de surface à l'aide de matériaux organiques, le couplage de semi-conducteurs, la création de défauts, la modification de la bande interdite par la création de lacunes d'oxygène, et le dopage métallique ou non métallique sont les plus prometteuses [33].

Le dopage, qui consiste à introduire des impuretés dans la structure cristalline d'un semi-conducteur, modifie ses propriétés électriques, optiques et structurales. Les dopants peuvent être des métaux (Fe, Cr, V, Mo, Re, Ru, Mn, Co, Rh, Bi, etc.), des non-métaux (N, S, B, C, et F), voire les deux. Parmi les plus populaires figurent les ions de métaux de transition, en raison de leurs orbitales *d* partiellement remplies. Le dopage par des métaux nobles, comme l'or, est également étudié pour étendre la réponse photocatalytique du TiO_2 dans la zone visible ou améliorer son activité dans la région UV, en raison de la stabilité relative de ces métaux sous UV et atmosphère aérée [22].

Ainsi, le dopage du TiO_2 permet de modifier sa structure électronique en créant un état intermédiaire dans la bande interdite ou en rétrécissant la bande elle-même. Cette modification résulte de l'incorporation de ces éléments dans le réseau cristallin du TiO_2 , ce qui induit la formation de nouveaux niveaux d'énergie. Ces niveaux se situent principalement en dessous de la bande de conduction, entraînant un décalage vers le rouge de l'énergie de la bande interdite [26]. Ainsi, en dopant le TiO_2 avec des ions de métaux de transition, il est possible de moduler efficacement son énergie de bande interdite, les positions des bords de bande, le niveau de Fermi et la configuration électronique.

Les dopants introduits dans le réseau cristallin peuvent également modifier la concentration d'équilibre des porteurs de charge (e^- et h^+) contribuant à des électrons supplémentaires ou à des trous supplémentaires qui inhibent ou retardent la recombinaison, améliorant ainsi les taux d'activité photocatalytique. Des exemples de tels dopants sont notamment : les éléments avec cinq électrons externes contribuant à un électron supplémentaire au réseau (dopant donneur) et les éléments avec trois électrons externes acceptant un électron (dopant accepteur).

Les dopants idéaux devraient avoir la capacité d'agir comme des pièges efficaces pour à la fois les électrons et les trous [22]. Par exemple, la réponse à la lumière visible du TiO_2 après dopage peut être influencée par plusieurs facteurs (cf. Figures 1.7.1 & 1.7.2) :

- A. Un déplacement vers le bas du minimum de la bande de conduction (MBC), généralement observé avec des dopants ioniques métalliques.
- B. Un déplacement vers le haut du maximum de la bande de valence (MBV), typiquement associé aux dopants ioniques non métalliques.
- C. La formation d'états d'impuretés dans la bande interdite.

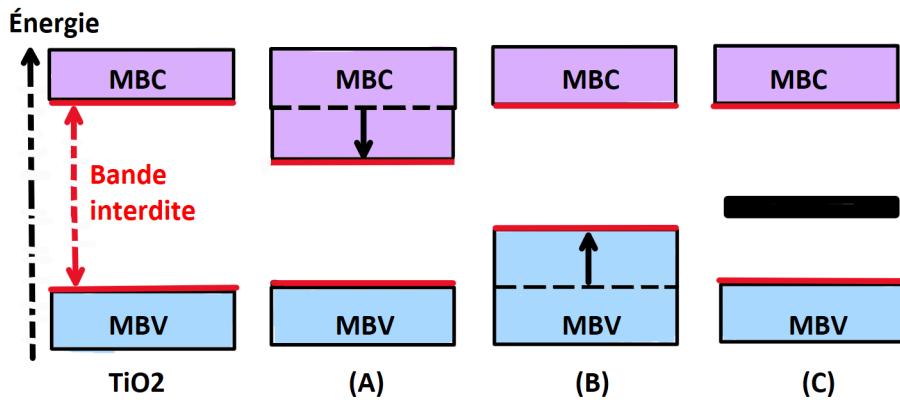


FIGURE 1.7.1 – Modifications de la bande interdite des semi-conducteurs pour la sensibilisation à la lumière visible avec (A) un déplacement inférieur du minimum de la bande de conduction (MBC), (B) un déplacement supérieur du maximum de la bande de valence (MBV), et (C) la formation d'états d'impuretés. Schéma inspiré de [22].

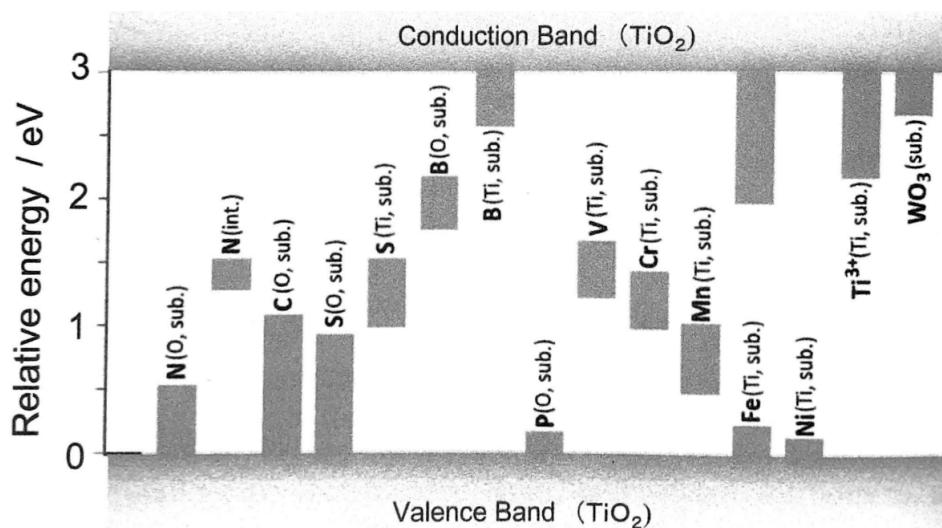


FIGURE 1.7.2 – Illustration schématique des positions des niveaux d'énergie pour différents dopants dans le TiO_2 par rapport aux bords de bande. Reproduit de I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu et P. Schmuki, "A review of photocatalysis using self-organized TiO_2 nanotubes and other ordered oxide nanostructures", Small, 2012, 8, 3073-3103. Copyright © 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim [26].

Le dopage peut être réalisé de différentes manières, telles que : sol-gel, réaction solide/activation mécanique ou le dépôt chimique en phase vapeur [33]. Lorsque des oxydes métalliques comme le TiO_2 sont préparés par méthode sol-gel, les ions métalliques peuvent être facilement dopés [26]. Cependant, pour un transfert de charge optimal, il est préférable de doper près de la surface du semi-conducteur, car un dopage en profondeur peut entraîner des comportements de centres de recombinaison. En général, un dopage de 1% à 5% d'ions métalliques est optimal, tandis qu'un dopage excessif peut avoir des effets inverses sur les performances du matériau [22].

En conclusion, le dopage peut mener à une diminution de l'énergie de la bande interdite qui peut engendrer un déplacement de l'absorption de lumière vers le spectre visible et/ou une minimisation, voire une suppression, de la recombinaison des porteurs de charge (e^- et h^+).

1.8 Polluant modèle : p-nitrophénol

Dans la section 1.2.2, les différentes catégories de polluants réfractaires ont été mentionnées. Pour les tests photocatalytiques, en tant que modèle de "polluant", la molécule la plus testée est le bleu de méthylène. L'orange de méthyle, le p-nitrophénol et la rhodamine B sont d'autres exemples de polluants modèles très utilisés [1]. Dans le cadre de ce mémoire, le p-nitrophénol (4-nitrophénol, PNP), dont la formule chimique est $C_6H_5NO_3$, a été sélectionné comme composé organique toxique modèle à dégrader pour évaluer les propriétés photocatalytiques du semi-conducteur TiO_2 pur et dopé (cf. Figure 1.8.1).

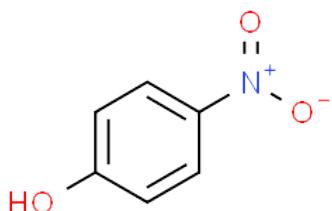


FIGURE 1.8.1 – Structure du p-nitrophénol [34].

Cette molécule est facilement dosée par spectroscopie UV-vis, ce qui en fait un candidat idéal pour cette étude. Parmi les mono-nitrophénols, le p-nitrophénol est largement étudié pour sa toxicité et est souvent utilisé comme modèle pour évaluer la bio-dégradation des polluants, conformément aux recommandations de l'OCDE [35]. Ainsi, pour cette étude, une solution unique de p-nitrophénol d'une concentration molaire fixe de $10^{-4} M$ est utilisée afin de garantir la cohérence des conditions expérimentales.

Le p-nitrophénol, précurseur chimique, est fréquemment employé dans la fabrication d'insecticides, d'explosifs, de fongicides, de médicaments et de colorants synthétiques, ce qui entraîne son introduction dans l'environnement par diverses voies de déchets [36].

Sa stabilité et sa solubilité le rendent potentiellement problématique pour l'environnement, notamment en raison de sa résistance à l'oxydation biologique et chimique induite par la présence du groupe nitro [36]. L'EPA des États-Unis a donc inclus le p-nitrophénol dans sa réglementation concernant les substances dangereuses et toxiques, limitant ses concentrations dans les eaux naturelles et potables à $10 \mu\text{g/L}$ [37].

1.9 Objectif du travail de fin d'études

Ce travail s'inscrit dans un programme plus vaste dirigé par Julien Mahy, chercheur postdoctoral au FNRS, qui vise à élaborer un processus novateur pour l'élimination des composés organiques réfractaires de l'eau. Ce processus repose sur l'adsorption utilisant des carbones nanostructurés, conjuguée à la régénération in situ de l'adsorbant à base de carbone par le biais d'une combinaison d'électrogénération de H_2O_2 et d'électrophotocatalyse. La cathode en carbone, jouant un rôle central dans le processus d'adsorption, fait l'objet d'études approfondies et est développée et optimisée afin d'améliorer l'adsorption des COR. La nouveauté de ce projet est l'association du processus d'adsorption avec (i) une régénération in situ à température ambiante grâce à l'électrogénération de H_2O_2 à la cathode en carbone, et (ii) l'utilisation d'une photoanode à base de TiO_2 . Dans cette configuration, lorsque la régénération sera nécessaire, le générateur électrique sera activé. À ce moment, la cathode en carbone, saturée de polluants adsorbés, produira du H_2O_2 qui dégradera et désorbera les COR. Les COR désorbés ainsi que les résidus présents dans l'eau seront ensuite dirigés vers la photoanode en TiO_2 , exposée à une lumière UV. Sous l'effet de l'éclairage, la photoanode générera une quantité importante de radicaux hydroxyles et dégradera les polluants désorbés restants dans l'eau.

Quant à l'objectif de mon travail de fin d'études, il consiste en une recherche fondamentale sur l'amélioration de l'efficacité du photocatalyseur TiO_2 sous lumière UV-visible et sous simple lumière visible par dopage avec des métaux de transition encore peu étudiés mais suscitant un intérêt croissant dans la littérature scientifique actuelle : le tantal et le vanadium. Dans le cas de résultats prometteurs, ces matériaux pourraient alors être utilisés comme revêtements de la photoanode du procédé décrit ci-dessus.

Pour cela, l'introduction des dopants dans la matrice de TiO_2 a été mise en œuvre au cours d'une synthèse par voie sol-gel aqueuse. Pour chaque métal, différents rapports *dopant/(TiO₂+dopant)*, ont été testés : entre 0,1 et 5% pour le tantal et entre 0,1 et 16% pour le vanadium.

Ensuite, la caractérisation physico-chimique des différents échantillons, dopés et non dopé, séchés et calcinés sous forme de poudre a été réalisée par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX) pour

déterminer la structure cristallographique, l'adsorption-désorption d'azote par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) pour évaluer la surface spécifique ainsi que le volume poreux. La spectroscopie d'émission atomique par plasma couplé par induction (ICP-AES), la spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) ont permis de déduire la composition, mais aussi et surtout, la nature des liaisons chimiques entre les dopants et le TiO₂. Des mesures de spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse (DRS) ont également été réalisées pour déterminer les propriétés optiques des photocatalyseurs et plus particulièrement, pour le calcul de leur bande interdite. Enfin, la morphologie et la structure des échantillons ont également été observées par microscopie électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB).

L'objectif de la caractérisation est de comprendre l'influence du dopage sur la formation du photocatalyseur et son impact dans le procédé photocatalytique afin de déterminer le taux de dopage optimal pour obtenir un photocatalyseur le plus actif possible.

En parallèle, l'activité photocatalytique des photocatalyseurs a été mesurée par la dégradation du polluant modèle, le p-nitrophénol, d'abord sous l'influence de la lumière UV-visible, puis uniquement sous celle de la lumière visible, simulant ainsi le spectre solaire.

Pour clôturer et compléter ce travail, un dispositif expérimental d'électrophotocatalyse a été mis en place, comprenant une cathode en carbone et une anode en titane recouverte de platine. L'expérience s'est déroulée en deux étapes : tout d'abord, l'anode métallique a été utilisée sans revêtement, puis, dans un second temps, elle a été recouverte de trois couches de TiO₂, l'objectif étant de vérifier l'amélioration de la dégradation du p-nitrophénol avec l'utilisation d'une anode revêtue de TiO₂ dans un tel dispositif.

Ainsi, pour appliquer le revêtement de TiO₂ à la surface de l'anode, la méthode de dip-coating a été adoptée et pour évaluer l'efficacité de la dégradation du PNP avec ce dispositif, une technique de caractérisation supplémentaire a été mise en œuvre : l'analyse du carbone organique total (COT). Cette approche permet de mesurer la minéralisation de la matière organique et, par conséquent, l'efficacité de la dégradation des micropolluants.

2 Matériel et méthodes

Dans cette section expérimentale, seront tout d'abord décrits le matériel, les réactifs et les modes opératoires utilisés pour synthétiser les poudres de TiO_2 pur et de TiO_2 dopé au tantale et au vanadium, respectivement. Ensuite, seront présentées les notions théoriques se rapportant aux différentes méthodes de caractérisation appliquées sur les échantillons. Enfin, le protocole des tests photocatalytiques sera détaillé.

2.1 Synthèse de TiO_2 pur

Au vu des recherches précédemment menées par le laboratoire NCE - Nanomaterials, Catalysis & Electrochemistry - de l'Université de Liège, sur le mode opératoire optimal pour la production de TiO_2 pur, il a été décidé de réaliser la synthèse à partir du mode opératoire décrit dans l'article de Mahy *et al.* (2016) [1].

2.1.1 Mode opératoire

Le dioxyde de titane pur est synthétisé par voie sol-gel en phase aqueuse. Dans le cas étudié, la synthèse fait donc intervenir l'eau en tant que solvant, ce qui réduit l'impact environnemental des étapes de préparation.

Le sol pur de TiO_2 est synthétisé à partir de tétraisopropoxyde de titane (IV) (TIPT $\geq 97\%$, Sigma-Aldrich®), d'acide nitrique (HNO_3 , 65%, AnalaR NORMAPUR®), d'isopropanol (IsoP, 99.5%, Acros®) et d'eau distillée comme matériaux de départ (Cf. Figure 2.1.1).

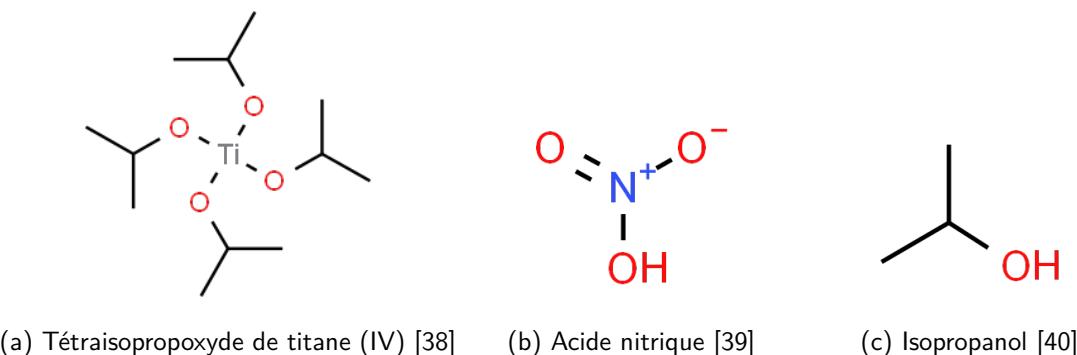


FIGURE 2.1.1 – Structure moléculaire des réactifs.

1. Avant de débuter la synthèse proprement dite, il est nécessaire, en premier lieu, de faire chauffer un bain d'huile à la température désirée de 80°C sur une plaque chauffante, tout en le plaçant sous une hotte en assurant une agitation magnétique.

2. En parallèle :

- Une première solution, de l'eau acidifiée (Solution A), est préparée. Pour cela, environ 8 mL de HNO_3 sont ajoutés à la pipette pasteur à 800 mL d'eau distillée pour obtenir un $\text{pH} \approx 1$, le tout sous agitation magnétique, couvert d'un verre de montre, pendant au moins 2 minutes afin d'homogénéiser la solution. Pour chaque synthèse, 250 mL de solution A sont utilisés. L'excédent d'eau acidifiée peut ensuite servir à lancer d'autres synthèses et à nettoyer la verrerie.
- Un mélange (Solution B) est préparé à partir de tétraisopropoxyde de titane (TIPT), un alcoxyde de titane précurseur du TiO_2 , et d'isopropanol qui sert à stabiliser le TIPT. Pour cela, 35 mL de TIPT sont ajoutés à 15 mL d'isopropanol. Étant très sensible à l'humidité de l'air, le précurseur est prélevé à la seringue directement dans la bouteille dont le goulot est préalablement recouvert d'un film de paraffine pour éviter tout contact avec l'air. Le mélange est homogénéisé sous agitation magnétique dans un flacon jetable fermé.

3. Une fois que le bain a atteint la température de consigne, la partie inférieure d'un ballon tricol en verre de 500 mL, fixé à un statif métallique, est immergée dans l'huile en veillant à éviter tout débordement du bain.
4. Enfin, 250 mL de Solution A sont versés dans le ballon en verre. Directement après, les 50 mL de la Solution B sont ajoutés, entraînant une précipitation immédiate. Le mélange final est ensuite laissé à 80°C pendant 5 heures. Pour éviter une montée en pression trop importante à l'intérieur du ballon lors de l'élévation de température du mélange, un bouchon libre de se soulever est placé à l'extrémité supérieure du ballon, tandis que les deux autres ouvertures du ballon sont obstruées par des bouchons étanches et fixes.

2.2 Synthèse de TiO_2 dopé

Comme mentionné précédemment, le photocatalyseur de TiO_2 est dopé individuellement avec deux métaux de transition distincts : le tantale et le vanadium. Des proportions variables théoriques de chaque dopant, comprises entre 0,1 et 5% pour le tantale et entre 0,1 et 16% pour le vanadium, ont été incorporées dans le TiO_2 dans le but de déterminer le ratio $\text{dopant}/(\text{TiO}_2+\text{dopant})$ optimal pour améliorer l'activité photocatalytique du photocatalyseur.

2.2.1 Mode opératoire

Pour synthétiser le TiO_2 dopé, les étapes de synthèse sont identiques à celles de la préparation du gel de TiO_2 pur (cf. section 2.1), à l'exception du fait que les précurseurs des métaux respectifs sont ajoutés dans le flacon jetable à la fin de la préparation de la Solution B sous agitation magnétique, juste avant la troisième étape. Le précurseur de tantale utilisé est l'Éthoxyde de tantale (V), 99,8%, Sigma-Aldrich®, tandis que celui du vanadium est l'Oxytriéthoxyde de vanadium (V), 95%, Sigma-Aldrich®.

Dans le cadre de ce travail de fin d'études, 9 rapports molaires $\text{Ta}/(\text{TIPT}+\text{Ta})$ et 10 rapports molaires $\text{V}/(\text{TIPT}+\text{V})$ distincts ont été sélectionnés et évalués selon la méthode décrite ci-dessous.

- En maintenant le volume de précurseur de titane, le TIPT, constant à 35 mL, il devient possible de calculer le nombre de moles à partir de sa masse volumique (MV) et de sa masse molaire (MM) :

$$\text{Masse (TIPT)} = \text{Volume (TIPT)} \cdot \text{MV (TIPT)} \quad (2.2.1)$$

$$\Leftrightarrow 35 \text{ mL} \cdot 0,96 \text{ g/mL} = 33,6 \text{ g}$$

$$\text{Moles (TIPT)} = \frac{\text{Masse (TIPT)}}{\text{MM (TIPT)}} = \frac{33,6 \text{ g}}{284,22 \text{ g/mol}} = 0,118 \text{ mol} \quad (2.2.2)$$

- Ensuite, dans un premier temps, des volumes croissants de précurseur de tantale $\in [0,025 ; 1,7]$ mL ont été utilisés pour préparer 9 premiers échantillons dopés au tantale. Ainsi, les équations 2.2.1 et 2.2.2 peuvent être transposées au cas du précurseur de tantale :

$$\text{Masse (Éthoxyde de Ta)} = \text{Volume (Éthoxyde de Ta)} \cdot \text{MV (Éthoxyde de Ta)} \quad (2.2.3)$$

$$\Leftrightarrow [0,025 ; 1,7] \text{ mL} \cdot 1,566 \text{ g/mL} = [0,039 ; 2,662] \text{ g}$$

$$\text{Moles (Ta)} = \frac{\text{Masse (Éthoxyde de Ta)}}{\text{MM (Éthoxyde de Ta)}} \quad (2.2.4)$$

$$\Leftrightarrow \frac{[0,039 ; 2,662] \text{ g}}{406,25 \text{ g/mol}} = [9,6 \cdot 10^{-5} ; 0,006] \text{ mol}$$

- Dans un second temps, 10 échantillons supplémentaires ont été préparés en utilisant des volumes croissants de précurseur de vanadium $\in [0,025 ; 4]$ mL. Ainsi, de la même façon que pour le tantalé :

$$\text{Masse (Oxytriéthoxyde de V)} = \text{Volume (Oxytriéthoxyde de V)} \cdot \text{MV (Oxytriéthoxyde de V)} \quad (2.2.5)$$

$$\Leftrightarrow [0,025 ; 4] \text{ mL} \cdot 1,139 \text{ g/mL} = [0,028 ; 4,556] \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Moles (V)} &= \frac{\text{Masse (Oxytriéthoxyde de V)}}{\text{MM (Oxytriéthoxyde de V)}} \quad (2.2.6) \\ \Leftrightarrow \frac{[0,028 ; 4,556] \text{ g}}{202,12 \text{ g/mol}} &= [1,41 \cdot 10^{-4} ; 0,023] \text{ mol} \end{aligned}$$

Le Tableau récapitulatif 2.2.1 suivant, reprend les quantités et rapports molaires $\text{dopant}/(\text{TIPT}+\text{dopant})$ utilisés et calculés pour chaque échantillon au moyen des équations 2.2.1 à 2.2.6.

TABLE 2.2.1 – Variables opératoires de synthèse

Noms des Échantillons	Rapport molaire dopant/(\text{TIPT}+\text{dopant})	Volume dopant (mL)	Volume IsoP (mL)	Volume TIPT (mL)	Eau acidifiée (mL)
TiO ₂ pur	/	/			
TiO ₂ /Ta_0,08%	0,08%	0,025			
TiO ₂ /Ta_0,16%	0,16%	0,05			
TiO ₂ /Ta_0,32%	0,32%	0,1			
TiO ₂ /Ta_0,64%	0,64%	0,2			
TiO ₂ /Ta_0,97%	0,97%	0,3			
TiO ₂ /Ta_1,6%	1,60%	0,5			
TiO ₂ /Ta_2,23%	2,23%	0,7			
TiO ₂ /Ta_3,16%	3,16%	1			
TiO ₂ /Ta_5,25%	5,25%	1,7			
TiO ₂ /V_0,12%	0,12%	0,025			
TiO ₂ /V_0,24%	0,24%	0,05			
TiO ₂ /V_0,47%	0,47%	0,1			
TiO ₂ /V_0,94%	0,94%	0,2			
TiO ₂ /V_1,41%	1,41%	0,3			
TiO ₂ /V_2,33%	2,33%	0,5			
TiO ₂ /V_3,23%	3,23%	0,7			
TiO ₂ /V_4,55%	4,55%	1			
TiO ₂ /V_8,7%	8,70%	2			
TiO ₂ /V_16,01%	16,01%	4			

2.3 Séchage, broyage et calcination

Une fois la synthèse achevée et les colloïdes obtenus, la prochaine étape consiste à évaporer le liquide résiduel, principalement composé d'eau et d'isopropanol. Pour ce faire, les échantillons liquides sont transférés du ballon de verre vers des bouteilles en verre hermétiquement fermées. Pour la mise à l'étuve à 120°C, sous air, les bouchons des bouteilles sont retirés afin de permettre l'évaporation du liquide. Les échantillons sont laissés à l'étuve pendant environ 2 nuits jusqu'à ce qu'ils soient secs et prêts à être broyés. Le broyage, à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agathe, est nécessaire pour réduire l'échantillon séché sous forme de poudre afin de faciliter sa caractérisation. Néanmoins, pour chaque échantillon, une petite fraction liquide est conservée telle quelle.

Ainsi, comparée à la méthode de synthèse classique du TiO₂, cette approche sol-gel aqueuse colloïdale produit des nanoparticules de TiO₂ cristallines sans recours à un traitement thermique. De plus, elle est considérée comme une méthode de synthèse écologique, car elle nécessite des quantités réduites de produits chimiques,

utilise de l'eau comme solvant et opère à basse température pour la cristallisation. Les paramètres de synthèse peuvent également être ajustés pour contrôler la morphologie des nanoparticules [41].

Néanmoins, concernant les échantillons dopés au vanadium, qui présentent une activité photocatalytique nettement inférieure à celle du TiO_2 pur (cf. section 3), il a été décidé de calciner l'échantillon contenant le plus faible pourcentage de vanadium ($\text{TiO}_2/\text{V}_0,12\%$) à 500°C pendant 4 heures, dans le but d'évaluer toute amélioration notable de son activité photocatalytique due à un tel traitement thermique.

2.4 Caractérisation des échantillons

Dans le domaine de la science des matériaux, il est essentiel de connaître la composition, la structure et les propriétés des matériaux pour leurs différentes applications. La première étape de cette compréhension implique souvent une inspection visuelle. Cela permet d'évaluer des aspects tels que la taille, la forme, les motifs, la couleur et la transparence. Cependant, les observations sont limitées par la résolution de nos yeux, c'est-à-dire notre capacité à distinguer les caractéristiques à une échelle plus petite, typiquement microscopique et nanométrique, de manière fiable [42].

Ainsi, les méthodes de caractérisation jouent un rôle primordial dans cette compréhension car elles fournissent une représentation précise de ce qu'il se passe au sein d'un matériau ou d'une structure donnée.

Dans la section 1.9, les différentes techniques de caractérisation appliquées dans le cadre de ce travail ont été mentionnées. Dans cette section, elles seront présentées de manière théorique afin d'acquérir la compréhension nécessaire pour analyser les résultats qui en découlent dans la section 3.

2.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Avant d'aborder le sujet de la diffraction, il est important de souligner qu'une structure cristalline peut être définie comme un arrangement périodique d'atomes ou d'ions dans les trois dimensions de l'espace. Ce schéma d'agencement peut être envisagé comme un réseau de noeuds, chacun associé à un motif atomique spécifique (cf. Figure 2.4.1). En d'autres termes, un noeud du réseau cristallin est caractérisé par une distribution identique de matière dans l'espace qui l'entoure [43].

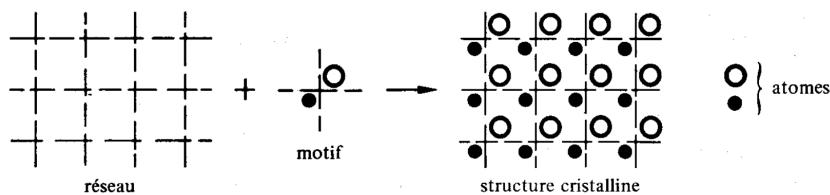


FIGURE 2.4.1 – Cristal [44].

De plus, un cristal peut être caractérisé à partir d'une unité de base appelée maille du réseau, qui se répète dans les trois directions de l'espace (cf. Figure 2.4.2) et dont le contenu - nature et position des atomes - est décrit. Pour décrire le contenu d'une maille, les positions atomiques sont exprimées en coordonnées fractionnaires x, y, z dans le référentiel des vecteurs de base a, b, c de la maille (cf. Figure 2.4.3) [43].

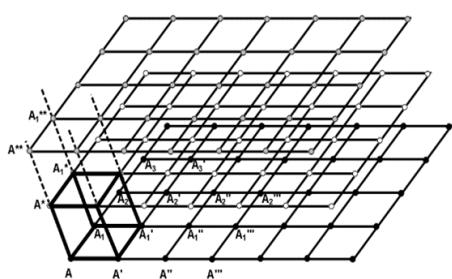


FIGURE 2.4.2 – Maille tridimensionnelle [45].

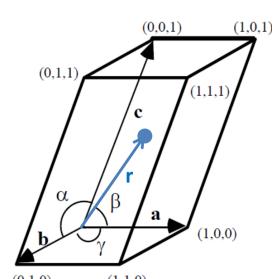


FIGURE 2.4.3 – Vecteurs de base de la maille [43].

La diffraction implique le changement de direction d'un rayonnement incident (ou de particules) lorsqu'il interagit avec un matériau. La Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudres est une méthode d'analyse physico-chimique qualitative et quantitative qui permet de déterminer la nature de chaque phase cristalline et la taille des cristallites dans un échantillon ainsi que la pureté de celui-ci. La DRX a été initialement observée par Max von Laue en 1912, ce qui lui a valu le prix Nobel en 1914 pour sa "découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux". Cependant, c'est grâce aux travaux fondateurs de William Lawrence Bragg que cette observation a pu être exploitée pour sonder véritablement la structure cristalline [42]. La percée de Bragg a consisté à traiter mathématiquement la diffraction comme la réflexion d'ondes provenant de plans cristallographiques parallèles successifs, séparés par une distance d [nm], et à lier la longueur d'onde λ des rayons X utilisée [nm] avec l'angle de réflexion θ [rad] (cf. Figure 2.4.4). Ces paramètres sont encapsulés dans **la loi de Bragg**, exprimée comme suit :

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.4.1)$$

où " n " est l'ordre de diffraction. Cette loi a été dérivée, entre autres, dans le but de déterminer l'espacement entre les plans d'une structure cristalline en utilisant la diffraction des rayons X. En effet, les distances interatomiques d sont de l'ordre de l'Ångström et les longueurs d'onde des rayons X sont du même ordre de grandeur $\in [0.1 ; 100]$ Å, ce qui permet à un cristal de diffracter les rayons X [45, 46, 47]. Ainsi, on peut envisager la différence de chemin entre deux rayons de lumière incidente réfléchie par des plans successifs, comme illustré dans à la Figure 2.4.4.

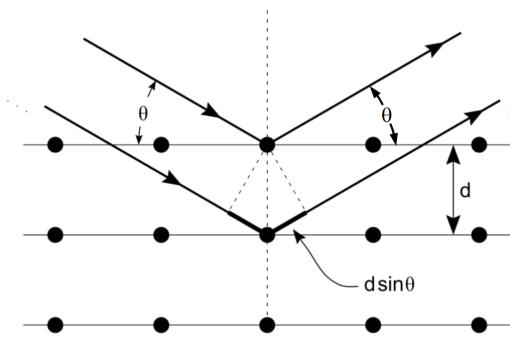


FIGURE 2.4.4 – Réflexion des rayons X par des plans réticulaires [43].

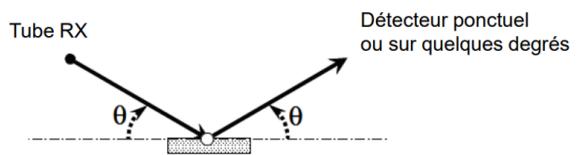


FIGURE 2.4.5 – Configuration Bragg-Brentano [43].

La configuration géométrique Bragg-Brentano (cf. Figure 2.4.5) prédomine dans les diffractomètres de laboratoire, où l'angle θ est balayé entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon, tandis que l'angle 2θ est balayé entre le faisceau incident et le détecteur [43].

Chaque matériau possède des directions de diffraction spécifiques, déterminées par les dimensions de son réseau cristallin, ce qui se traduit par un diffractogramme caractéristique. Ce diffractogramme est constitué de pics dont la position et l'intensité sont des indicateurs distinctifs des éléments présents. En comparant ces données avec les diffractogrammes de référence disponibles dans des bases de données officielles, il devient possible d'identifier les espèces chimiques et les phases cristallines présentes dans l'échantillon.

La présence d'un pic a lieu lorsque des interférences constructives se produisent, et donc que la loi de Bragg est respectée. La netteté de ce pic dépend de la variation de d à travers l'échantillon mesuré, ainsi que d'autres facteurs tels que l'élargissement instrumental. Aussi, la relation 2.4.1 suppose que les ondes se diffusent élastiquement, sans perte d'énergie, et que la longueur d'onde incidente est égale à la longueur d'onde diffusée. La grande majorité des événements de diffusion étant élastiques (plus de 99 %), toute diffusion inélastique, où une perte d'énergie survient sous forme de décalage de fréquence, n'est en réalité qu'une nuisance pour le diffractogramme [42].

Le diffractomètre utilisé dans ce travail est un Bruker® D8 Discover (radiations Cu). Dans ce travail, les diffractogrammes des poudres analysées sont susceptibles de faire apparaître les pics du TiO₂ dans sa forme anatase et dans sa forme brookite comme indiqué sur la Figure 2.4.6. En conséquence, les paramètres ont été sélectionnés de telle sorte que l'appareil balaye un intervalle d'angle 2θ variant de 10° à 60° avec une incrémentation de 0,02° et un temps de mesure de 0,25 s par incrément pour une durée totale d'environ 11 minutes par échantillon.

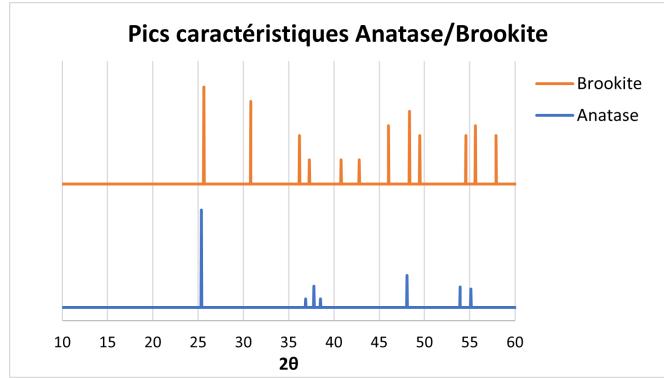


FIGURE 2.4.6 – Pics caractéristiques des phases anatase & brookite.

Dans les laboratoires courants, un générateur de rayons X se compose d'un tube à rayons X, tel qu'illustré dans la Figure 2.4.7, dans lequel un faisceau d'électrons est émis à partir d'un filament (cathode), généralement en tungstène, puis dirigé et accéléré vers une anode (Fe, Cu, Mo, etc.) avec laquelle il entre en collision. L'interaction entre les électrons et le matériau de l'anode engendre un flux continu de rayons X. En réalité, près de 99% de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur et le reste est responsable de l'émission des rayons X, sous forme d'un rayonnement de freinage continu (bremsstrahlung), et de pics caractéristiques $K\alpha 1$, $K\alpha 2$ et $K\beta$, qui sont liés aux transitions de niveau d'énergie à l'intérieur de l'anode, c'est-à-dire à la désexcitation d'atomes métalliques ionisés par éjection d'électrons des couches internes [43].

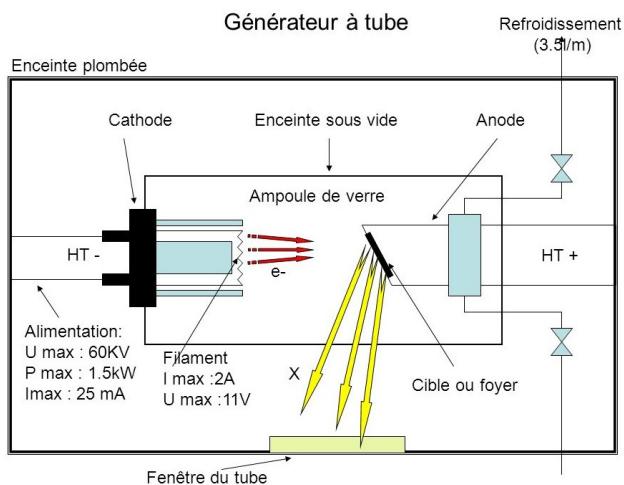


FIGURE 2.4.7 – Générateur de rayons X [48].

De plus, à partir des diffractogrammes obtenus, la taille des cristallites peut être approximée par la formule de Scherrer :

$$d_{DRX} = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (2.4.2)$$

où d_{DRX} est la "taille de cristallite" apparente [nm], k est la "constante de Scherrer" = 0,89 (valeur la plus utilisée), λ est la longueur d'onde [nm], B est la largeur à mi-hauteur corrigée de l'élargissement dû à la contribution instrumentale [rad], θ est l'angle de Bragg [rad]. Selon l'équation 2.4.2, un élargissement notable des réflexions peut donc être indicatif de la présence de cristallites de petite taille [1, 43].

Finalement, dans ce travail, pour déterminer la proportion de TiO₂ amorphe dans chaque échantillon, le programme Profex a été utilisé. Profex est une interface graphique conçue pour affiner les données de DRX sur poudre selon la méthode de Rietveld, en se basant sur le programme BGMIN. Il permet notamment d'identifier les phases, de quantifier les phases et d'affiner la structure [49].

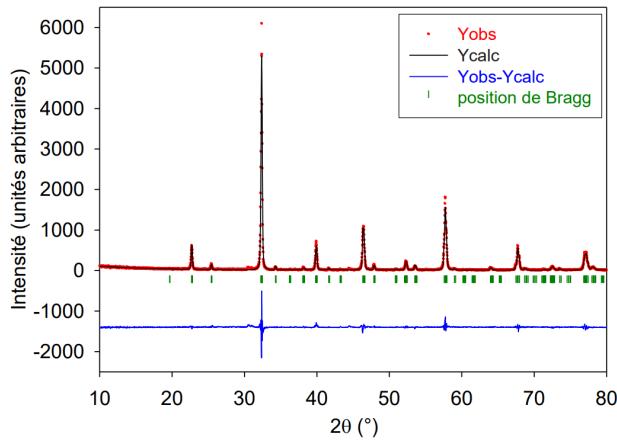


FIGURE 2.4.8 – Affinement Rietveld [43].

La méthode d'affinement de Rietveld requiert une bonne compréhension de l'échantillon analysé et des limitations liées à la résolution de l'appareil. Développée avant l'essor des simulations informatiques, elle est aujourd'hui un outil standard en DRX sur poudre. Un exemple typique de motif d'affinement de Rietveld est présenté sur la Figure 2.4.8. Dans cette représentation, les données expérimentales (représentées par des points rouges) sont comparées à un motif de diffraction simulé (indiqué par une ligne noire), et la différence entre les deux est mise en évidence (en bleu) à côté des positions de chaque pic de Bragg (représentés par des barres vertes) [43].

Pendant le processus d'affinement, l'algorithme de régression ajuste certains paramètres (tels que les paramètres de maille, les positions atomiques, etc.) afin de minimiser la différence entre le diffractogramme expérimental et celui calculé. Cela repose sur la méthode des moindres carrés, comme définie par la formule suivante :

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i \cdot (y_i - y_{ci})^2$$

Où S_y est le résidu, w_i est un facteur de pondération (égal à $1/y_i$), y_i est l'intensité observée à l'étape i , et y_{ci} est l'intensité calculée à cette étape. Cependant, cela soulève à la fois la force et la faiblesse de la méthode de Rietveld, car le programme peut converger vers de faux minima, ce qui demande une attention particulière de l'utilisateur [42].

Dans ce travail, la détermination de la proportion cristalline des échantillons a été effectuée à l'aide d'un étalon interne entièrement cristallin, en l'occurrence le fluorure de calcium (CaF_2 99,99%, Sigma Aldrich®), sélectionné à cet effet. Le protocole consiste à mélanger l'échantillon de TiO_2 avec le CaF_2 dans des proportions massiques précises et connues. Après broyage et mélange homogène des deux poudres, les mesures de diffraction des rayons X peuvent être effectuées. En comparant les résultats et la répartition des phases obtenue par le programme *Profex* avec les proportions massiques initiales, il est alors possible d'estimer les quantités de TiO_2 cristallin et amorphe présentes dans l'échantillon analysé.

2.4.2 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (BET)

Dans cette étude, une seconde méthode d'analyse est employée, impliquant l'adsorption-désorption de l'azote à l'aide d'un dispositif volumétrique d'adsorption-désorption multi-échantillons ASAP 2420 de Micromeritics. Cette approche permet de caractériser les propriétés texturales des échantillons, notamment leur surface spécifique, leur volume poreux total, la forme et la distribution des pores. Ces caractéristiques revêtent une importance capitale pour l'activité catalytique du matériau, car elles reflètent la surface active disponible.

L'interprétation de l'adsorption-désorption d'azote repose sur les isothermes d'adsorption-désorption, deux courbes, représentant respectivement la rétention et la libération de l'adsorbat sur ou à partir de la surface de l'adsorbant à une température donnée et une pression contrôlée [50]. Ces données permettent de déterminer la surface spécifique des matériaux poreux et finement divisés, exprimée en mètres carrés par gramme, selon la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [1, 51].

Cette méthode, conçue pour l'adsorption multicouches, repose ainsi sur l'adsorption/désorption de gaz non réactifs, tel que l'azote à 77 K, sur la surface d'un solide [52]. Elle permet de calculer la quantité de gaz adsorbé correspondant à une couche monomoléculaire sur une plage de pressions couvrant la formation de cette couche monomoléculaire. Cette adsorption physique du gaz, aussi appelée physisorption, est causée par les forces de Van der Waals entre les molécules de gaz et la surface du matériau adsorbant sous forme de poudre. L'azote est couramment utilisé pour cette analyse, mais d'autres gaz inertes peuvent également

être employés. Il est aussi important de noter qu'avant toute analyse BET, il est essentiel de dégazer les échantillons afin d'éliminer les gaz et les vapeurs susceptibles d'être physiquement adsorbés [53].

La méthode BET repose sur trois hypothèses clés relativement limitatives : Tout d'abord, l'adsorption se produit sur des sites actifs spécifiques, sur lesquels une seule molécule adsorbée peut être accueillie à la fois. Étant donné que la surface est considérée comme homogène, on suppose que les sites actifs ont une énergie uniforme et qu'aucune interaction ne se produit entre les molécules adsorbées. De plus, l'adsorption s'organise dès le départ en plusieurs couches, les molécules adsorbées de la première couche représentant les sites d'adsorption pour celles de la deuxième couche, et ainsi de suite. Enfin, un équilibre dynamique persiste entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui se désorbent. La désorption est caractérisée par une énergie d'activation, qui correspond à la chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide pour les molécules constituant la première couche adsorbée, et à la chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée pour les molécules des couches suivantes [54].

