

## **Électrophotocatalyse pour le traitement des micropolluants dans l'eau : optimisation du TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> par dopage au tantal et au vanadium pour la photodégradation du p-nitrophénol.**

---

Auteure : **MATHY** Maxine ; Promotrice : **LAMBERT** Stéphanie ; Superviseur : **MAHY** Julien

**Ingénieur civil en Chimie et Sciences des Matériaux**

**Année académique 2023-2024**

Aujourd'hui, seuls entre 20 et 50% des composés organiques réfractaires (COR), réelle menace 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, notamment par la mise en place de processus d'oxydation avancée (POA) comme la photocatalyse avec des photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub>.

L'objectif de ce travail de fin d'études est d'étudier l'amélioration de l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> sous lumière UV-visible et visible par dopage avec des précurseurs de tantal (Ta) ou de vanadium (V). Ainsi, des photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> ont été préparés à température ambiante via une synthèse sol-gel aqueuse, 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 Ta et entre 0,1% et 16% pour le V. Les propriétés physico-chimiques des photocatalyseurs synthétisés ont également 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<sub>2</sub> et la proportion de TiO<sub>2</sub> amorphe dans les échantillons. Les photocatalyseurs, obtenus sans étape de calcination, sont composés de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> anatase-brookite de 5 à 6 nm. De plus, leur surface spécifique élevée, variant de 182 à 292 m<sup>2</sup>/g, a été déterminée par mesure d'adsorption-désorption d'azote par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (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<sub>2</sub> pur.

Les micrographies de microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET) révèlent une morphologie similaire entre les échantillons dopés et non dopé, tous constitués d'agrégats de nanoparticules sphériques de TiO<sub>2</sub>. Les analyses de spectroscopies d'émission atomique par plasma couplé par induction (ICP-AES), par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et 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<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 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, mais augmentent pour les échantillons dopés au tantal.

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 et sous lumière visible uniquement. 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 Ta, tandis qu'une diminution notable de l'activité est observée avec le dopage au V. En effet, l'augmentation de la largeur de bande interdite engendrée par le dopage au Ta semble améliorer la séparation des porteurs de charge photogénérés tandis qu'un dopage au V semble entraîner la création de niveaux intermédiaires au sein de la bande interdite du TiO<sub>2</sub>, menant à une recombinaison plus rapide des paires e<sup>-</sup> – h<sup>+</sup> 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<sub>2</sub> pur. Aussi, il a été remarqué, par spectrophotométrie, que mis à part le pic du PNP centré sur  $\lambda \sim 318$  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 paraît montrer une amélioration de la minéralisation de la solution de PNP lorsque l'anode est revêtue de TiO<sub>2</sub> 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.

## English abstract

Today, only between 20 and 50% of refractory organic compounds (ROC), a real threat to water sources and public health, are eliminated by traditional wastewater treatment plants. In response to this challenge, innovative technologies are being developed to improve water quality, notably through the implementation of advanced oxidation processes (AOP) such as photocatalysis with TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts.

The aim of this final study is to investigate the improvement of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> under UV-visible and visible light by doping with tantalum (Ta) or vanadium (V) precursors. Thus, TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts were prepared at room temperature via an aqueous sol-gel synthesis, following a method adapted from that described by Mahy *et al.* (2016) [1]. These photocatalysts were doped by testing different molar ratios of dopants : between 0.1% and 5% for Ta and between 0.1% and 16% for V. The physicochemical properties of the synthesised photocatalysts were also characterised using various complementary techniques.

X-ray diffraction (XRD) allowed determining the distribution of crystalline phases of TiO<sub>2</sub> and the proportion of amorphous TiO<sub>2</sub> in the samples. The photocatalysts, obtained without a calcination step, consist of anatase-brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles of 5 to 6 nm. Moreover, their high specific surface area, ranging from 182 to 292 m<sup>2</sup>/g, was determined by nitrogen adsorption-desorption measurement using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. Overall, an increase in specific surface area, as well as microporosity and mesoporosity, is observed for all doped samples compared to the pure TiO<sub>2</sub> sample.

Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) micrographs reveal similar morphology between doped and undoped samples, all consisting of aggregates of spherical TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses confirm the presence of Ti, O, and Ta or V elements in the samples. Additionally, XPS spectra highlight the incorporation of nitrogen into the synthesised photocatalysts, constituting another form of doping, and suggest the formation of species such as V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Furthermore, the bandgap widths measured by UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (DRS) are lower for vanadium-doped samples compared to the pure sample, but increase for tantalum-doped samples.

Moreover, a screening of the photocatalytic activity of undoped and doped photocatalysts was performed by evaluating the degradation of p-nitrophenol (PNP) under UV-visible light and visible light only. This study suggests that photocatalytic activity is significantly influenced by the nature and content of the dopant. Photocatalytic tests show an improvement in the activity of the photocatalyst when doped with Ta, while a notable decrease in activity is observed with V doping. Indeed, the increase in bandgap width induced by Ta doping seems to improve the separation of photogenerated charge carriers, while V doping appears to create intermediate levels within the TiO<sub>2</sub> bandgap, leading to faster recombination of e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> pairs and reduced photocatalytic activity. Additionally, calcination of the lowest V-doped sample results in a significant improvement in its photocatalytic activity, but it remains largely inferior to that associated with pure TiO<sub>2</sub>. Furthermore, spectrophotometry revealed that, apart from the PNP peak centered at  $\lambda \sim 318$  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, an initial experimental setup of electrophotocatalysis under non-optimal operating conditions was established and seems to show an improvement in the mineralisation of the PNP solution when the anode is coated with TiO<sub>2</sub> compared to an uncoated anode. This test provides a promising basis for improvements and future research within the framework of a broader project led by Julien Mahy, postdoctoral researcher at FNRS.

# 1 Schémas et illustrations

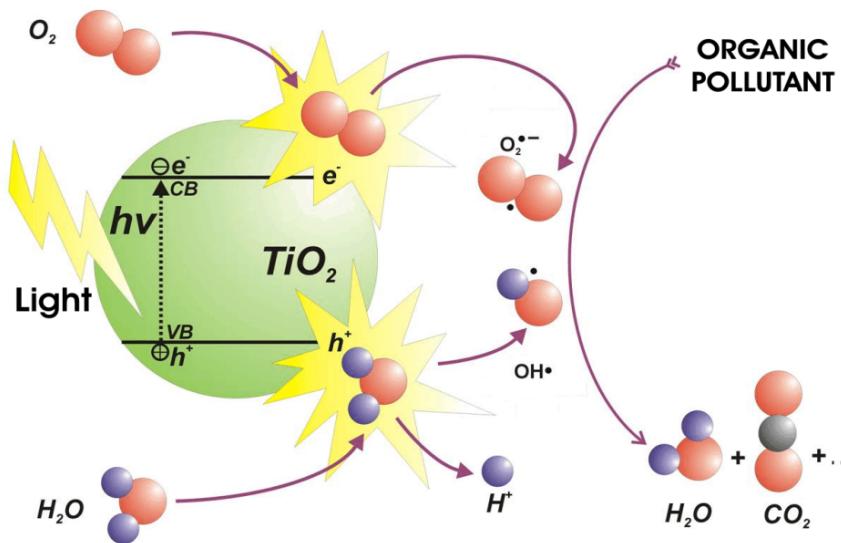


FIGURE 1.0.1 – Mécanisme de la photocatalyse. Schéma de [2].