À partir de ces postulats, l'équation BET d'une isotherme d'adsorption peut être dérivée selon l'équation suivante [55] :

$$\frac{\left(\frac{p}{p_0}\right)}{v_a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \left(\frac{c-1}{v_m \cdot c}\right) \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2.4.3)$$

Dans cette équation, p/p_0 représente la pression relative, où p_0 est la pression atmosphérique. v_a désigne le volume adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (cm^3/g), tandis que v_m représente le volume d'adsorbat nécessaire pour former une monocouche de molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant (cm^3/g). Enfin, c est une constante, connue sous le nom de constante BET, qui dépend des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant [55].

$$y = \frac{\left(\frac{p}{p_0}\right)}{v_a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} \quad (2.4.4)$$

Dans l'équation 2.4.4, si on pose $x = p/p_0$, il est possible de tracer le graphique $y = f(x)$. Cependant, il est essentiel d'être vigilant car l'un des problèmes avec la méthode BET réside dans le choix de la région linéaire. En effet, la plage de linéarité est généralement restreinte à une partie limitée de l'isotherme, souvent dans l'intervalle de p/p_0 de 0,05 à 0,30, connu sous le nom de plage de pression standard BET [50, 51, 52]. Cette plage est choisie sur l'hypothèse que la formation d'une monocouche se produira dans cet intervalle de pression. Ainsi, si le modèle BET est valide, une droite de la forme $y = \alpha x + \beta$ est obtenue.

À partir des valeurs de α et β , la constante BET, c , peut alors être déterminée ainsi que le volume d'adsorption minimum pour obtenir une monocouche d'adsorbat sur l'adsorbant, v_m , selon les équations suivantes [55] :

$$c = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \quad (2.4.5) \quad v_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (2.4.6)$$

Le volume spécifique v_m est directement proportionnel à la surface spécifique de l'adsorbant (l'échantillon), car il représente la quantité d'adsorbat nécessaire pour couvrir la surface développée par l'échantillon avec une monocouche par unité de masse de l'échantillon. La surface spécifique d'un solide est donc calculée en multipliant l'aire occupée par une molécule d'adsorbat par le nombre de molécules d'adsorbat contenues dans v_m , selon la formule suivante [55] :

$$S_{BET} = a_m \cdot \frac{v_m \cdot N_A}{V_m} \quad (2.4.7)$$

Où S_{BET} est la surface spécifique (m^2/g) ; a_m est la surface occupée par une molécule d'adsorbat dans une monocouche (par exemple, pour l'azote, $a_m = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) ; N_A est le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ; V_m est le volume molaire de l'adsorbat (par exemple, pour l'azote, $V_m = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$). Ainsi, dans le cas de l'azote, la formule s'écrit [55] :

$$S_{BET} = 4,35 \cdot v_m \quad (2.4.8)$$

Dans un matériau poreux, différents types de pores peuvent être discernés, comme illustré dans la Figure 2.4.9. Ainsi les micropores sont caractérisés par une taille inférieure à 2 nm, les mésopores par une taille comprise

entre 2 nm et 50 nm et les macropores par une taille supérieure à 50 nm. Aussi, il faut retenir que lorsque les courbes d'adsorption et de désorption sont tracées sur un même graphique et que leur superposition est imparfaite, on parle de phénomène d'hystéresis [55].

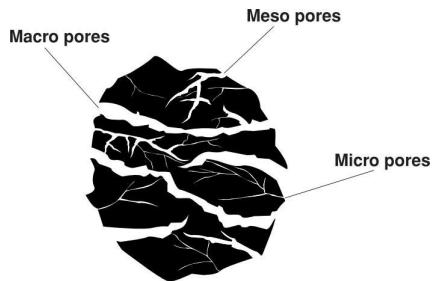


FIGURE 2.4.9 – Les différents types de pores [56].

Par ailleurs, alors que les recommandations IUPAC de 1985 regroupaient les isothermes de physisorption et les boucles d'hystéresis associées en six catégories, les avancées des 30 dernières années ont permis d'identifier de nouveaux types d'isothermes étroitement liés à des structures de pores spécifiques.

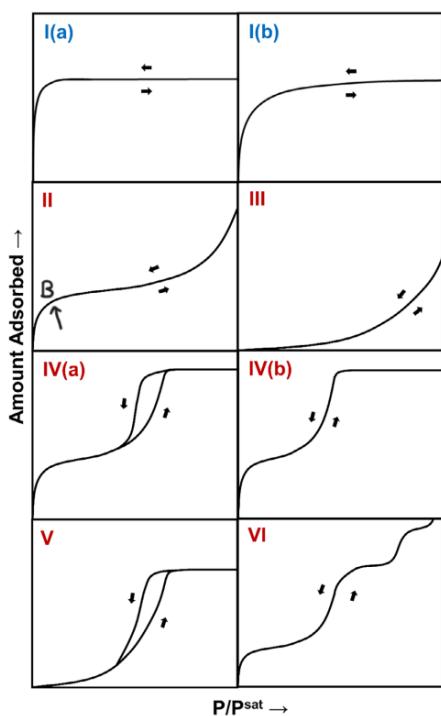


FIGURE 2.4.10 – Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [50].

La classification actualisée des isothermes de physisorption est présentée à la Figure 2.4.10. Les isothermes réversibles de type I sont caractéristiques des solides microporeux ayant des surfaces externes relativement petites, tels que certains charbons activés, des zéolithes tamis moléculaires et divers oxydes poreux. Les isothermes de type I(a) se manifestent avec des matériaux microporeux principalement dotés de micropores étroits (d'une largeur ≤ 1 nm), tandis que les isothermes de type I(b) sont observées avec des matériaux présentant une distribution de tailles de pores plus large, incluant des micropores plus larges et éventuellement des mésopores étroits (≤ 2.5 nm). Les isothermes réversibles de type II se produisent lors de la physisorption de la plupart des gaz sur des adsorbants non poreux ou macroporeux. L'apparition d'un coude net, généralement au point B, marque souvent l'achèvement de la couverture en monocouche. Une courbure plus graduelle du coude indique un chevauchement significatif entre la couverture en monocouche et le début de l'adsorption multicouche [51].

Dans le cas des isothermes de type III, l'absence de point B signifie qu'aucune formation de monocouche n'est identifiable ; les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé sont alors relativement faibles, et les molécules adsorbées se regroupent autour des sites les plus favorables sur la surface du solide non poreux ou macroporeux. Les isothermes de type IV sont caractéristiques des adsorbants mésoporeux, tels que de nombreux gels d'oxyde, des adsorbants industriels et des tamis moléculaires mésoporeux. Une particularité typique de ces isothermes est un plateau de saturation final, qui peut varier en longueur. Les isothermes de type IVa sont associées à une condensation capillaire avec hystéresis, qui a lieu lorsque la largeur des pores dépasse une certaine largeur critique, tandis que les isothermes de type IVb, liées à des adsorbants ayant des mésopores de largeur plus petite, sont complètement réversibles. Les isothermes de type V, qui ressemblent beaucoup aux isothermes de type III à faibles valeurs de p/p_0 , se caractérisent par un regroupement moléculaire suivi du remplissage des pores à des valeurs plus élevées de p/p_0 . Elles sont observées par exemple lors de l'adsorption de l'eau

sur des adsorbants microporeux et mésoporeux hydrophobes. Enfin, les isothermes de type VI réversibles par étapes représentent une adsorption couche par couche sur une surface non poreuse très uniforme, avec la hauteur de chaque étape représentant la capacité de chaque couche adsorbée. Un tel type d'isotherme est obtenu notamment lors de l'adsorption d'Ar ou de Kr à basse température sur des noirs de carbone graphitisés [51].

Ensuite, une méthode courante pour évaluer le volume total de micropores, soit le volume maximal de vapeur pouvant être condensé dans ces micropores, repose sur la théorie de remplissage des pores de Dubinin. Selon l'équation 2.4.9 de Dubinin-Radushkevich (DR), un graphique de $\log(v)$ en fonction de $\log^2(p_0/p)$ est linéaire si la taille des micropores suit une distribution gaussienne uniforme. Son extrapolation à l'ordonnée donne la capacité microporeuse. Cependant, en pratique, il existe de nombreux cas où la région linéaire semble absente ou limitée à une plage restreinte de faibles pressions relatives. Par conséquent, l'applicabilité de la méthode DR est remise en question.

$$\log(v) = \log(v_0) - D \cdot \left(\log \left(\frac{p_0}{p} \right) \right)^2 \quad (2.4.9)$$

Dans cette équation, v représente le volume de vapeur adsorbée à la pression p , v_0 , le volume des micropores et p_0 la pression de vapeur saturante à la température de l'expérience. Les valeurs de v , p_0 et p sont obtenues à partir des mesures d'adsorption [51, 54].

Enfin, la taille moyenne des particules, d_{BET} [nm], peut être calculée à partir des valeurs S_{BET} en supposant des nanoparticules de TiO_2 non poreuses, à l'aide de la formule suivante [1] :

$$\frac{d_{BET}}{6} = \frac{\frac{1}{\rho}}{S_{BET}} \quad (2.4.10)$$

avec ρ , la densité apparente de l'échantillon, égale à la somme pondérée des densités de chaque phase constituant l'échantillon (avec $\rho_{\text{Anatase}} = 3,9 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ [57], $\rho_{\text{Brookite}} = 4,13 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ [58], $\rho_{\text{Rutile}} = 4,24 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ [59] et $\rho_{\text{Amorphe}} \in [3; 4] \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ [60]), où les facteurs de pondération correspondent aux pourcentages massiques respectifs des phases constituant l'échantillon, déterminés avec Profex.

2.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB, ou SEM pour scanning electron microscopy, en anglais) utilise des faisceaux d'électrons pour produire des images haute résolution de la surface d'un échantillon. En effet, contrairement aux microscopes optiques, qui dépendent de la lumière, le MEB tire parti des interactions entre les électrons et la matière pour dépasser la limite de diffraction des microscopes optiques (0,1 à 0,2 μm). La capacité du MEB à résoudre des détails si fins vient du fait que les électrons ont des longueurs d'onde beaucoup plus courtes que la lumière visible.

Dans un MEB, le faisceau d'électrons est focalisé à l'aide d'une combinaison de lentilles électriques et magnétiques (cf. Figure 2.4.11). L'énergie des électrons incidents dépend de leur tension d'accélération, définie par la différence de potentiel entre l'anode et la cathode du canon à électrons situé au sommet de l'appareil. En règle générale, une tension d'accélération plus élevée entraîne une réduction de la longueur d'onde, permettant une résolution plus fine. Aussi, il existe deux types principaux de canons à électrons : les canons à émission de champ (en anglais : Field Emission Gun ou FEG), qui créent un champ électrique suffisamment intense pour arracher les électrons des atomes, et les canons thermioniques, qui chauffent un filament (généralement de tungstène) jusqu'à ce que des électrons soient éjectés [30, 61].

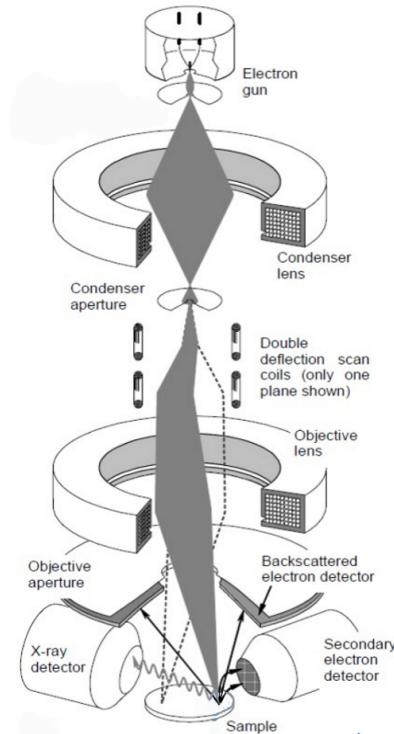


FIGURE 2.4.11 – Microscope électronique à balayage [62].

Le schéma présenté à la Figure 2.4.12 illustre le type d'informations obtenues à partir des interactions des électrons avec un échantillon dans un MEB. Les différentes catégories d'électrons rencontrées sont décrites ci-dessous [61] :

- Dans le cas de la microscopie électronique en transmission (MET), discutée dans la section 2.4.4, **les électrons primaires transmis** sont ceux qui traversent l'échantillon tout en subissant des phénomènes de diffusion élastique, conservant ainsi une énergie proche de celle du faisceau d'électrons initial. Puisque la diffusion élastique est principalement due à la diffraction, ces électrons apportent des informations sur la structure cristallographique et le numéro atomique.
- **Les électrons secondaires (ES)**, qui sont la principale source d'images dans un MEB, résultent de la diffusion inélastique. Ces électrons ont une énergie moyenne de 3 à 5 eV, ce qui est nettement inférieur à celle des électrons primaires incidents (qui peut atteindre 30 keV). Seuls les électrons secondaires produits dans les 5 premiers nanomètres de la surface des métaux, ou dans les 50 premiers nanomètres pour les matériaux isolants, parviennent à s'échapper. Ils fournissent donc principalement des informations topographiques. Par exemple, le nombre d'ES émis est plus élevé dans les zones rugueuses. Les images obtenues à partir de ces électrons sont relativement simples à interpréter car elles ressemblent à des images optiques, mais avec une profondeur de champ nettement supérieure.
- **Les électrons primaires rétrodiffusés (EPR)**, principalement générés par diffusion élastique, conservent entre 60% et 80% de leur énergie d'origine. Ils constituent une alternative pour l'imagerie par rapport aux électrons secondaires. En effet, les images basées sur les EPR mettent davantage en avant le contraste de composition, ce qui les rend utiles pour des échantillons hautement polis. En outre, la profondeur et la largeur d'échappement ($\approx \mu\text{m}$) associées à ces électrons varient inversement avec le numéro atomique (Z), tandis que leur production augmente avec des valeurs élevées de Z .
- **Les électrons Auger** proviennent de processus d'excitation électronique et peuvent servir à obtenir des informations sur la composition.

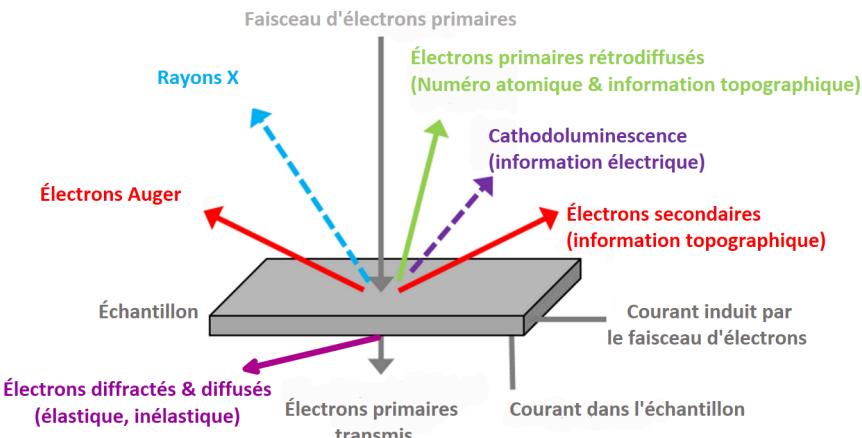


FIGURE 2.4.12 – Résumé des informations disponibles à partir des interactions électrons/échantillon dans un MEB. Schéma inspiré de [61].

La Figure 2.4.13 représente schématiquement le volume d'interaction (en termes de profondeur et de largeur). Ce dernier fait référence à la zone où il est le plus probable qu'une interaction entre les électrons et l'échantillon se produise. Ce volume tend à augmenter lorsque la tension d'accélération s'élève et à diminuer lorsque le numéro atomique de l'échantillon augmente. Par ailleurs, la profondeur d'échappement indique la profondeur jusqu'à laquelle les électrons produits par différentes interactions peuvent s'échapper de l'échantillon. Elle augmente généralement avec l'accroissement de la tension d'accélération [61].

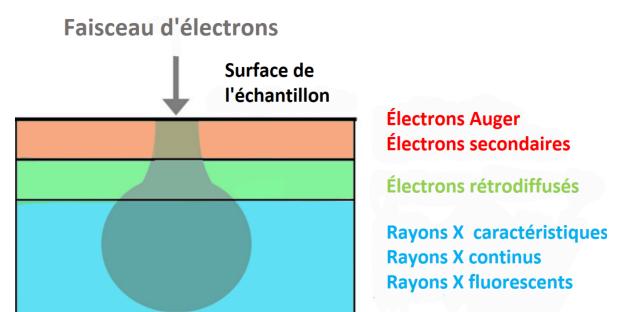


FIGURE 2.4.13 – Volume d'interaction. Schéma inspiré de [61].

Ainsi, le principe du MEB repose sur la projection d'une fine sonde électronique sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre ce faisceau d'électrons et l'échantillon produit des électrons secondaires de faible énergie qui sont ensuite attirés et accélérés vers un détecteur spécifique qui amplifie le signal. Chaque point d'impact du faisceau produit un signal électrique dont l'intensité dépend à la fois de la nature de l'échantillon et de sa topographie à ce point précis. En balayant le faisceau sur la surface de l'échantillon, il est ainsi possible de créer une cartographie de la zone analysée [30]. En outre, pour identifier les compositions élémentaires de l'échantillon, la méthode EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy), qui repose sur des rayons X caractéristiques, peut être utilisée. Cette méthode est décrite en détail dans la section 2.4.5.

Enfin, l'analyse MEB nécessite une préparation adéquate des échantillons. Les métaux, étant naturellement conducteurs, n'ont pas besoin de traitement supplémentaire. En revanche, les échantillons non métalliques ou faiblement conducteurs nécessitent un revêtement conducteur obtenu par pulvérisation cathodique. Généralement, une fine couche d'or est appliquée à l'aide d'un champ électrique et de gaz argon. Cette méthode a été utilisée dans ce projet sur un nombre limité d'échantillons pour des raisons pratiques et économiques.

Ainsi, le processus consiste à retirer un électron de l'argon avec le champ électrique, ce qui crée des ions positivement chargés. Ces ions sont attirés par une feuille d'or négativement chargée, ce qui expulse des atomes d'or qui viennent se déposer sur l'échantillon, formant ainsi une mince couche conductrice (cf. annexe 6.2.1, Figure 6.2.1). Dans le MEB traditionnel, il est également important d'éliminer l'eau, car elle se vaporise sous vide, ce qui peut perturber les faisceaux d'électrons et réduire la qualité de l'image [63].

2.4.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

Dans le but d'observer la structure interne des photocatalyseurs de TiO_2 pur et dopés et pour évaluer le diamètre moyen des particules des échantillons, des images de microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour Transmission Electron Microscopy) ont également été réalisées. Néanmoins, l'aspect coûteux de cette mesure a conduit à la sélection de certains échantillons. Il est à noter que les échantillons analysés au MET sont les mêmes que ceux analysés avec le MEB.

La MET est une technique de microscopie similaire à la MEB, sauf que le faisceau d'électrons traverse l'échantillon avant la détection. Pour utiliser le microscope électronique en transmission, l'échantillon doit donc être suffisamment mince pour permettre aux électrons de le traverser. Le faisceau d'électrons passe ensuite à travers un système de lentilles magnétiques, projetant une image sur un écran phosphorescent qui la convertit en une image optique [30, 61].

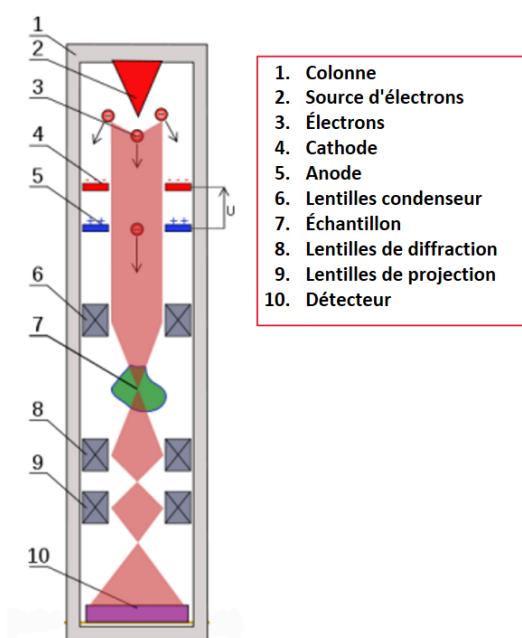


FIGURE 2.4.14 – Microscope électronique en transmission. Schéma inspiré de [30].

Les principaux composants du MET (cf. Figure 2.4.14) comprennent un canon à électrons, des lentilles magnétiques et un détecteur d'électrons. Ces éléments sont disposés dans un environnement sous vide, avec des niveaux de pression variant entre 10^{-5} Pa au niveau du détecteur et 10^{-8} Pa au niveau de la source d'électrons [30]. Le MET, comme le MEB, peut également être équipé d'un détecteur de rayons X pour des analyses dispersives en énergie (EDX) [61]. De plus, autour du microscope, un réservoir d'azote liquide est utilisé pour refroidir la zone à proximité de l'échantillon, ce qui permet de condenser les impuretés présentes dans le vide, les empêchant ainsi de contaminer l'échantillon. Les interactions entre les électrons et l'échantillon génèrent ainsi des images avec une résolution pouvant atteindre 0,08 nm. Cependant, ces images ne sont généralement pas auto-explicatives et nécessitent une interprétation basée sur des modèles théoriques [30]. Un schéma plus détaillé du MET est décrit sur la Figure 6.2.2 en annexe.

Ainsi, tout comme dans le cas du MEB, le faisceau d'électrons dans le MET est généré par un canon à électrons. Les canons à émission de champ utilisés dans ce contexte possèdent une pointe extrêmement fine en tungstène cristallin, en platine ou en hexaborure de lanthane (LaB6). Les électrons sont extraits de cette pointe en appliquant une différence de potentiel élevée, généralement entre 2 et 7 kV. Dès lors, étant donné que les lentilles électrostatiques ne sont pas adaptées aux tensions élevées, le MET utilise des lentilles magnétiques pour focaliser le faisceau d'électrons. La source du faisceau offre une faible dispersion énergétique et une bonne cohérence, mais elle nécessite un environnement sous vide extrêmement poussé. Dans le cas contraire, la pointe du canon risquerait de s'oxyder, ce qui réduirait considérablement son efficacité d'émission. Cette contrainte rend le MET coûteux et délicat à entretenir [30].

Le MET propose deux modes d'imagerie principaux : le mode en champ clair et le mode en champ sombre. Dans le mode en champ clair, les électrons diffractés et non-diffractés sont collectés pour créer une image de l'échantillon sur un fond clair. En revanche, dans le mode en champ sombre, seuls les électrons diffractés sont utilisés pour former l'image, ce qui donne un échantillon brillant sur un fond sombre [62].

Enfin, la préparation des échantillons pour le MET implique de disperser quelques gouttes de la fraction liquide conservée pour chaque échantillon sélectionné dans de l'eau désionisée [63], puis de soumettre cette solution aux ultrasons pendant 15 minutes. Ensuite, pour chaque solution diluée, une goutte est déposée sur une grille en cuivre de quelques millimètres de diamètre. Ces grilles extrêmement fines permettent aux électrons de les traverser. Après l'évaporation de l'eau de la goutte, prenant environ 24 heures, la grille supportant l'échantillon est prête pour l'analyse. Dans le cadre de ce travail, cette analyse a été réalisée avec un MET FEI Tecnai G2 F20 X-TWIN.

2.4.5 Spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

La spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX, en anglais), également appelée EDS ou XEDS, est une technique couramment intégrée dans la plupart des microscopes électroniques à balayage ou en transmission qui utilisent des particules chargées pour exciter l'échantillon plutôt que des rayons X, comme présenté dans les sections précédentes [64].

Ainsi, cette technique est particulièrement précieuse pour identifier des caractéristiques spécifiques dans les images obtenues par MEB. Notamment, elle est souvent employée pour cartographier la distribution des éléments sur des parties d'échantillon de très petite taille, même de quelques micromètres cubes. Cela est utile pour étudier la ségrégation de phases ou pour obtenir des informations complémentaires sur la composition des matériaux.

Dans un MEB correctement équipé, le faisceau d'électrons excite les atomes à la surface, provoquant l'émission de rayons X à des longueurs d'onde caractéristiques des éléments présents [65]. Ces rayons X sont ensuite analysés par un détecteur à dispersion d'énergie, un dispositif à semi-conducteurs qui peut discriminer différentes énergies de rayons X et ainsi déterminer la composition chimique de la surface [64, 65].

Enfin, il faut noter que l'EDX est surtout utile pour estimer la composition ou la quantité de nanoparticules près de la surface lorsqu'elles contiennent des ions métalliques lourds notamment. Dès lors, des nanoparticules d'argent, d'or ou de palladium peuvent être facilement détectées avec cette méthode. Cependant, cette technique est moins efficace pour détecter des éléments de faible numéro atomique [63].

2.4.6 Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS, X-rays photoelectron spectroscopy en anglais) est une méthode d'analyse spectroscopique quantitative qui consiste à bombarder la surface d'un matériau avec des rayons X et à mesurer l'énergie cinétique des électrons émis [63]. Ce procédé est extrêmement utile pour étudier la composition élémentaire de l'extrême surface d'un matériau sur une profondeur variant de 3 à 10 nm grâce à deux caractéristiques clés : sa sensibilité à la surface et sa capacité à fournir des informations sur l'état d'oxydation chimique des éléments présents dans un échantillon [66, 67].

Les propriétés telles que la mouillabilité, l'adhésion, la corrosion, le transfert de charge et la catalyse dépendent en grande partie de la nature de la surface et de son niveau de contamination. C'est pourquoi la compréhension

des caractéristiques des surfaces est cruciale dans de nombreux domaines scientifiques. C'est là qu'intervient l'analyse XPS qui permet d'étudier la surface d'une large gamme de matériaux [67].

Le principe de cette analyse repose sur l'effet photoélectrique, découvert par Heinrich Hertz en 1887 [67, 68]. Il a observé que les électrons étaient éjectés des surfaces lorsqu'elles étaient exposées à la lumière. Ainsi, le processus commence par l'irradiation de l'échantillon avec des rayons X de faible énergie (< 6 keV), suivie de la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis. Les données obtenues à partir de ces mesures, combinées au nombre d'électrons échappés de la surface, permettent de construire le spectre XPS.

L'émission de photoélectrons se produit lorsque l'énergie des rayons X est complètement transférée à un électron de niveau fondamental, ce qui entraîne son expulsion de l'atome ou de l'orbitale auquel/à laquelle il est lié. Mathématiquement, cela se traduit par l'équation 2.4.11, qui stipule que l'énergie du rayon X ($h\nu$) est égale à la somme de l'énergie de liaison (BE), de l'énergie cinétique (KE) de l'électron éjecté, et de la fonction de travail du spectromètre (Φ_{spec}) qui est une valeur constante [67].

$$h\nu = BE + KE + \Phi_{spec} \quad (2.4.11)$$

La Figure 2.4.15 illustre ce concept de manière schématique. Il est important de noter que l'énergie de liaison des photoélectrons est mesurée par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon, et non par rapport au niveau du vide, ce qui justifie l'inclusion de Φ_{spec} . Les pics du spectre associés aux photoélectrons sont identifiés en fonction de l'élément et de l'orbitale d'où ils ont été éjectés. Par exemple, un pic marqué "O 1s" signifie que des électrons ont été émis depuis l'orbitale 1s d'un atome d'oxygène. Tout électron dont l'énergie de liaison est inférieure à celle des rayons X utilisés devrait être éjecté de l'échantillon et peut donc être détecté par la technique XPS [62]. Ainsi, l'énergie de liaison des électrons, indicateur de l'état d'oxydation des éléments à la surface, peut être calculée à partir de KE mesurée lors de l'analyse XPS. Le nombre d'électrons émis permet également d'estimer la proportion des différents éléments présents.

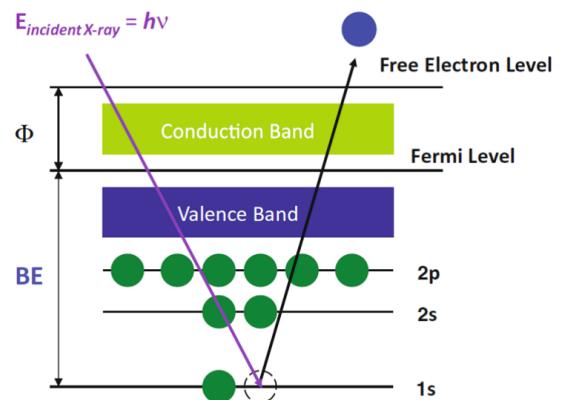


FIGURE 2.4.15 – Émission d'un photoélectron [62].

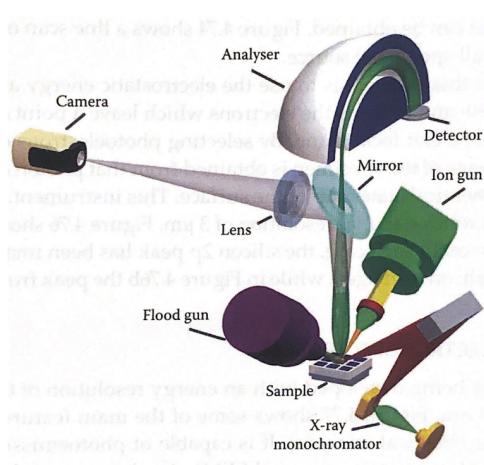


FIGURE 2.4.16 – Principaux composants d'un instrument XPS [47].

Un système instrumental XPS est composé de plusieurs éléments clés : une source de rayons X, une scène d'échantillons, des lentilles d'extraction, un analyseur, et un détecteur, le tout installé dans un environnement à ultra-haut vide (UHV). La Figure 2.4.16 illustre un diagramme schématique typique d'un système XPS. L'environnement UHV est essentiel pour deux raisons principales : premièrement, pour empêcher les électrons émis de se disperser à travers les molécules d'air lorsqu'ils se déplacent vers l'analyseur, ce qui exige des niveaux de vide d'environ 10^{-3} à 10^{-4} Pa ; deuxièmement, pour éviter la contamination de surface. De fait, étant donné que la technique est extrêmement sensible aux contaminants de surface, ces niveaux de vide élevés sont indispensables. À une pression de $1 \cdot 10^{-4}$ Pa, et avec un coefficient d'adhésion de 1 (signifiant que chaque molécule qui touche la surface y adhère), il pourrait y avoir une monocouche de contamination en seulement 2 secondes. Ainsi, l'UHV aide à limiter les risques de contamination lors des mesures [67].

Il semble aussi important de préciser que la source de rayons X utilisée dans la XPS diffère de celle des techniques de diffraction des rayons X. Ici, les sources courantes sont le magnésium et l'aluminium, qui produisent des rayons X avec des énergies caractéristiques plus faibles (respectivement 1253,6 et 1486,6 eV), idéales pour la spectroscopie de surface [64]. Enfin, au niveau de la préparation et du montage des échantillons, il faut noter que la taille des échantillons acceptée dans un système XPS dépend de la configuration de l'appareil, mais généralement, les échantillons de $10 \cdot 10 \text{ mm}^2$ et de moins de 10 mm de hauteur peuvent être insérés dans la chambre d'analyse. Comme les échantillons sont analysés dans un environnement UHV, ils doivent être compatibles avec le vide, ce qui signifie qu'ils sont principalement des solides, des poudres ou des films minces [67]. Les analyses par XPS ont été effectuées à l'Université catholique de Louvain pour les mêmes échantillons que ceux analysés au MEB et au MET.

2.4.7 Spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse (DRS)

La Spectroscopie en Réflectance Diffuse dans l'ultraviolet-visible (DRS UV-vis, de l'anglais "Diffuse Reflectance Spectroscopy") est une technique de spectroscopie reconnue pour sa simplicité, son faible coût, son efficacité, sa rapidité et son caractère non destructif [69]. Elle est largement utilisée pour l'analyse de poudres et de surfaces, nécessitant peu de préparation pour les échantillons [70].

Elle sert notamment à mesurer l'énergie du gap optique (E_g) des matériaux solides, qu'il s'agisse de films minces ou de poudres, en étudiant l'absorption et la transmission de la lumière [71, 72]. Cette technique est aussi connue sous le nom de spectroscopie de rémission [70]. Dans le contexte de ce travail, elle est intéressante pour l'évaluation de l'efficacité des matériaux semi-conducteurs à générer des paires électron-trou sous illumination.

La lumière réfléchie par un échantillon comprend généralement deux types de réflectance : la réflectance régulière (ou spéculaire), qui résulte de la réflexion sur des surfaces lisses et polies, comme les miroirs, et la réflectance diffuse, qui provient de surfaces rugueuses, telles que des poudres ou des surfaces texturées. Contrairement à la réflectance spéculaire, qui renvoie la lumière selon un angle défini, la réflectance diffuse disperse la lumière dans toutes les directions (cf. Figure 2.4.17). Cela est dû à des phénomènes optiques comme les réflexions multiples, la diffusion et la réfraction, qui dispersent le rayonnement à travers un large spectre d'angles. La réflectance diffuse est influencée par les propriétés physiques et chimiques de la surface ainsi que par sa couleur, ce qui la rend particulièrement utile pour des analyses détaillées [69, 73].

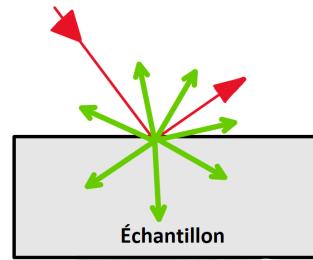


FIGURE 2.4.17 – Réflexion spéculaire, indiquée par les flèches rouges & réflexion diffuse, indiquée par les flèches vertes. Schéma inspiré de [73].

Le spectre de réflectance est obtenu en recueillant et analysant le rayonnement électromagnétique réfléchi à la surface de l'échantillon. Cette analyse peut se faire en fonction de la fréquence (ν , souvent mesurée en nombre d'ondes, cm^{-1}) ou de la longueur d'onde (λ , généralement en nanomètres, nm) [73].

Les mesures de réflectance diffuse sont généralement réalisées avec un spectrophotomètre UV-visible doté d'un accessoire optique de réflectance diffuse, appelé sphère d'intégration, qui permet de collecter le flux de lumière réfléchie. Cette sphère d'intégration est une structure creuse dont les parois sont revêtues d'un matériau qui réfléchit la lumière de manière diffuse, assurant ainsi une réflectance proche de 100% sur l'ensemble des longueurs d'onde pertinentes [71, 73].

La sphère possède des ouvertures qui permettent à la lumière incidente de pénétrer et dispose de ports pour monter des échantillons, des étalons et des détecteurs appropriés. Les sphères disponibles sur le marché ont des diamètres variés, allant de 50 à 250 mm, et sont revêtues en interne de polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou de sulfate de baryum (BaSO_4), des matériaux connus pour leur pouvoir réflecteur. La performance de ces sphères s'améliore avec l'augmentation du diamètre et la réduction du nombre de ports, idéalement limités à 5% de la surface totale de la sphère.

Dans des conditions spécifiques de réflectance hémisphérique-directionnelle, comme illustré à la Figure 2.4.18a, la réflectance est mesurée en illuminant l'échantillon avec une lumière diffuse, obtenue par réflexion d'un faisceau incident sur un point de la surface de la sphère. L'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe du faisceau de vision ne doit pas dépasser 10°.

Dans la plupart des cas, les spectrophotomètres commerciaux mesurent la réflectance directionnelle-hémisphérique, où la lumière incidente arrive sur l'échantillon avec un angle proche de la normale, et la lumière réfléchie est collectée par la sphère et dirigée vers le détecteur (cf. Figure 2.4.18b). Les sphères d'intégration contiennent généralement de petits déflecteurs qui empêchent la lumière réfléchie d'atteindre directement l'échantillon ou la surface observée, évitant ainsi des interférences dans la mesure [74].

La DRS UV-vis trouve des applications variées, depuis le contrôle qualité en usine jusqu'à l'analyse avancée de surfaces catalytiques en laboratoire [73].

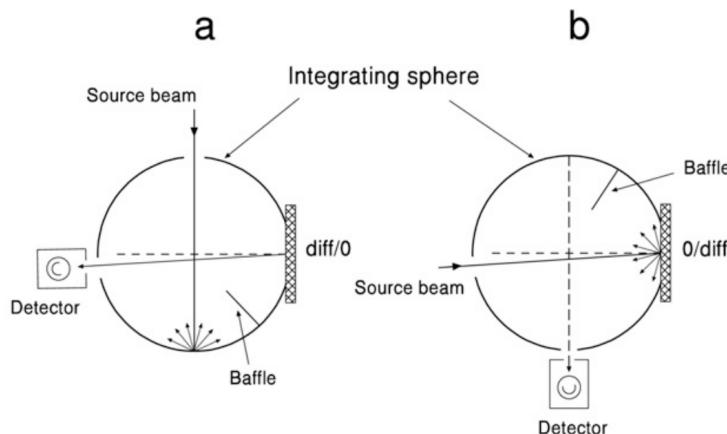


FIGURE 2.4.18 – Schémas montrant (a) la norme diff/0, et (b) l'étalement 0/diff d'éclairage et de visualisation dans une sphère d'intégration [74].

Dans le cadre de ce travail, les propriétés optiques de l'échantillon ont été évaluées à l'aide de mesures DRS dans la région 300–800 nm avec un spectrophotomètre UV-vis-NIR Varian Cary 500, équipé d'une sphère d'intégration (Varian External DRA-2500) et utilisant le BaSO₄ comme référence [1]. Pour analyser les spectres de réflectance diffuse dans le cadre de l'étude des matériaux amorphes et polycristallins, la théorie la plus largement employée est celle de Kubelka-Munk (K-M) [72]. Ainsi, les spectres UV-vis enregistrés en mode de réflectance diffuse ont été transformés à l'aide de la fonction de Kubelka-Munk [1] :

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} \quad (2.4.12)$$

où R_∞ est défini comme $R_\infty = R_{sample}/R_{reference}$, avec $R_{reference}$ représentant la réflectance diffuse mesurée pour la référence BaSO₄. Pour faciliter les comparaisons, tous les spectres sont normalisés à une valeur de 1, ce qui se fait en divisant chaque spectre par son intensité maximale. Pour déterminer les valeurs de l'énergie de bande interdite directe et indirecte, on utilise l'équation 2.4.13.

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/m} = C \cdot (h\nu - E_g) \quad (2.4.13)$$

où C est une constante, m , une constante dépendant du mode de transition optique, h la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ kg m²/s), et ν la fréquence lumineuse [1/s]. Les valeurs des énergies de bande interdite directe et indirecte, notées $E_{g,direct}$ [eV] et $E_{g,indirect}$ [eV], sont obtenues en traçant respectivement $(F(R_\infty)h\nu)^2$ et $(F(R_\infty)h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ ¹ et en déterminant l'intersection entre l'extrapolation de la partie linéaire de la transformée et l'axe $h\nu$. La Figure 2.4.19 représente l'évolution de la transformée normalisée de la fonction de Kubelka-Munk en fonction de l'énergie des photons et l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe utilisée pour déterminer E_g .

1. En réalité cette opération revient à tracer la transformée normalisée de la fonction 2.4.12 en fonction de $h\nu$.

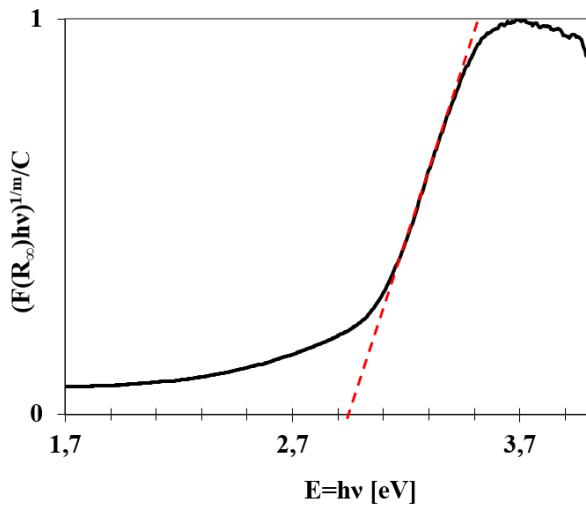


FIGURE 2.4.19 – Exemple d'extrapolation pour la détermination de E_g .

2.4.8 Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La spectroscopie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES), également connue sous le nom de spectroscopie d'émission optique par plasma à couplage inductif (ICP-OES), est une méthode largement utilisée pour quantifier la proportion massique des éléments dans les échantillons [75].

L'ICP-AES fonctionne en excitant les atomes ou les ions métalliques des échantillons à l'aide d'un plasma, puis en analysant les longueurs d'onde des radiations électromagnétiques qu'ils émettent [76]. Le plasma, souvent à base d'argon, offre une énergie suffisante pour vaporiser, atomiser, et ioniser les analytes. Avec des températures comprises entre 5500 et 6500 K, le plasma détruit la plupart des liaisons moléculaires et ionise de nombreux éléments [75]. Lorsque les ions excités retournent à leur état fondamental, ils émettent des photons à des longueurs d'onde caractéristiques pour chaque élément, ce qui permet de les identifier. Le nombre de photons émis, et donc l'intensité des raies du spectre, est proportionnel à la concentration des éléments dans l'échantillon [77].

La haute température du plasma garantit un rendement d'atomisation élevé, ce qui confère à la technique une grande sensibilité [75]. Cette méthode peut détecter une large gamme d'éléments, permettant l'analyse simultanée d'un grand nombre d'entre eux, jusqu'à 70 éléments, même à des concentrations aussi faibles que quelques ppb [77].

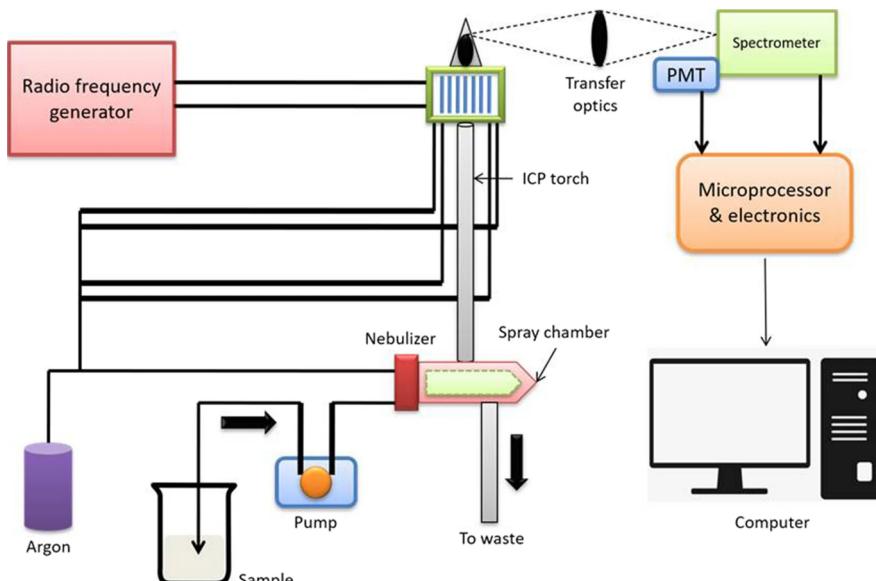


FIGURE 2.4.20 – Dispositif ICP [62].