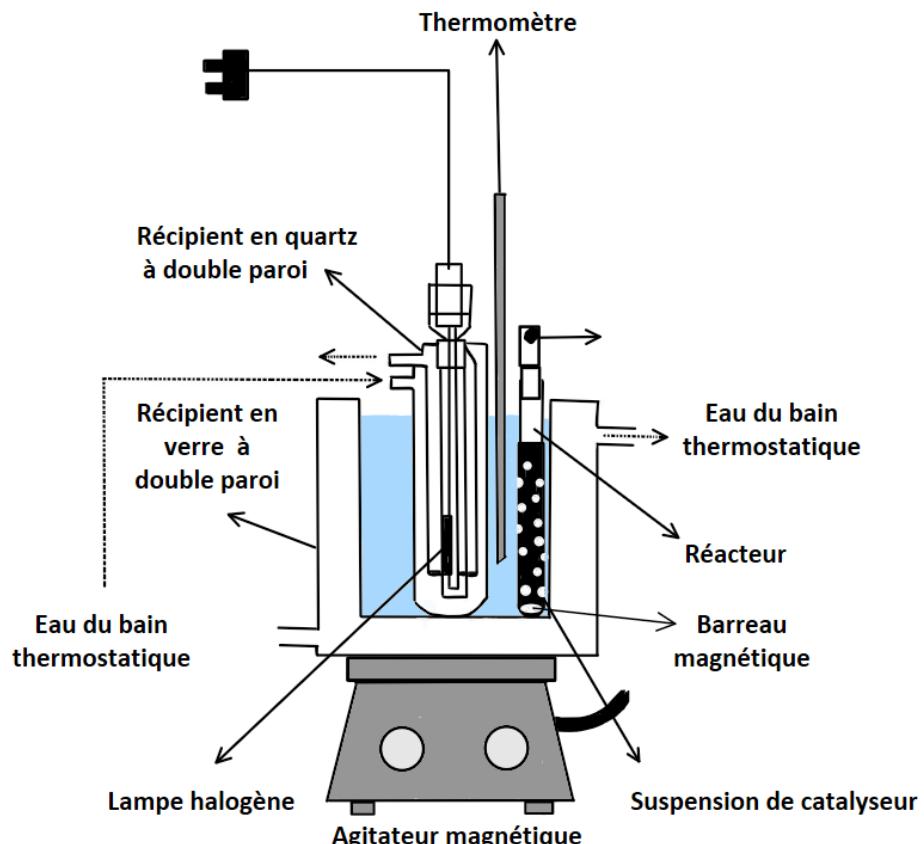


FIGURE 1.0.2 – Schéma de l'installation photocatalytique, inspiré de [1].

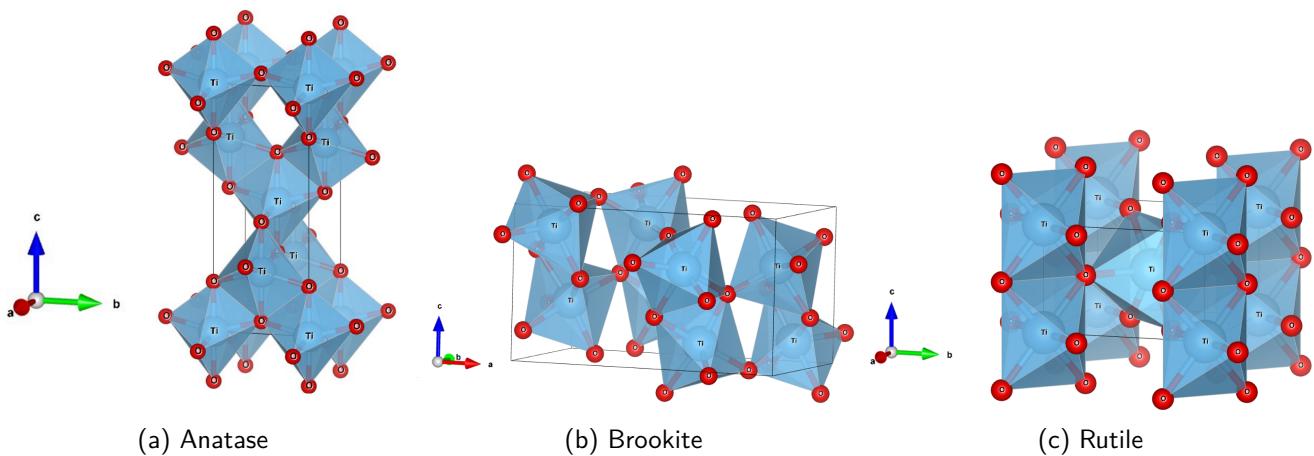


FIGURE 1.0.3 – Modélisation VESTA : phases cristallines du TiO<sub>2</sub>.

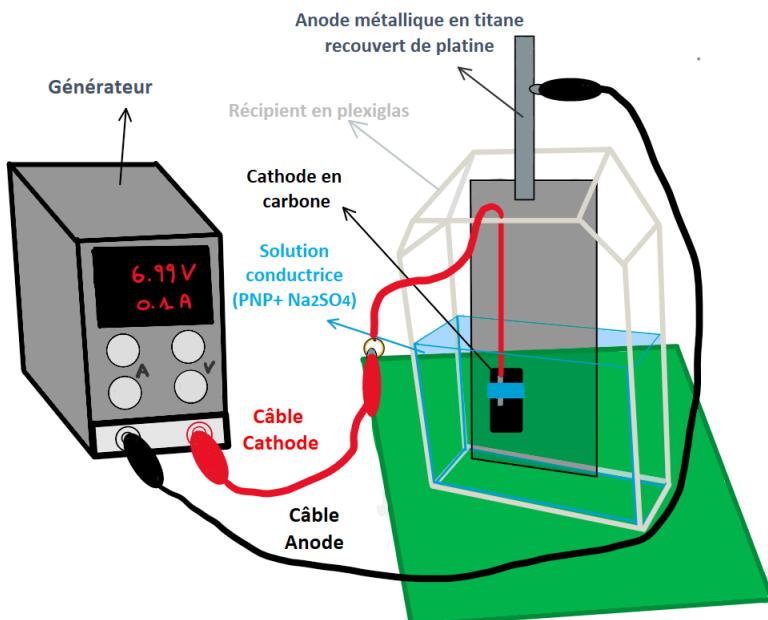


FIGURE 1.0.4 – Schéma du dispositif expérimental d'électrophotocatalyse.



FIGURE 1.0.5 –  $\text{TiO}_2$   
dopé au Ta : blanc.

FIGURE 1.0.6 – TiO<sub>2</sub>  
dopé au V : vert.

FIGURE 1.0.7 – TiO<sub>2</sub>  
dopé au V : orange.

FIGURE 1.0.8 – TiO<sub>2</sub> dopé au V : brun.