Un dispositif ICP typique (cf. Figure 2.4.20) comporte un nébuliseur pneumatique pour créer des aérosols, ainsi qu'une chambre de pulvérisation qui agit comme filtre, ne laissant passer que les gouttelettes inférieures à un certain diamètre. La lumière émise par les atomes lors de la transition d'un état excité à un état d'énergie plus basse est séparée en un spectre linéaire par un polychromateur ou un monochromateur, selon le type d'équipement utilisé. Comme énoncé, chaque élément a une longueur d'onde spécifique, tandis que l'intensité de la lumière émise indique sa concentration. Les interférences potentielles causées par les constituants de la matrice doivent être soigneusement étudiées pour éviter des résultats erronés [75].

Les analyses par ICP-AES ont été effectuées avec un appareil ICAP 6500 de Thermo Scientific à l'Université catholique de Louvain. Les échantillons sélectionnés pour cette analyse sont les mêmes que ceux analysés au MEB, au MET et pour l'XPS.

2.4.9 Mesure du carbone organique total (COT)

Pour compléter ce travail de fin d'études, un dispositif expérimental d'électrophotocatalyse (cf. section 2.7) a été mis en place. Ce dispositif vise à vérifier que la dégradation du p-nitrophénol est améliorée par l'utilisation d'une anode revêtue de TiO_2 par rapport à une anode sans revêtement. Pour évaluer l'efficacité de cette dégradation, un analyseur de carbone organique total (COT) a été utilisé.

L'analyse du COT est largement reconnue comme indicateur clé pour le contrôle des déchets civils et industriels. Selon les normes actuelles, le COT sert d'indicateur indirect de la présence de carbone organique dans les eaux, c'est donc une mesure non spécifique qui ne fournit pas d'informations détaillées sur la nature ou la structure de la matière organique. En effet, la plupart des échantillons sont des mélanges complexes contenant des milliers de composés organiques différents. Cependant, le COT offre une estimation de la quantité totale de carbone organique dans un échantillon.

Dans les eaux polluées, le COT est généralement dû à des sources anthropiques, comme les engrains, les pesticides (tel que le PNP), les tensioactifs, les solvants et découle de leur utilisation directe ou de l'inefficacité des traitements en place dans les stations d'épuration [78, 79].

En termes simples, un analyseur de COT repose sur l'oxydation quantitative des composés organiques en CO_2 et mesure la quantité de CO_2 produite, corrélée stoechiométriquement avec la valeur du COT. Quelle que soit la méthode d'oxydation utilisée, la mesure du COT nécessite d'analyser ou de supprimer les différentes fractions du carbone total (CT) présentes dans l'échantillon (cf. annexe 6.2.3, Figure 6.2.3). Ces fractions comprennent [80] :

- **Le carbone organique total (COT)** : tous les atomes de carbone liés par des liaisons covalentes dans les molécules organiques.
- **Le carbone inorganique (CI)** : carbonates, bicarbonates et CO_2 dissous.
- **Le carbone organique dissous (COD)** : fraction du COT qui passe à travers un filtre de 0,45 μm .
- **Le carbone organique suspendu (également appelé carbone organique particulaire)** : fraction du COT retenue par un filtre de 0,45 μm .
- **Le carbone organique purgeable (COP, parfois appelé carbone organique volatil)** : fraction du COT éliminée par stripping gazeux dans des conditions spécifiques.
- **Le carbone organique non purgeable (CONP)** : fraction du COT non éliminée par stripping gazeux.

L'analyse du COT comprend quatre étapes principales : l'introduction de l'échantillon, l'oxydation, la détection et l'affichage. Ainsi, un système simple de prélèvement par aspiration est tout d'abord utilisé pour l'introduction des échantillons. Puis, pour mesurer le COT, plusieurs méthodes standards comme l'oxydation chimique par persulfate et l'oxydation catalytique à haute température, peuvent être adoptées. Dans le cas de l'oxydation chimique humide, le carbone organique est transformé en CO_2 à l'aide d'un catalyseur et de chaleur ou d'une lampe UV. Ensuite, pour la détection, habituellement un détecteur infrarouge non-dispersif (NDIR) est utilisé afin de mesurer le contenu organique de l'échantillon. Le principe du NDIR est de projeter un faisceau infrarouge à travers la cellule contenant le gaz de CO_2 , puis de mesurer la quantité d'infrarouge absorbée à une longueur d'onde spécifique. Par exemple, le CO_2 absorbe la lumière infrarouge à une longueur d'onde d'environ 4,26 μm . Enfin, les données obtenues peuvent être visualisées sur un PC externe via un logiciel dédié [79]. Pour les mesures, un analyseur TOC-L Schimadzu a été utilisé.

2.5 Tests photocatalytiques

2.5.1 Dispositif expérimental

L'évaluation de l'activité photocatalytique des différents échantillons de TiO_2 , qu'ils soient dopés ou non, se déroule au cours de deux tests distincts. Le premier test est exécuté sous irradiation UV-visible, tandis que le second est réalisé exclusivement sous irradiation visible. Pour ce faire, la progression de la dégradation du p-nitrophénol est suivie, dans les deux cas, dans des tubes à essai contenant une solution à base du polluant et de poudre de photocatalyseur de TiO_2 .

L'évolution de la concentration résiduelle de PNP au fil du temps est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible GENESYS™ 150 UV-Vis de Thermo Scientific™ par mesure de l'absorbance à une longueur d'onde de 318 nm. La configuration expérimentale utilisée est détaillée par le schéma de la Figure 2.5.2 et une photographie du dispositif réel utilisé dans le laboratoire est présentée à la Figure 2.5.1.



FIGURE 2.5.1 – Photoréacteur, dispositif de laboratoire.

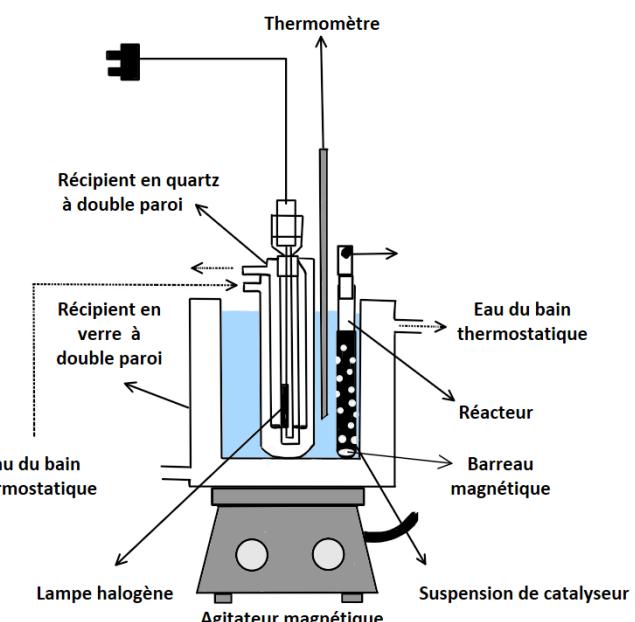


FIGURE 2.5.2 – Schéma de l'installation photocatalytique inspiré de [1].

Ainsi, les tests photocatalytiques sont menés dans des tubes à essai munis de bouchons hermétiques, disposés dans un photoréacteur cylindrique en verre équipé d'une lampe halogène en son centre, et positionné sur une plaque magnétique. À l'intérieur du photoréacteur, deux plaques métalliques parallèles, perforées huit fois chacune, définissent huit positions possibles pour les échantillons (cf. annexe 6.3, Figure 6.3.1).

La lampe halogène employée émet un spectre continu de 300 à 800 nm (300 W, 220 V) mesuré lors de précédentes recherches à l'aide d'un mini-spectromètre TM-UV-Vis C10082MD de Hamamatsu. Le photoréacteur et la lampe halogène sont maintenus à une température constante de 20°C au moyen d'un système de refroidissement à eau recyclée et une feuille d'aluminium enveloppe la paroi extérieure du réacteur pour éviter toute interférence avec l'éclairage ambiant.

2.5.2 Protocole de test

Pour chaque test photocatalytique, les concentrations initiales du photocatalyseur et du PNP sont maintenues à 1 g/L et 10^{-4} M respectivement, ce qui signifie qu'il y a 10 mg de poudre de photocatalyseur et 10 mL de solution de PNP dans chaque tube à essai. De plus, de petits agitateurs magnétiques garantissent l'homogénéité du mélange entre la solution polluante et la poudre de photocatalyseur dans les tubes.

Pour préparer la solution de PNP, 1 L d'eau milli-Q® est mélangé avec 13,911 mg de PNP (4-Nitrophenol \geq 99 %, Sigma-Aldrich®) dans une bouteille en verre. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant une trentaine de minutes jusqu'à homogénéisation complète.

Après cette étape, afin de vérifier la linéarité de la relation entre la concentration et l'absorbance, une courbe de calibration a été établie à partir de la solution de PNP (cf. Figure 2.5.3). Dans ce but, l'absorbance de onze solutions de concentrations variables en PNP a été mesurée au moyen d'un spectrophotomètre. Les valeurs exactes des concentrations et mesures se trouvent en annexe dans la Table 6.3.1. Les spectres d'absorbance vs. λ associés aux différentes solutions se trouvent également en annexe sur la Figure 6.3.3.

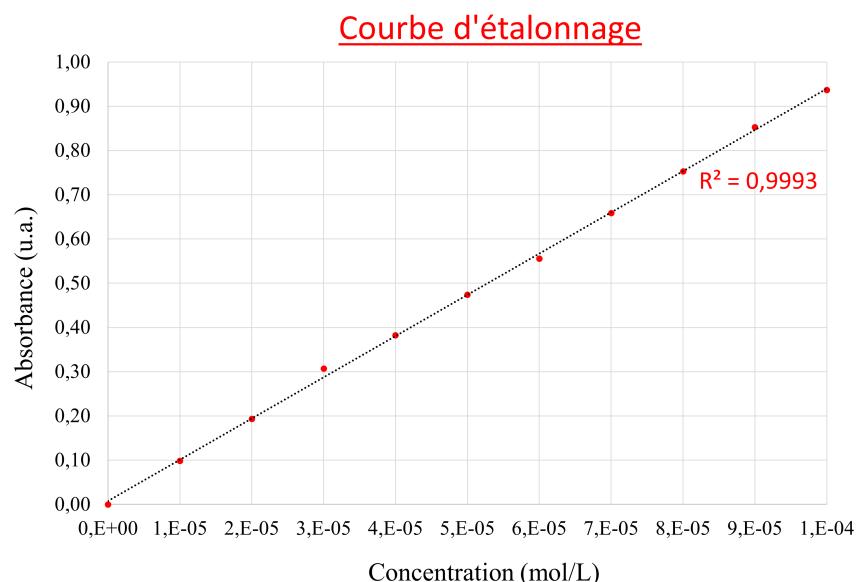


FIGURE 2.5.3 – Courbe d'étalonnage du p-nitrophénol.

À partir de ces mesures, il a également été possible de tracer la courbe d'absorbance de la solution de PNP 10^{-4} M en fonction de la longueur d'onde du faisceau lumineux incident pour des longueurs d'onde situées entre 260 et 370 nm. Ainsi, il peut être observé sur la Figure 2.5.4 que le pic caractéristique du PNP atteint une valeur d'absorbance maximale de 0,937 pour une longueur d'onde ~ 318 nm.

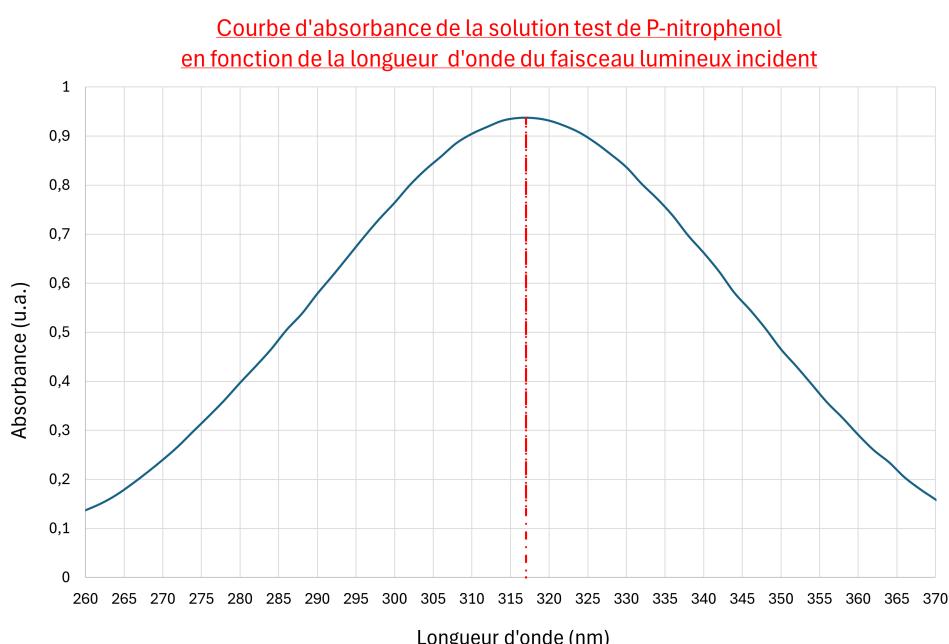


FIGURE 2.5.4 – Variation de l'absorbance avec la longueur d'onde du faisceau de lumière incident.

Comme mentionné précédemment, chaque photocatalyseur est soumis d'une part à un test sous lumière UV-visible (fournie par la lampe halogène) et d'autre part à un test sous lumière visible de basse énergie. Dans ce deuxième cas, chaque tube est recouvert d'un filtre UV éliminant les longueurs d'onde inférieures à 395 nm (cf. annexe 6.3, Figure 6.3.4).

Pour chaque échantillon, l'activité photocatalytique est évaluée après 5, 8 et 24 heures (respectivement t_1 , t_2 et t_3) sous lumière UV-visible, et seulement après 5 et 24 heures sous lumière visible car la dégradation est moins rapide dans ce cas. Il est important de noter que le nombre conséquent de mesures d'absorbance effectuées précédemment par le laboratoire NCE avec le PNP a permis de conclure qu'aucune dégradation du polluant ne se produit au fil du temps en l'absence d'illumination. Dès lors, l'absorbance de la solution initiale de PNP est utilisée pour calculer la valeur de la concentration initiale en PNP.

Les tests photocatalytiques sont réalisés en triplicata, sauf pour les échantillons dopés au vanadium sous lumière visible, pour lesquels seuls des duplicita ont été effectués. Cette décision découle de leur faible activité photocatalytique (cf. section 3), les rendant moins pertinents pour l'application finale du projet. Ainsi, pour les tests réalisés en triplicata, six échantillons sont placés dans le photoréacteur (cf. Figure 6.3.2), tandis que pour les tests en duplicita, les huit positions disponibles sont occupées. La réplication des tests assure une meilleure cohérence des résultats et permet d'identifier les potentielles valeurs aberrantes.

Pour chaque test, le pourcentage de dégradation de PNP, noté D_{PNP_i} , est donné par l'équation suivante :

$$D_{PNP_i}(\%) = \left(1 - \frac{[PNP]_i}{[PNP]_0}\right) \cdot 100 \quad (2.5.1)$$

où $[PNP]_i$ représente la concentration résiduelle de PNP au temps t_i et $[PNP]_0$ représente la concentration initiale de PNP au temps 0.

Dans le cadre de ce travail, le temps de référence, c'est-à-dire le temps auquel la plus grande différence de dégradation du p-nitrophénol est observée entre les échantillons, est $t_3 = 24h$. Par conséquent, les résultats de dégradation totale finale indiqués dans ce mémoire sont calculés comme la moyenne des valeurs de dégradation D_{PNP_3} obtenues pour les 3 (ou 2) prélèvements relatifs au même pourcentage molaire de dopant sous irradiation UV-visible et visible.

2.5.3 Spectrophotométrie

Comme énoncé précédemment, un spectrophotomètre a été utilisé pour analyser la dégradation du PNP au cours des tests photocatalytiques. Ainsi, il semble également essentiel d'expliquer ce qu'est la spectrophotométrie.

Cette méthode analytique quantitative consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée en solution. L'absorbance est la mesure de la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse : une lumière monochromatique incidente traverse l'échantillon avec une intensité I_0 et un détecteur mesure l'intensité transmise I_t (la lumière est en partie absorbée et en partie transmise, cf. Figure 2.5.5).

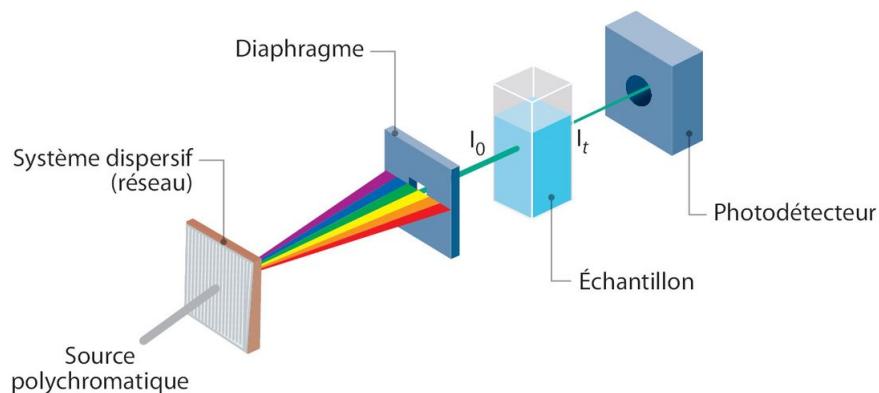


FIGURE 2.5.5 – Composants d'un spectrophotomètre [81].

Plus précisément, une étude spectrophotométrique UV-visible, non destructive et rapide a été réalisée et a permis de générer le graphique de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ (cf. Figure 2.5.4). L'analyse d'un tel spectre vise à déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{max} .

Par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (2.5.2)$$

avec l , la largeur de la cuve contenant l'échantillon (donc la longueur du chemin optique), c , la concentration molaire de l'échantillon et ϵ , le coefficient d'extinction molaire (exprimé usuellement en $\text{mol}^{-1} \text{Lcm}^{-1}$ si l est exprimée en cm).

En se plaçant à la longueur d'onde du maximum d'absorption, le coefficient ϵ_{max} peut être calculé. La donnée de ces deux grandeurs (λ_{max} ; ϵ_{max}) est caractéristique de l'absorption d'une substance dans des conditions expérimentales données, mais ne dépend pas de l'appareil utilisé.

La spectrophotométrie UV-visible permet donc d'accéder qualitativement à des renseignements sur la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon (via l'ordre de grandeur de λ_{max} et ϵ_{max}) mais également sur la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral (via la loi de Beer-Lambert) [81].

2.6 Dip-coating

Le procédé de dip-coating (ou procédé par trempé) est une méthode couramment utilisée pour appliquer des revêtements sur des surfaces non planes ou à l'intérieur de structures creuses. Avant de procéder au trempage, la solution à déposer peut être vieillie pour atteindre une viscosité optimale du sol.

Le substrat est immergé dans la solution, puis retiré à une vitesse contrôlée. Au moment du retrait, le liquide s'écoule du substrat, c'est le drainage, et le solvant commence à s'évaporer. Étant donné que les films sont généralement fins, l'évaporation peut débuter avant que le substrat ne soit complètement sorti de la solution [30].

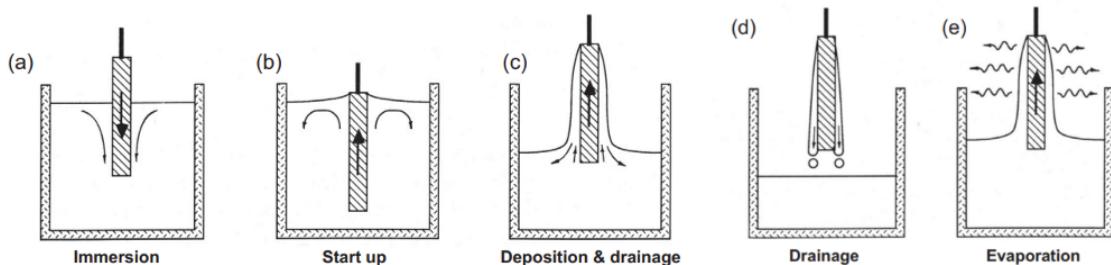


FIGURE 2.6.1 – Étapes du procédé de dip-coating [82].

L'épaisseur du film obtenu dépend de l'interaction entre différentes forces de friction et interfaciales à la surface du substrat en mouvement. Si la viscosité et la vitesse de retrait sont suffisamment élevées, l'épaisseur du film peut être estimée à l'aide de l'équation 2.6.1.

$$h = C \cdot \left(\frac{\mu \nu}{\rho g} \right) \quad (2.6.1)$$

où μ est la viscosité du sol, ν , la vitesse de retrait du substrat, ρ , la densité du liquide, g , l'accélération gravitaire et C , une constante de proportionnalité égale à 0,8 dans le cas d'un liquide newtonien [30].

Cependant, si la viscosité et la vitesse de retrait sont trop faibles, la tension interfaciale liquide-vapeur (γ_{LV}) devient importante, nécessitant l'utilisation de l'équation 2.6.2 pour calculer l'épaisseur [30].

$$h = 0.94 \cdot \left(\frac{(\mu \nu)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \right) \quad (2.6.2)$$

Ces deux équations reposent sur l'hypothèse que la viscosité est de type newtonien, et elles ne tiennent pas compte de l'évaporation pendant le retrait du substrat. De plus, ces formules sont efficaces pour prédire des résultats expérimentaux avec des alcoxydes métalliques, comme le tétraisopropoxyde de titane utilisé dans cette étude [30].

Le dip-coating permet d'obtenir facilement des revêtements de grandes dimensions, y compris sur des substrats à géométrie complexe, tout en garantissant un bon contrôle de l'épaisseur et de son homogénéité [30].

Ainsi, pour appliquer le revêtement de TiO_2 à la surface de l'anode du dispositif électrophotocatalytique décrit dans la section 2.7, la méthode de dip-coating a été adoptée (cf. annexe 6.4, Figure 6.4.1). L'équipement utilisé dans ce travail est un dip-coater RDC21-K installé sous hotte. Le processus de trempage est illustré à la Figure 2.6.1. Les mouvements du bras du dip-coater sont contrôlés par ordinateur, ce qui assure une grande stabilité et reproductibilité. Les variables opératoires utilisées sont résumées dans la Table 2.6.1.

TABLE 2.6.1 – Variables opératoires pour le dip-coating.

Paramètres	Valeur
Profondeur d'immersion	70 mm
Vitesse de trempe	200 mm/min
Vitesse de retrait	200 mm/min
Temps de séchage	120 s
Température de séchage	100°C
Nombre de couches	3

2.7 Dispositif expérimental d'électrophotocatalyse

Comme évoqué dans la section 1.9, un dispositif expérimental d'électrophotocatalyse a été mis en place pour clôturer ce travail de fin d'études. Le système comprend une cathode en carbone et une anode en titane, recouverte de platine.

L'expérience s'est déroulée en deux phases : d'abord, l'anode métallique a été utilisée sans revêtement, puis, dans un second temps, elle a été recouverte d'un film de TiO_2 .

L'objectif de cette expérience était de déterminer si le revêtement de TiO_2 améliorait la dégradation du p-nitrophénol par rapport à une anode sans revêtement. La Figure 2.7.1 montre le matériel utilisé pour ce dispositif expérimental.

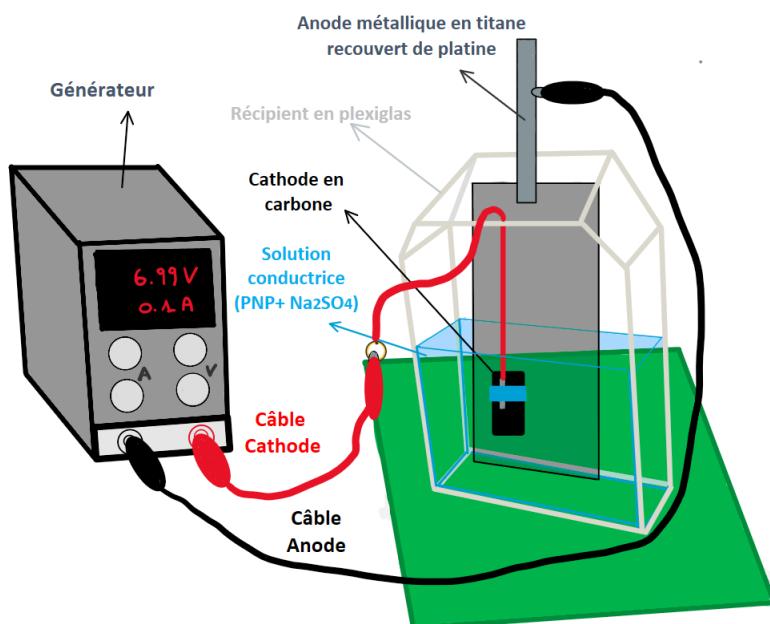


FIGURE 2.7.1 – Schéma du dispositif expérimental d'électrophotocatalyse.

La solution utilisée dans le système a été préparée à partir de p-nitrophénol (pour obtenir une concentration de 10^{-4} M), d'eau milli-Q®, et de sulfate de sodium (10^{-2} M pour assurer la conductivité de la solution). Pour cela, 13,911 mg de p-nitrophénol et 2 g de sulfate de sodium ont été dissous dans un litre d'eau milli-Q®.

Ensuite, le générateur a été réglé pour faire passer un courant de 0,1 A dans le circuit, ce qui correspondait à une tension d'environ 7 volts.

Trois conditions expérimentales distinctes ont été mises en place, chacune pendant une durée de 9 heures :

1. Fonctionnement sous courant électrique avec une anode non revêtue et sans exposition à la lumière ;
2. Fonctionnement sous courant électrique avec une anode non revêtue sous illumination UV ;
3. Fonctionnement sous courant électrique avec une anode revêtue sous illumination UV.

La Figure 2.7.2 montre le dispositif sous illumination UV.

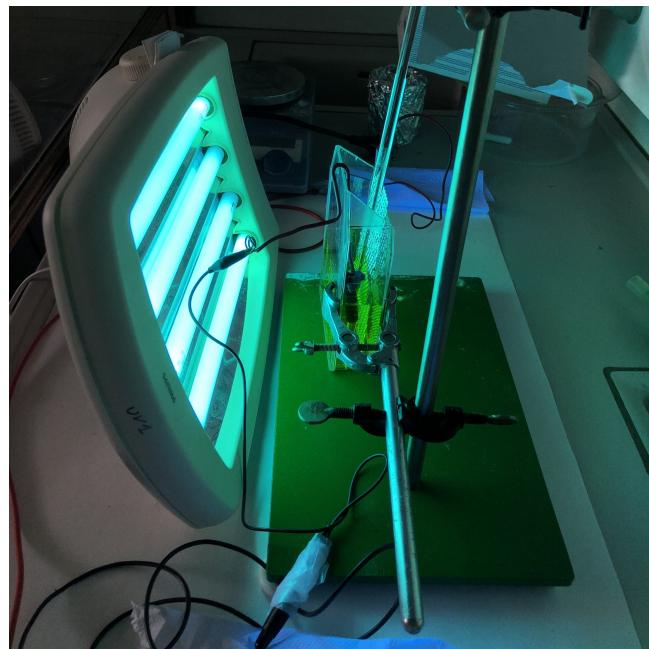


FIGURE 2.7.2 – Dispositif sous lumière UV.

3 Résultats et discussion

La section suivante présente les résultats obtenus tout au long du processus expérimental, couvrant la synthèse, l'observation après synthèse, et l'analyse à l'aide des diverses techniques de caractérisation précédemment décrites. Étant donné le grand nombre d'échantillons obtenus (1 pur, 9 dopés au tantale et 10 dopés au vanadium), les mesures de caractérisation par MEB, MET, XPS et DRS ont été effectuées sur une sélection d'échantillons communs, à savoir TiO_2 pur, $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{0,08\%}$, $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{0,97\%}$, $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{5,25\%}$, $\text{TiO}_2/\text{V}_{0,12\%}$, et $\text{TiO}_2/\text{V}_{16,01\%}$. Les échantillons communs choisis représentent les pourcentages de dopage les plus faibles et les plus élevés pour chaque métal, ainsi qu'un pourcentage intermédiaire pour le tantale. Concernant les échantillons dopés au vanadium, la sélection commune n'inclut pas de pourcentage intermédiaire en raison des résultats de photocatalyse moins prometteurs (cf. section 3.12) qui les rendent moins pertinents pour l'application finale envisagée par le projet.

3.1 Aspect macroscopique des échantillons durant la synthèse

Durant la précipitation, qui a lieu à l'étape 4 du mode opératoire décrit à la section 2.1.1, des petits amas blancs laiteux se forment dans la solution (cf. Figure 3.1.1). En effet, lors de la précipitation, une chaîne de TiO_2 amorphe est formée. Par la suite, l'acidité de la Solution A intervient pour rompre les liaisons au sein de la chaîne amorphe, entraînant la formation de chaînes plus petites qui agissent comme des centres de nucléation. En finalité, des nanoparticules sont obtenues. C'est ce que l'on appelle un procédé de précipitation-peptisation. La peptisation est le mécanisme par lequel un colloïde coagulé retourne à son état initial de suspension colloïdale dispersée. Dans ce processus, un électrolyte, appelé agent peptisant, est essentiel [83]. Dans cette synthèse, le HNO_3 joue ce rôle d'agent peptisant. Les particules précipitées se lient aux ions de l'agent peptisant, puis les forces de répulsion électrostatique favorisent leur dispersion dans la solution colloïdale, formant ainsi un colloïde stable. La nature acide ou basique de l'agent peptisant, ainsi que sa concentration, peuvent influencer la cristallinité et la morphologie du matériau [41].



FIGURE 3.1.1 –
Précipitation
Chaîne de TiO_2 .

En résumé, ce processus de synthèse implique l'hydrolyse d'un précurseur de titane en excès d'eau, suivie de la peptisation du TiO_2 précipité, ce qui génère un sol.

Visuellement, après le processus de précipitation-peptisation, le TiO_2 pur présente une couleur blanche, ce qui est également le cas des échantillons de TiO_2 dopés au tantale (cf. Figure 3.1.2). En revanche, les synthèses de TiO_2 dopées au vanadium affichent une gamme de couleurs allant du vert à l'orange, pour finir par du brun (cf. Figures 3.1.3, 3.1.4 & 3.1.5).

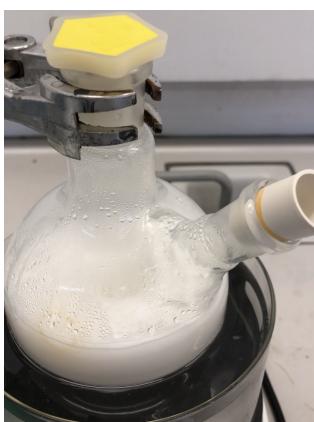


FIGURE 3.1.2 – TiO_2
dopé au Ta : blanc.



FIGURE 3.1.3 – TiO_2
dopé au V : vert.



FIGURE 3.1.4 – TiO_2
dopé au V : orange.



FIGURE 3.1.5 – TiO_2
dopé au V : brun.

Ces variations de couleur peuvent être expliquées par la nature des précurseurs utilisés. Le précurseur de tantale, l'éthoxyde de tantale (V), est incolore, alors que le précurseur de vanadium, l'oxytriéthoxyde de vanadium (V), a une teinte verte (cf. annexe 6.5.1, Figures 6.5.1 & 6.5.2).

S'il est supposé que la synthèse des matériaux dopés au tantale produit des oxydes Ta_2O_5 (correspondant au Ta^{5+}), qui sont des solides blancs-beiges [84], cela concorde avec la teinte blanche observée macroscopiquement. De même, la formation de pentoxyde de vanadium (V_2O_5), qui a une teinte rouge-orange [85], pourrait expliquer la gamme de couleurs des échantillons dopés au vanadium (V^{5+}).

3.2 Aspect macroscopique des sols

L'observation des sols obtenus avant séchage révèle qu'ils sont généralement transparents, avec une légère teinte bleutée et blanchâtre, dans le cas des échantillons de TiO_2 pur et dopés au tantale. Au fur et à mesure que le taux de dopage au tantale augmente, les sols tendent à devenir plus opaques et blancs, perdant ainsi leur transparence et leur teinte bleutée (cf. Figure 3.2.1).



FIGURE 3.2.1 – Sols de TiO_2 dopés au Ta.

Pour les échantillons dopés au vanadium, les sols apparaissent brunâtres. Les échantillons les plus faiblement dopés présentent une certaine transparence malgré leur teinte brune, avec une légère nuance bleutée qui peut donner un reflet mauve. Cependant, à mesure que le taux de dopage au vanadium augmente, la couleur brune s'intensifie et l'opacité s'accentue. À partir d'un certain pourcentage de dopage, la couleur brune s'éclaircit, prenant une teinte café au lait, tout en restant opaque. Les échantillons avec les taux de dopage théoriques les plus élevés, notamment celui à 16,01%, montrent cette caractéristique. Cela peut en partie s'expliquer par le fait que ces échantillons, particulièrement $TiO_2/V_{16,01\%}$ et $TiO_2/V_{16,01\%}$, présentent une couche plus foncée au fond des flacons, indiquant la présence d'une fraction décantée.



FIGURE 3.2.2 – Sols de TiO_2 dopés au V.

Qualitativement, la stabilité des sols peut être jugée comme satisfaisante, car leur apparence ne se modifie pas au cours du temps.

3.3 Aspect macroscopique des poudres

Au niveau des cristaux obtenus après séchage à l'étuve et des poudres obtenues après broyage, les couleurs observées restent cohérentes avec les hypothèses précédentes : les échantillons de TiO_2 pur et ceux dopés

au tantale sont blancs-jaunes et les échantillons faiblement dopés au vanadium sont orange, tandis que ceux avec les plus hauts taux de vanadium sont bruns (cf. Figures 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3, respectivement).

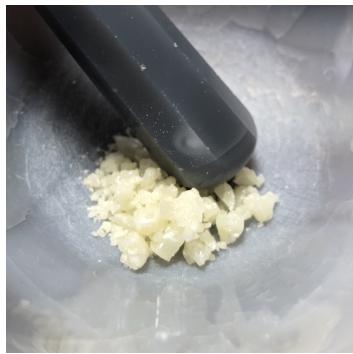


FIGURE 3.3.1 – Cristaux de TiO_2 dopés au Ta.



FIGURE 3.3.2 – Cristaux de TiO_2 dopés au V < 3% mol.



FIGURE 3.3.3 – Cristaux de TiO_2 dopés au V > 3% mol.

3.4 Structure cristalline des échantillons

La structure cristalline des échantillons synthétisés a été examinée par DRX. Les résultats des analyses, incluant les diffractogrammes de l'échantillon pur et des échantillons dopés au tantale et au vanadium, sont présentés aux Figures 3.4.1 et 3.4.2, respectivement. Sur ces figures, le profil global de diffraction est similaire pour tous les échantillons, malgré des proportions molaires variables de Ta et de V par rapport au TiO_2 . Cela indique que les teneurs en dopant utilisées n'ont pas d'impact significatif sur la structure cristalline.

En comparant la position des pics avec des spectres de référence des différentes phases cristallines du TiO_2 , il apparaît que la plupart des pics caractéristiques correspondent à la phase anatase (profil de référence (A)). Cependant, un pic supplémentaire aux alentours de $2\theta = 31^\circ$ suggère également la présence de la phase brookite (profil de référence (B)). Aucune trace de rutile n'a été observée dans ces échantillons, sans doute parce que la synthèse est réalisée à une température assez basse (sans calcination). Dès lors, les échantillons synthétisés sont biphasiques. Ces observations coïncident avec celles des articles [86, 87, 88, 89, 90].

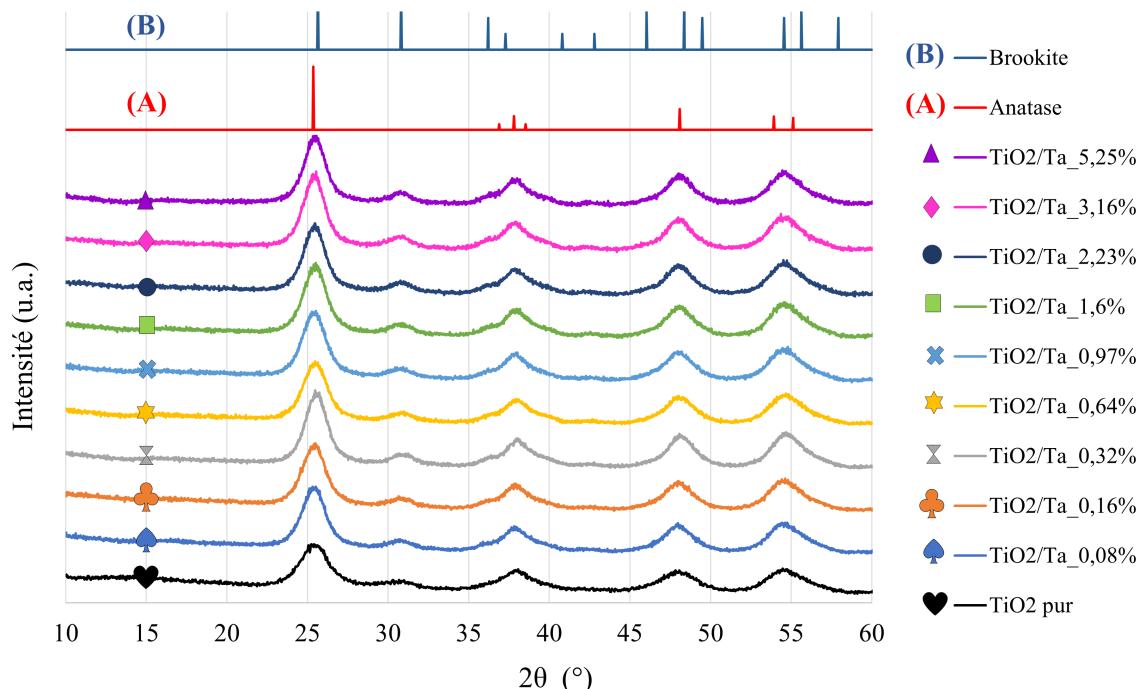


FIGURE 3.4.1 – Diffractogrammes des échantillons dopés au Ta.

Sur la Figure 3.4.1, aucune trace de phases d'impuretés ou de pics caractéristiques liés au tantale élémentaire ou au Ta_2O_5 n'a été détectée dans les échantillons dopés au tantale, ce qui suggère que le tantale est uniformément intégré dans le réseau cristallin du TiO_2 en remplacement des cations Ti^{4+} , comme l'indiquent Paul *et al.* (2023), [86], Ranjan *et al.* (2018) [87] et Sudrajat *et al.* (2022) [88]. Le rayon ionique du Ta^{5+} avec une coordination octaédrique (0,64 Å) est légèrement plus grand que celui du Ti^{4+} (0,61 Å), mais reste néanmoins compatible. À de faibles concentrations, le remplacement partiel des cations de Ti par des cations de Ta semble donc thermodynamiquement favorable [88].

La Figure 3.4.2, de la même façon, ne montre aucun pic de diffraction associé à des impuretés ou à des composés de vanadium dans les échantillons dopés au vanadium. Cela implique soit que les ions V^{5+} ont été incorporés dans le réseau du TiO_2 , soit que les oxydes de V étaient très petits et très dispersés, de sorte qu'ils ne peuvent pas être détectés par la technique DRX, comme suggéré par Liu B. *et al.* (2009) [89] et Zhao *et al.* (2011) [90].

En s'inspirant des discussions de Malengreaux *et al.* (2017) [91], l'absence de pic supplémentaire ou de déformation des pics d'anatase dans les diffractogrammes DRX des différents photocatalyseurs dopés pourrait s'expliquer par les faibles niveaux de dopage utilisés. Ainsi, les potentielles phases d'oxydes provenant des dopants ne sont probablement pas présentes en quantités suffisantes pour être détectées.

De plus, sur la Figure 3.4.2, il apparaît que l'intensité du pic de la phase brookite diminue à mesure que le pourcentage de dopage au vanadium augmente, dans la plage de 0 à 16,01% théorique. Pour l'échantillon $TiO_2/V_16,01\%$, le pic caractéristique de la brookite est absent du profil DRX, ce qui indique la présence exclusive de la phase anatase.

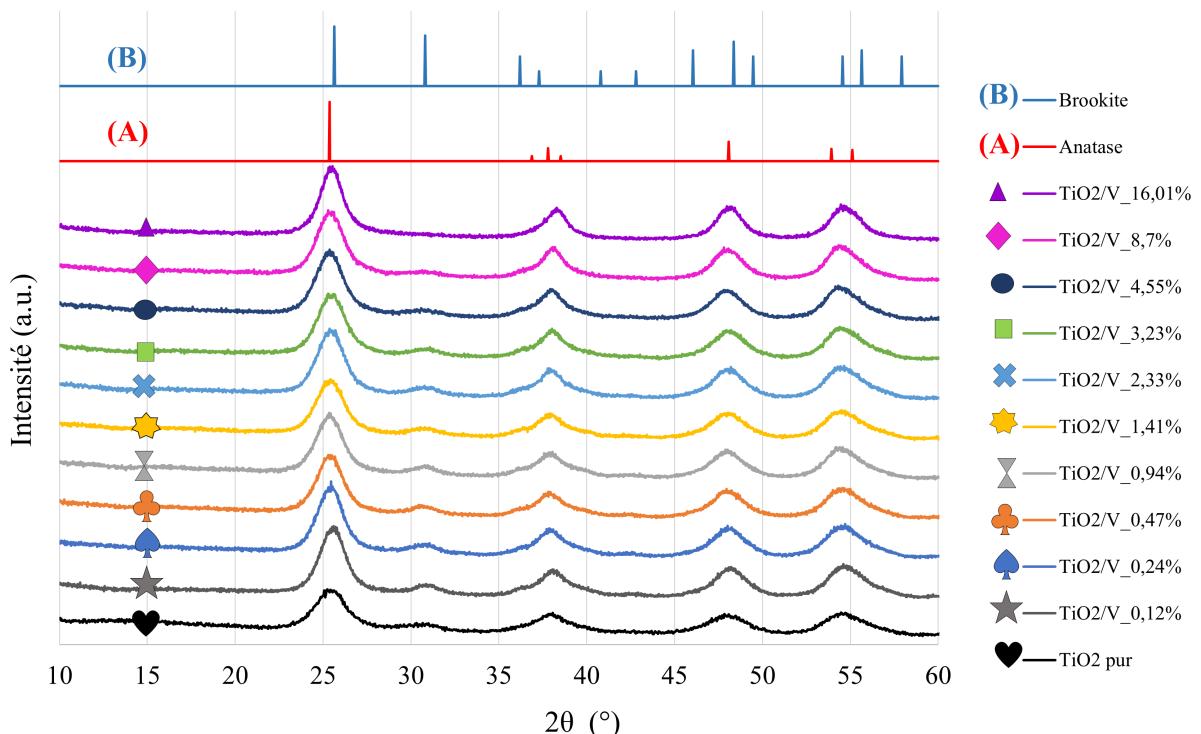


FIGURE 3.4.2 – Diffractogrammes des échantillons dopés au V.