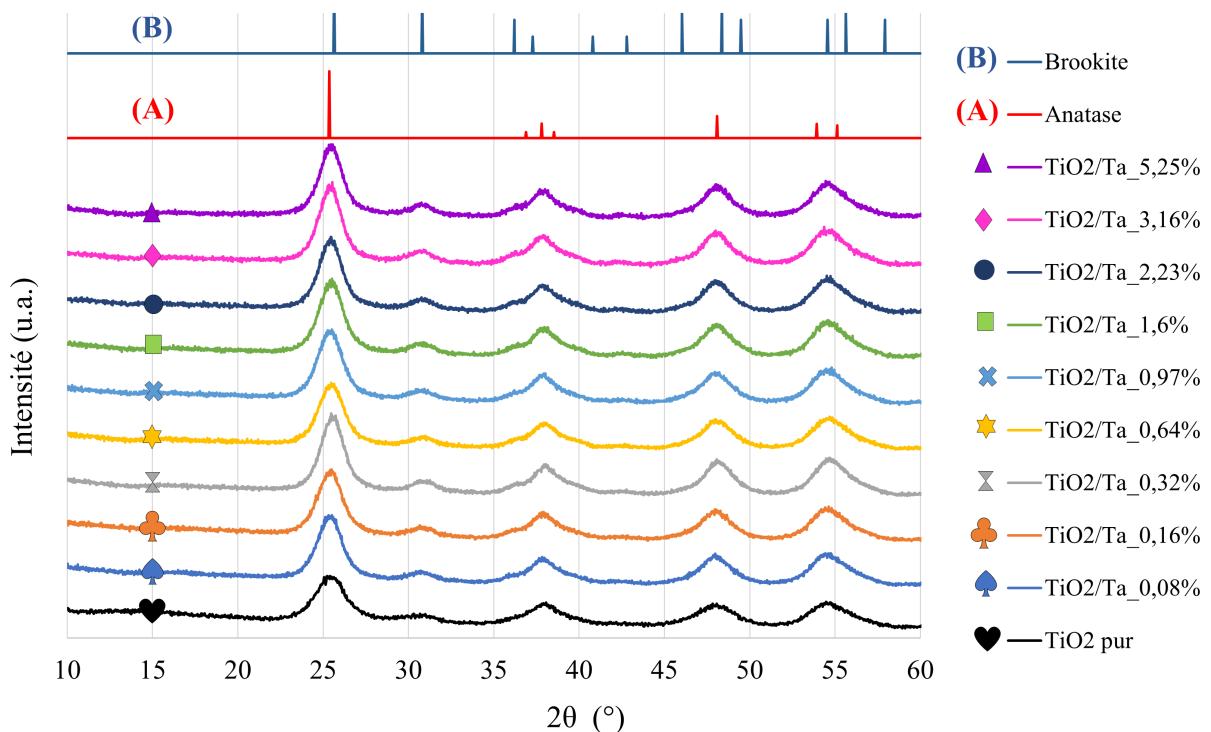


FIGURE 1.0.9 – Diffractogrammes des échantillons dopés au Ta.

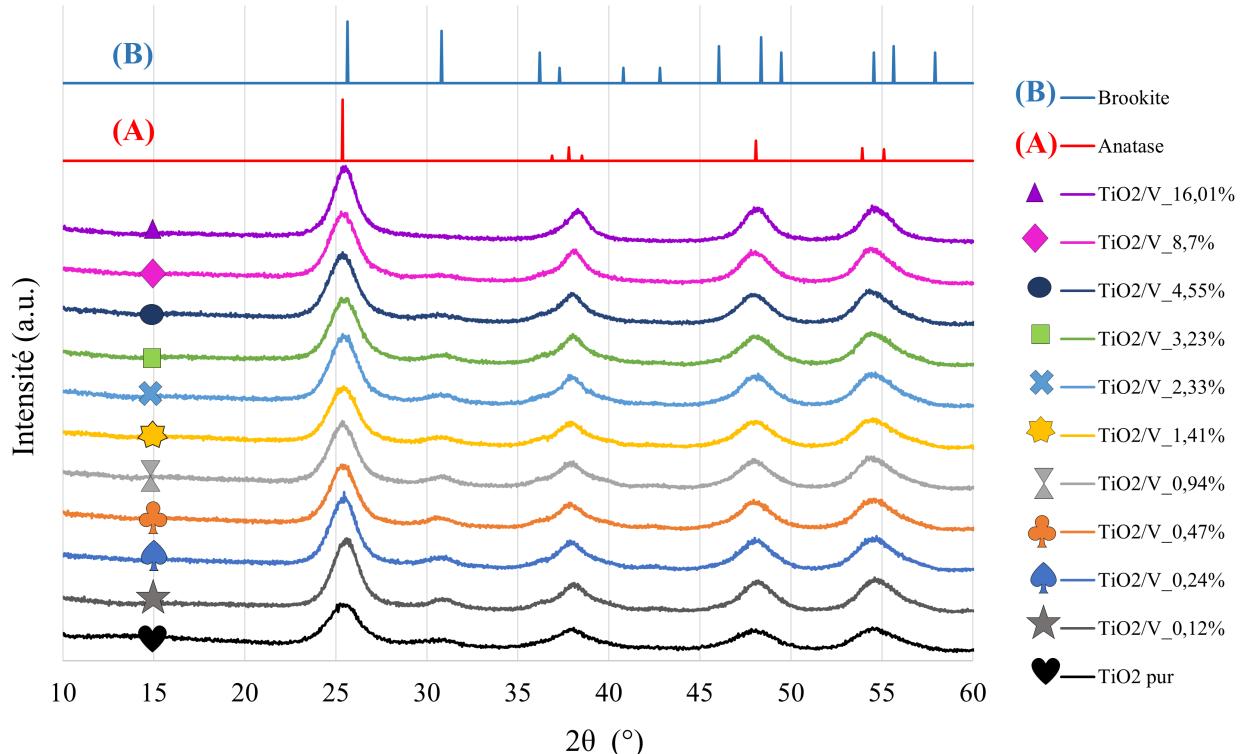


FIGURE 1.0.10 – Diffractogrammes des échantillons dopés au V.

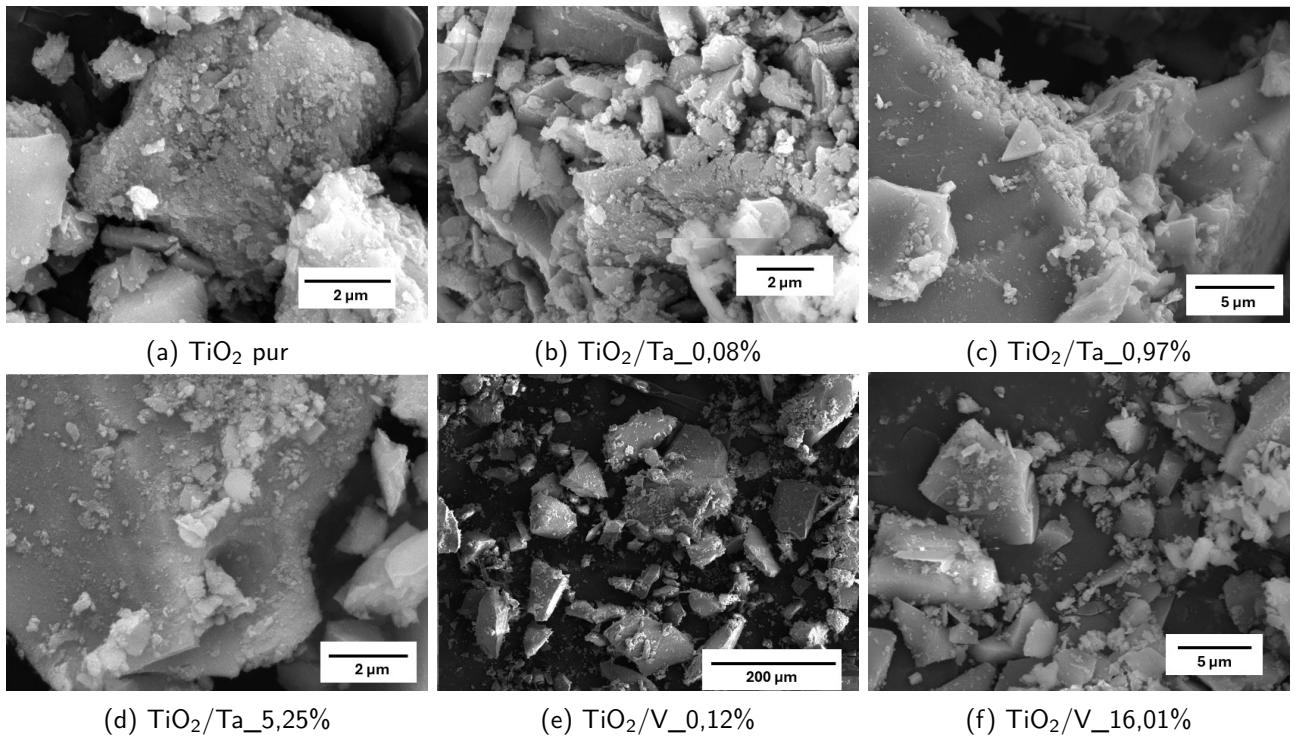


FIGURE 1.0.11 – Microographies MEB.