La littérature scientifique propose peu d'études sur la synthèse de TiO_2 dopé au vanadium à basse température sans recourir à la calcination. Dans le cadre de ce travail, seules deux études pertinentes ont été identifiées sur ce sujet, celles de Liu B. *et al.* (2009) [89] et Zhao *et al.* (2011) [90], tandis que la plupart des autres études impliquent une étape de calcination. Or, celles-ci ne permettent pas d'examiner la disparition du pic caractéristique de la phase brookite, car les températures et durées de calcination utilisées sont généralement trop élevées pour maintenir cette phase. En effet, la brookite, qui est une phase métastable, tend à se transformer en rutile, thermodynamiquement stable sous des conditions de température élevée.

Parmi les articles pertinents qui traitent de TiO_2 dopé au vanadium à basse température, Zhao *et al.* (2011) [90] propose une explication de la disparition du pic de brookite. Selon cette étude, les octaèdres VO_6 , qui s'associent aux octaèdres TiO_6 , favorisent une orientation vers une structure tétragonale, ce qui freine la formation de brookite rhomboïdale. Par conséquent, la proportion de brookite diminue avec l'augmentation du pourcentage molaire en vanadium.

Toutefois, cet article ne précise pas la méthode utilisée pour déterminer les structures cristallographiques. Cela souligne la nécessité de préciser que l'explication proposée reste hypothétique. Des études complémentaires portant sur la structure cristallographique des cristaux formés pourraient apporter des éléments de preuve supplémentaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

De manière générale pour les diffractogrammes des Figures 3.4.1 et 3.4.2, la faible intensité du pic caractéristique de la brookite à environ 31° indique une prédominance de la phase anatase. De plus, comme l'intensité relative des pics de diffraction est assez constante entre les différents échantillons², il peut être déduit que la distribution des phases anatase et brookite est similaire dans l'ensemble des échantillons étudiés.

À la suite des mesures de diffraction et du traitement des spectres, la répartition des différentes phases dans chaque échantillon a été déterminée grâce au logiciel *Profex*. Les résultats obtenus avec une précision d'environ 5% sont présentés dans la Table 3.4.1.

En combinant la Figure 3.4.1 avec les données de la Table 3.4.1, il peut être conclu que la phase anatase est prédominante dans tous les échantillons dopés au tantale, avec une proportion qui tend à augmenter avec le dopage, par rapport à l'échantillon pur. Toutefois, cette proportion semble légèrement diminuer lorsque le taux de dopage au tantale augmente. En ce qui concerne la phase brookite, elle est présente en proportion inférieure et tend à diminuer avec le dopage par rapport au TiO_2 pur. Au contraire de l'anatase, la proportion de brookite augmente à mesure que le taux de dopage croît.

TABLE 3.4.1 – Estimation *Profex* de la distribution de phases cristallines dans les échantillons synthétisés.

Échantillons	Anatase (A) (%)	Brookite (B) (%)
TiO_2 pur	78	22
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,08\%}$	86	14
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,16\%}$	86	14
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,32\%}$	84	16
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,64\%}$	87	13
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,97\%}$	86	14
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-1,6\%}$	85	15
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-2,23\%}$	84	16
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-3,16\%}$	83	17
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-5,25\%}$	83	17
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-0,12\%}$	86	14
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-0,24\%}$	87	13
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-0,47\%}$	86	14
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-0,94\%}$	87	13
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-1,41\%}$	89	11
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-2,33\%}$	89	11
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-3,23\%}$	90	10
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-4,55\%}$	92	8
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-8,07\%}$	94	6
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-16,01\%}$	100	0

2. Les diffractogrammes des Figures 3.4.1 et 3.4.2 ont été superposés afin de comparer plus précisément leur intensité pour chaque échantillon (cf. annexe 6.5.2, Figures 6.5.3 et 6.5.4).

En examinant maintenant la Figure 3.4.2 et les valeurs de la Table 3.4.1, il apparaît que la phase anatase reste dominante dans tous les échantillons dopés au vanadium, avec une proportion qui augmente avec le dopage, par rapport au TiO_2 pur. Mais cette fois, cette proportion augmente également à mesure que le taux de dopage au vanadium augmente au détriment de la phase brookite.

En conclusion, les résultats obtenus avec *Profex* confirment bien les observations initiales tirées des diffractogrammes.

Pour approfondir l'analyse des phases présentes dans les échantillons, la proportion de TiO_2 amorphe a été estimée pour tous les échantillons dopés au tantale et pour les échantillons $TiO_2/V_0,12\%$ et $TiO_2/V_16,01\%$. Comme mentionné dans la section 2.4.1, cette évaluation repose sur l'utilisation de CaF_2 , un étalon interne entièrement cristallin.

La méthode utilisée pour cette analyse commence par la préparation de mélanges composés de poudres de photocatalyseurs synthétisés et de CaF_2 dans des proportions massiques connues. Ces proportions permettent de calculer la distribution théorique des cristaux de TiO_2 et de CaF_2 dans chaque mélange. Tous les mélanges sont ensuite broyés indépendamment avec un mortier et un pilon en agathe pour obtenir des poudres homogènes qui sont analysées par DRX. Les spectres obtenus sont alors, une fois de plus, interprétés avec le programme *Profex* pour déterminer la proportion réelle de chaque phase cristalline dans les échantillons. Les résultats de cette analyse sont présentés dans la Table 3.4.2.

Dans la pratique, si l'échantillon étudié ne contient pas de TiO_2 amorphe, la proportion réelle des phases cristallines mesurée avec le logiciel *Profex* doit correspondre à celle prédictive par les proportions massiques initiales du TiO_2 et du CaF_2 . Cependant, si ces proportions ne coïncident pas, cela suggère la présence de TiO_2 amorphe dans l'échantillon.

TABLE 3.4.2 – Données pour l'estimation de la proportion de TiO_2 amorphe.

Échantillons	Masse (mg)		Répartition cristalline théorique initiale		Répartition cristalline réelle obtenue avec <i>Profex</i>		
	TiO_2	CaF_2	TiO_2	CaF_2	TiO_2		CaF_2
					Anatase	Brookite	
TiO_2 pur	503,98	99,79	83%	17%	61%	12%	27%
$TiO_2/Ta_0,08\%$	508,42	104,83	83%	17%	60%	11%	29%
$TiO_2/Ta_0,16\%$	500,17	102,23	83%	17%	63%	6%	31%
$TiO_2/Ta_0,32\%$	499,06	100,80	83%	17%	57%	11%	32%
$TiO_2/Ta_0,64\%$	499,03	105,04	83%	17%	59%	10%	31%
$TiO_2/Ta_0,97\%$	502,07	115,30	81%	19%	60%	10%	31%
$TiO_2/Ta_1,6\%$	503,43	116,00	81%	19%	57%	11%	31%
$TiO_2/Ta_2,23\%$	503,03	101,82	83%	17%	60%	11%	29%
$TiO_2/Ta_3,16\%$	506,27	100,97	83%	17%	56%	13%	30%
$TiO_2/Ta_5,25\%$	502,50	105,14	83%	17%	55%	11%	34%
$TiO_2/V_0,12\%$	503,91	100,91	83%	17%	60%	10%	30%
$TiO_2/V_16,01\%$	501,52	104,76	83%	17%	66%	0%	34%

Comme le montre la Table 3.4.2, pour l'ensemble des échantillons, la proportion réelle de TiO_2 cristallin est inférieure à la proportion théorique, tandis que pour le CaF_2 , la proportion réelle est supérieure. Cela indique que tous les échantillons contiennent une certaine quantité de TiO_2 amorphe. Pour estimer la quantité de phase amorphe, une même procédure a été appliquée à tous les échantillons de la Table 3.4.2. Cette méthode est illustrée ci-dessous avec l'échantillon de TiO_2 pur.

La première étape consiste à déterminer la masse théorique totale de l'échantillon (M_{tot}) comme s'il était entièrement cristallin. Pour cela, on utilise la masse initiale de CaF_2 (M_{CaF_2}) qui a été incorporée dans le mélange et la valeur de la proportion cristalline réelle, mesurée par DRX, dans le mélange (x_{CaF_2}) :

$$M_{tot} = \frac{M_{\text{CaF}_2}}{x_{\text{CaF}_2}} = \frac{99,79}{0,27} = 367,96 \text{ mg} \quad (3.4.1)$$

La masse théorique de TiO_2 cristallin dans le mélange ($M_{\text{TiO}_2,th}$) peut alors être obtenue en soustrayant M_{CaF_2} à M_{tot} :

$$M_{\text{TiO}_2,th} = M_{tot} - M_{\text{CaF}_2} = 367,96 - 99,79 = 268,17 \text{ mg} \quad (3.4.2)$$

Pour calculer la proportion réelle de TiO_2 cristallin (x_{TiO_2}), il suffit de diviser $M_{\text{TiO}_2,th}$ par la masse initiale totale de TiO_2 ($M_{\text{TiO}_2,init}$) .

$$x_{\text{TiO}_2} = \frac{M_{\text{TiO}_2,th}}{M_{\text{TiO}_2,init}} = \frac{268,17}{503,98} = 53\% \quad (3.4.3)$$

Et selon les pourcentages d'anatase et de brookite calculés par *Profex* et constituant la phase cristalline :

$$x_{\text{TiO}_2,anatase} = \frac{0,61}{0,61 + 0,12} \cdot 53\% = 44\% \quad (3.4.4)$$

$$x_{\text{TiO}_2,brookite} = \frac{0,12}{0,61 + 0,12} \cdot 53\% = 9\% \quad (3.4.5)$$

Enfin, la proportion de TiO_2 amorphe est déterminée par différence par rapport à 100% :

$$100\% - x_{\text{TiO}_2} = 100\% - 53\% = 47\% \quad (3.4.6)$$

La Table 3.4.3 résume l'ensemble des résultats obtenus après application de cette méthode.

TABLE 3.4.3 – Données finales pour le calcul de la proportion de TiO_2 amorphe.

Échantillons	Massee d'un échantillon 100% cristallin (mg)	Massee théorique de TiO_2 cristallin (mg)	Proportions de TiO_2 calculées avec Profex		
			Anatase	Brookite	Amorphe
TiO_2 pur	367,96	268,17	44%	9%	47%
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,08\%}$	365,26	260,43	43%	8%	49%
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,16\%}$	326,72	224,49	41%	4%	55%
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,32\%}$	315,49	214,69	36%	7%	57%
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,64\%}$	336,13	231,09	40%	7%	54%
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,97\%}$	376,43	261,13	45%	7%	48%
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-1,6\%}$	370,96	254,96	42%	8%	49%
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-2,23\%}$	346,44	244,62	41%	8%	51%
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-3,16\%}$	331,48	230,51	37%	9%	54%
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-5,25\%}$	310,15	205,01	34%	7%	59%
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-0,12\%}$	341,03	240,12	41%	7%	52%
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-16,01\%}$	304,80	200,04	40%	0%	60%

Sur base des résultats de la Table 3.4.3, il semble que les échantillons dopés montrent, de façon générale, une proportion amorphe plus élevée que celle de l'échantillon pur. Cela dit, la proportion amorphe ne diffère pas de façon exubérante entre les échantillons étant donné qu'elle reste comprise entre 47% et 60%.

À côté de ça, aucune tendance particulière ne se dégage des résultats. Il peut juste être noté que les échantillons les plus dopés semblent contenir la proportion la plus élevée de phase amorphe. Une raison à cela pourrait

venir de la perturbation plus importante du réseau cristallin de TiO_2 pour des taux de dopage élevés mais pour en être sûr, des mesures supplémentaires à des concentrations plus élevées devraient être réalisées.

Pour finir, les tailles des cristallites des photocatalyseurs non dopé et dopés ont été estimées avec *DIFFRAC.EVA* v.6.1, un logiciel d'analyse pour les données de DRX qui prend en charge tous les détecteurs *Bruker®*. Ce programme permet, sur base des diffractogrammes des échantillons préparés, d'obtenir d_{DRX} en utilisant l'équation de Scherrer (cf. section 2.4.1). Pour chaque échantillon, les calculs ont été effectués pour le pic caractéristique de la phase anatase délimité par des valeurs de $2\theta \in [22^\circ; 29^\circ]$ et les tailles des cristallites obtenues sont reportées dans la Table 3.4.4.

TABLE 3.4.4 – Tailles des cristallites estimées par le programme *DIFFRAC.EVA* v.6.1 avec l'équation de Scherrer.

Échantillon	Taille des Cristallites ± 1 (nm)	Échantillon	Taille des Cristallites ± 1 (nm)
TiO_2 pur	4,7	$\text{TiO}_2/\text{V}_0,12\%$	4,8
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_0,08\%$	4,9	$\text{TiO}_2/\text{V}_0,24\%$	5,0
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_0,16\%$	4,9	$\text{TiO}_2/\text{V}_0,47\%$	4,7
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_0,32\%$	5,2	$\text{TiO}_2/\text{V}_0,94\%$	4,7
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_0,64\%$	4,9	$\text{TiO}_2/\text{V}_1,41\%$	4,4
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_0,97\%$	4,8	$\text{TiO}_2/\text{V}_2,33\%$	4,6
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_1,6\%$	5,0	$\text{TiO}_2/\text{V}_3,23\%$	4,5
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_2,23\%$	5,3	$\text{TiO}_2/\text{V}_4,55\%$	4,6
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_3,16\%$	5,3	$\text{TiO}_2/\text{V}_8,07\%$	4,6
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_5,25\%$	5,3	$\text{TiO}_2/\text{V}_16,01\%$	5,6

Ainsi, les tailles des cristallites calculées sont d'environ 5 nm. Ces dimensions semblent indépendantes du type et de la quantité de dopant utilisé. Ces tailles de cristallites sont conformes à ce qui est généralement observé dans les matériaux aqueux de TiO_2 produits par la méthode de précipitation-peptisation, qui crée de petites particules bien dispersées dans l'eau, comme indiqué par Mahy *et al.* (2016) [1], Malengreaux *et al.* (2017) [91] et Mahy *et al.* (2019) [11].

Aussi, il est important de noter que, comme les échantillons contiennent plusieurs phases cristallines de TiO_2 , les tailles de cristallites obtenues ne sont que des estimations susceptibles de différer des tailles réelles. Cela dit, comme la phase anatase est nettement dominante par rapport à la brookite, ces estimations devraient fournir une représentation relativement fidèle des tailles de cristallites dans les échantillons.

Enfin, comme annoncé en début de section 3, les échantillons dopés au vanadium montrent une activité photocatalytique nettement inférieure à celle du TiO_2 pur (cf. section 3.12). Pour tenter d'améliorer ces performances, l'échantillon contenant la plus faible concentration de vanadium ($\text{TiO}_2/\text{V}_0,12\%$) a été soumis à une étape de calcination à une température de 500°C pendant 4 heures.

L'objectif de cette démarche était simplement de déterminer si la calcination avait un impact positif significatif sur l'activité photocatalytique mais il est nécessaire de garder en tête que d'un point de vue industriel, les traitements thermiques à haute température sont coûteux et rendent difficile la production à grande échelle. Par conséquent, il est important de développer des méthodes de synthèse à température ambiante, ce qui constitue l'objectif principal de ce projet. Pour plus de clarté, dans la suite de ce travail, l'échantillon calciné sera nommé $\text{TiO}_2/\text{V}_\text{C}$.

Pour cet échantillon, une analyse DRX a été réalisée dans le but d'identifier les éventuelles modifications de phase résultant de cette exposition à la chaleur. Le diffractogramme correspondant à cet échantillon, illustré par la Figure 3.4.3, révèle des pics caractéristiques de la phase rutile. Cette observation semble cohérente avec l'idée que le rutile est la phase thermodynamiquement stable à des températures plus élevées.

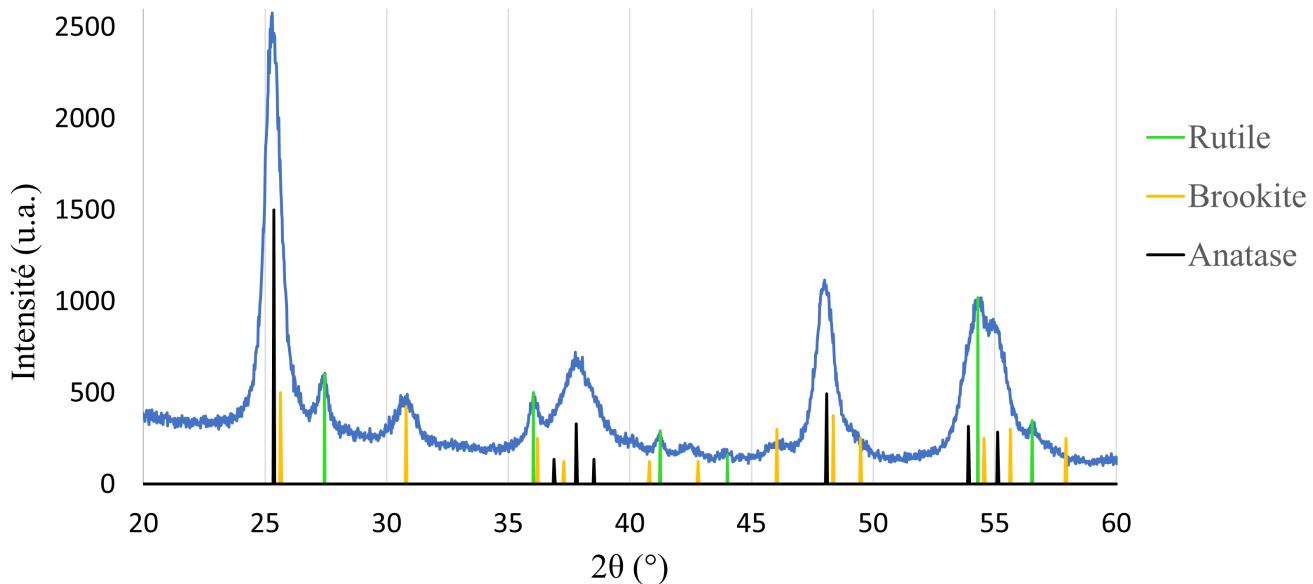


FIGURE 3.4.3 – Diffractogramme de l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{V}_\text{C}$ calciné 4h à 500°C.

Malgré le traitement thermique, il peut être observé à la Figure 3.4.3 que le pic de brookite, aux alentours de 31°, et les pics d'anatase persistent. Pour obtenir des estimations précises de la distribution de phases dans cet échantillon, le logiciel *Profex* a une fois de plus été utilisé. La taille des cristallites a également été évaluée à l'aide du programme *DIFFRAC.EVA* v.6.1, sur base du pic de diffraction de la phase anatase délimité par les valeurs de $2\theta \in [24^\circ; 26^\circ]$. La Table 3.4.5 regroupe ces résultats.

TABLE 3.4.5 – Données déterminées à partir du diffractogramme du $\text{TiO}_2/\text{V}_\text{C}$

Échantillon	Distribution des phases cristallines			Taille des cristallites $\pm 1 \text{ (nm)}$
	Anatase	Brookite	Rutile	
	$\pm 5 \text{ (%)}$			
$\text{TiO}_2/\text{V}_\text{C}$	69%	22%	9%	11,2

La taille des cristallites estimée pour l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{V}_\text{C}$ est deux fois plus importante que celle déterminée pour les échantillons non calcinés, ce qui est logique étant donné qu'à plus haute température, la diffusion des atomes/molécules dans le matériau est plus rapide et que le nombre de sites de nucléation tend à diminuer, favorisant la croissance des cristaux [92].

3.5 Texture poreuse des échantillons

La texture des pores des échantillons a pu être déterminée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET). Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote liées aux échantillons de TiO_2 pur, dopés au tantale et dopés au vanadium, sont présentées aux Figures 3.5.1 et 3.5.2.

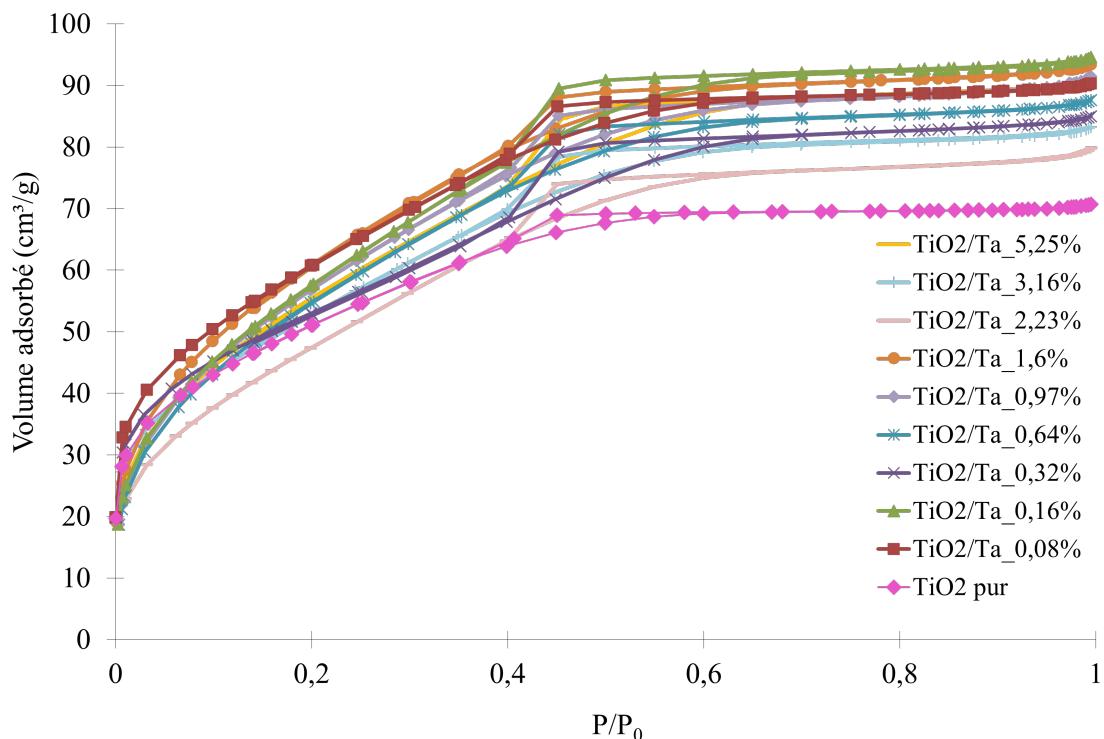


FIGURE 3.5.1 – Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des échantillons dopés au Ta.

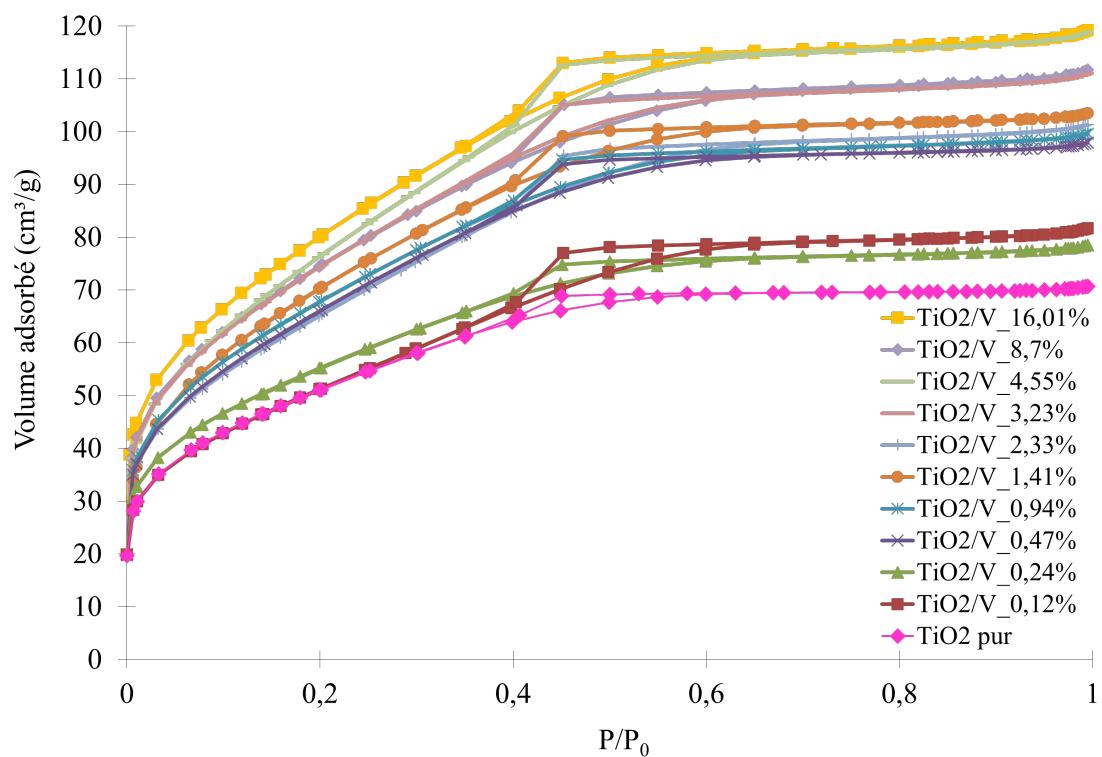


FIGURE 3.5.2 – Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des échantillons dopés au V.

Dans l'ensemble, toutes les isothermes ont une apparence similaire. Selon les différents types d'isothermes décrits dans la section 2.4.2, celles associées aux échantillons synthétisés semblent correspondre au type IVa, caractéristique des matériaux mésoporeux (pores $\in [2 ; 50]$ nm). En effet, ces isothermes présentent une hystérésis aux valeurs de p/p_0 comprises entre 0,4 et 0,6, ainsi qu'un plateau final de saturation. Cette observation est aussi faite par Liu B. et al. (2009) [89]. De plus, la présence d'un coude de courbure douce, indiquant une forte augmentation du volume d'azote adsorbé à basse pression suivie d'une croissance plus progressive jusqu'à l'hystérésis, exclut la classification de type V pour les faibles valeurs de p/p_0 . Ce coude relativement marqué suggère que les échantillons sont également pourvus d'une certaine microporosité (pores < 2 nm). Cette configuration d'isothermes est caractéristique des résultats obtenus avec la méthode de synthèse utilisée, comme on peut le voir dans les articles [1, 11, 91].

Concernant les isothermes d'adsorption/désorption des échantillons dopés au tantale, aucune tendance claire n'émerge des résultats. En effet, la variation des valeurs atteintes par le coude et le plateau de saturation semble aléatoire. En comparaison, dans le cas des isothermes des échantillons dopés au vanadium, le volume d'azote adsorbé aux faibles valeurs de p/p_0 augmente plus rapidement pour des taux de dopage au vanadium croissants. Par ailleurs, cette tendance se reflète également dans les valeurs croissantes atteintes par le plateau de saturation.

Les types d'hystérésis H_1 , H_2 , H_3 et H_4 , représentés sur la Figure 3.5.3, ont été identifiés dans la classification originale de l'IUPAC de 1985.

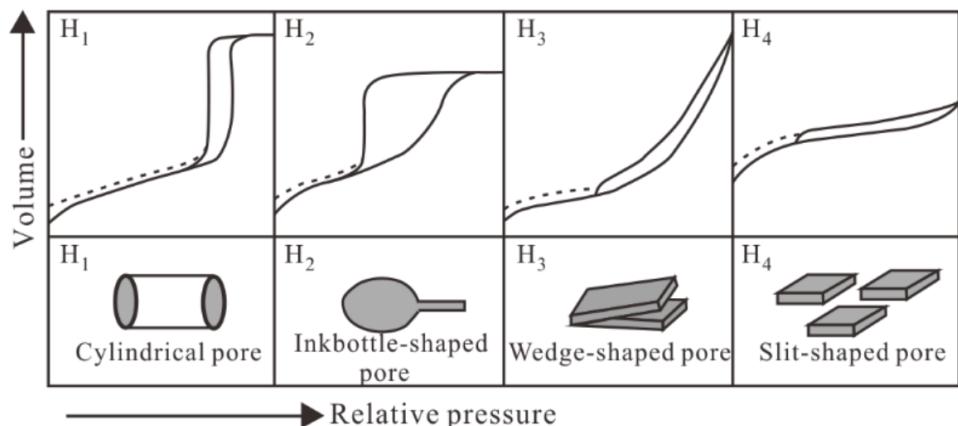


FIGURE 3.5.3 – Les différents types d'hystérésis de la classification IUPAC [93].

Pour tous les échantillons synthétisés, l'hystérésis observée ressemble à celle du type H_2 . Ce type d'hystérésis est lié à des structures de pores complexes où les effets de réseau jouent un rôle majeur. La branche de désorption très abrupte, caractéristique des boucles H_2 , peut s'expliquer soit par un blocage des pores causé par une série de goulots d'étranglement étroits, soit par un phénomène de cavitation lors de l'évaporation. On retrouve ce type d'hystérésis dans des matériaux comme certains gels de silice et des verres poreux, tels que le verre Vycor [51].

Comme indiqué sur la Figure 3.5.3, le type H_2 est lié à des pores en forme de flacons d'encre, "inkbottle-shaped pore", en anglais, caractérisés par une connectivité limitée et une structure irrégulière [93]. Comme mentionné dans l'article de Tu R. et al. [94], ce type de pores est souvent généré par l'accumulation de particules sphériques, ce qui est cohérent avec la forme de particules attendue pour le type de synthèse adopté dans ce travail. En effet, la peptisation du TiPT avec de l'acide nitrique donne habituellement des particules sphériques de TiO_2 bien dispersées dans l'eau, formant un sol stable [1]. Cette hypothèse peut être confirmée par des images prises au microscope électronique en transmission (cf. section 3.7).

Sur base des isothermes, le volume d'adsorbat nécessaire pour former une monocouche de molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, ν_m , et la surface spécifique, S_{BET} , ont été calculés respectivement à partir des équations 2.4.6 et 2.4.7, dérivées de l'équation BET 2.4.3 décrite dans la section 2.4.2. Dans ce travail, la régression linéaire BET, visant à déterminer les coefficients α et β de la droite $y = \alpha x + \beta$, s'appuie sur une sélection de points où la pression relative (p/p_0) des isothermes d'adsorption/désorption d'azote se situe

entre 0,05 et 0,25. Cette sélection respecte les limites de validité de la théorie BET, généralement applicable pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30 (cf. section 2.4.2).

En plus des valeurs de surface spécifique, les volumes microporeux des photocatalyseurs, v_0 , ont été calculés à partir des isothermes d'adsorption selon la méthode de Dubinin. La relation mathématique fournie par l'équation 2.4.9 de Dubinin-Radushkevich modélise cette méthode. De la même manière que la théorie BET, la méthode de Dubinin est limitée à une plage restreinte de faibles pressions relatives. Dès lors, pour la régression linéaire utilisant cette approche, les points retenus sont ceux pour lesquels p/p_0 varie entre 0,1 et 0,4.

La Table 3.5.1 reprend les valeurs obtenues pour les paramètres décrits précédemment. Elle inclut également les tailles moyennes, d_{BET} , des particules de TiO_2 calculées à partir de l'équation 2.4.10 où il a été décidé de considérer $\rho_{Amorphe} = 3,5 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$. Les tailles de particules estimées varient entre 5,6 et 8,9 nm, ce qui correspond à peu près aux tailles des cristallites déterminées par DRX dans la section 3.4.

Dans cette table, on constate que les valeurs de surface spécifique sont majoritairement plus élevées pour les échantillons dopés au vanadium. En effet, dans ce cas, S_{BET} est comprise entre 187 et 292 m^2/g tandis que dans le cas des échantillons dopés au tantale, elle prend des valeurs entre 182 et 232 m^2/g . Dans la majorité des cas aussi, les matériaux dopés présentent une surface spécifique supérieure à celle du TiO_2 pur (186 m^2/g).

Ainsi, il semble que plusieurs facteurs peuvent conduire à des différences de surface spécifique, notamment : le type de dopant et la concentration en dopant. Plusieurs études dont celles de Malengreaux *et al.* (2017) [91], Mohtar *et al.* (2021) [95] et Mahy *et al.* (2018a) [96] montrent, en effet, que l'ajout de dopants peut affecter la texture des matériaux, entraînant souvent une augmentation de la surface spécifique.

Ce phénomène peut être expliqué d'une part par la formation de mésopores due au dopage, qui est mise en évidence par la modification des isothermes des échantillons dopés avec l'apparition d'hystérosis plus imposantes que celle de l'échantillon pur. D'autre part, l'augmentation du volume d'azote adsorbé à basse pression est d'autant plus marquée dans le cas des échantillons dopés que pour le TiO_2 pur, indiquant une microporosité plus prononcée avec le dopage. En effet, l'ajout de dopant peut altérer les interactions électrostatiques entre les particules de TiO_2 , modifiant leur arrangement au moment du séchage. Ce réarrangement peut rendre le matériau moins compact, créant ainsi des micropores et des mésopores avec lesquels la surface spécifique augmente.

Or, une plus grande surface spécifique et une structure de pores bien développée présentent habituellement un avantage majeur pour l'activité photocatalytique, car elles favorisent une meilleure absorption de la lumière incidente, permettent indirectement une adsorption accrue des molécules organiques sur la surface active, et offrent davantage de sites réactifs pour la dégradation des contaminants au cours des réactions photocatalytiques, comme l'indiquent Mohtar *et al.* (2021) [95] et Lee J-H. *et al.* (2022) [97].

L'examen des résultats des tests de dégradation du PNP présentés dans la section 3.12, utilisant différentes sources de lumière, notamment UV-visible et lumière visible uniquement, permettra de vérifier et d'approfondir cette potentielle corrélation entre les propriétés texturales des échantillons et leur photoactivité.

Aussi sur base de la Table 3.5.1, il faut noter que S_{BET} , v_0 et V_P évoluent de manière concomitante et que leur évolution est différente selon la nature du dopant utilisé. Pour les échantillons dopés au tantale, ces valeurs varient de façon aléatoire avec le taux de dopant. En revanche, pour les échantillons dopés au vanadium, elles augmentent généralement avec une teneur croissante en dopant.

TABLE 3.5.1 – Propriétés physico-chimiques des différentes séries de photocatalyseurs à simple dopage par rapport au photocatalyseur TiO_2 non dopé. La teneur en dopant mesurée est déterminée par ICP-AES, XPS et EDX ; v_0 est le volume microporeux calculé à partir de l'isotherme d'adsorption de l'azote selon la théorie de Dubinin-Raduskevich ; V_P est le volume d'azote liquide adsorbé à la pression de saturation de l'azote ; S_{BET} , la surface spécifique obtenue par la méthode BET ; d_{DRX} est la taille des particules calculée avec le programme *DIFFRAC.EVA* v.6.1 sur base des diffractogrammes des échantillons ; d_{BET} est la taille des particules calculée en utilisant les valeurs de la densité apparente de l'échantillon et de la surface spécifique ; d_{TEM} est la taille des particules estimée sur base des images de microscopie électronique en transmission ; les valeurs d' $E_{g,directes/indirectes}$ sont obtenues en utilisant les transformées normalisées de la fonction de Kubelka-Munk à partir de la mesure de spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse.

Échantillon	Contenu en dopant mesuré			v_0	V_P	S_{BET}	d_{DRX}	d_{BET}	d_{TEM}	$E_{g,direct}$	$E_{g,indirect}$
	par ICP-AES (mol/mol)	par XPS (mol/mol)	par EDX (mol/mol)	$\pm 0,01$ (cm^3/g)	$\pm 0,01$ (cm^3/g)	± 5 (m^2/g)	± 1 (nm)	± 1 (nm)	± 1 (nm)	$\pm 0,01$ (eV)	$\pm 0,01$ (eV)
TiO_2 pur	-	-	-	0,10	0,11	186	4,7	8,6	5	3,28	2,95
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,08\%}$	0,08%	0,22%	-	0,13	0,14	224	4,9	7,2	-	3,33	3,01
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,16\%}$	-	-	-	0,13	0,15	222	4,9	7,3	-	-	-
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,32\%}$	-	0,38%	-	0,11	0,13	191	5,2	8,5	-	3,36	3,04
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,64\%}$	-	-	-	0,12	0,14	211	4,9	7,7	-	-	-
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-0,97\%}$	1,19%	2,08%	-	0,12	0,14	219	4,8	7,4	-	3,32	2,95
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-1,6\%}$	-	-	-	0,13	0,14	232	5,0	6,9	-	-	-
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-2,23\%}$	-	3,47%	-	0,11	0,12	182	5,3	8,9	-	3,31	2,99
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-3,16\%}$	-	-	-	0,11	0,13	196	5,2	8,3	-	-	-
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_{-5,25\%}$	4,58%	7,99%	3,98%	0,12	0,14	211	5,3	7,7	4	3,32	2,95
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-0,12\%}$	0,83%	0,58%	-	0,11	0,13	187	4,8	8,7	-	3,22	2,61
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-0,24\%}$	-	-	-	0,11	0,12	200	5,0	-	-	-	-
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-0,47\%}$	-	6,50%	-	0,14	0,15	244	4,7	-	-	3,20	2,45
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-0,94\%}$	-	-	-	0,14	0,15	249	4,7	-	-	-	-
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-1,41\%}$	1,90%	1,72%	-	0,15	0,16	261	4,4	-	-	3,05	2,16
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-2,33\%}$	-	-	-	0,14	0,16	240	4,6	-	-	-	-
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-3,23\%}$	-	2,67%	-	0,15	0,17	274	4,4	-	-	3,02	1,88
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-4,55\%}$	-	-	-	0,16	0,18	284	4,6	-	-	-	-
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-8,07\%}$	-	-	-	0,15	0,17	272	4,6	-	-	-	-
$\text{TiO}_2/\text{V}_{-16,01\%}$	14,19%	15,53%	15,27%	0,16	0,18	292	5,6	5,6	4,5	2,55	1,95

Enfin, les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote ont été réalisées pour l'échantillon TiO₂/V_C. Celles-ci sont illustrées à la Figure 3.5.4.

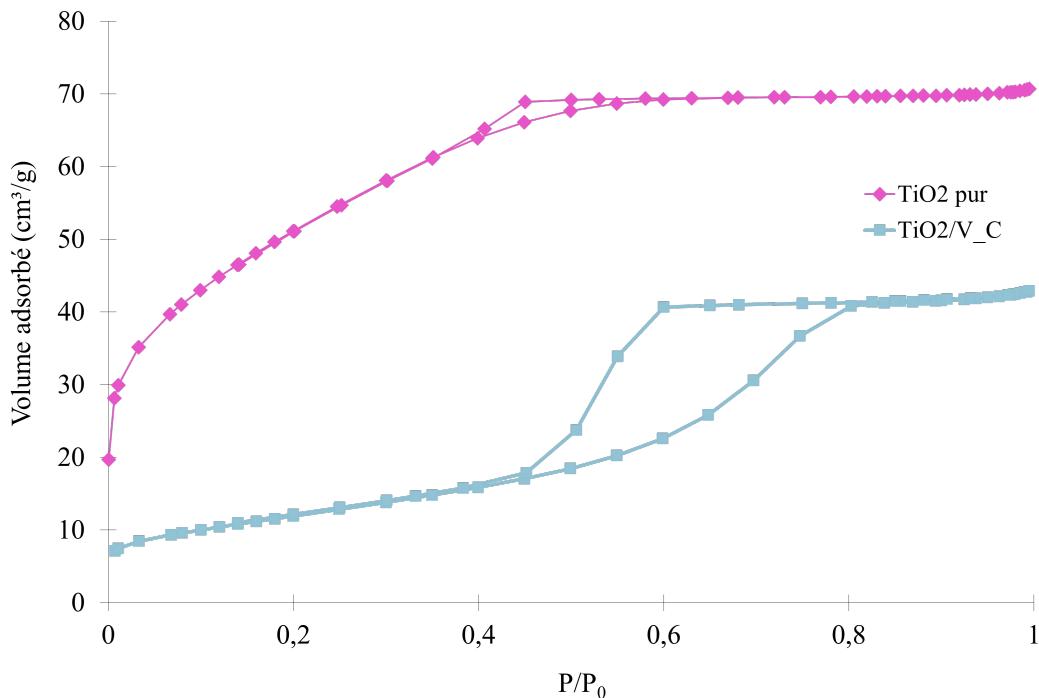


FIGURE 3.5.4 – Isothermes d'adsorption/désorption d'azote du TiO₂ pur et de l'échantillon TiO₂/V_C.

En première observation, il apparaît que l'isotherme suit un motif similaire à celui des isothermes précédemment analysées sur les Figures 3.5.1 et 3.5.2. Cependant, l'hystérésis est nettement plus large que pour les autres échantillons, s'étendant de 0,4 à 0,8 sur l'échelle de p/p_0 , ce qui évoque une proportion de mésopores plus importante. De plus, le plateau de saturation, indiquant le volume maximal adsorbé, est quasiment réduit de moitié par rapport à celui du TiO₂ pur. Finalement, le coude associé aux faibles valeurs de p/p_0 est, cette fois, pratiquement inexistant, ce qui montre une diminution de la microporosité.

L'échantillon semble ainsi contenir une proportion plus importante de mésopores par rapport aux micropores, ce qui entraîne une diminution du volume microporeux et de la surface spécifique par rapport à l'échantillon pur. Les détails de ces résultats sont résumés dans la Table 3.5.2.

TABLE 3.5.2 – Données associées aux isothermes du TiO₂/V_C.

Échantillon	v_0	V_P	S_{BET}
	$\pm 0,01$ (cm^3/g)	$\pm 0,01$ (cm^3/g)	± 5 (m^2/g)
TiO ₂ /V_C	0,027	0,065	43

Pour cet échantillon, S_{BET} est de 43 m^2/g , ce qui signifie qu'elle est plus de quatre fois inférieure à celle du TiO₂ pur. En ce qui concerne v_0 et V_P associés au TiO₂/V_C, leur valeurs correspondent respectivement à environ le quart et la moitié de ceux du TiO₂ pur.

Toutes ces constatations suggèrent que le processus de calcination réduit inévitablement la surface spécifique et le volume microporeux à haute température. Cela s'explique en grande partie par le frittage et la croissance des cristaux, ainsi que par les transformations de phase, comme cela a été observé dans les résultats de diffraction des rayons X présentés dans la section 3.4.

3.6 Micrographies MEB

La Figure 3.6.1 présente les images obtenues au microscope électronique à balayage de l'échantillon de TiO_2 pur et des échantillons dopés au tantale et au vanadium, incluant $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{0,08\%}$, $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{0,97\%}$, $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{5,25\%}$, $\text{TiO}_2/\text{V}_{0,12\%}$, et $\text{TiO}_2/\text{V}_{16,01\%}$, à différents grossissements.

Sur ces images, les particules focalisées semblent résulter de phénomènes d'agglomération et il apparaît que la morphologie des échantillons dopés ne subit pas de changements significatifs après l'ajout des dopants. De plus, la morphologie observée est très similaire à celle présentée dans l'article de Paul *et al.* (2023) [86].

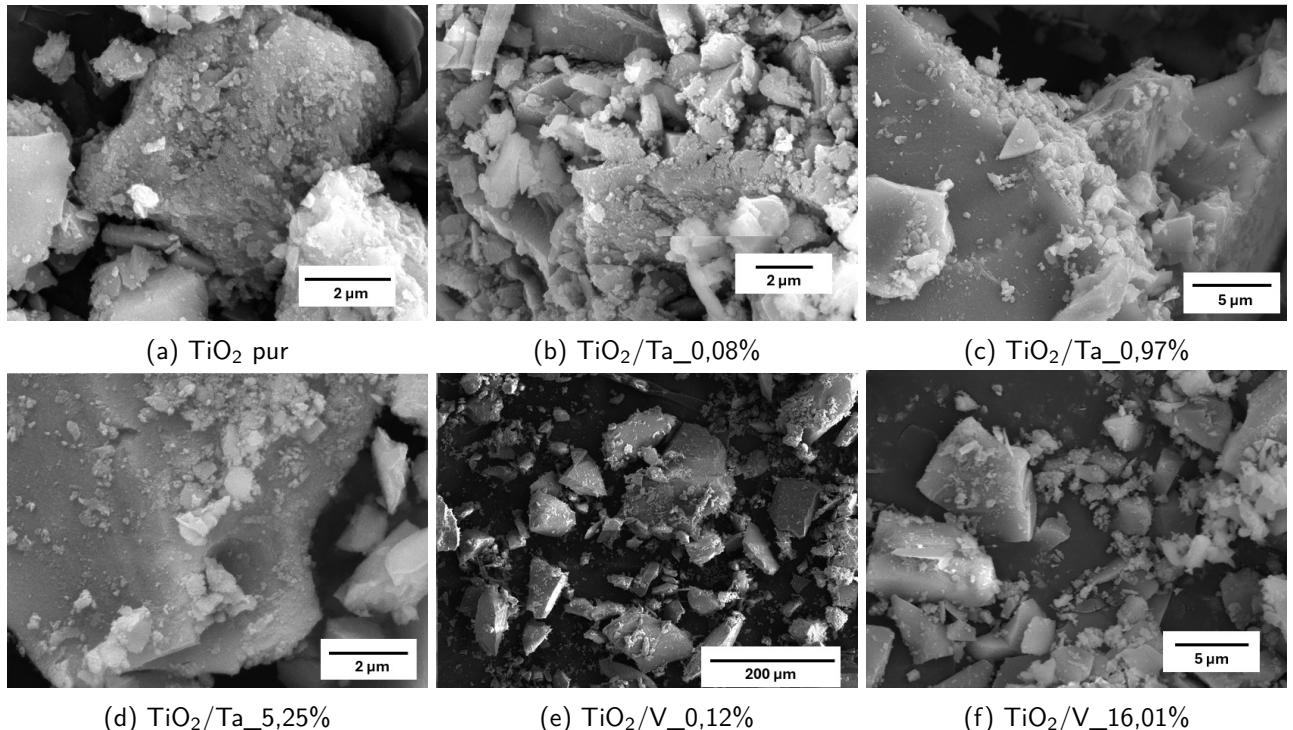


FIGURE 3.6.1 – Micrographies MEB.

3.7 Micrographies MET

Les micrographies MET des échantillons TiO_2 pur, $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{5,25\%}$, $\text{TiO}_2/\text{V}_{16,01\%}$ à différentes échelles sont reprises dans la Figure 3.7.1. Les images présentées sont celles pourvues de la meilleure qualité qu'il ait été possible d'obtenir. Ces images sont analogues à celles présentées par Paul *et al.* (2023) [86], Malengreaux *et al.* (2017) [91] et Mahy *et al.* (2018b) [98].

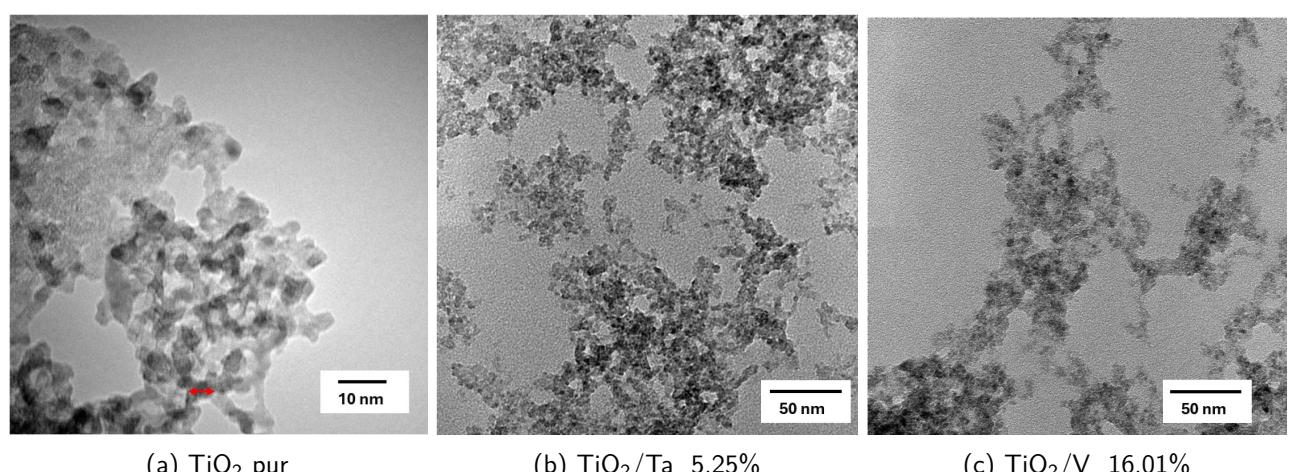


FIGURE 3.7.1 – Micrographies MET.

Tous les échantillons présentent une structure comparable constituée d'agrégats de nanoparticules de TiO_2 qui ne sont pas nettement définies dans les images MET en champ clair, probablement à cause de leur faible contraste [11]. La similarité entre les échantillons dopés et non dopé peut traduire une bonne dispersion des dopants dans la matrice de TiO_2 .

De plus, bien que ces particules ne soient pas parfaitement séparées, il est possible de discerner des formes qui rappellent de petites sphères, ce qui confirme l'hypothèse formulée dans la section 3. Sur la Figure 3.7.1a, une double flèche rouge indique le diamètre supposé d'une particule. En comparant ce diamètre avec l'échelle de 10 nm, il est estimé à environ 5 nm. Les diamètres des particules constituant les échantillons $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{5,25\%}$ et $\text{TiO}_2/\text{V}_{16,01\%}$ ont été déterminés de la même façon et sont repris dans la Table 3.5.1.

La taille moyenne des particules de TiO_2 estimée par MET, d_{TEM} , correspond dès lors à celle obtenue par DRX pour les cristallites dans la section 3.4 et à d_{BET} , dans la section 3.5. L'hypothèse selon laquelle les échantillons sont composés de nanoparticules de TiO_2 , chacune correspondant à une cristallite, peut alors être formulée, comme attendu avec ce type de synthèse [11, 96].

3.8 Composition de surface

L'analyse EDX a permis de confirmer la présence des éléments Ti et O ainsi que des éléments Ta ou V, représentés respectivement par des petits points rouges et roses sur les Figures 3.8.1 et 3.8.2, dans les échantillons. Sur les deux figures, les points correspondants aux dopants sont répartis de façon homogène à la surface des échantillons. Les échantillons mis en évidence sur ces figures sont ceux contenant les plus hautes teneurs de tantalum et de vanadium.

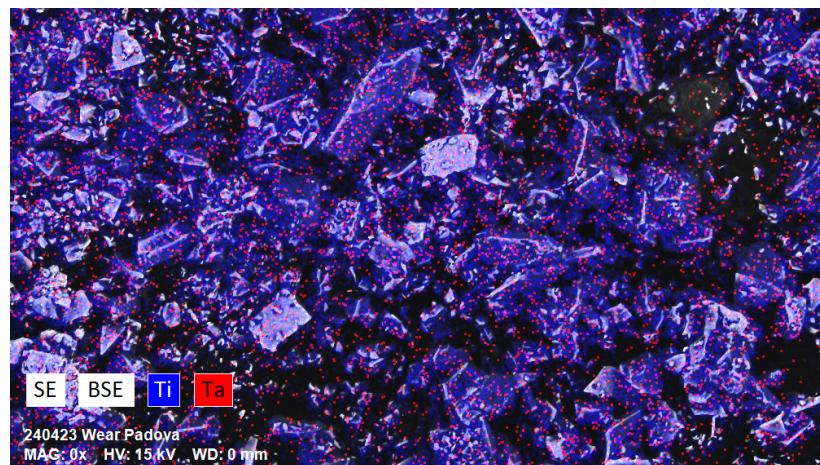


FIGURE 3.8.1 – EDX - $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{5,25\%}$.



FIGURE 3.8.2 – EDX - $\text{TiO}_2/\text{V}_{16,01\%}$.

Comme mentionné dans la section 2.4.5, cette technique permet d'obtenir des informations complémentaires sur la composition de surface des matériaux, notamment une estimation du pourcentage atomique des éléments la constituant. Sur base des pourcentages atomiques, le contenu en dopant dans les échantillons a été calculé et est repris dans la Table 3.5.1. Les valeurs obtenues sont assez proches des valeurs théoriques bien que légèrement inférieures. Cela suggère une répartition assez uniforme du dopant dans le matériau lors de la synthèse.

3.9 Composition, liaisons et états chimiques de surface

Pour obtenir davantage de données concernant la composition et les états chimiques des éléments en surface des photocatalyseurs, ainsi que pour vérifier l'efficacité du dopage au Ta et au V dans les réseaux de TiO_2 , une analyse XPS a été entreprise.

Le spectre XPS global de l'échantillon pur de TiO_2 est illustré à la Figure 3.9.1, où les pics correspondant au carbone, à l'oxygène et au titane sont clairement identifiés. Les spectres des photocatalyseurs dopés présentent ces mêmes pics, auxquels s'ajoutent des pics associés aux éléments Ta ou V, comme démontré respectivement sur les Figures 3.9.2 et 3.9.3.

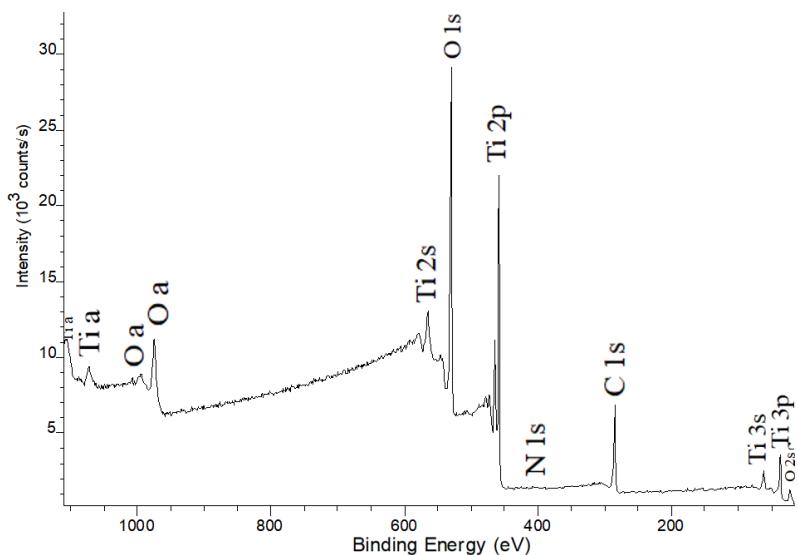


FIGURE 3.9.1 – Spectre XPS : TiO_2 pur.

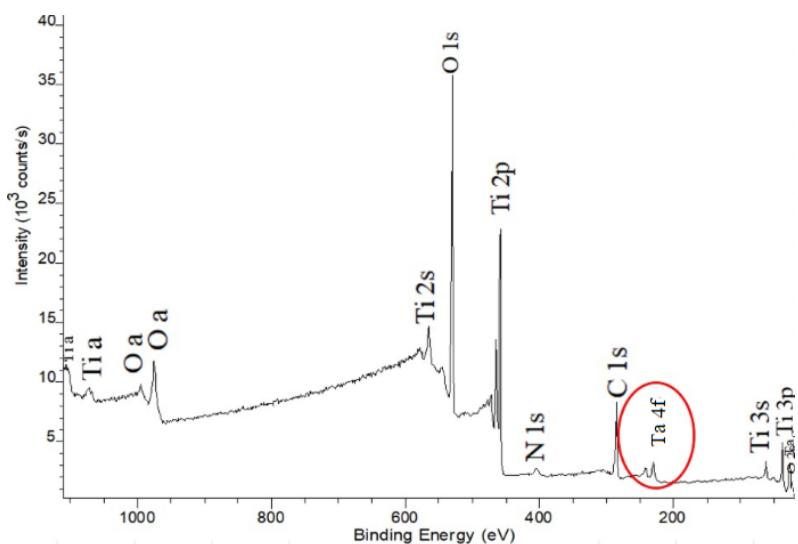


FIGURE 3.9.2 – Spectre XPS : échantillons dopés au Ta.

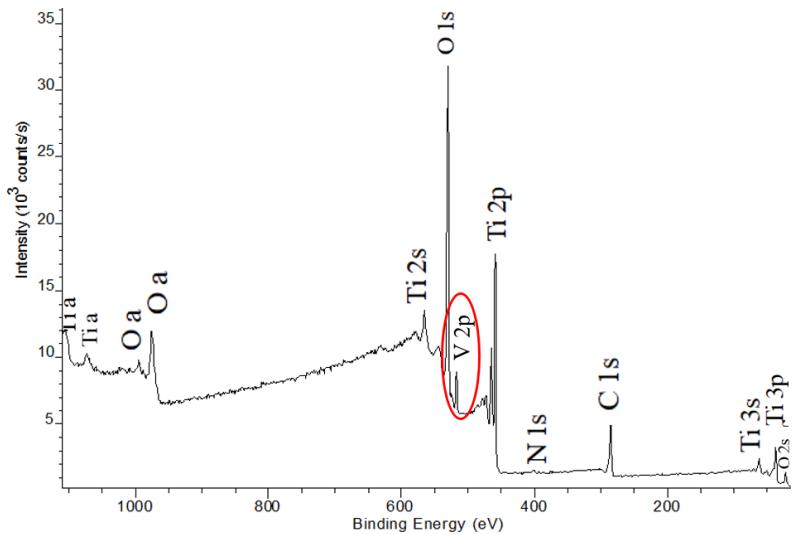


FIGURE 3.9.3 – Spectre XPS : échantillons dopés au V.

Des agrandissements des différents pics caractéristiques sont repris sur les Figures 3.9.4 et 3.9.5, ainsi que sur le set de Figures 3.9.6.

Sur les Figures 3.9.4 et 3.9.5, le spectre XPS à haute résolution du Ti 2p dans les différents échantillons révèle deux pics de couplage spin-orbite, notés 3/2 et 1/2. Ces pics caractéristiques sont observés à des énergies de liaison de 458,6 eV et 464,3 eV, respectivement, avec une séparation de 5,7 eV, typique de l'espèce Ti^{4+} dans le TiO_2 . Ces observations sont également mises en avant dans les articles [87, 88, 96, 99, 100]. Les spectres des différents échantillons ne présentent pas de différences significatives, excepté peut-être pour des concentrations plus élevées en dopant, tel que dans le cas du $\text{TiO}_2/\text{V}_{16\%}$, qui montre des pics dans la région du Ti 2p d'intensité légèrement plus faible que dans le cas des autres échantillons.

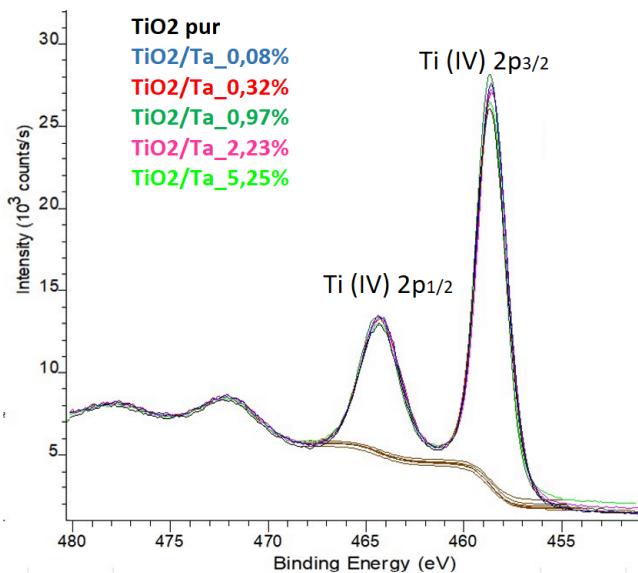


FIGURE 3.9.4 – Spectre XPS Ti 2p échantillons dopés au Ta.

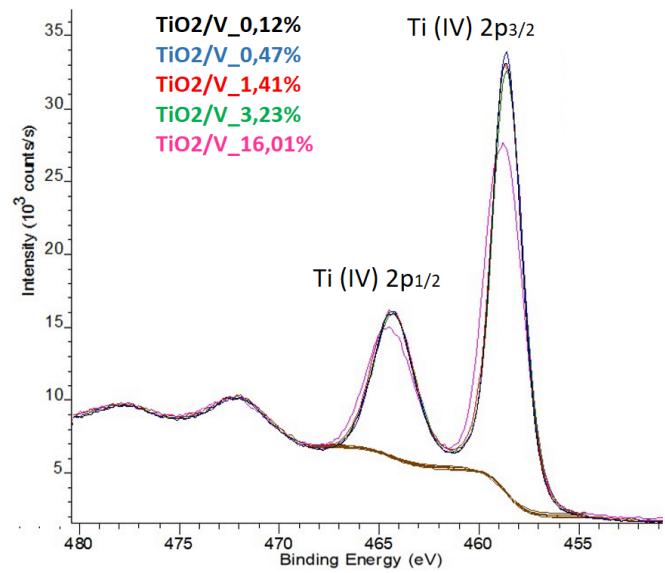


FIGURE 3.9.5 – Spectre XPS Ti 2p échantillons dopés au V.

Sur les spectres des Figures 3.9.1, 3.9.2 et 3.9.3, il est également pertinent de noter l'existence d'un pic N 1s, impliquant la présence d'azote dans tous les échantillons, y compris le TiO_2 pur.

Le spectre N 1s (cf. Figure 3.9.6a) révèle un pic principal centré autour de 400 eV, avec deux pics secondaires observés près de 404 et 407 eV. Ces derniers sont attribués à des résidus de nitrites et nitrates, résultants de l'acide nitrique utilisé lors de la synthèse.

Dans la littérature scientifique, notamment dans l'article de Mahy *et al.* (2018a) [96], la présence d'un pic N 1s autour de 400 eV peut être attribuée à différentes sources dont les groupements NH_x, NO_x, NHOH, qui sont généralement associés à des impuretés, ainsi qu'aux sites Ti–O–N interstitiels. Cependant, dans le cadre de cette étude, la substitution Ti–N–O est exclue, étant donné l'absence systématique du pic spécifique vers 395 eV. De plus, l'absence d'un pic vers 455–456 eV élimine la possibilité de la présence d'espèces Ti–N. Par conséquent, la faible concentration d'azote, observée dans tous les échantillons, provient sans doute principalement de l'acide nitrique utilisé lors de la synthèse, ce qui correspond à un faible dopage et peut donc mener à un renforcement de leur activité photocatalytique.

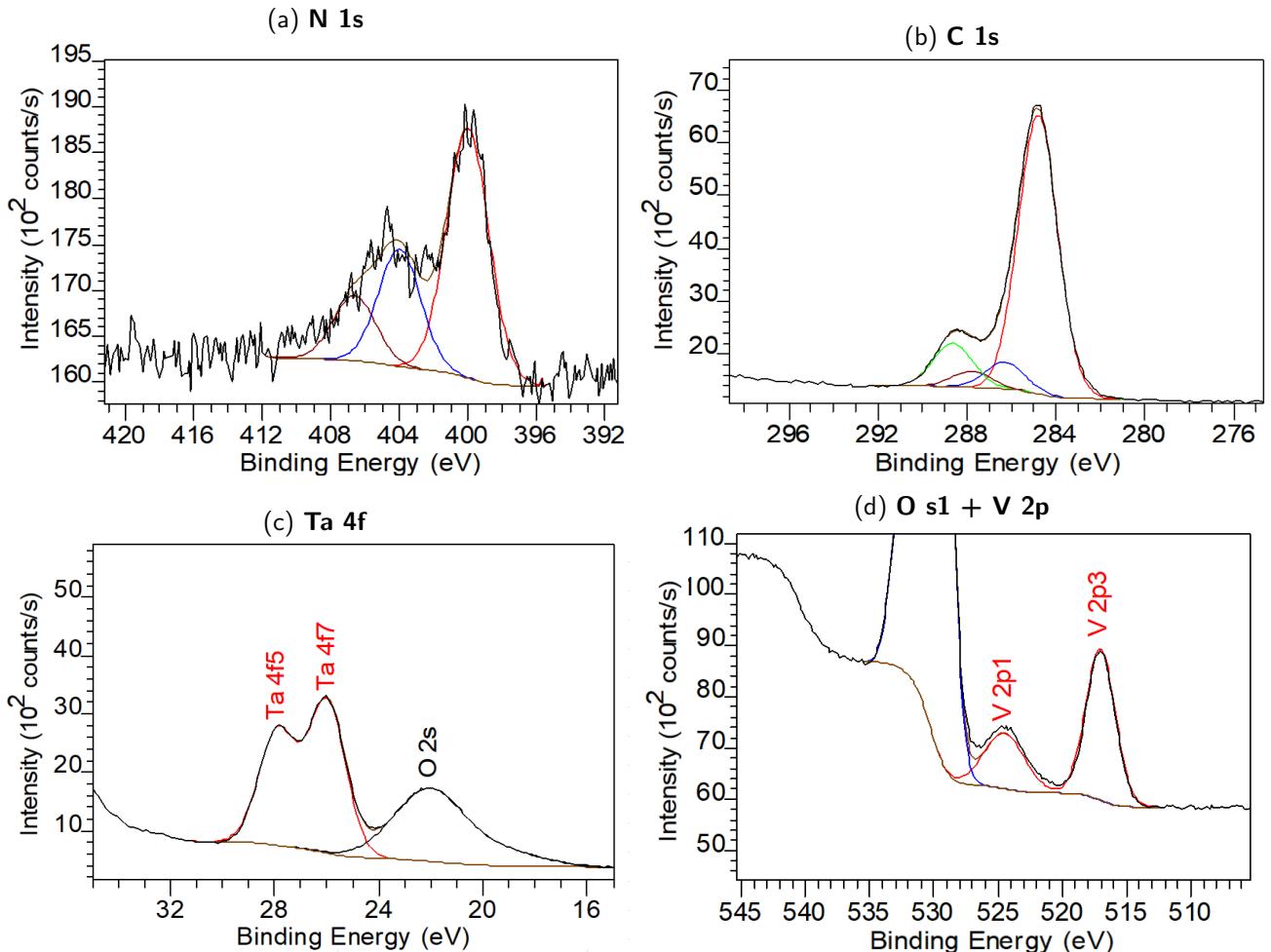


FIGURE 3.9.6 – Spectres XPS.

En ce qui concerne la contribution C 1s, celle-ci se divise en quatre composantes distinctes (Figure 3.9.6b). La contribution C–(C, H) à 284,8 eV est attribuable à une contamination classique du carbone aliphatique (résultant de la pollution par l'huile) utilisé pour calibrer les mesures. Le pic à 286,3 eV indique la présence de carbone lié à l'oxygène ou à l'azote (C–(O, N)) tandis que le signal à environ 287,8 eV est associé à la présence de carbone doublement lié à l'oxygène : C=O, O–C–O (une partie de ce carbone peut provenir du CO₂ présent dans l'air, absorbé à la surface de l'échantillon comme mentionné par Wang T. *et al.* (2017) [99]). Enfin, un pic à 288,7 eV suggère la présence de la liaison O=C–O. Tous les échantillons présentent une décomposition similaire du signal C 1s.

Quant à la contribution O 1s, elle se décompose habituellement en trois pics distincts. Le principal, à 530 eV, visible en partie sur la Figure 3.9.6d, correspond à la liaison Ti–O dans le TiO₂. Ce pic est aussi repéré dans les analyses XPS de Sudrajat *et al.* (2018) [88] et Cui *et al.* (2017) [101]. Dans chaque échantillon, le rapport O 1s (530 eV)/Ti 2p est supérieur à 2 (~ 3), ce qui indique une quantité d'oxygène excédentaire par rapport à celle nécessaire pour la formation du TiO₂ stœchiométrique. Pour expliquer ce phénomène, il est important de considérer plusieurs facteurs. Tout d'abord, un excès d'oxygène est introduit lors de l'utilisation

d'acide nitrique. Ensuite, il convient de noter qu'aucune déconvolution du pic O 1s n'a été effectuée dans cette étude, ce qui signifie que la valeur mesurée inclut probablement la contamination. En d'autres termes, la proportion supplémentaire d'oxygène présente dans les échantillons est potentiellement due en partie à la préparation des échantillons dans des conditions atmosphériques ambiantes. Les deux autres composantes à plus haute énergie de liaison sont, de manière générale, plus difficiles à attribuer, car elles semblent être liées à l'oxygène du carbone (C-O, C=O, O-C=O) et/ou à la liaison à l'azote (N-O-Ti, N=O) dues à la contamination, selon Mahy *et al.* (2018a) [96].

La Figure 3.9.6c présente le spectre d'analyse XPS du Ta, où les pics à 26,0 eV et 27,8 eV sont associés aux orbitales Ta 4f et attribués à un état d'oxydation Ta⁵⁺, suggérant ainsi un dopage réussi du Ta, potentiellement sous forme de Ta₂O₅, dans le TiO₂. Ces conclusions sont basées sur les discussions établies par Sudrajat *et al.* (2018) [88], Cui *et al.* (2017) [101] et Kumaravel *et al.* (2022) [102]. L'énergie de liaison de l'émission de Ta 4f reste constante parmi les échantillons, à l'exception de son intensité, qui augmente avec la quantité de Ta dopé [88]. Sur la même figure, un petit pic observé aux alentours de 22 eV est attribué à O 2s.

Enfin, sur la Figure 3.9.6d, l'existence des pics V 2p 3/2 et V 2p 1/2 à des énergies de liaison de 517 eV et 524,5 eV, environ, indique la présence d'ions V⁵⁺ dans le TiO₂ dopé au V, supposément sous forme de V₂O₅, comme proposé par Wang T. *et al.* (2017) [99] et Chen Y-W. *et al.* (2015) [103]. Ces ions V⁵⁺, présentant habituellement un nombre de coordination égal à six, sont assez facilement substitués aux sites Ti⁴⁺ dans le réseau TiO₂ en raison de leurs rayons ioniques similaires, formant ainsi des structures substituées dans le TiO₂ dopé au vanadium [99].

En dernière remarque, il convient de noter qu'en général, lors du dopage d'ions métalliques dans un état d'oxydation +5, une réduction partielle des ions Ti⁴⁺ en ions Ti³⁺ est anticipée. Selon Cui *et al.* (2017) [101], cela peut se traduire par l'apparition d'une légère épaule sur les côtés à basse énergie de liaison des pics Ti⁴⁺ 2p 3/2 et Ti⁴⁺ 2p 1/2 respectivement. Cette formation de défauts Ti³⁺ pourrait résulter d'un excès de charge positive, induisant un déséquilibre de charge dans le réseau cristallin, en conséquence de la substitution du Ti par le Ta ou le V et/ou de la formation de lacunes d'oxygène, comme indiqué par Kumaravel *et al.* (2022) [102] et Shukla *et al.* (2023) [104]. Concernant la substitution, le rayon atomique du Ti³⁺ (0,67 Å) est légèrement plus grand que celui du Ta⁵⁺ (0,64 Å) [102] et légèrement plus petit que celui du V⁵⁺ (0,68 Å) [105].

Ceci étant, dans les spectres analysés, aucun signal évident relatif au Ti³⁺ n'a été observé. Cela est probablement dû aux faibles niveaux de dopage utilisés.

Les quantifications XPS ont aussi permis d'obtenir les pourcentages atomiques relatifs aux espèces présentes en surface des échantillons et de calculer le contenu en dopants dans les échantillons de TiO₂ dopés au vanadium et au tantale, comme présenté dans la Table 3.5.1. Il est observé que, dans la majorité des cas, le pourcentage molaire déterminé par XPS dépasse la valeur théorique attendue, à l'exception des échantillons TiO₂/V_3,23% et TiO₂/V_16,01%. Pour ces derniers, le pourcentage calculé est légèrement inférieur à la valeur théorique prévue.

En comparant les contenus en dopants mesurés par EDX à ceux obtenus avec l'XPS, il s'avère qu'ils sont similaires pour l'échantillon TiO₂/V_16,01% et qu'ils divergent significativement pour le TiO₂/Ta_5,25%. En effet, la mesure XPS de 7,99% est bien au-delà des 3,98% estimés par EDX. Il faut cependant tenir compte du fait que ces mesures sont réalisées sur une très petite portion des échantillons. Par conséquent, effectuer plusieurs mesures sur différentes parties de l'échantillon serait préférable pour obtenir une moyenne représentative et identifier d'éventuelles inhomogénéités dans le dopage.

3.10 Propriétés optiques

Les spectres de réflectance diffuse UV-visible, soit l'évolution de la fonction Kubelka-Munk normalisée $F(R_\infty)$ en fonction de la longueur d'onde (λ), sont présentés pour les échantillons TiO_2 pur, $\text{TiO}_2/\text{Ta}_0,08\%$, $\text{TiO}_2/\text{Ta}_0,32$, $\text{TiO}_2/\text{Ta}_0,97\%$, $\text{TiO}_2/\text{Ta}_2,23\%$ et $\text{TiO}_2/\text{Ta}_5,25\%$, à la Figure 3.10.1, et pour les échantillons TiO_2 pur, $\text{TiO}_2/\text{V}_0,12\%$, $\text{TiO}_2/\text{V}_0,47\%$, $\text{TiO}_2/\text{V}_1,41\%$, $\text{TiO}_2/\text{V}_3,23\%$ et $\text{TiO}_2/\text{V}_16,01\%$ à la Figure 3.10.2.

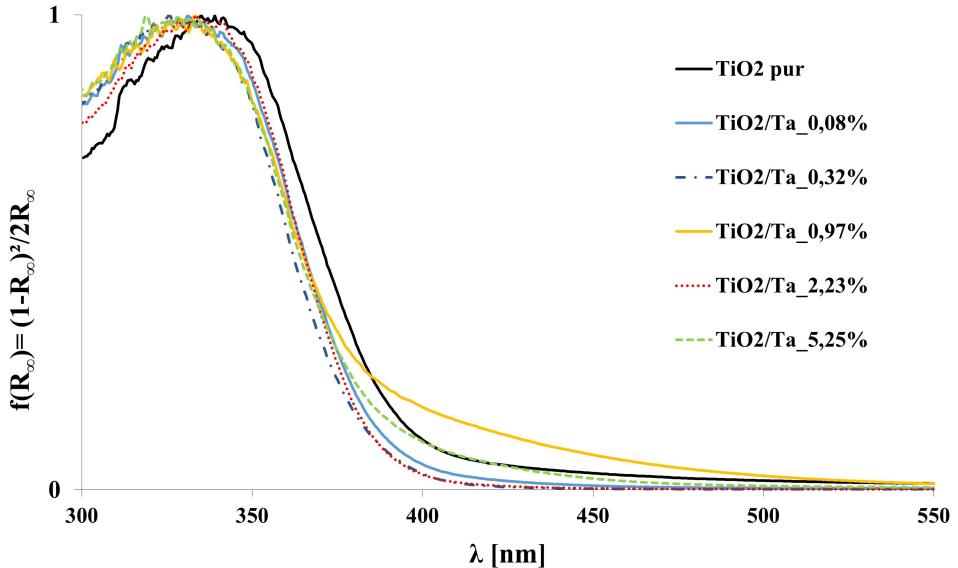


FIGURE 3.10.1 – DRS : Fonction de Kubelka-Munk normalisée, série au Ta.

Il a été établi, dans la section 1.5, que le TiO_2 pur absorbe uniquement dans la région UV (≤ 395 nm).

Comme le montre la Figure 3.10.1, l'augmentation de la concentration en tantale dans les échantillons entraîne un décalage vers le bleu des bords d'absorption, correspondant à des énergies plus élevées, par rapport à l'échantillon pur. Cette constatation rejoue celle faite par Alim *et al.* (2017) dans l'article [106]. L'échantillon $\text{TiO}_2/\text{Ta}_0,32\%$ présente le décalage maximal vers le bleu, bien que tous les spectres soient relativement concentrés dans une même zone. Par ailleurs, ce décalage ne semble pas directement corrélé à la teneur en dopant dans les échantillons, ce qui pourrait être dû à la gamme étroite de faibles concentrations en dopant utilisée.

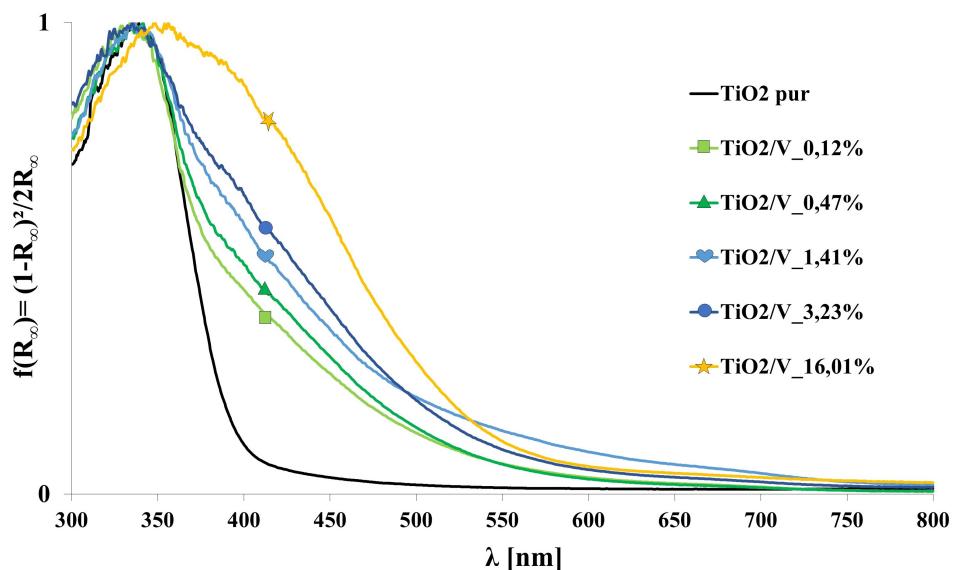


FIGURE 3.10.2 – DRS : Fonction de Kubelka-Munk normalisée, série au V.

En revanche, sur la Figure 3.10.2, les échantillons dopés au vanadium affichent un décalage vers le rouge du gap d'énergie interdite et une augmentation de l'absorption de la lumière visible proportionnelle à la concentration de dopant. Cette observation est également réalisée dans les articles [89, 99, 107]. Ce déplacement vers des longueurs d'onde plus élevées, donc vers des énergies plus faibles, peut se traduire visuellement par la coloration orange-brun des échantillons dopés au vanadium. Une bande d'absorption peu définie dans la plage de 650 à 700 nm est aussi observée sur les spectres et est supposée due à la transition d-d des électrons V 3d, comme indiqué par Liu B. et al. (2009) [89]. L'échantillon TiO₂/V_16,01% présente le décalage maximal vers le rouge, atteignant une longueur d'onde aux alentours de 550 nm. Cela suggère que le dopage au vanadium étend la plage d'absorption optique du TiO₂ du domaine UV à celui de la lumière visible, ce qui pourrait potentiellement augmenter l'efficacité de la dégradation photocatalytique.

D'après les analyses de Wang T. et al. [99], ce phénomène peut, à priori, être expliqué par le remplacement du Ti par le V dans les réseaux de TiO₂, formant ainsi un niveau d'énergie de dopage intermédiaire causé par les électrons V 3d dans la bande interdite de TiO₂. De plus, étant donné que le rayon de V est plus petit que celui de Ti, la distance entre Ti et O est réduite, favorisant la transition des électrons photogénérés de O 2p à Ti 3d. Par ailleurs, l'ion V⁵⁺, ayant une charge positive plus élevée et un rayon plus petit que l'ion Ti⁴⁺, exerce un effet de polarisation sur O.

Pour poursuivre l'analyse, étant donné les ambiguïtés dans la littérature concernant la nature de la transition optique dans le TiO₂ [106], les énergies de bande interdite directe et indirecte, notées $E_{g,direct}$ [eV] et $E_{g,indirect}$ [eV], ont été déterminées. Ces valeurs ont été obtenues en traçant d'abord les transformées normalisées des fonctions de Kubelka-Munk, soit respectivement $(F(R_\infty)h\nu)^2$ et $(F(R_\infty)h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons, $h\nu$, puis en déterminant l'intersection entre l'extrapolation de la partie linéaire des transformées normalisées et l'axe $h\nu$. Dans la littérature, notamment dans les articles [86, 88, 106], le graphique de $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$ par rapport à l'énergie des photons ($h\nu$) est appelé graphique de Tauc.

Pour une meilleure compréhension visuelle, les Figures 3.10.3 et 3.10.4 illustrent cette procédure pour les échantillons dopés au tantale. Les Figures 6.5.5 et 6.5.6, obtenues selon la même méthode et concernant les échantillons dopés au vanadium, sont placées en annexe pour éviter un encombrement de cette section.

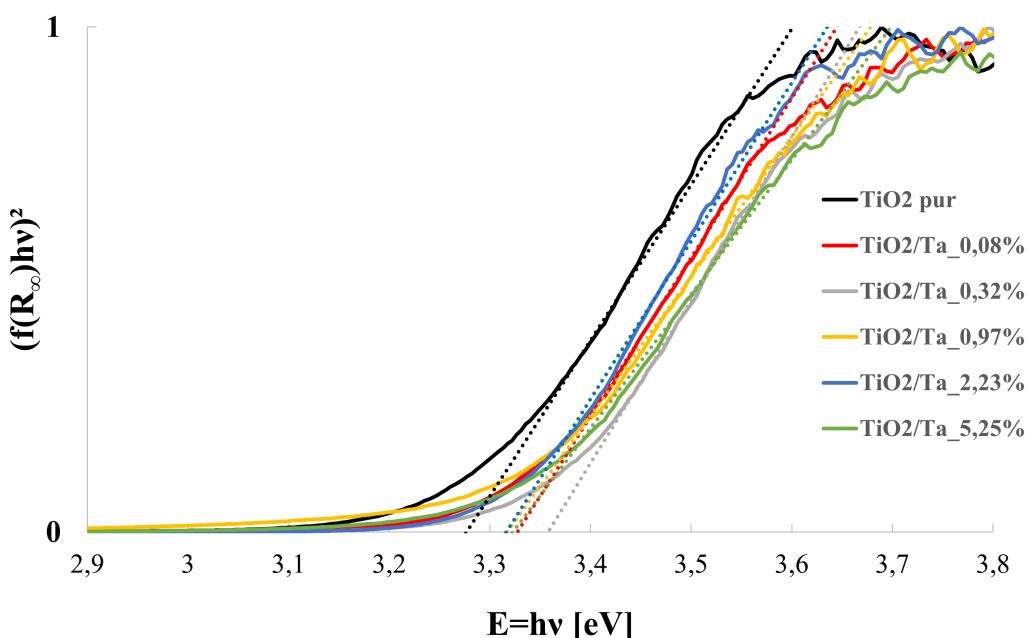


FIGURE 3.10.3 – DRS : Transformée normalisée de la fonction de Kubelka-Munk pour la détermination de la largeur de bande interdite directe, série au Ta.

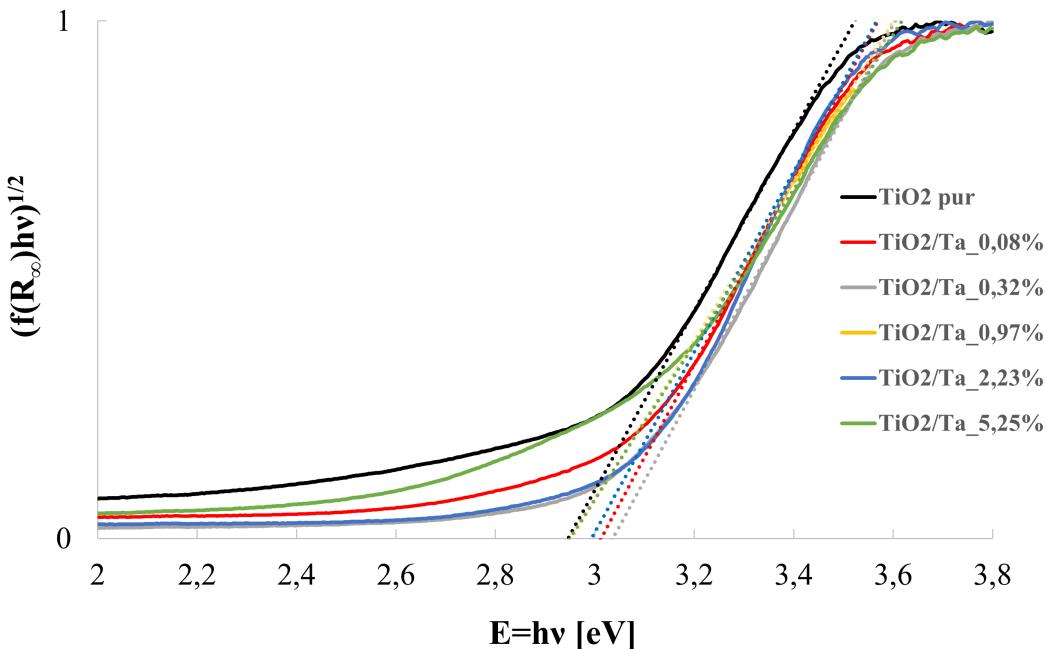


FIGURE 3.10.4 – DRS : Transformée normalisée de la fonction de Kubelka-Munk pour la détermination de la largeur de bande interdite indirecte, série au Ta.

Les valeurs précises des énergies de bande interdite directe et indirecte, déterminées pour les échantillons sélectionnés, sont répertoriées dans la Table 3.5.1. En combinant les résultats numériques de cette table et des graphiques 3.10.3 et 3.10.4, il apparaît que les échantillons dopés au tantale présentent des valeurs légèrement plus élevées d'énergies de bande interdite, directe et indirecte, que le TiO_2 pur. Ce décalage peut éventuellement être attribué à la formation d'oxydes tels que le Ta_2O_5 , un composé inorganique avec une bande interdite plus élevée que celle du TiO_2 (~ 4 contre les 3,2 eV de l'anatase) [108]. Ce résultat serait alors comparable à celui obtenu pour le ZrO_2 dans l'article de Mahy *et al.* (2019) [11].

À l'inverse, la largeur de la bande interdite, qu'elle soit directe ou indirecte, diminue de manière monotone avec l'augmentation de la quantité de vanadium. La présence hypothétique d'espèces cristallines de V_2O_5 , ayant une bande interdite de ~ 2 eV [100], pourrait en partie expliquer ce résultat. Ainsi, comparé au TiO_2 pur, les propriétés d'absorption de la lumière visible des échantillons de TiO_2 dopés au V pourraient théoriquement être significativement améliorées.

3.11 Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif

D'après les résultats présentés dans le Tableau 3.11.1, l'analyse par ICP-AES révèle la présence notable de Ti et de Ta ou V dans les échantillons. Contrairement aux mesures obtenues par XPS, l'ICP-AES ne permet pas de déterminer l'état d'oxydation spécifique du Ta et du V dans ces échantillons.

Les taux de dopants dans chaque échantillon, mesurés par ICP-AES, XPS et EDX, répertoriés dans la Table 3.5.1, sont également repris dans la Table 3.11.1 pour plus de clarté.

On remarque que les pourcentages réels mesurés de dopants sont généralement assez proches des valeurs théoriques pour les échantillons dopés au Ta. Il convient de noter que l'échantillon avec une teneur de 5,25% a été réalisé à partir de la fin du flacon de précurseur de Ta, ce qui a pu entraîner une variation par rapport à la quantité théorique estimée. Par conséquent, une légère sur-estimation de la valeur réelle n'est pas surprenante. En tenant compte de cette explication, le contenu en dopant mesuré par XPS pour ce même échantillon, soit 7,99%, peut encore une fois refléter une certaine inhomogénéité des résultats. Ainsi, la mesure devrait être répétée sur d'autres fractions de cet échantillon pour avoir plus d'explications.

Pour les échantillons dopés au vanadium, il y a un écart plus significatif entre les valeurs théoriques et mesurées, suggérant probablement une imprécision dans le dosage, avec la plus grande disparité observée pour l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{V}_0,12\%$, soit un surdosage de près de 0,7% mol.

TABLE 3.11.1 – Pourcentages massiques obtenus par ICP-AES et contenus en dopants mesurés par ICP-AES, XPS et EDX.

Échantillons	Ti	Ta	V	Contenu en dopant mesuré		
				ICP-AES		XPS
				% massique	% molaire	EDX
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_0,08\%$	51,8	0,17	—	0,08	0,22	—
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_0,97\%$	50,0	2,27	—	1,19	2,08	—
$\text{TiO}_2/\text{Ta}_5,25\%$	45,8	8,34	—	4,58	7,99	3,98
$\text{TiO}_2/\text{V}_0,12\%$	51,1	—	0,46	0,83	0,58	—
$\text{TiO}_2/\text{V}_1,41\%$	48,2	—	1,00	1,90	1,72	—
$\text{TiO}_2/\text{V}_16,01\%$	45,0	—	7,92	14,19	15,53	15,27

3.12 Activité photocatalytique

Les performances photocatalytiques des échantillons préparés ont été évaluées pour la minéralisation du PNP, et donc sa dégradation au fil du temps. Pour rappel, dans la section 2.5, cette dégradation est définie par le pourcentage de polluant restant en solution au cours du temps, D_{PNP_i} (%). Les mesures ont été réalisées avec un spectrophotomètre et se basent sur la valeur d'absorbance maximale située à $\lambda \sim 318$ nm.

Dans plusieurs études antérieures menées par le laboratoire NCE de l'Université de Liège, [1, 11, 91, 96], des tests d'adsorption ont été effectués dans l'obscurité pour de nombreux photocatalyseurs différents. Les résultats ont montré que la concentration en polluant mesurée dans la solution à la fin des tests sans irradiation lumineuse n'était pas significativement différente de la concentration initiale. De plus, aucune dégradation spontanée du PNP n'apparaissait sous lumière UV-visible en l'absence de photocatalyseur. Par conséquent, ces tests ont confirmé que la concentration de PNP dans la solution restait constante en l'absence d'illumination et/ou de photocatalyseurs, et que la dégradation de PNP mesurée sous illumination était uniquement due à l'activité photocatalytique des photocatalyseurs synthétisés. Dès lors, dans cette étude, l'absorbance de la solution initiale de PNP est utilisée pour calculer la valeur de la concentration initiale en PNP. Cette valeur correspond au terme " $[PNP]_0$ " dans l'équation 2.5.1, qui permet d'estimer le pourcentage de dégradation du PNP au cours du temps, pour chaque échantillon.

Les expériences photocatalytiques ont été répétées au moins trois fois pour chaque photocatalyseur sous lumière UV-visible afin de faciliter le traitement statistique des données mesurées. Sous lumière visible uniquement, des triplicatas ont été réalisés pour les échantillons dopés au tantale, car ces échantillons semblaient efficaces sous lumière UV-visible. En revanche, les échantillons dopés au vanadium ont été testés uniquement en duplicita, leur photoactivité étant significativement inférieure et non satisfaisante. De plus, les échantillons dopés au vanadium étant nombreux, une sélection a été réalisée. Cette sélection est la même que celle adoptée pour les caractérisations XPS et DRS à savoir : $\text{TiO}_2/\text{V}_0,12\%$, $\text{TiO}_2/\text{V}_0,47\%$, $\text{TiO}_2/\text{V}_1,41\%$, $\text{TiO}_2/\text{V}_3,23\%$ et $\text{TiO}_2/\text{V}_16,01\%$.

Sous irradiation UV-visible, chaque essai photocatalytique s'étend sur 24 heures sous l'illumination d'une lampe halogène. La dégradation estimée du PNP, D_{PNP_i} , est évaluée aux instants t_i , avec $i = 1, 2$ et 3 , correspondant respectivement à 5, 8 et 24 heures. La valeur de D_{PNP_3} est utilisée comme référence pour comparer les différentes performances photocatalytiques des échantillons, car les différences de dégradation entre les photocatalyseurs sont les plus marquantes après 24 heures.

Sous lumière visible ($\lambda > 395$ nm), les échantillons sont pourvus d'un filtre stoppant les longueurs d'onde inférieures ou égales à 395 nm. Le test photocatalytique est également réalisé sur 24 heures, avec une évaluation de D_{PNP_i} après 5 et 24 heures seulement, soit à t_1 et t_3 . Aucune mesure intermédiaire n'est effectuée car les réactions sont plus lentes sous lumière visible. Dans ce contexte, D_{PNP_3} est aussi utilisé comme paramètre de comparaison pour les différentes activités photocatalytiques des échantillons.

Dans les Figures 3.12.1 et 3.12.2, correspondant respectivement aux échantillons dopés au tantale et au vanadium, la dégradation photocatalytique du PNP après 24 heures sous irradiation UV-visible est représentée en jaune, tandis que celle sous lumière visible uniquement est en orange.

La Table 3.12.1 présente les valeurs moyennes de dégradation calculées au cours du temps. Des tableaux plus détaillés, incluant notamment les valeurs d'absorbance et de dégradation intermédiaires ainsi que les valeurs des écarts types, sont disponibles en annexe pour chaque essai (cf. Figures 6.5.7 et 6.5.8).

Enfin, une comparaison des performances photocatalytiques de l'échantillon calciné, TiO_2/V_C , par rapport au non calciné, $TiO_2/V_0,12\%$, est également établie à la fin de cette section.

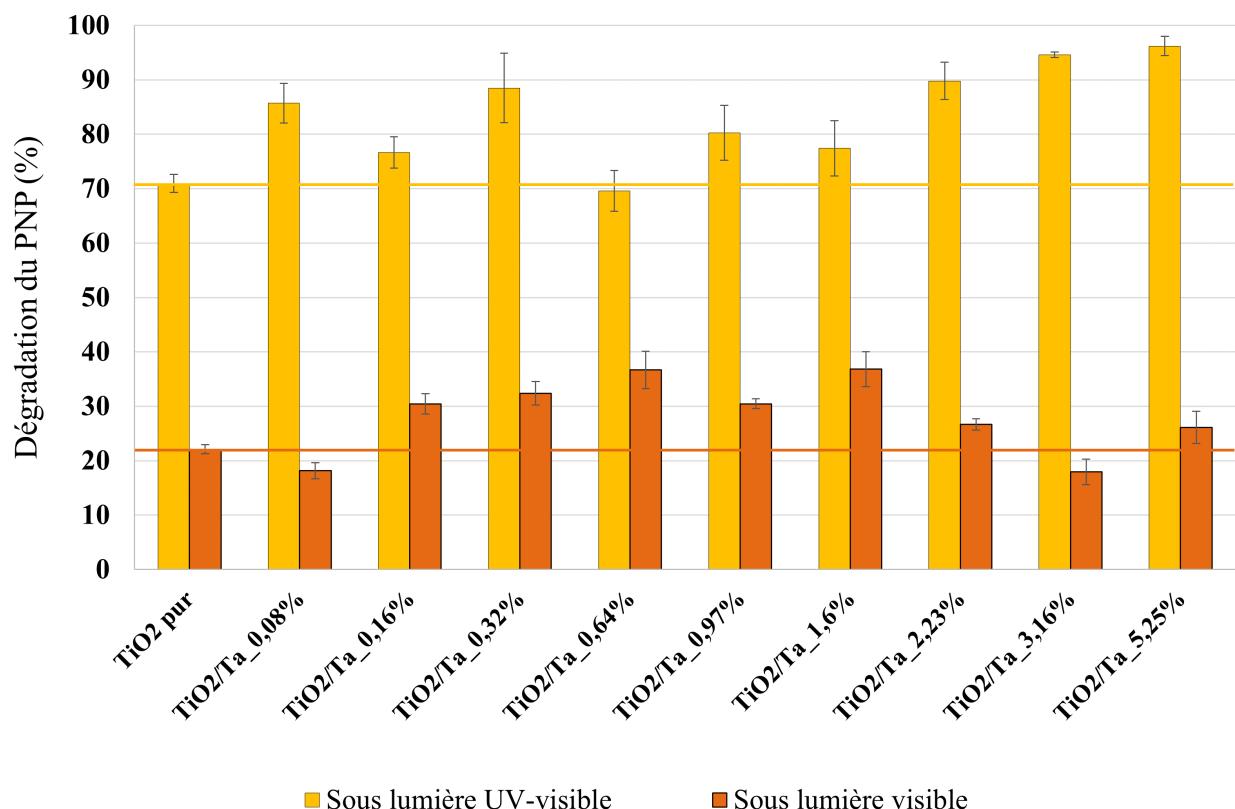


FIGURE 3.12.1 – Dégradation du PNP (%) sous lumière UV-visible et sous lumière faiblement énergétique : série au Ta.

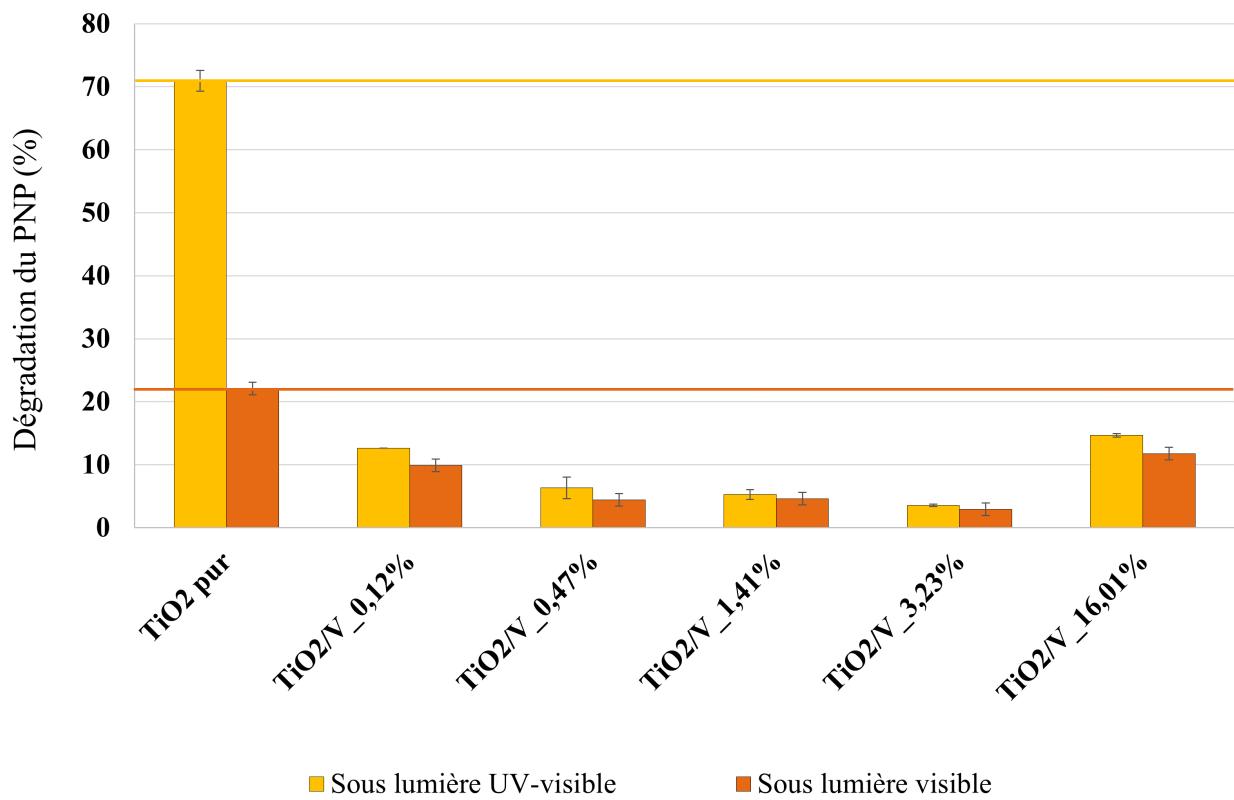


FIGURE 3.12.2 – Dégradation du PNP (%) sous lumière UV-visible et sous lumière faiblement énergétique : série au V.

TABLE 3.12.1 – Dégradation moyenne du PNP au cours du temps.

Échantillons	Dégradation moyenne (%)						
	Sous lumière UV-visible			Sous lumière visible			
	Écart type	<i>t</i> ₁	<i>t</i> ₂	<i>t</i> ₃	Écart type	<i>t</i> ₁	<i>t</i> ₃
TiO ₂ pur	2	14	26	71	1	9	22
TiO ₂ /Ta_0,08%	4	17	32	86	2	7	18
TiO ₂ /Ta_0,16%	3	16	28	77	2	14	30
TiO ₂ /Ta_0,32%	6	24	39	88	2	14	32
TiO ₂ /Ta_0,64%	4	16	25	70	3	14	37
TiO ₂ /Ta_0,97%	5	16	28	80	1	13	30
TiO ₂ /Ta_1,6%	5	15	29	77	3	14	37
TiO ₂ /Ta_2,23%	3	16	32	90	1	8	27
TiO ₂ /Ta_3,16%	1	17	33	95	2	4	18
TiO ₂ /Ta_5,25%	2	16	34	96	3	9	26
TiO ₂ /V_0,12%	2	4	8	13	0	6	10
TiO ₂ /V_0,24%	0	1	5	9	0	2	5
TiO ₂ /V_0,47%	0	2	4	6	0	2	4
TiO ₂ /V_0,94%	1	1	4	8	0	2	3
TiO ₂ /V_1,41%	0	2	4	5	0	2	5
TiO ₂ /V_2,33%	0	0	5	7	2	0	4
TiO ₂ /V_3,23%	0	0	7	4	0	1	3
TiO ₂ /V_16,01%	0	4	14	15	0	4	12

3.12.1 Sous lumière UV-visible

En combinant les informations de la Table 3.12.1 et de la Figure 3.12.1, on peut voir que pour l'échantillon de TiO_2 pur, le taux de dégradation du PNP après 24 heures, D_{PNP3} , est de 71%.

Avec l'introduction de dopants, des variations de comportement photocatalytique sont observées. Sur la Figure 3.12.1, les échantillons dopés au tantale présentent globalement une activité photocatalytique supérieure à celle du TiO_2 pur à l'exception de l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{0,64\%}$ dont $D_{PNP3} = 70\%$ ³. En particulier, l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{5,25\%}$ se démarque en atteignant 96% de dégradation du PNP, suivi de près par $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{3,16\%}$ et $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{2,23\%}$ avec respectivement 95% et 90% de dégradation.

Cette amélioration générale de l'activité photocatalytique du dioxyde de titane avec le dopage au tantale est d'ailleurs également reportée par Paul *et al.* (2023) [86] et Sudrajat *et al.* (2022) [88], notamment dans le cadre de la dégradation de pigments tels que le bleu de méthylène ou la rhodamine B et de perturbateurs endocriniens comme le Bisphénol A.

Par contre, sur la Figure 3.12.2, l'activité photocatalytique sous UV diminue drastiquement avec l'ajout de vanadium en tant que dopant, par rapport au TiO_2 pur. Ce constat est indépendant de la teneur en dopant incorporée lors de la synthèse. Dans cette série d'échantillons, l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{V}_{16,01\%}$ présente la meilleure activité photocatalytique, dégradant seulement 15% du PNP, suivi par $\text{TiO}_2/\text{V}_{0,12\%}$, qui contient la plus faible teneur en vanadium et dont $D_{PNP3} = 13\%$. Pour les autres échantillons, l'activité photocatalytique diminue à mesure que la teneur en vanadium augmente.

Ces observations concordent en partie avec les conclusions de Wang B. *et al.* (2015) [100] et Li *et al.* (2009) [107]. En effet, dans ces articles, il est spécifié que l'activité photocatalytique la plus élevée est associée à de très faibles teneurs en vanadium et décroît avec des concentrations croissantes en vanadium. Cependant, cela ne suffit pas à expliquer la recrudescence de la dégradation mesurée pour l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{V}_{16,01\%}$. Il est important de noter que les teneurs en vanadium utilisées dans les synthèses étudiées dans ces articles sont parfois même inférieures à celles testées dans ce travail, allant de 0,005 à 1,5%, et ne couvrent ainsi pas des pourcentages aussi élevés que 16,01%.

Des recherches supplémentaires dans la littérature ont été menées pour tenter d'expliquer le comportement de l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{V}_{16,01\%}$. Toutefois, le manque d'articles prenant en compte des teneurs aussi élevées en vanadium ne permet pas de fournir une justification solide. De plus, le seul article pertinent, écrit par Sanchez Mendez *et al.* (2021) [109], présente des résultats contradictoires par rapport à ceux recueillis pour le $\text{TiO}_2/\text{V}_{16,01\%}$ dans cette étude. En effet, dans cet article, les auteurs observent une quasi-extinction de l'activité photocatalytique pour des teneurs en dopant comprises entre 10 et 20%, ce qui semble, de prime abord, plus en adéquation avec les résultats obtenus pour les autres échantillons.

Pour approfondir cette question, il serait donc pertinent d'envisager des tests avec des teneurs en vanadium encore plus élevées afin d'analyser l'émergence d'une potentielle tendance à de hautes concentrations en dopant.

3.12.2 Sous lumière visible

Les résultats expérimentaux de photocatalyse, présentés dans les Figures 3.12.1 et 3.12.2, révèlent une nette différence d'efficacité de dégradation entre la lumière UV-visible et la lumière visible seule, pour tous les échantillons.

De fait, la lumière visible est en général moins énergétique que la lumière UV-visible et en plus, le filtre qui entoure les échantillons réduit aussi, en partie, l'intensité lumineuse. Ce double effet entraîne donc une diminution de la probabilité de transfert des espèces photogénérées, ce qui se traduit par une augmentation proportionnellement plus faible de l'activité photocatalytique pour les échantillons dopés.

Sous lumière visible uniquement, la dégradation du PNP atteint 22% avec l'échantillon de TiO_2 pur, soit près de 50% de dégradation de moins que sous éclairage UV-visible. Par comparaison, selon l'article de Mahy *et al.*

3. Cette valeur est très proche de celle obtenue avec le TiO_2 pur. De plus, la valeur de l'écart-type pour cet échantillon montre que cette mesure n'est pas anormale par rapport aux autres échantillons.

(2019)[11], l'échantillon de TiO_2 pur, préparé selon le même type de synthèse, permet de dégrader $\sim 25\%$, soit une valeur similaire à celle obtenue dans ce travail, alors que l'Evonik P25 commercial ne dégrade que 12% du PNP sous lumière visible.

L'activité du TiO_2 pur synthétisé sous lumière visible découle probablement, en partie, du dopage à l'azote des échantillons réalisé lors de la synthèse avec l'utilisation d'acide nitrique, et est ainsi supérieure à celle de l'Evonik P25 ne contenant aucune trace d'azote [11].

Par ailleurs, le dopage au tantale contribue également à accroître la dégradation en fonction de la concentration en dopant. En effet, les échantillons dopés au tantale présentent toujours des activités légèrement supérieures à celle de l'échantillon pur, atteignant une dégradation maximale de 37%. Sous lumière visible, l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{1,6\%}$ affiche la meilleure performance en termes de dégradation du PNP. Sur base des résultats, il faut aussi mentionner que les échantillons présentant les pourcentages de dégradation les plus élevés sous UV-visible ne montrent pas les meilleures performances photocatalytiques sous lumière visible.

Quant aux échantillons dopés au vanadium, la tendance de dégradation reste similaire à celle observée dans le cas de l'illumination UV-visible, mais avec des pourcentages de dégradation encore plus faibles. Il est à noter que $\text{TiO}_2/\text{V}_{16,01\%}$ semble rester le plus efficace, atteignant 12% de dégradation du PNP, comme dans le cas de l'Evonik P25.

En outre, il est à noter que comme la réaction de dégradation sous lumière visible est plus lente, une plus grande différence de dégradation aurait peut-être été observée sur une durée plus longue. Cependant, en raison de la quantité d'échantillons et du temps disponible, cela n'était pas faisable dans le cadre de ce travail.

3.12.3 Influence du dopage sur l'activité photocatalytique

Divers paramètres abordés dans les sections précédentes, tels que la structure cristalline, la morphologie, la surface spécifique, le volume microporeux et la largeur de la bande interdite, sont modifiés en présence de dopants et peuvent influencer de manière significative l'activité photocatalytique des échantillons.

Premièrement, les résultats de l'analyse DRX permettent de conclure que ni la taille des nanoparticules, ni leur structure cristalline n'ont d'impact proéminent sur l'activité photocatalytique des échantillons. En effet, les échantillons sont tous constitués de nanoparticules de tailles similaires ~ 5 nm. Concernant la structure cristalline, l'anatase est généralement reconnue comme la phase la plus active pour la photocatalyse. Cependant, au vu des résultats présentés dans la Table 3.4.3, les proportions cristallines dans les échantillons ne varient que très peu d'un échantillon à l'autre et ne semblent pas justifier directement les performances plus ou moins bonnes des photocatalyseurs.

Deuxièmement, comme indiqué dans la section 3.5, une plus grande surface spécifique et une structure de pores bien développée présentent habituellement un avantage majeur pour l'activité photocatalytique. Or, la surface spécifique et le volume microporeux des échantillons dopés sont supérieurs à ceux du TiO_2 pur. Cependant, l'augmentation de ces paramètres ne semble pas directement corrélée à une meilleure activité photocatalytique, puisque les échantillons présentant la plus grande surface spécifique (et le plus grand volume microporeux) ne sont pas nécessairement les plus performants. Cette observation conduit à la conclusion que, bien que la surface spécifique puisse contribuer en partie à expliquer l'activité photocatalytique accrue des échantillons dopés, elle ne représente pas le facteur déterminant responsable des résultats supérieurs obtenus pour certains photocatalyseurs.

Ensuite, il est important de rappeler que, comme expliqué dans la section 1.4, lorsque les échantillons sont exposés à la lumière UV-visible, les matériaux à base de TiO_2 s'excitent, produisant des électrons (e^-) et des trous (h^+) dits "photogénérés".

Or, dans la section 3.10, en analysant les résultats, il a été suggéré que des espèces comme le Ta_2O_5 , ayant une bande interdite plus large que celle du TiO_2 pur, pouvaient être formées. Cela pourrait expliquer un décalage du spectre d'absorbance vers des longueurs d'onde plus courtes. Dès lors, hypothétiquement, une partie des h^+ photogénérés pourrait être transférée vers la bande de valence du Ta_2O_5 . Ainsi, la séparation

entre les e^- et les h^+ serait plus efficace, conduisant à une photoactivité accrue par rapport au TiO_2 pur, similairement au cas du ZrO_2 décrit dans l'article de Mahy *et al.* (2019) [11]. Dans ce travail, il est supposé que l'efficacité de cette séparation des charges augmente avec des teneurs théoriques en Ta plus élevées (entre 2,23 % et 5,25 %), sous illumination UV-visible. Cependant, il est essentiel de noter que les concentrations en dopant utilisées dans cette étude restent relativement basses, et que cette hypothèse pourrait ne plus tenir pour des concentrations en dopant $> 5,25\%$, comme discuté dans la section 1.7.

Concernant le dopage au vanadium, les sections 3.9 et 3.10 précédentes ont montré que les échantillons présentent une bande d'énergie interdite plus étroite que le TiO_2 pur, et l'hypothèse de la formation de la phase V_2O_5 a été proposée. Ainsi, bien que la surface spécifique soit élevée et que le rétrécissement de la bande interdite améliore initialement l'absorption de la lumière, il semble, d'après les travaux de Wang T. *et al.* (2017) [99], Wang B. *et al.* (2015) [100] et Lili *et al.* (2009) [107], que les sites dopés au vanadium et la phase V_2O_5 peuvent agir comme des pièges à électrons ou même comme des centres de recombinaison des paires électron-trou. Cela pourrait expliquer l'activité photocatalytique nettement inférieure observée par rapport au TiO_2 pur dans des conditions identiques. En effet, la recombinaison, déjà rapide des pairs $e^- - h^+$ pour le TiO_2 pur, pourrait être davantage accélérée par les niveaux intermédiaires créés au sein de la bande interdite.

3.12.4 Influence de la calcination sur l'activité photocatalytique

Il est important de mentionner que la plupart des articles scientifiques récents sur le dopage du TiO_2 avec du vanadium incluent des étapes de calcination. Comme indiqué précédemment dans ce manuscrit, sur une vingtaine d'articles, seuls deux considéraient une synthèse à basse température, sans étapes de calcination.

Ainsi, il semble pertinent de comparer les activités photocatalytiques des échantillons $\text{TiO}_2/\text{V}_{0,12\%}$ et $\text{TiO}_2/\text{V}_\text{C}$. Pour mieux comprendre l'évolution de l'activité photocatalytique avec le traitement thermique, une calcination de l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{V}_{0,12\%}$ a aussi été effectuée pendant 2 heures à 500°C, donnant ainsi l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{V}_\text{C2h}$.

Les résultats présentés sur la Figure 3.12.3 montrent une nette progression de l'activité photocatalytique avec la calcination, passant d'une dégradation du PNP sous UV-visible de 13% à 21%. Cette amélioration, malgré une forte diminution de la surface spécifique, est probablement due à une proportion cristalline plus développée et donc, en d'autres termes, à une réduction significative de la proportion amorphe. De plus, les effets synergétiques reconnus entre les phases anatase et rutile, comme dans le cas du P25 (cf. section 1.5), peuvent également jouer un rôle. Néanmoins, même après traitement, l'activité du photocatalyseur $\text{TiO}_2/\text{V}_\text{C}$ reste négligeable par rapport aux 71% de dégradation atteints avec le TiO_2 pur.

Pour approfondir l'analyse des échantillons dopés au vanadium, il pourrait être utile de réaliser des tests avec des quantités encore plus faibles de dopant et d'explorer différents traitements thermiques, que ce soit en termes de durée ou de température. Cependant, dans ce travail, l'objectif est de développer un mécanisme de synthèse peu énergivore, ce qui exclut ces tests supplémentaires du cadre du projet, en plus du temps considérable qu'ils auraient requis.

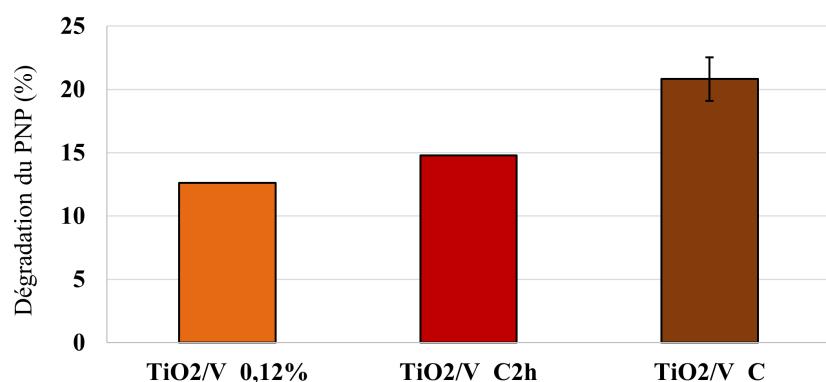


FIGURE 3.12.3 – Évolution de la dégradation du PNP sous UV-vis après traitements thermiques à 500°C pendant 2h et 4h de l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{V}_{0,12\%}$.

3.12.5 Minéralisation complète du p-nitrophénol

Enfin, en ce qui concerne l'utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour mesurer la dégradation du PNP, l'article de Mahy *et al.* (2018a) [96] rapporte que des espèces intermédiaires issues de la dégradation partielle du PNP peuvent être détectées par la présence de pics correspondant à ces intermédiaires (4-nitrocatechol, 1,2,4-benzenetriol, hydroquinone) dans le spectre UV-vis mesuré entre 260 et 500 nm après plusieurs heures d'illumination. Dans cette étude, aucun pic supplémentaire n'a été observé dans les spectres UV-vis entre 260 et 500 nm, ce qui indique une minéralisation complète du polluant. En guise d'exemple, les spectres obtenus avec le spectrophotomètre pour l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{5,25\%}$ au cours du temps sous lumière UV-visible et lumière visible sont montrés sur la Figure 3.12.4. Tous les échantillons synthétisés dans ce travail, qu'ils soient dopés ou non, présentent des spectres de même allure avec un pic centré sur $\lambda \sim 318$ nm. Il est donc conclu que les photocatalyseurs développés dans cette recherche favorisent la minéralisation complète du PNP.

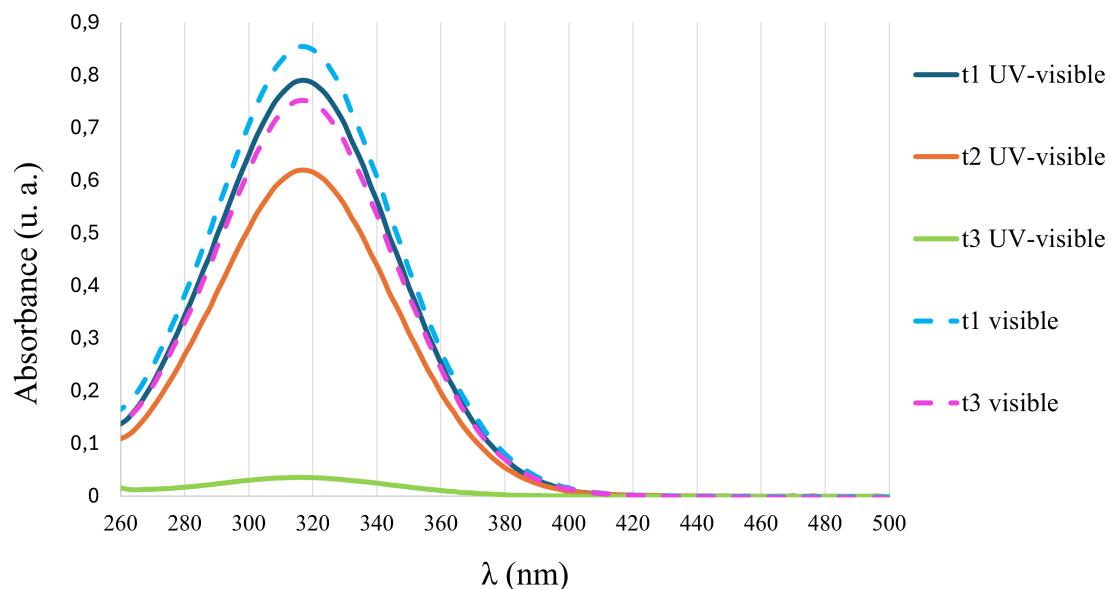


FIGURE 3.12.4 – Spectres d'absorbance de l'échantillon $\text{TiO}_2/\text{Ta}_{5,25\%}$ sous lumière UV-visible et visible, au cours du temps.

3.13 Application : dispositif expérimental d'électrophotocatalyse

Comme annoncé à la section 2.5, pour finaliser ce travail, une application électrophotocatalytique a été mise en place. Dans le cadre de cette étude, le but de cette application était simplement de déterminer quantitativement par mesure du carbone organique total (cf. section 2.4.9), l'impact du revêtement de TiO_2 sur la dégradation du PNP en solution par rapport à un système utilisant une anode non revêtue. Il convient de souligner que ce dispositif expérimental ainsi que les conditions de fonctionnement ne sont pas optimaux et que des recherches supplémentaires seront nécessaires pour optimiser ses composants, sa configuration et les conditions de fonctionnement, dans le cadre du projet global décrit dans la section 1.9.

Cependant, une brève présentation des substances employées et des réactions envisagées dans le cadre de cette étude peut être proposée.

Pour décrire la cathode de l'installation expérimentale, le travail de Mahy *et al.* (2023) [110] a été consulté. Ces chercheurs explorent la possibilité de régénérer la surface de l'électrode en carbone, utilisée comme adsorbant des composés organiques réfractaires (COR), par la formation *in situ* de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), qui oxyde à son tour les COR adsorbés sur la surface du carbone.

Le peroxyde d'hydrogène est ainsi généré entre une anode en titane revêtue de platine et la cathode constituée d'un xérogel de carbone (cf. Figure 2.7.1). La production de H_2O_2 s'effectue dans un réacteur en plexiglas d'une capacité d'environ 500 mL. L'anode se présente sous la forme d'un treillis en titane recouvert de platine, tandis que la cathode est un cylindre monolithique en xérogel de carbone pesant environ 1,85 g. Les

caractéristiques morphologiques du cylindre de carbone utilisé sont résumées dans la Table 3.13.1 et illustrées par image MEB à la Figure 3.13.1. La distance entre les électrodes était d'environ 1,5 cm.

TABLE 3.13.1 – Propriétés de la texture poreuse de la cathode
où ϵ est la porosité. Adapté de Mahy et al. (2023) [110].

S_{BET} (m^2/g)	v_0 (cm^3/g)	V_p (cm^3/g)	ϵ (-)
680	0,21	0,28	0,49

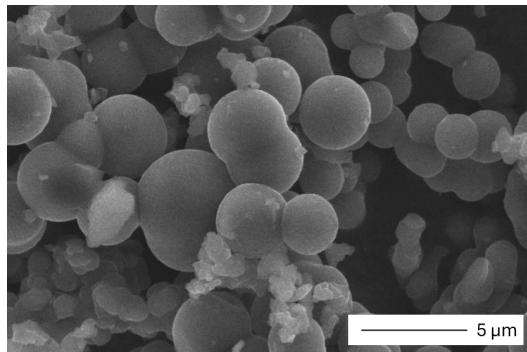
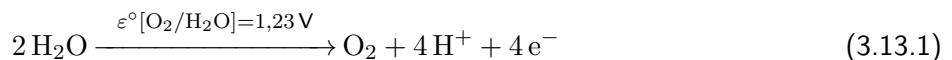


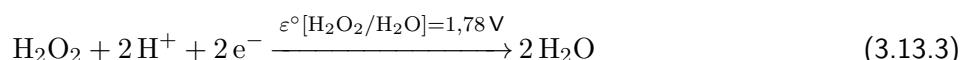
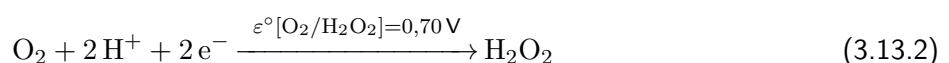
FIGURE 3.13.1 – Image MEB du cylindre de xérogel de carbone utilisé comme cathode [110].

Comme indiqué plus tôt dans la section 2.5, la solution électrolytique, préparée à partir de 1 L d'eau distillée, contient des concentrations de 10^{-4} M de PNP et 10^{-2} M de sulfate de sodium (Na_2SO_4).

À l'anode, l'oxydation de l'eau s'effectue normalement selon l'équation de demi-réaction suivante :



À la cathode, la réduction de l'oxygène se déroule en deux étapes :

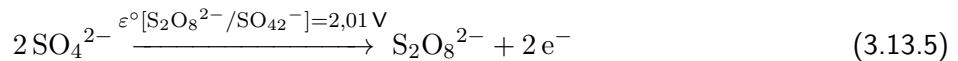
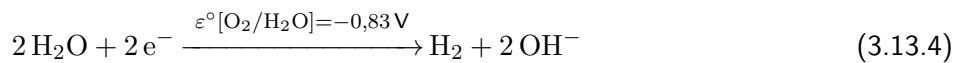


En pratique, seule la réaction 3.13.2 est désirée.

Or, dans l'étude de Mahy et al. (2023) [110], il a été démontré que la réaction de réduction du H_2O_2 , 3.13.3, peut être limitée par le contrôle du courant, permettant ainsi la diffusion de l'oxygène nouvellement produit à l'anode. On peut dès lors supposer que le bilan électronique ($4 e^-$ contre $2 e^-$) est complété par la réduction de l'oxygène déjà présent dans l'eau à traiter et non par celle du H_2O_2 .

Dans cette même étude, une maximisation de la production de H_2O_2 a été obtenue dans un réacteur fermé pour un courant de 0,1 A. Cette condition a donc été sélectionnée comme point de départ pour les essais d'électrophotocatalyse décrits dans cette section. Cependant, avec le matériel disponible au laboratoire, pour atteindre un courant de 0,1 A, une tension d'environ 7 V a dû être appliquée. Il est donc important de noter que ces conditions ne servent que de point de départ pour les expériences et ne sont pas optimales dans la mesure où la tension utilisée est tellement élevée qu'elle peut favoriser une multitude de réactions non désirées, dont la réaction 3.13.3, et peut aussi potentiellement endommager les électrodes.

Parmi les nombreuses réactions qui peuvent également avoir lieu dans le système, on retrouve la réduction de l'eau et l'oxydation des sulfates :



Pour ne pas surcharger cette section, les autres réactions possibles à 7V, dans ce système, sont indiquées dans l'annexe 6.5.6. Cette liste n'est pas forcément exhaustive. Toutes les réactions et les potentiels standards associés ont été repris de [111].

Lors du passage d'un courant dans le système, des bulles sont observées aux deux électrodes, ce qui indique une production de gaz. Cela semble normal, ne serait-ce que parce que les réactions 3.13.1 et 3.13.4 ont très probablement lieu.

Dans des conditions opératoires normales envisagées dans le cadre du projet global incluant la recherche menée pour ce travail, le réacteur serait ouvert, et le contrôle du courant fourni à la cellule serait alors déterminé par le débit d'eau et sa teneur en oxygène. Il serait recommandé, dans tous les cas, d'augmenter cette teneur pour favoriser une production plus importante de H_2O_2 .

Pour rappel, les tests et prélèvements pour l'analyse par spectrophotométrie ont été effectués selon trois types de conditions expérimentales :

1. Avec une anode non revêtue et sans exposition à la lumière ;
2. Avec une anode non revêtue sous illumination UV ;
3. Avec une anode revêtue sous illumination UV.

Les spectres d'absorbance au fil du temps pour les trois ensembles de conditions sont présentés dans les Figures 3.13.2, 3.13.3, et 3.13.4, où t_i représente le temps de prélèvement et i le nombre d'heures écoulées depuis le début de l'expérience.

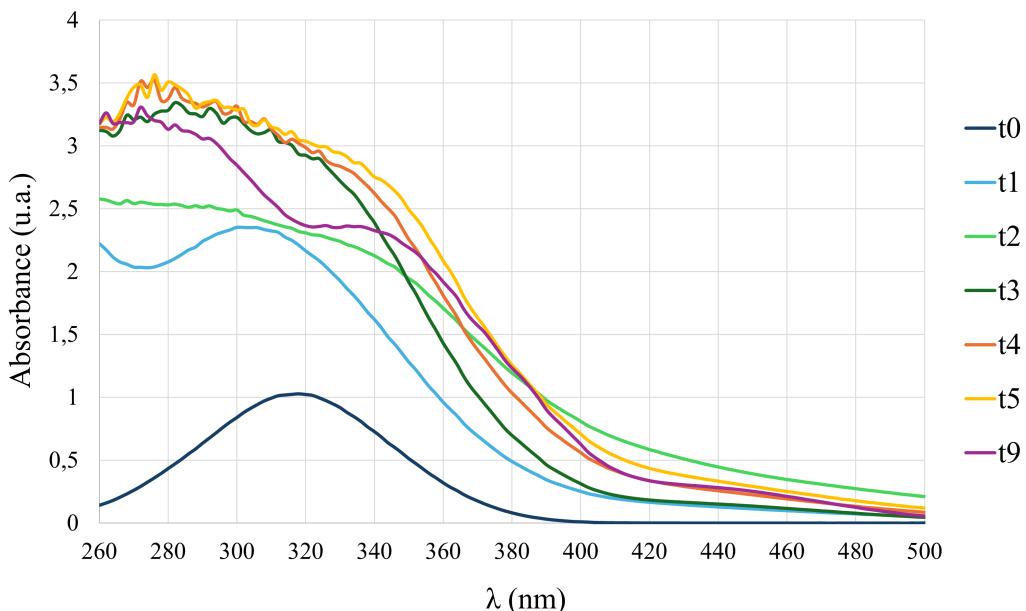


FIGURE 3.13.2 – Spectre d'absorbance de la solution au cours du temps dans les conditions 1.

Dans la Figure 3.13.2, l'absorbance de la solution, à toutes les longueurs d'onde, semble progressivement augmenter au fil du temps entre t_0 et t_5 mais le spectre s'affaisse après t_9 .

De manière similaire, la Figure 3.13.3 illustre un comportement analogue dans les premières heures. Cependant, une diminution du pic caractéristique du PNP apparaît après 5 heures et est accompagnée de l'émersion de nouveaux pics. La décroissance de la valeur d'absorbance pour $\lambda \sim 318$ nm continue après 7 et 9h et les valeurs d'absorbance à $\lambda \sim 318$ nm en t_7 et t_9 sont plus faibles qu'en t_0 .

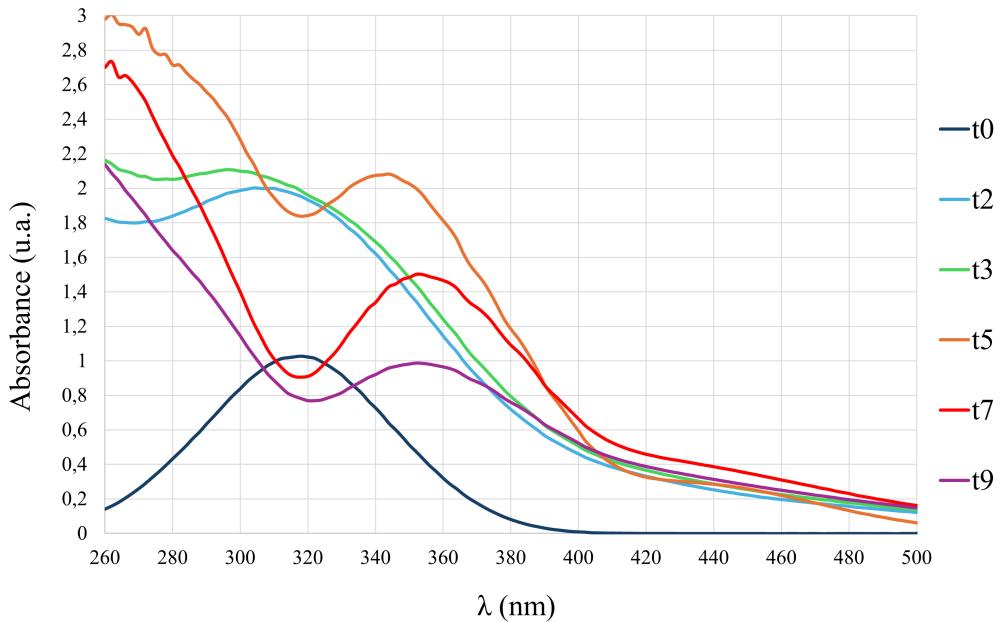


FIGURE 3.13.3 – Spectre d'absorbance de la solution au cours du temps dans les conditions 2.

Concernant les mesures représentées dans la Figure 3.13.4 et effectuées avec l'anode couverte de trois couches de TiO_2 par dip-coating, on observe une évolution beaucoup plus rapide du spectre d'absorbance. Tout comme dans le cas de la Figure 3.13.3, le pic caractéristique du PNP diminue au fil du temps, mais de façon plus marquée (les valeurs d'absorbance à $\lambda \sim 318$ nm sont inférieures à celle de t_0 dès t_5), laissant également place à de nouveaux pics, suggérant la formation de nouvelles espèces dans la solution. Ces pics se marquent davantage entre t_5 et t_7 mais leur intensité diminue entre t_7 et t_9 .

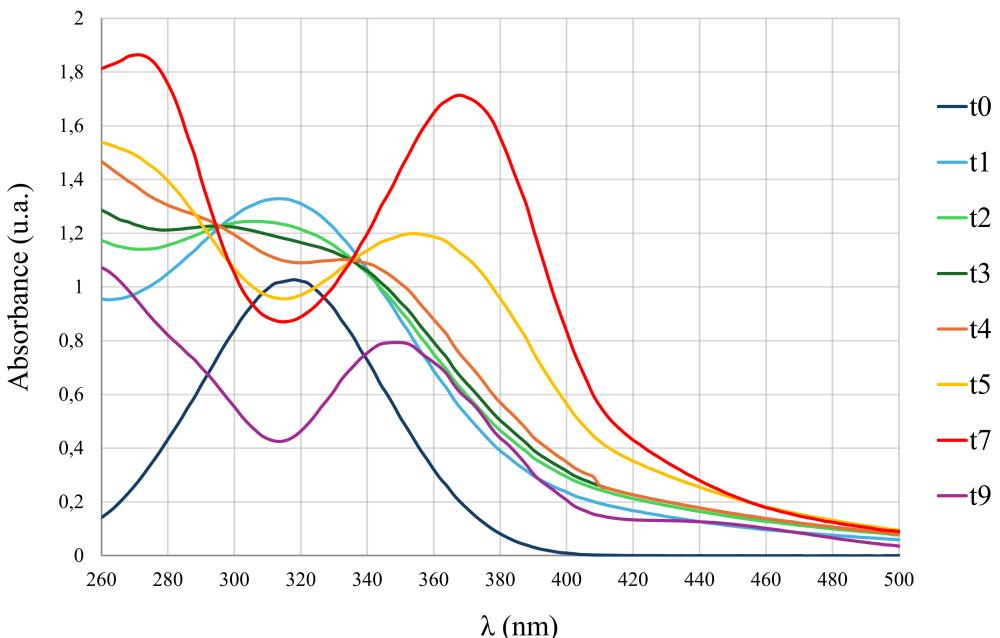


FIGURE 3.13.4 – Spectre d'absorbance de la solution au cours du temps dans les conditions 3.

Ces observations, et notamment l'émergence de nouveaux composés, rendent difficile la quantification par spectrophotométrie UV-visible. Par conséquent, une analyse COT a été réalisée pour obtenir une estimation globale de la minéralisation du PNP dans la solution.

3.13.1 Mesure du carbone organique total

Ainsi, 40 mL de solution ont été prélevés après 9 heures pour chaque ensemble de conditions expérimentales. Le même volume a également été prélevé pour la solution initiale de PNP à une concentration de 10^{-4} M. L'analyse COT des différents prélèvements a débouché sur les valeurs reprises dans la Table 3.13.2.

Il est clairement observé dans cette table que la valeur du carbone organique total diminue lorsqu'un courant traverse le système, et devient encore plus faible sous illumination UV. La valeur de COT la plus faible a été obtenue avec l'anode recouverte de TiO₂. Par conséquent, il peut être conclu que la minéralisation de la solution semble légèrement améliorée en présence d'un film de photocatalyseur sur l'anode.

TABLE 3.13.2 – Données de l'analyse COT.

Tests	COT	Minéralisation (%)
Solution de PNP initiale	8,37	0
Avec électricité	4,96	41
Avec électricité + UV	2,59	69
Avec électricité + UV + TiO ₂	2,18	74

Ce tout premier montage expérimental ouvre ainsi la voie à des améliorations et à des recherches supplémentaires. Cependant, pour que ce test soit véritablement significatif à l'avenir, il est essentiel d'ajuster les conditions opératoires afin d'éviter la dégradation des électrodes et l'apparition de réactions secondaires. De plus, une identification précise des réactions et des espèces formées est nécessaire. Il serait également pertinent de tester différents films de TiO₂, qu'ils soient dopés ou non dopé afin d'établir des comparaisons de performances photocatalytiques.

4 Conclusions générales et perspectives

Au cours du 20 ème siècle, la croissance industrielle mondiale a considérablement augmenté, affectant divers secteurs tels que les industries chimique, pharmaceutique, cosmétique et pétrolière. Cette expansion a conduit à l'apparition de composés organiques réfractaires (COR). De nombreuses études soulignent la menace que ces composés représentent pour les sources d'eau et la santé, en raison de leur responsabilité dans les perturbations hormonales et endocriniennes, affectant divers processus biologiques tels que le développement et la reproduction.

Actuellement, malgré les efforts déployés, seule une fraction limitée de ces micropolluants, entre 20 et 50%, est éliminée par les stations d'épuration conventionnelles. Ce problème est d'une ampleur telle qu'une révision de la Directive européenne sur le traitement de l'eau (91/271) est en cours, visant à imposer des traitements supplémentaires, dits "quaternaires", pour améliorer le processus de purification. Face à cette situation, des technologies innovantes pour l'amélioration de la qualité des eaux de surface et souterraines sont en cours d'étude et de développement. Plus particulièrement, les processus d'oxydation avancée (POA), dont la photocatalyse utilisant des photocatalyseurs à base de TiO_2 , se démarquent.

Dans ce contexte, ce travail de fin d'études a consisté à synthétiser divers photocatalyseurs à base de TiO_2 par voie sol-gel aqueuse à basse température. Afin d'améliorer leur activité photocatalytique sous rayonnement UV et visible, ces photocatalyseurs ont été dopés soit au tantale, soit au vanadium, deux métaux de transition suscitant un intérêt croissant dans la littérature scientifique récente. L'utilisation de ces deux dopants métalliques en proportions variables a permis de mettre au point 19 échantillons dopés. Les compositions ainsi que les propriétés texturales, morphologiques, optiques et photocatalytiques de ces échantillons ont été comparées à celles d'un échantillon de TiO_2 pur.

Sur le plan cristallin, les synthèses ont abouti à des compositions relativement similaires, avec une prédominance de la phase anatase et une proportion amorphe relativement stable comprise entre 47% et 60%. La présence de la phase brookite a également été observée, bien que dans des proportions plus faibles, tandis que la phase rutile n'a pas été détectée.

Les photocatalyseurs synthétisés sont constitués de nanoparticules de TiO_2 de 5 à 6 nm. Cette taille a été déterminée à partir des diffractogrammes des échantillons dopés et non dopé par le logiciel *DIFFRAC.EVA* v.6.1, et confirmée par les mesures d'adsorption-désorption d'azote par la méthode BET ainsi que par les images de microscopie électronique en transmission (MET).

En ce qui concerne les propriétés texturales, la surface spécifique élevée des échantillons, déterminée par analyse BET, varie entre 182 et 292 m^2/g . Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote de l'ensemble des échantillons dopés présentent des caractéristiques du type IVa, avec une hystérésis typique des matériaux mésoporeux, ainsi qu'un plateau final de saturation. La présence d'un coude, indiquant une augmentation significative du volume d'azote adsorbé à basse pression, suggère également l'existence d'une certaine microporosité. En outre, les microographies MEB et MET révèlent une morphologie similaire entre les échantillons dopés et non dopé, composés d'agrégats de nanoparticules sphériques de TiO_2 . Cette morphologie est typique des hystérésis de type H_2 observées, souvent associées à des pores en forme de flacons d'encre. Globalement, une augmentation de la surface spécifique, ainsi que de la microporosité et de la mésoporosité, est observée pour l'ensemble des échantillons dopés par rapport à l'échantillon de TiO_2 pur.

Les analyses ICP-AES, EDX et XPS, quant à elles, confirment la présence des éléments Ti, O et Ta ou V dans les échantillons. De plus, les spectres XPS mettent en évidence l'incorporation d'azote dans les matériaux de TiO_2 avec l'utilisation d'acide nitrique durant la synthèse, constituant une forme de dopage supplémentaire, et suggèrent la formation d'espèces telles que V_2O_5 et Ta_2O_5 . Pour améliorer la fiabilité de ces caractérisations, il serait pertinent de multiplier les mesures sur différentes zones des échantillons, afin d'obtenir une moyenne représentative et d'identifier d'éventuelles inhomogénéités dans le dopage.

Ensuite, concernant les propriétés optiques évaluées par DRS, les échantillons dopés au vanadium présentent une réduction de leur largeur de bande interdite par rapport à l'échantillon pur, qui se rapproche de celle de l'anatase (3,2 eV). En revanche, la largeur de bande interdite augmente légèrement pour les échantillons dopés au tantale.

En parallèle de ces caractérisations, l'activité photocatalytique des photocatalyseurs non dopé et dopés a été évaluée à travers la dégradation du p-nitrophénol sous lumière UV-visible et sous lumière visible uniquement. Les résultats mettent en évidence l'influence significative de la nature et de la teneur en dopant sur l'activité photocatalytique. En effet, les tests de photoactivité révèlent une amélioration de l'activité des photocatalyseurs dopés au tantale, tandis qu'une diminution drastique est observée avec le dopage au vanadium. Cette observation peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la largeur de bande interdite associée au dopage au tantale favorise la séparation des porteurs de charge photogénérés, tandis que le dopage au vanadium conduit à la création de niveaux intermédiaires au sein de la bande interdite du TiO₂ qui agissent comme des pièges à électrons ou des centres de recombinaison des paires « électrons-trous », ce qui entraîne la réduction des performances photocatalytiques.

Par ailleurs, la calcination de l'échantillon le moins dopé au vanadium a été réalisée, montrant une modification de la structure cristalline de l'échantillon avec l'apparition d'une phase rutile ainsi qu'une nette amélioration de l'activité photocatalytique, malgré la forte diminution de la surface spécifique. Toutefois, sous lumière UV-visible, les performances photocatalytiques de cet échantillon (21% de dégradation) demeurent largement inférieures à celles obtenues avec le TiO₂ pur (71%).

De plus, les spectres d'absorbance UV-vis découlant de l'analyse spectrophotométrique ne révèlent que le pic caractéristique du PNP centré sur $\lambda \sim 318$ nm. Or, l'absence de pic supplémentaire entre 260 et 500 nm implique une minéralisation complète du polluant par les photocatalyseurs synthétisés.

Pour ce qui est des pistes d'amélioration à suivre pour approfondir l'analyse des échantillons dopés au vanadium, il serait judicieux d'envisager des tests avec des teneurs en vanadium plus faibles et plus élevées que celles testées dans cette étude afin d'interpréter l'émergence d'une éventuelle tendance à ces concentrations. De plus, l'exploration de traitements thermiques variés, en termes de durée et de température, pourrait être utile. Cependant, dans le cadre de ce travail, l'objectif principal est de développer un mécanisme de synthèse peu énergivore, ce qui exclut ces tests supplémentaires du champ du projet.

Enfin pour clôturer ce travail, un premier montage expérimental a été mis en place, sous des conditions de fonctionnement non optimales, suggérant une amélioration de la minéralisation de la solution de p-nitrophénol lorsque l'anode est revêtue de trois couches de TiO₂ par rapport à une anode non revêtue. Ce constat ouvre la voie à des investigations futures visant à optimiser les composants, la configuration et les conditions opératoires du système afin de prévenir, entre autres, la dégradation des électrodes et l'apparition de réactions secondaires. Une identification précise des réactions et des espèces formées sera également essentielle. Il serait ainsi opportun de tester divers films de TiO₂, qu'ils soient dopés ou non, pour établir une comparaison des performances photocatalytiques des différents photocatalyseurs mais dans ce cas, une meilleure maîtrise et caractérisation du dépôt de TiO₂ sur l'anode seront nécessaires. En effet, dans cette étude préliminaire, les informations sur l'épaisseur des couches déposées, l'homogénéité du dépôt, la rugosité, etc., n'ont pas été relevées. Ces aspects devront être étudiés en détail pour améliorer l'efficacité du procédé.

Dans le contexte de cette étude, par exemple, les échantillons dopés au tantale pourraient être envisagés comme revêtements d'anode, en raison de l'amélioration notable de leur activité photocatalytique par rapport au TiO₂ pur, de la simplicité relative de leur procédé de synthèse utilisant l'eau comme solvant, et de l'absence de nécessité de calcination.

Ces perspectives suggèrent la viabilité potentielle d'un processus durable de dépollution des eaux, permettant notamment une dégradation satisfaisante des composés organiques réfractaires en sortie de station d'épuration. Dans le cadre du projet global mené par Julien Mahy, une analyse économique approfondie et une étude de mise à l'échelle du procédé d'électrophotocatalyse pourraient renforcer davantage ces perspectives prometteuses.

5 Bibliographie

- [1] Julien G. MAHY et al. « Towards a large scale aqueous sol-gel synthesis of doped TiO₂ : Study of various metallic dopings for the photocatalytic degradation of p-nitrophenol ». In : *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 329 (2016), p. 189-202. ISSN : 1010-6030. DOI : 10.1016/j.jphotochem.2016.06.029. URL : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.029>.
- [2] UNESCO. *Accorder sa juste valeur à l'eau, un « or bleu », lancement du Rapport mondial 2021 de l'ONU sur la mise en valeur des ressources en eau*. Communiqué de presse, dernière mise à jour le 20 avril 2023. Mars 2021. URL : <https://www.unesco.org/fr/articles/accorder-sa-juste-valeur-leau-un-or-bleu-lancement-du-rapport-mondial-2021-de-lonu-sur-la-mise-en> (visité le 12/02/2024).
- [3] UNESCO. *Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2021 : La valeur de l'eau*. 2021. URL : <https://doi.org/10.18356/9789214030157>.
- [4] Hayley CORSON-DOSCH et al. *The water cycle*. General Information Product 221. U.S. Geological Survey, 2023. URL : <https://doi.org/10.3133/gip221>.
- [5] Stéphanie LAMBERT. *CHIM9303, Question avancée de génie chimique : épuration des eaux et traitement des boues. Partie : Élimination des micropolluants*. Université de Liège, 2023.
- [6] UNESCO. *Plan stratégique du PHI-IX, Programme hydrologique intergouvernemental : La science pour un monde où la sécurité de l'eau est assurée dans un environnement en mutation, Neuvième phase 2022-2029*. Mars 2022.
- [7] UNESCO. *Sécurité de l'eau*. n.d. URL : <https://www.unesco.org/fr/water> (visité le 10/02/2024).
- [8] Angélique LÉONARD. *CHIM9303, Question avancée de génie chimique : épuration des eaux et traitement des boues. Partie : Introduction -problématique - structure d'une station*. Université de Liège, 2023.
- [9] AIDE. *Stations d'épuration*. Dernière mise à jour le 15/02/2024. URL : <https://www.aide.be/epuration/ouvrages-de-collecte-et-de-traitement/stations-d-epuration> (visité le 15/02/2024).
- [10] IDEA. *Comment fonctionne une station d'épuration ?* n.d. URL : <https://www.idea.be/fr/cycle-eau/assainissement-des-eaux-usees/comment-fonctionne-une-station-d-epuration.html> (visité le 11/02/2024).
- [11] Julien G. MAHY et al. « Ambient temperature ZrO₂-doped TiO₂ crystalline photocatalysts : Highly efficient powders and films for water depollution ». In : *Materials Today Energy* 13 (2019), p. 312-322. ISSN : 2468-6069. DOI : 10.1016/j.mtener.2019.06.010. URL : <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.06.010>.
- [12] Adeyemi S. ADELEYE et al. « Abundance, fate, and effects of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments ». In : *Journal of Hazardous Materials* 424 (2022), p. 127284. ISSN : 0304-3894. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2021.127284. URL : <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127284>.
- [13] Radhakrishnan Yedhu KRISHNAN et al. « Removal of emerging micropollutants originating from pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water and wastewater by advanced oxidation processes : A review ». In : *Environmental Technology & Innovation* 23 (2021), p. 101757. ISSN : 2352-1864. DOI : 10.1016/j.eti.2021.101757. URL : <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101757>.
- [14] Justice Obinna OSUOHA, Brilliance Onyinyechi ANYANWU et Chisom EJILEUGH. « Pharmaceuticals and personal care products as emerging contaminants : Need for combined treatment strategy ». In : *Journal of Hazardous Materials Advances* 9 (2023), p. 100206. ISSN : 2772-4166. DOI : 10.1016/j.hazadv.2022.100206. URL : <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100206>.
- [15] LIEGE CREATIVE. *Le point sur les traitements d'eau adaptés aux micropolluants organiques et inorganiques : résumé*. Nov. 2023. URL : <https://www.liegecreative.be/evenements/le-point-sur-les-traitements-deau-adaptes-aux-micropolluants-organiques-et-inorganiques> (visité le 11/02/2024).
- [16] PARLEMENT EUROPÉEN. *RAPPORT sur la proposition de directive du Parlement européen et du Conseil relative au traitement des eaux urbaines résiduaires (refonte)*. Sept. 2023. URL : <https://>

- //www.europarl.europa.eu/doceo/document/A-9-2023-0276_FR.html#_section2 (visité le 11/02/2024).
- [17] Huijiao WANG, Yujue WANG et Dionysios D. DIONYSIOU. « Advanced Oxidation Processes for Removal of Emerging Contaminants in Water ». In : *Water* 15.3 (2023). ISSN : 2073-4441. DOI : 10.3390/w15030398. URL : <https://doi.org/10.3390/w15030398>.
- [18] Ciro BUSTILLO-LECOMpte, Jose COLINA-MARQUEZ et Lars REHMANN. « Special Issue : Application of Advanced Oxidation Processes ». In : *Processes* 8.7 (2020). ISSN : 2227-9717. DOI : 10.3390/pr8070867. URL : <https://www.mdpi.com/2227-9717/8/7/867>.
- [19] Madhumita MANNA et Sujit SEN. « Advanced oxidation process : a sustainable technology for treating refractory organic compounds present in industrial wastewater ». In : *Environmental Science and Pollution Research* 30 (2023), p. 25477-25505. DOI : 10.1007/s11356-022-19435-0. URL : <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19435-0>.
- [20] Irina LEVCHUK et Mika SILLANPÄÄ. « Chapter 1 - Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic water treatment ». In : *Advanced Water Treatment*. Sous la dir. de Mika SILLANPÄÄ. Elsevier, 2020, p. 1-56. ISBN : 978-0-12-819225-2. DOI : 10.1016/B978-0-12-819225-2.00001-6. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128192252000016>.
- [21] C. KARTHIKEYAN et al. « Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications ». In : *Journal of Alloys and Compounds* 828 (2020), p. 154281. ISSN : 0925-8388. DOI : 10.1016/j.jallcom.2020.154281. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838820306447>.
- [22] M. MANSOOB KHAN. *Theoretical Concepts of Photocatalysis*. 1st. Elsevier, 2023. ISBN : 978-0-323-95191-3. DOI : 10.1016/C2021-0-01798-3. URL : <https://doi.org/10.1016/C2021-0-01798-3>.
- [23] Braslavsky S. E. « Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006) ». In : *Pure and Applied Chemistry* 79.3 (2007), p. 293-465. DOI : doi:10.1351/pac200779030293. URL : <https://doi.org/10.1351/pac200779030293>.
- [24] Jiazhe WU, Wenyu ZHENG et Yubin CHEN. « Definition of photocatalysis : Current understanding and perspectives ». In : *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 33 (2022), p. 100580. ISSN : 2452-2236. DOI : 10.1016/j.cogsc.2021.100580. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S245222362100136X>.
- [25] H. KISCH. *Semiconductor Photocatalysis : Principles and Applications*. Wiley-VCH, 2015.
- [26] Yu NOSAKA et Atsuko NOSAKA. *Introduction to Photocatalysis : From Basic Science to Applications*. Royal Society of Chemistry, 2016.
- [27] Alex Omo IBHADON et Paul FITZPATRICK. « Heterogeneous Photocatalysis : Recent Advances and Applications ». In : *Catalysts* 3.1 (2013), p. 189-218. ISSN : 2073-4344. DOI : 10.3390/catal3010189. URL : <https://www.mdpi.com/2073-4344/3/1/189>.
- [28] Marc PHILIPPOT. *Les semi-conducteurs*. ISSLg - Cours d'électronique - Électronique (ELO). Nov. 2020. URL : <https://www.paturage.be/electro/elo/semiconducteur/semiconducteurs.html> (visité le 17/03/2024).
- [29] L.G. WOODRUFF, G.M. BEDINGER et N.M. PIATAK. « Titanium ». In : *Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply*. Sous la dir. de Klaus J. SCHULZ et al. T. 1802. Professional Paper. U.S. Geological Survey, 2017. Chap. T, T1-T23. ISBN : 978-1-4113-3991-0. DOI : 10.3133/pp1802T. URL : <https://doi.org/10.3133/pp1802T>.
- [30] Stéphanie LAMBERT. *CHIM0072-2, Ingénierie des nanomatériaux et des matériaux divisés*. Université de Liège, 2023.
- [31] R.M. PILLIAR. « 6 - Sol-gel surface modification of biomaterials ». In : *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*. Sous la dir. de Cuie WEN. Woodhead Publishing, 2015, p. 185-217. ISBN : 978-1-78242-303-4. DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-303-4.00006-5>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782423034000065>.
- [32] Nathalie JOB. *CHIM0697, Heterogeneous Catalysis : Chapter 5 - Preparation of Catalyst Supports*. Université de Liège, 2022.
- [33] Anna KHLYUSTOVA et al. « Doped TiO₂ : the effect of doping elements on photocatalytic activity ». In : *Mater. Adv.* 1 (2020), p. 1193-1201. DOI : 10.1039/DOMA00171F. URL : <http://dx.doi.org/10.1039/DOMA00171F>.

- [34] CHEMSPIDER : SEARCH AND SHARE CHEMISTRY. *4-Nitrophenol*. URL : <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.955.html> (visité le 20/03/2024).
- [35] Alexiane GODAIN et al. « Detection of 4-Nitrophenol, a Model Toxic Compound, Using Multi-Stage Microbial Fuel Cells ». In : *Frontiers in Environmental Science* 8 (2020), p. 5. ISSN : 2296-665X. DOI : 10.3389/fenvs.2020.00005. URL : <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvs.2020.00005>.
- [36] S. KANIMozhi et M. KANTHIMATHI. « Chapter 15 - Green nanoparticles for industrially important reactions ». In : *Nanoparticles in Green Organic Synthesis*. Sous la dir. de Sabyasachi BHUNIA et al. *Advances in Green and Sustainable Chemistry*. Elsevier, 2023, p. 453-465. ISBN : 978-0-323-95921-6. DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95921-6.00010-X>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978032395921600010X>.
- [37] Ali Amer YAHYA et al. « Removal of 4-Nitrophenol from Aqueous Solution by Using Polyphenylsulfone-Based Blend Membranes : Characterization and Performance ». In : *Membranes* 11.3 (2021), p. 171. DOI : 10.3390/membranes11030171. URL : <https://doi.org/10.3390/membranes11030171>.
- [38] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). *WebBook de Chimie NIST, SRD 69, Titanium(IV) isopropoxide*. URL : <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C546689&Units=SI> (visité le 20/03/2024).
- [39] DC FINE CHEMICALS. *Acide Nitrique 60%*. URL : <https://www.dcfinechemicals.com/fr/produits/synthese-organique/acide-nitrique-60-detail/> (visité le 20/03/2024).
- [40] CHEMSPIDER : SEARCH AND SHARE CHEMISTRY. *Isopropanol*. URL : <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.3644.html> (visité le 20/03/2024).
- [41] Julien G. MAHY et al. « Eco-Friendly Colloidal Aqueous Sol-Gel Process for TiO₂ Synthesis : The Peptization Method to Obtain Crystalline and Photoactive Materials at Low Temperature ». In : *Catalysts* 11.7 (2021). ISSN : 2073-4344. DOI : 10.3390/catal11070768. URL : <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/7/768>.
- [42] K. MORRISON. *Chapter 3 - Diffraction techniques*. 2053-2563. IOP Publishing, 2019. ISBN : 978-0-7503-1383-4. DOI : 10.1088/2053-2563/ab2df5. URL : <https://doi.org/10.1088/2053-2563/ab2df5>.
- [43] Bénédicte VERTRUYEN. *CHIM0605-2, Chimie et matériaux inorganiques. Partie : structure et liaison dans les solides inorganiques*. Université de Liège. 2023.
- [44] Roland GALLAY. *Cristal*. URL : https://www.garmanage.com/atelier/index.cgi?path=public&B&Teaching&B&EPFL&B&1_Material&B&4_Cristal&&id=wrylllqqmw (visité le 01/04/2024).
- [45] Frédéric HATERT. *GEOL1026-1, Compléments de géologie. Partim 1 : Éléments de minéralogie*. Département de Géologie, Laboratoire de Minéralogie, Université de Liège - Faculté des Sciences. 2022.
- [46] Christophe ARONICA et Erwann JEANNEAU. *Diffraction des rayons X : Techniques et études des structures cristallines*. publié par Catherine Simand. 28 oct. 2009. URL : <https://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml> (visité le 01/04/2024).
- [47] Peter E. J. FLEWITT et Robert K. WILD. *Physical methods for materials characterisation*. 3rd. CRC Press, Taylor & Francis Group, déc. 2017. URL : <https://doi.org/10.1201/9781315382012>.
- [48] Cyrille NORMAND. *Les générateurs de rayons X au LPS*. URL : <https://slideplayer.fr/slide/497119/> (visité le 03/04/2024).
- [49] Nicola DOEBELIN et Reinhard KLEEBERG. « Profex : a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGPN ». In : *J. Appl. Cryst.* 48 (2015). Sous la dir. de K. CHAPMAN, p. 1573-1580. ISSN : 1600-5767. DOI : 10.1107/S1600576715014685. URL : <http://dx.doi.org/10.1107/S1600576715014685>.
- [50] Pradeep VYAWAHARE et al. « From Langmuir isotherm to Brunauer–Emmett–Teller isotherm ». In : *AIChE Journal* 68 (nov. 2021). DOI : 10.1002/aic.17523.
- [51] Matthias THOMMES et al. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution*. Rapp. tech. 9-10. IUPAC, 2015, p. 1051-1069. DOI : 10.1515/pac-2014-1117.
- [52] Priya SINHA et al. « Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) Method : Limitations and Improvements ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 123.33

- (août 2019), p. 20195-20209. DOI : 10.1021/acs.jpcc.9b02116. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02116>.
- [53] Eleni C. ARVANITI et al. « Physical characterization methods for supplementary cementitious materials ». In : *Materials and Structures* 48 (oct. 2014), p. 3675-3686. DOI : 10.1617/s11527-014-0430-4.
- [54] Julien MAHY. « Assainissement des sols pollués par l'action couplée de micro-organismes et de nanoparticules métalliques ». Travail de fin d'études réalisé en vue de l'obtention du grade de master Ingénieur Civil en Chimie et Science des Matériaux. Travail de fin d'études. Université de Liège - Faculté des Sciences Appliquées - Département de Chimie Appliquée, 2013.
- [55] Prof. Stéphanie LAMBERT. *CHIM9318-1, Matériaux inorganiques : Détermination de la surface spécifique à partir de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (Théorie BET)*. 2022.
- [56] Md Sumon REZA et al. « Analysis on Preparation, Application, and Recycling of Activated Carbon to Aid in COVID-19 Protection ». In : *International Journal of Integrated Engineering* 12.5 (juin 2020), p. 233-244. DOI : 10.30880/ijie.2020.12.05.029. URL : <https://publisher.uthm.edu.my/ojs/index.php/ijie/article/view/6380>.
- [57] AQUA-CALC. *Density of Titanium dioxide (anatase) [TiO2 or O2Ti]*. URL : <https://www.aqua-calc.com/page/density-table/substance/titanium-blank-dioxide-blank--op-anatase-cp-> (visité le 20/04/2024).
- [58] AQUA-CALC. *Density of Brookite [TiO2 or O2Ti]*. URL : <https://www.aqua-calc.com/page/density-table/substance/brookite> (visité le 20/04/2024).
- [59] AQUA-CALC. *Density of Titanium dioxide (rutile) [TiO2 or O2Ti]*. URL : <https://www.aqua-calc.com/page/density-table/substance/titanium-blank-dioxide-blank--op-rutile-cp-> (visité le 09/05/2024).
- [60] V. V. HOANG, H. ZUNG et N. H. B. TRONG. « Structural properties of amorphous TiO2 nanoparticles ». In : *The European Physical Journal D* 44 (sept. 2007), p. 515-524. DOI : 10.1140/epjd/e2007-00186-5. URL : <https://doi.org/10.1140/epjd/e2007-00186-5>.
- [61] K. MORRISON. *Chapter 4 - Microscopy techniques*. 2053-2563. IOP Publishing, 2019. ISBN : 978-0-7503-1383-4. DOI : 10.1088/2053-2563/ab2df5. URL : <https://doi.org/10.1088/2053-2563/ab2df5>.
- [62] Bénédicte VERTRUYEN. *CHIM0605-2, Chimie et matériaux inorganiques. Partie : méthodes de caractérisation des matériaux inorganiques*. Université de Liège. 2023.
- [63] Deena TITUS, E. James JEBASEELAN SAMUEL et Selvaraj MOHANA ROOPAN. « Chapter 12 - Nanoparticle characterization techniques ». In : *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. Sous la dir. d'Ashutosh Kumar SHUKLA et Siavash IRAVANI. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2019, p. 303-319. ISBN : 978-0-08-102579-6. DOI : 10.1016/B978-0-08-102579-6.00012-5. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081025796000125>.
- [64] K. MORRISON. *Chapter 5 - Spectroscopy techniques*. 2053-2563. IOP Publishing, 2019. ISBN : 978-0-7503-1383-4. DOI : 10.1088/2053-2563/ab2df5. URL : <https://doi.org/10.1088/2053-2563/ab2df5>.
- [65] Sina EBNESAJJAD. « 4 - Surface and Material Characterization Techniques ». In : *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*. Sous la dir. de Sina EBNESAJJAD. Plastics Design Library. Oxford : William Andrew Publishing, 2011, p. 31-48. ISBN : 978-1-4377-4461-3. DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781437744613100045>.
- [66] TESCAN ANALYTICS. *Principe XPS*. URL : <https://www.tescan-analytics.com/fr/nos-techniques/xps-esca> (visité le 29/04/2024).
- [67] Fred A. STEVIE et Carrie L. DONLEY. « Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A* 38.6 (sept. 2020), p. 063204. ISSN : 0734-2101. DOI : 10.1116/6.0000412. URL : <https://doi.org/10.1116/6.0000412>.
- [68] Stefanos MOURDIKOURIS, Roger M. PALLARES et Nguyen T. K. THANH. « Characterization techniques for nanoparticles : comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties ». In : *Nanoscale* 10 (2018), p. 12871-12934. DOI : 10.1039/c8nr02278j. URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C8NR02278J>.

- [69] Pietro MOROZZI et al. « Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of Saharan dust events in particulate matter filters ». In : *Atmospheric Environment* 252 (fév. 2021), p. 118297. ISSN : 1352-2310. DOI : 10.1016/j.atmosenv.2021.118297. URL : <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118297>.
- [70] Vishnuram ABHINAV et al. « 8 - Core-shell oxide nanoparticles and their biomedical applications ». In : *Oxides for Medical Applications*. Sous la dir. de Piyush KUMAR et al. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Woodhead Publishing, 2023, p. 197-232. ISBN : 978-0-323-90538-1. DOI : 10.1016/B978-0-323-90538-1.00016-9. URL : <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90538-1.00016-9>.
- [71] Yu ZHANG et Guanghai SHI. « Origin of Blue-Water Jadeite Jades from Myanmar and Guatemala : Differentiation by Non-Destructive Spectroscopic Techniques ». In : *Crystals* 12.10 (2022). ISSN : 2073-4352. DOI : 10.3390/crust12101448. URL : <https://www.mdpi.com/2073-4352/12/10/1448>.
- [72] Salmon LANDI JR. et al. « Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements ». In : *Solid State Communications* 341 (oct. 2022), p. 114573. ISSN : 0038-1098. DOI : 10.1016/j.ssc.2021.114573. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109821003574>.
- [73] Jonathan P. BLITZ. *Diffuse Reflectance Spectroscopy*. Sous la dir. de Francis M. MIRABELLA. New York : Wiley, 1998. Chap. 5.
- [74] José TORRENT et Vidal BARRÓN. « Diffuse Reflectance Spectroscopy ». In : *Methods of Soil Analysis Part 5 —Mineralogical Methods*. John Wiley & Sons, Ltd, 2008. Chap. 13, p. 367-385. ISBN : 9780891188575. DOI : <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c13>. URL : <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2136/sssabookser5.5.c13>.
- [75] Rita CORNELIS et Monica NORDBERG. « CHAPTER 2 - General Chemistry, Sampling, Analytical Methods, and Speciation Partly based on Chapter 2 : General chemistry of metals by V. Vouk and Chapter 3 : Sampling and analytical methods by T. J. Kneip and L. Friberg in Friberg et al. (1986). » In : *Handbook on the Toxicology of Metals*. Sous la dir. de Gunnar F. NORDBERG et al. 3^e éd. Burlington : Academic Press, 2007, p. 11-38. ISBN : 978-0-12-369413-3. DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-012369413-3/50057-4>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123694133500574>.
- [76] Sujata PRAMANIK et Pankaj DAS. « Chapter 3 - Metal-Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites ». In : *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*. Sous la dir. de Niranjan KARAK. Elsevier, 2019, p. 91-121. ISBN : 978-0-12-814615-6. DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814615-6.00003-5>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128146156000035>.
- [77] M.C. CORTEZ-TREJO, J. MANRÍQUEZ et S. MENDOZA. « 5 - Characterization of natural gums : emphasizing distinctive spectroscopic techniques ». In : *Natural Gums*. Sous la dir. de Shakeel AHMED et Akbar ALI. Elsevier, 2023, p. 123-161. ISBN : 978-0-323-99468-2. DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99468-2.00005-X>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978032399468200005X>.
- [78] G. VISCO, L. CAMPANELLA et V. NOBILI. « Organic carbons and TOC in waters : an overview of the international norm for its measurements ». In : *Microchemical Journal* 79.1 (2005). XI Italian Hungarian Symposium on Spectrochemistry, p. 185-191. ISSN : 0026-265X. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.10.018>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X04002097>.
- [79] YSI INC. / XYLEM INC. *TOC Measurement*. URL : <https://www.ysi.com/parameters/total-organic-carbon-toc> (visité le 29/04/2024).
- [80] Paul WHITEHEAD. *Total Organic Carbon (TOC) and its Measurement*. Elga LabWater. 15 avr. 2021. URL : [https://www.elgalabwater.com/blog/total-organic-carbon-toc#:~:text=Total%20organic%20Carbon%20\(TOC\)%20is,solution%20is%20for%20their%20processes](https://www.elgalabwater.com/blog/total-organic-carbon-toc#:~:text=Total%20organic%20Carbon%20(TOC)%20is,solution%20is%20for%20their%20processes) (visité le 29/04/2024).
- [81] CULTURE SCIENCESCHIMIE. *Introduction à la spectroscopie UV-Visible*. Sous la dir. de Nicolas LÉVY. Sept. 2012. URL : <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible> (visité le 30/04/2024).

- [82] E. R. DYARTANTI et al. « Recent Development of Polyvinylidene Fluoride/Cellulose Membranes Electrolyte Separator for Lithium Ion Batteries ». In : *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*. T. 1096. 1. Mars 2021, p. 012144. DOI : 10.1088/1757-899X/1096/1/012144. URL : <https://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/1096/1/012144>.
- [83] Laura FOIST et Christianly CENA. *Coagulation & Peptization : Definitions & Examples*. URL : <https://study.com/academy/lesson/coagulation-peptization-definitions-examples.html> (visité le 31/03/2024).
- [84] THERMO FISHER SCIENTIFIC. *Tantalum (V) Oxide, 99.99% (Trace Metal Basis), Thermo Scientific Chemicals*. URL : <https://www.fishersci.be/shop/products/tantalum-v-oxide-99-85-metals-basis-thermo-scientific/11361099> (visité le 01/05/2024).
- [85] SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE. *Vanadium*. 2024. URL : <https://new.societechimiquedefrance.fr/produits/vanadium/> (visité le 01/05/2024).
- [86] Riza PAUL, Kavinarmatha K. et Parthiban S. « Tantalum doped titanium dioxide nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of dyes ». In : *Journal of Molecular Structure* 1277 (2023), p. 134869. ISSN : 0022-2860. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134869>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286022025157>.
- [87] Rahul RANJAN et al. « Effect of tantalum doping in a TiO₂ compact layer on the performance of planar spiro-OMeTAD free perovskite solar cells ». In : *J. Mater. Chem. A* 6 (2018), p. 1037-1047. DOI : 10.1039/C7TA09193A. URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C7TA09193A>.
- [88] Hanggara SUDRAJAT, Sri HARTUTI et Sandhya BABEL. « Mechanistic understanding of the increased photoactivity of TiO₂ nanosheets upon tantalum doping ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022), p. 995-1006. DOI : 10.1039/D1CP03907E. URL : <http://dx.doi.org/10.1039/D1CP03907E>.
- [89] Baoshun LIU et al. « Low temperature fabrication of V-doped TiO₂ nanoparticles, structure and photocatalytic studies ». In : *Journal of Hazardous Materials* 169.1 (2009), p. 1112-1118. ISSN : 0304-3894. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.068>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409006384>.
- [90] Gaoling ZHAO et al. « Effects of Preparation Parameters on Room Temperature Formation of Vanadium-Doped TiO₂ Nanocrystalline Powder ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 94.1 (2011), p. 71-76. DOI : <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04033.x>. URL : <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2010.04033.x>.
- [91] Charline MALENGREAUX et al. « Study of the photocatalytic activity of Fe³⁺, Cr³⁺, La³⁺ and Eu³⁺ single-doped and co-doped TiO₂ catalysts produced by aqueous sol-gel processing ». In : *Journal of Alloys and Compounds* 691 (jan. 2017), p. 726-738. ISSN : 0925-8388. DOI : 10.1016/j.jallcom.2016.08.211.
- [92] Anne MERTENS. *PHYS0904, Physique des Matériaux, Partie Métaux - chapitre VI. Traitements thermiques (trempe et microstructures hors équilibre)*. Université de Liège, 2022.
- [93] Longfei XU et al. « Pore Structure and Fractal Characteristics of Different Shale Lithofacies in the Dalong Formation in the Western Area of the Lower Yangtze Platform ». In : *Minerals* 10.1 (2020). ISSN : 2075-163X. DOI : 10.3390/min10010072. URL : <https://www.mdpi.com/2075-163X/10/1/72>.
- [94] Rong TU et al. « The controllable synthesis of NiO/Ni/C nanosheets via pulsed plasma in ethylene glycol solution for oxygen evolution electrocatalysis ». In : *RSC Adv.* 13 (2023), p. 19585-19594. DOI : 10.1039/D3RA02544F. URL : <http://dx.doi.org/10.1039/D3RA02544F>.
- [95] Safia Syazana MOHTAR et al. « Impact of Doping and Additive Applications on Photocatalyst Textural Properties in Removing Organic Pollutants : A Review ». In : *Catalysts* 11.10 (2021). ISSN : 2073-4344. DOI : 10.3390/catal11101160. URL : <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/10/1160>.
- [96] Julien G. MAHY et al. « Highly Efficient Low-Temperature N-Doped TiO₂ Catalysts for Visible Light Photocatalytic Applications ». In : *Materials* 11.4 (avr. 2018). ISSN : 1996-1944. DOI : 10.3390/ma11040584. URL : <https://www.mdpi.com/1996-1944/11/4/584>.
- [97] Jong-Hoon LEE et al. « Promoted charge separation and specific surface area via interlacing of N-doped titanium dioxide nanotubes on carbon nitride nanosheets for photocatalytic degradation of Rhodamine B ». In : *Nanotechnology Reviews* 11.1 (2022), p. 1592-1605. DOI : [doi:10.1515/ntrev-2022-0085](https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0085). URL : <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0085>.

- [98] Julien MAHY et al. « Acid acting as redispersing agent to form stable colloids from photoactive crystalline aqueous sol-gel TiO₂ powder ». In : *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 87 (sept. 2018). DOI : 10.1007/s10971-018-4751-6. URL : <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4751-6>.
- [99] Tong WANG et Tao XU. « Effects of vanadium doping on microstructures and optical properties of TiO₂ ». In : *Ceramics International* 43.1, Part B (2017), p. 1558-1564. ISSN : 0272-8842. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.132>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216318946>.
- [100] Bin WANG et al. « Characterization and improved solar light activity of vanadium doped TiO₂/diatomite hybrid catalysts ». In : *Journal of Hazardous Materials* 285 (2015), p. 212-220. ISSN : 0304-3894. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.031>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414009388>.
- [101] Qian CUI et al. « Improved efficient perovskite solar cells based on Ta-doped TiO₂ nanorod arrays ». In : *Nanoscale* 9 (2017), p. 18897-18907. DOI : 10.1039/C7NR05687G. URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C7NR05687G>.
- [102] Vignesh KUMARAVEL et al. « Unravelling the Impact of Ta Doping on the Electronic and Structural Properties of Titania : A Combined Theoretical and Experimental Approach ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 126.4 (2022), p. 2285-2297. DOI : 10.1021/acs.jpcc.1c10805. eprint : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10805>. URL : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10805>.
- [103] Yu-Wen CHEN, Jyh-Ying CHANG et Benjawan MOONGRAKSATHUM. « Preparation of vanadium-doped titanium dioxide neutral sol and its photocatalytic applications under UV light irradiation ». In : *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 52 (2015), p. 140-146. ISSN : 1876-1070. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.006>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107015000498>.
- [104] S. SHUKLA et al. « Thin highly transparent visible/near-infrared Ta-doped TiO₂ electrode ». In : *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* 34.1 (2023), p. 234. DOI : 10.1007/s10854-022-09672-x. URL : <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09672-x>.
- [105] K. KNIEC, K. LEDWA et L. MARCINIAK. « Enhancing the Relative Sensitivity of V5+, V4+ and V3+ Based Luminescent Thermometer by the Optimization of the Stoichiometry of Y₃Al_{5-x}G_xO₁₂ Nanocrystals ». In : *Nanomaterials* 9.10 (2019). ISSN : 2079-4991. DOI : 10.3390/nano9101375. URL : <https://www.mdpi.com/2079-4991/9/10/1375>.
- [106] Md Abdul ALIM et al. « Photocatalytic properties of Ta-doped TiO₂ ». In : *Ionics* 23.12 (déc. 2017), p. 1-15. DOI : 10.1007/s11581-017-2162-2.
- [107] Li LI, Chun-yan LIU et Yun LIU. « Study on activities of vanadium (IV/V) doped TiO₂(R) nanorods induced by UV and visible light ». In : *Materials Chemistry and Physics* 113.2 (2009), p. 551-557. ISSN : 0254-0584. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.009>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058408006068>.
- [108] Jihang LEE, Wei LU et Emmanouil KIOUPAKIS. « Electronic properties of tantalum pentoxide polymorphs from first-principles calculations ». In : *Applied Physics Letters* 105.20 (nov. 2014), p. 202108. ISSN : 0003-6951. DOI : 10.1063/1.4901939. URL : <https://doi.org/10.1063/1.4901939>.
- [109] Miguel SANCHEZ MENDEZ et al. « Photocatalytic Activity of Nanocoatings Based on Mixed Oxide V-TiO₂ Nanoparticles with Controlled Composition and Size ». In : *Catalysts* 11.12 (2021). ISSN : 2073-4344. DOI : 10.3390/catal11121457. URL : <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/12/1457>.
- [110] Julien MAHY et al. « Adsorption process with carbon xerogel cylinders coupled with in situ regeneration by H₂O₂ electroregeneration for Refractory Organic Compounds removal in water ». In : [Article de conférence non publié]. World Conference on Carbon 2023. Cancun, Mexico, juill. 2023.
- [111] Petr VANÝSEK. « Electrochemical Series ». In : *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Sous la dir. de David R. LIDE. 85^e éd. Boca Raton : CRC Press, 2004, p. 8-23.

6 Annexes

6.1 Introduction

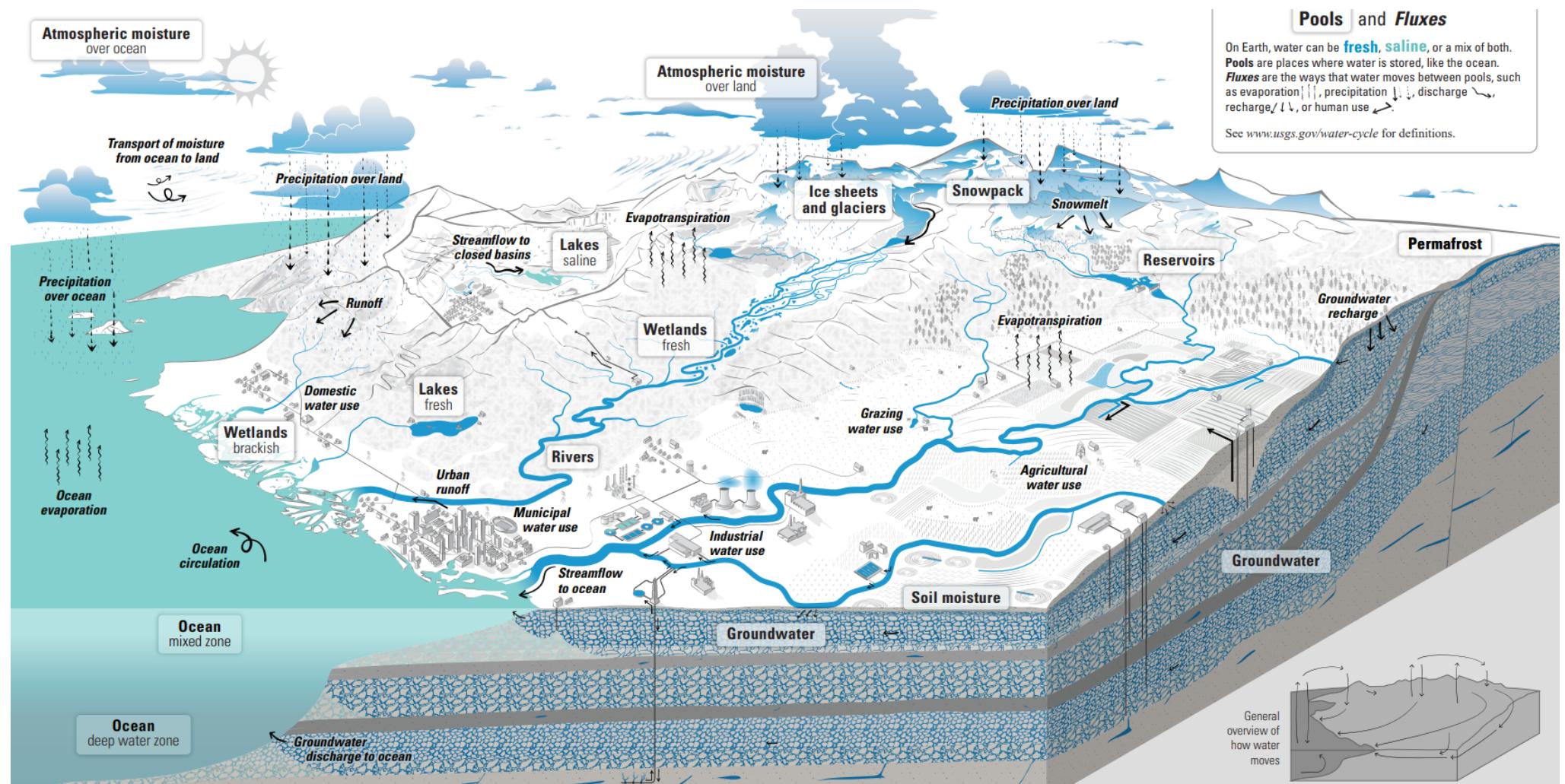


FIGURE 6.1.1 – Cycle de l'eau [4].

6.2 Techniques de caractérisation

6.2.1 MEB



(a) Tape magnétique.

(b) Échantillons MEB.

(c) Dépôt d'or.

FIGURE 6.2.1 – Préparation des échantillons MEB

6.2.2 MET

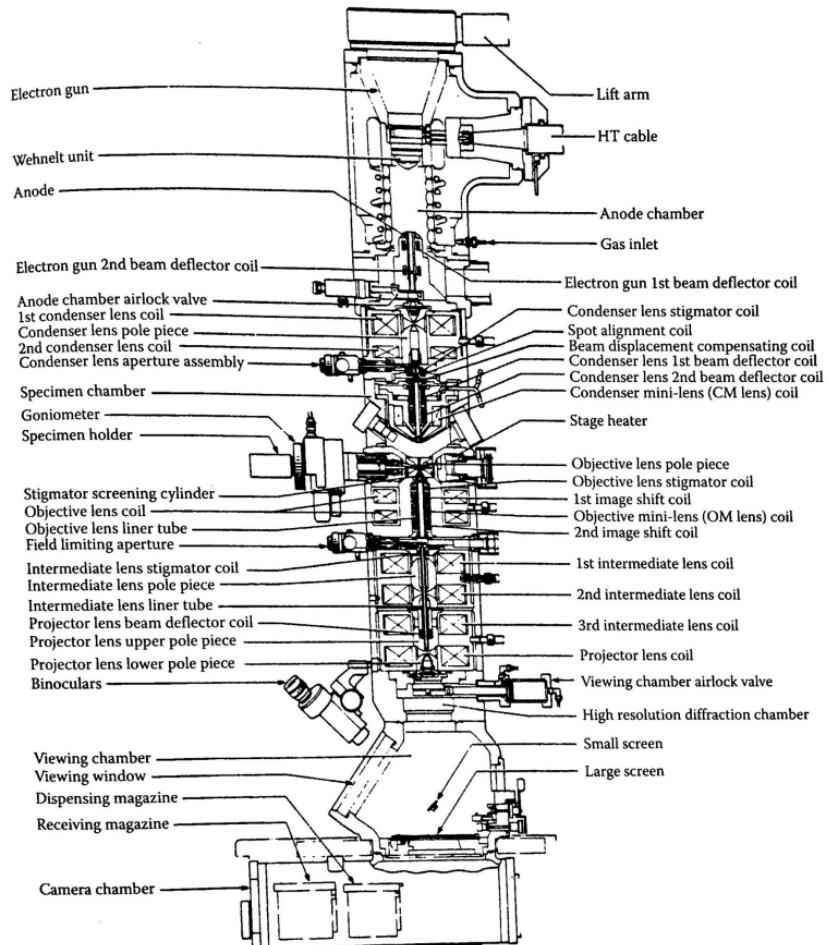


FIGURE 6.2.2 – Schéma détaillé d'un microscope électronique en transmission [47].

6.2.3 COT

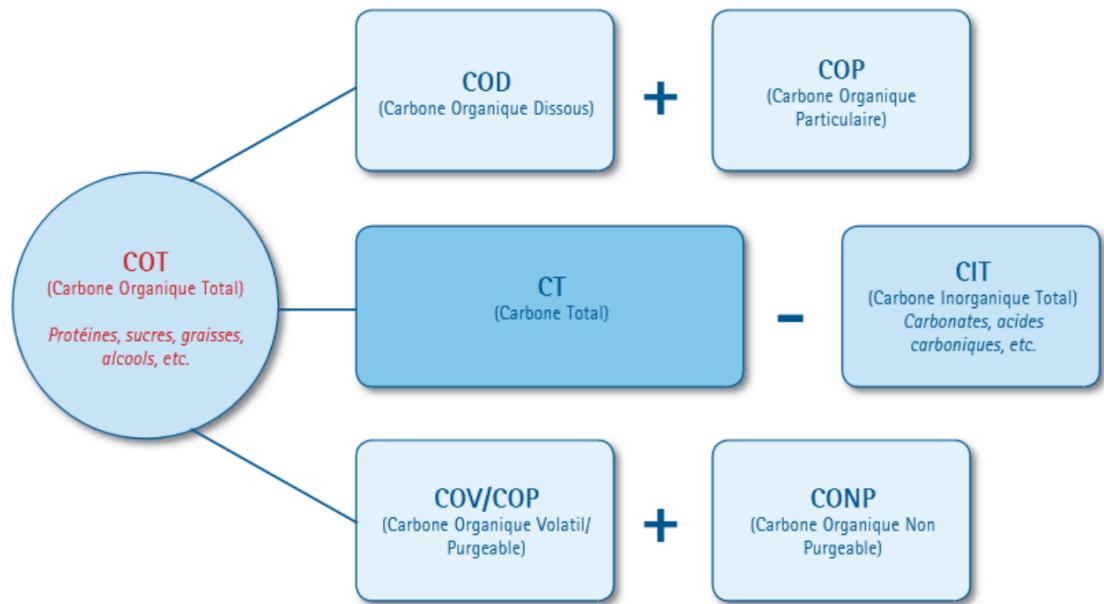


FIGURE 6.2.3 – Dispositif COT [62].

6.3 Tests Photocatalytiques

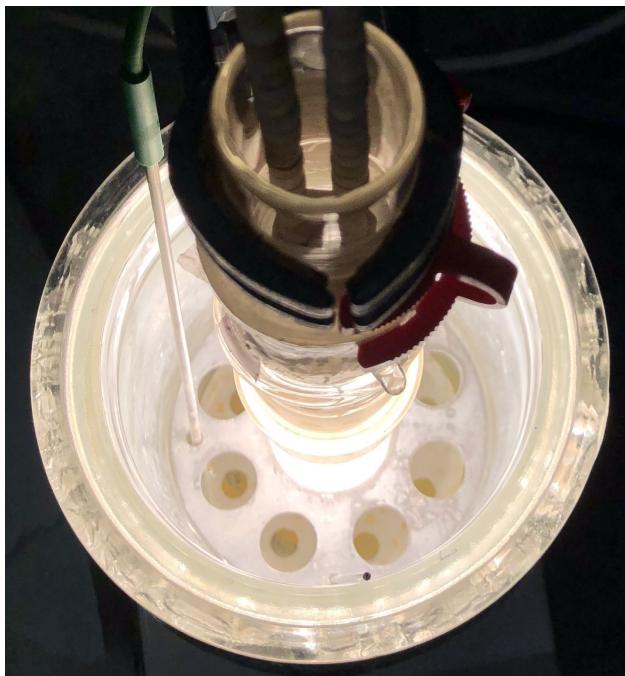


FIGURE 6.3.1 – Positions des échantillons.

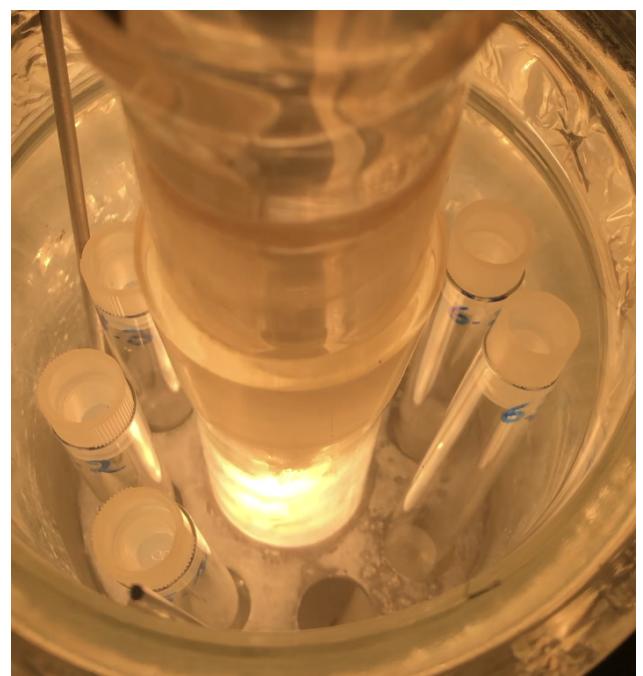


FIGURE 6.3.2 – Photoréacteur avec 6 échantillons.

TABLE 6.3.1 – Variables opératoires utilisées pour réaliser la courbe de calibration de l'absorbance en fonction de la concentration en PNP

Volume (ml)		Courbe de calibration			
PNP	Eau	Concentration en PNP	Concentration massique (mg/L)	Concentration molaire (mol/L)	Absorbance (u.a.)
10	0	C0	13,91	1,0E-04	0,94
9	1	C1	12,52	9,0E-05	0,85
8	2	C2	11,13	8,0E-05	0,75
7	3	C3	9,74	7,0E-05	0,66
6	4	C4	8,35	6,0E-05	0,56
5	5	C5	6,96	5,0E-05	0,47
4	6	C6	5,56	4,0E-05	0,38
3	7	C7	4,17	3,0E-05	0,31
2	8	C8	2,78	2,0E-05	0,19
1	9	C9	1,39	1,0E-05	0,10
0	10	Blanc	0	0	0

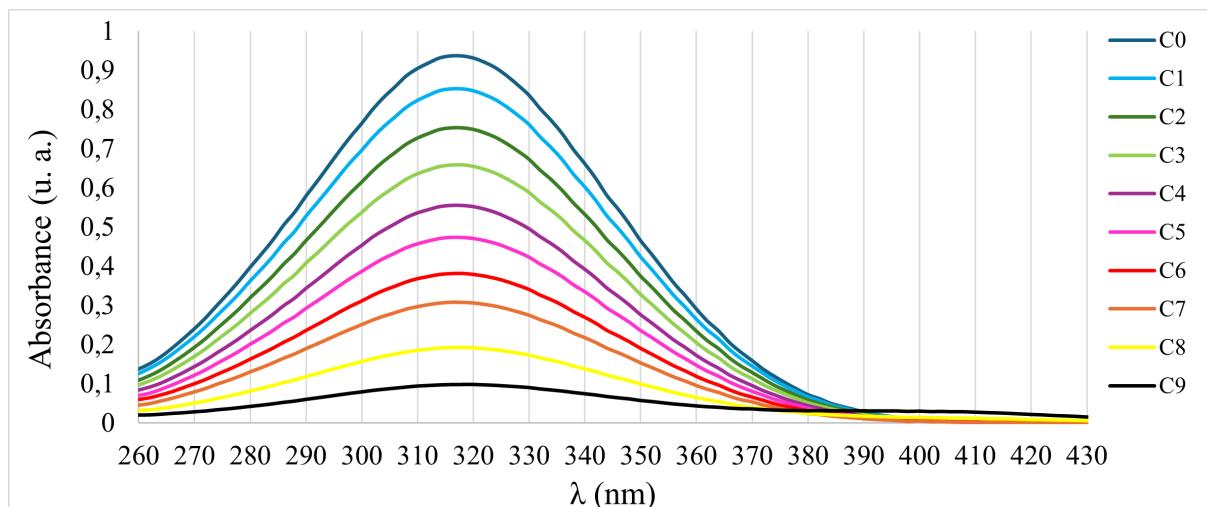
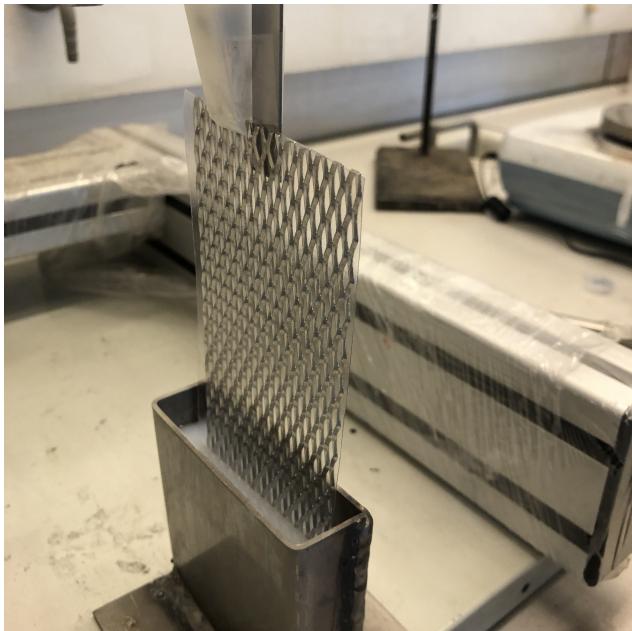


FIGURE 6.3.3 – Spectres d'absorbance du PNP à différentes concentrations.

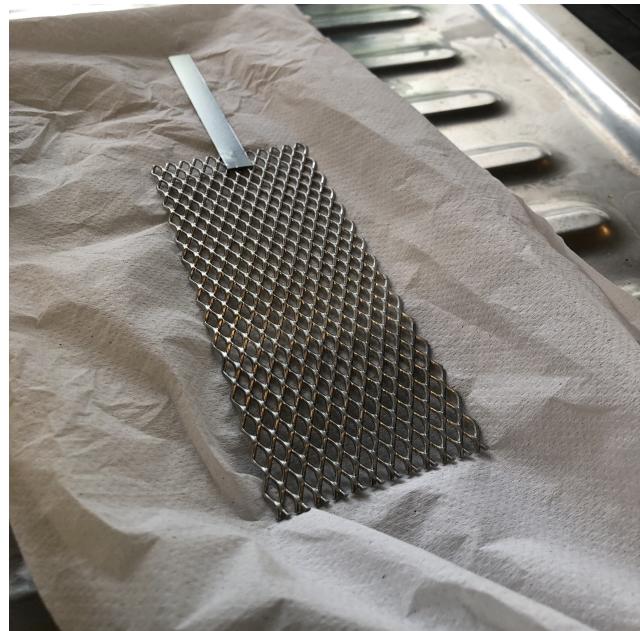


FIGURE 6.3.4 – Filtres pour tests sous lumière visible.

6.4 Dip-coating



(a) Dip-coating.



(b) Anode avec coating de TiO₂.

FIGURE 6.4.1 – Revêtement de l'anode par dip-coating.

6.5 Résultats

6.5.1 Aspect macroscopique des échantillons

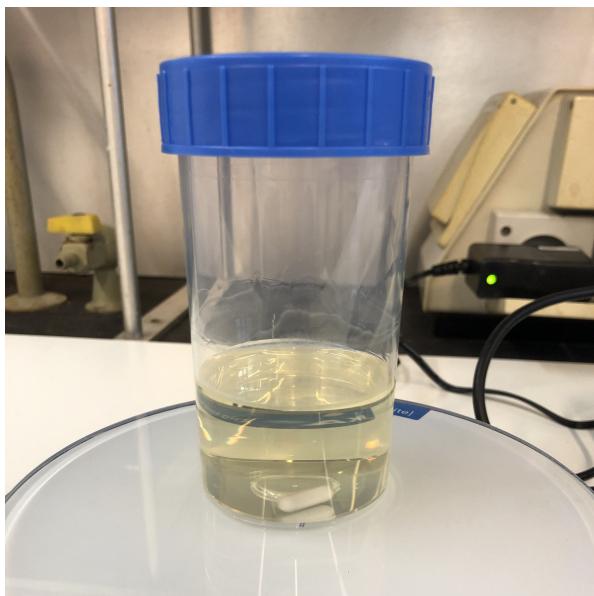


FIGURE 6.5.1 – Précurseur de tantale

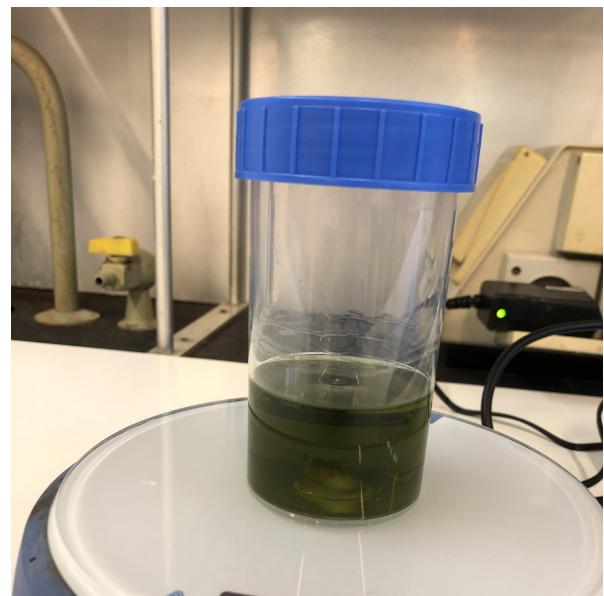


FIGURE 6.5.2 – Précurseur de vanadium

6.5.2 DRX : structure cristalline des échantillons

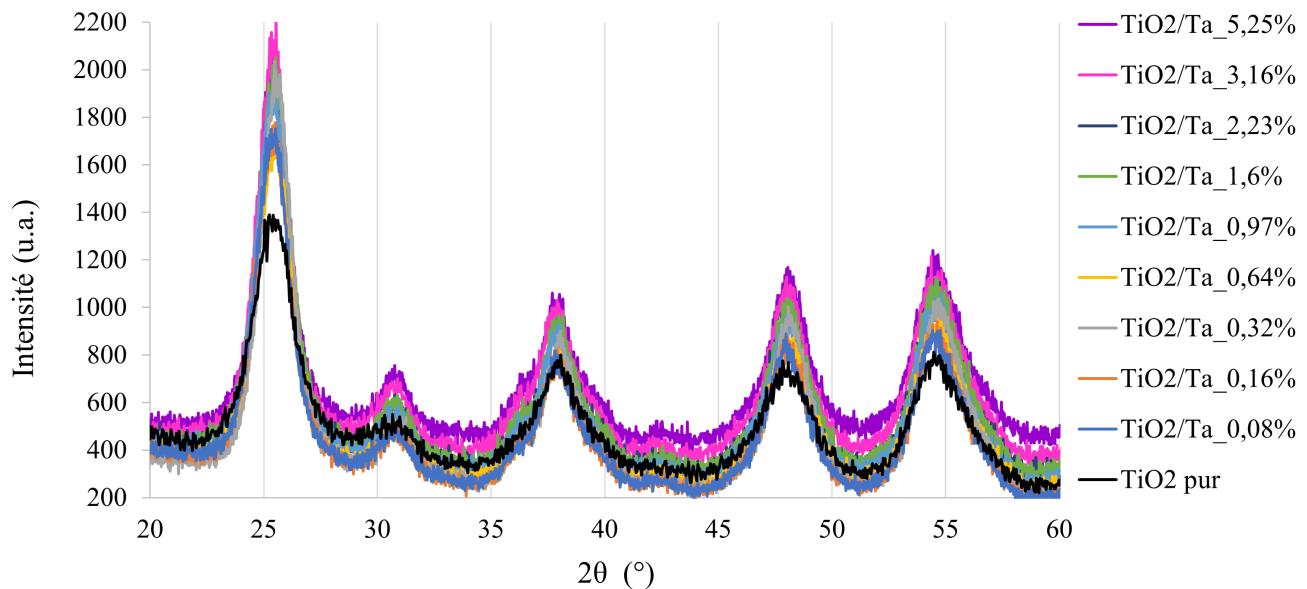


FIGURE 6.5.3 – Zoom sur les diffractogrammes des échantillons dopés au Ta.

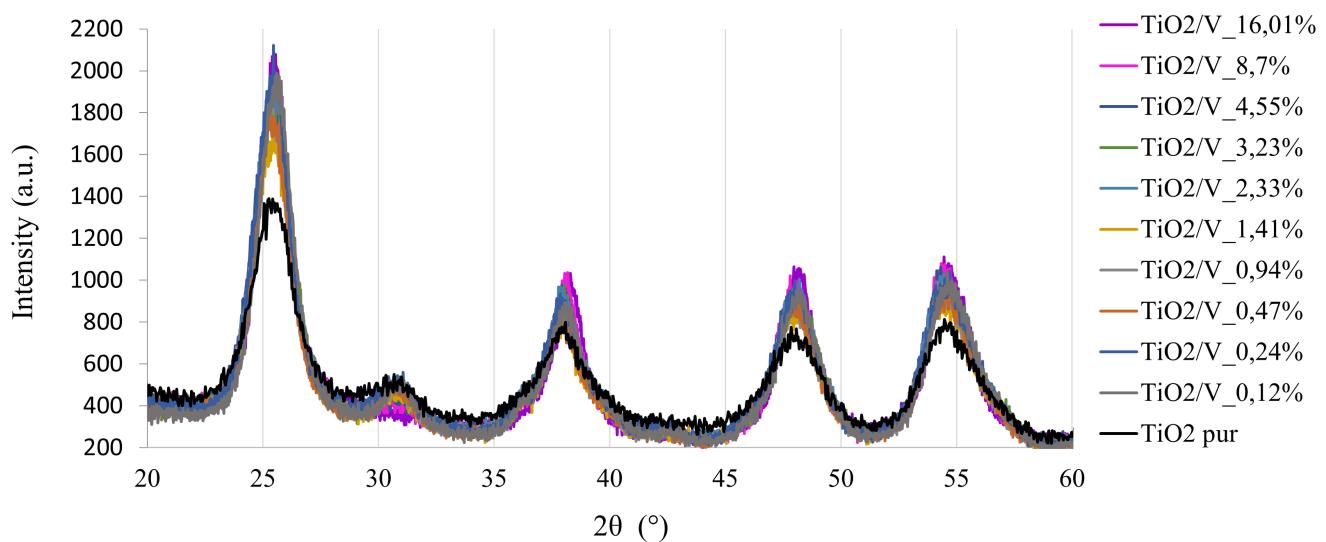


FIGURE 6.5.4 – Zoom sur les diffractogrammes des échantillons dopés au V.

6.5.3 DRS : propriétés optiques

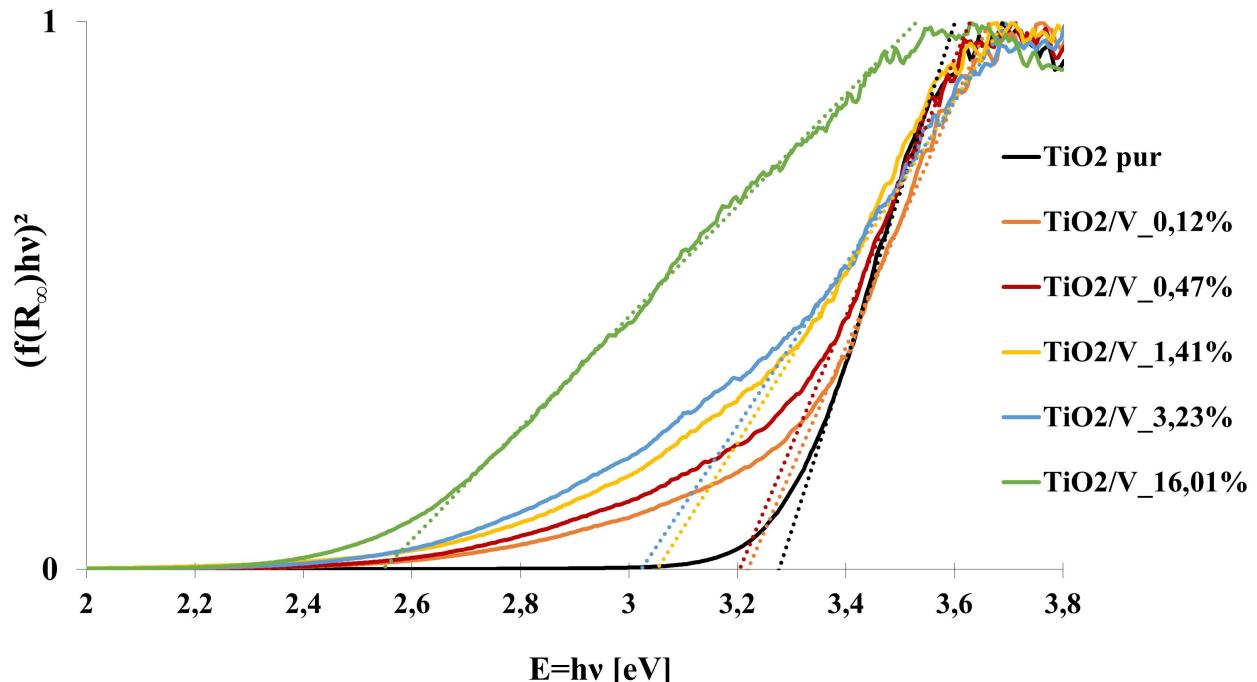


FIGURE 6.5.5 – DRS : Transformée normalisée de la fonction de Kubelka-Munk pour la détermination de la largeur de bande interdite directe, série au V.

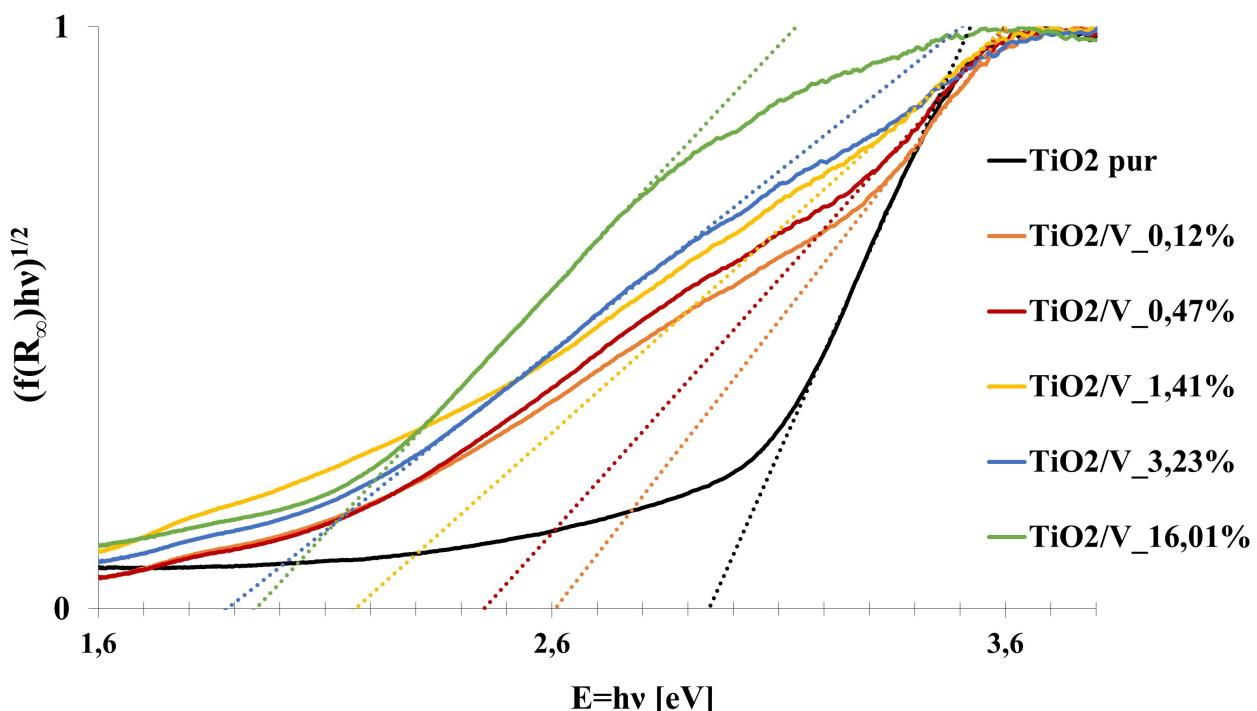


FIGURE 6.5.6 – DRS : Transformée normalisée de la fonction de Kubelka-Munk pour la détermination de la largeur de bande interdite indirecte, série au V.

6.5.4 Activité photocatalytique : sous lumière UV-visible

Échantillons	Absorbance									Dégradation									Écart type	Moyenne dégradation		
	T1	T1	T1	T2	T2	T2	T3	T3	T3	T1	T1	T1	T2	T2	T2	T3	T3	T3		T1	T2	T3
TiO ₂ pur	0,80	0,83	0,78	0,70	0,71	0,66	0,29	0,28	0,25	14,14	11,88	16,37	24,85	24,72	29,41	68,92	70,45	73,43	1,66	14,13	26,33	70,93
TiO ₂ /Ta_0,08%	0,75	0,80	0,79	0,59	0,67	0,66	0,08	0,17	0,15	19,62	14,47	15,66	36,75	28,83	29,74	91,18	81,66	84,27	3,65	16,58	31,77	85,70
TiO ₂ /Ta_0,16%	0,79	0,79	0,77	0,68	0,69	0,66	0,22	0,26	0,18	15,83	15,36	17,38	27,35	25,86	29,87	76,22	72,73	80,97	2,89	16,19	27,69	76,64
TiO ₂ /Ta_0,32%	0,61	0,77	0,77	0,40	0,65	0,66	0,02	0,14	0,17	34,96	18,28	17,63	57,40	30,90	29,88	98,05	85,42	81,97	6,38	23,62	39,40	88,48
TiO ₂ /Ta_0,64%	0,79	0,79	0,77	0,70	0,71	0,69	0,26	0,34	0,25	15,58	15,23	17,27	25,63	23,79	26,66	71,89	63,94	72,94	3,77	16,02	25,36	69,59
TiO ₂ /Ta_0,97%	0,77	0,80	0,79	0,66	0,70	0,67	0,12	0,26	0,17	17,71	14,86	15,80	29,68	25,55	28,55	86,71	72,70	81,41	5,05	16,13	27,92	80,27
TiO ₂ /Ta_1,6%	0,79	0,80	0,80	0,64	0,68	0,68	0,14	0,23	0,26	15,89	14,92	14,56	31,66	27,47	27,49	85,01	75,27	71,93	5,07	15,12	28,87	77,40
TiO ₂ /Ta_2,23%	0,74	0,81	0,81	0,57	0,66	0,67	0,05	0,12	0,12	20,70	13,40	13,60	38,63	29,71	28,86	94,92	86,86	87,59	3,42	15,90	32,40	89,79
TiO ₂ /Ta_3,16%	0,77	0,79	0,78	0,63	0,63	0,62	0,04	0,06	0,05	17,56	15,75	17,08	32,86	32,65	33,46	95,35	94,01	94,41	0,51	16,80	32,99	94,59
TiO ₂ /Ta_5,25%	0,76	0,80	0,81	0,57	0,64	0,65	0,01	0,06	0,04	18,87	14,44	13,61	39,51	31,29	30,78	98,84	94,10	95,70	1,75	15,64	33,86	96,21
TiO ₂ /V_0,12%	0,94	0,94	0,94	0,89	0,91	0,89	0,83	0,87	0,86	3,71	3,53	3,84	8,56	6,94	9,26	15,17	11,29	11,35	1,71	3,70	8,25	12,60
TiO ₂ /V_0,24%	0,93	0,94	0,94	0,90	0,89	0,90	0,85	0,87	0,86	1,19	1,01	0,85	5,25	5,48	4,76	9,87	8,46	9,14	0,48	1,02	5,16	9,15
TiO ₂ /V_0,47%	0,93	0,93	0,93	0,91	0,91	0,91	0,89	0,89	0,88	1,77	1,33	1,77	3,94	4,08	3,60	6,06	6,19	6,72	0,27	1,62	3,87	6,32
TiO ₂ /V_0,94%	0,94	0,94	0,94	0,91	0,91	0,90	0,87	0,87	0,86	0,61	0,61	0,59	3,40	4,13	4,52	7,46	7,85	9,39	0,77	0,60	4,02	8,23
TiO ₂ /V_1,41%	0,94	0,94	0,94	0,91	0,92	0,92	0,90	0,91	0,91	1,89	1,73	1,53	4,58	4,05	3,93	5,85	5,07	4,86	0,39	1,72	4,19	5,26
TiO ₂ /V_2,33%	0,94	0,94	0,94	0,91	0,91	0,87	0,88	0,88	0,87	0,27	0,10	0,10	3,44	3,11	8,00	7,19	6,81	7,87	0,38	0,16	4,85	7,29
TiO ₂ /V_3,23%	0,93	0,93	0,93	0,84	0,86	0,90	0,90	0,90	0,90	0,44	0,51	0,43	10,21	7,65	3,44	3,24	3,80	3,56	0,19	0,46	7,10	3,53
TiO ₂ /V_16,01%	1,01	1,01	1,03	0,90	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	4,71	4,38	2,84	14,87	14,27	14,28	14,24	14,77	14,93	0,27	3,98	14,48	14,65

FIGURE 6.5.7 – Mesures d'absorbance et de dégradation au cours du temps sous lumière UV-visible.

6.5.5 Activité photocatalytique : sous lumière visible

92

Échantillons	Absorbance						Dégradation						Écart type	Moyenne dégradation	
	T1	T1	T1	T2	T2	T2	T1	T1	T1	T2	T2	T2		T1	T2
TiO ₂ pur	0,84	0,85	0,85	0,72	0,72	0,74	10,12	9,25	8,90	22,68	22,72	20,84	0,83	9,42	22,08
TiO ₂ /Ta_0,08%	0,87	0,87	0,88	0,76	0,75	0,79	6,84	6,93	5,86	18,39	20,16	15,88	1,51	6,54	18,14
TiO ₂ /Ta_0,16%	0,81	0,81	0,79	0,63	0,65	0,68	13,35	13,65	15,16	33,24	30,47	27,63	1,88	14,05	30,45
TiO ₂ /Ta_0,32%	0,79	0,81	0,81	0,60	0,66	0,64	15,17	13,49	13,30	35,67	29,96	31,50	2,19	13,99	32,38
TiO ₂ /Ta_0,64%	0,80	0,81	0,82	0,59	0,64	0,55	14,87	13,89	12,58	36,95	31,56	41,59	3,43	13,78	36,70
TiO ₂ /Ta_0,97%	0,82	0,81	0,82	0,66	0,64	0,65	12,46	13,44	12,78	29,28	31,79	30,29	0,89	12,89	30,46
TiO ₂ /Ta_1,6%	0,81	0,81	0,80	0,56	0,64	0,58	13,13	13,14	14,56	40,29	31,99	38,21	3,23	13,61	36,83
TiO ₂ /Ta_2,23%	0,86	0,87	0,86	0,68	0,70	0,68	8,06	7,25	7,87	27,43	25,09	27,44	1,04	7,72	26,65
TiO ₂ /Ta_3,16%	0,89	0,88	0,92	0,74	0,78	0,79	5,26	6,19	1,96	21,47	16,55	15,84	2,34	4,47	17,95
TiO ₂ /Ta_5,25%	0,86	0,85	0,85	0,73	0,67	0,67	8,47	9,12	8,87	21,66	28,73	27,96	2,97	8,82	26,12
TiO ₂ /V_0,12%	0,92	0,92		0,88	0,88		5,82	5,96		10,03	9,34		0,38	5,86	9,91
TiO ₂ /V_0,24%	0,93	0,93		0,90	0,90		2,15	1,84		4,53	4,75		0,11	2,00	4,64
TiO ₂ /V_0,47%	0,93	0,93		0,91	0,90		1,89	1,77		4,39	4,64		0,13	1,76	4,44
TiO ₂ /V_0,94%	0,93	0,93		0,91	0,91		1,86	1,21		3,17	3,15		0,01	1,53	3,16
TiO ₂ /V_1,41%	0,94	0,93		0,91	0,92		2,36	2,61		5,06	4,13		0,46	2,49	4,60
TiO ₂ /V_2,33%	0,94	0,94		0,92	0,89		0,22	0,45		1,94	5,76		1,91	0,34	3,85
TiO ₂ /V_3,23%	0,93	0,93		0,91	0,91		0,94	0,83		3,03	2,78		0,13	0,89	2,90
TiO ₂ /V_16,01%	1,01	1,02		0,94	0,93		4,82	3,86		11,41	12,05		0,32	4,34	11,73

FIGURE 6.5.8 – Mesures d'absorbance et de dégradation au cours du temps sous lumière visible.

6.5.6 Application

Reaction	E°/V
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.076
$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.076
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0.146
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e} \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$	0.401
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0.146
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e} \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$	0.401
$\text{O(g)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2.421
$\text{OH} + \text{e} \rightleftharpoons \text{OH}^-$	2.02
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightleftharpoons 3 \text{OH}^-$	0.878
$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.172
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{HSO}_4^-$	2.123
$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.172
$2 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0.22
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^-$	-0.93
$\text{HO}_2^- + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	1.495
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \rightleftharpoons 3 \text{OH}^-$	0.878
$\text{Ti}^{2+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.630
$\text{Ti}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-0.9
$\text{TiO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-0.502
$\text{Ti}^{3+} + 3 \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.37
$\text{TiOH}^{3+} + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-0.055
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00000
$\text{Na}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71

FIGURE 6.5.9 – Réactions possibles dans le système expérimental.
Réactions et potentiels standards de [111].