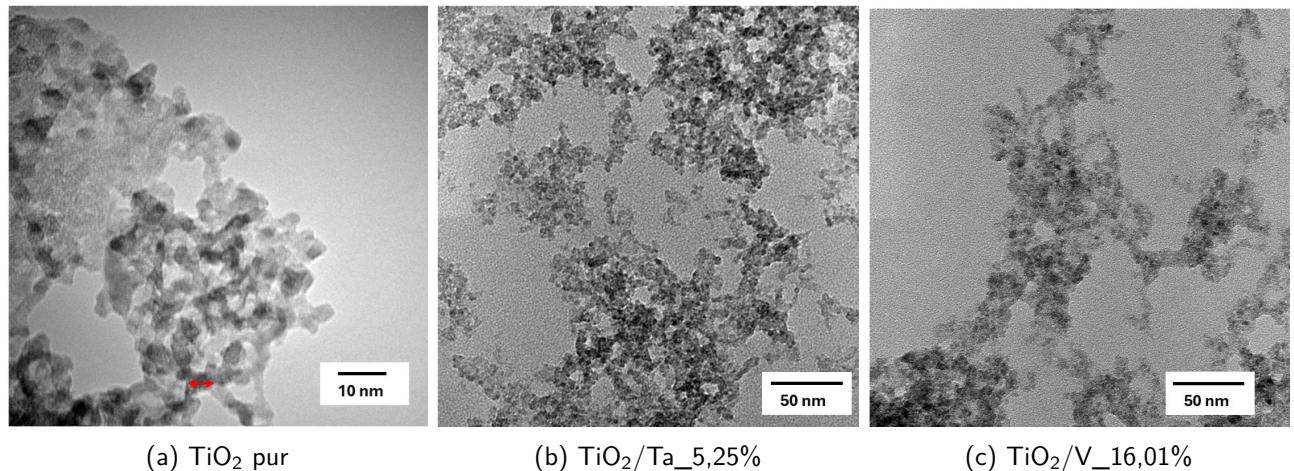


FIGURE 1.0.12 – Microographies MET.

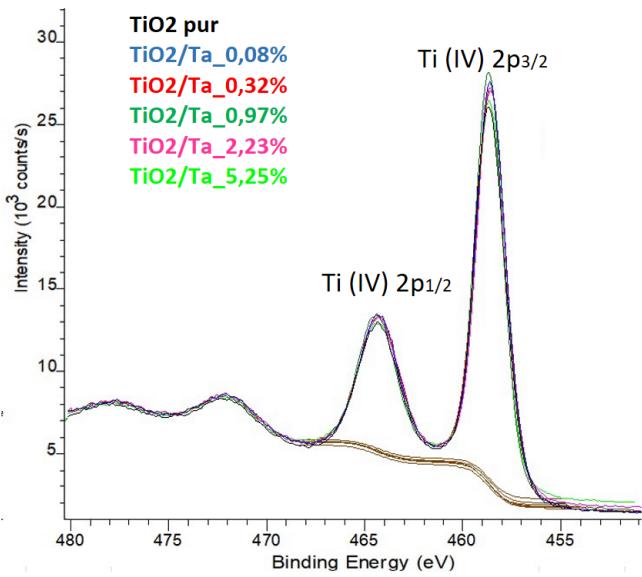


FIGURE 1.0.13 – Spectre XPS Ti 2p échantillons dopés au Ta.

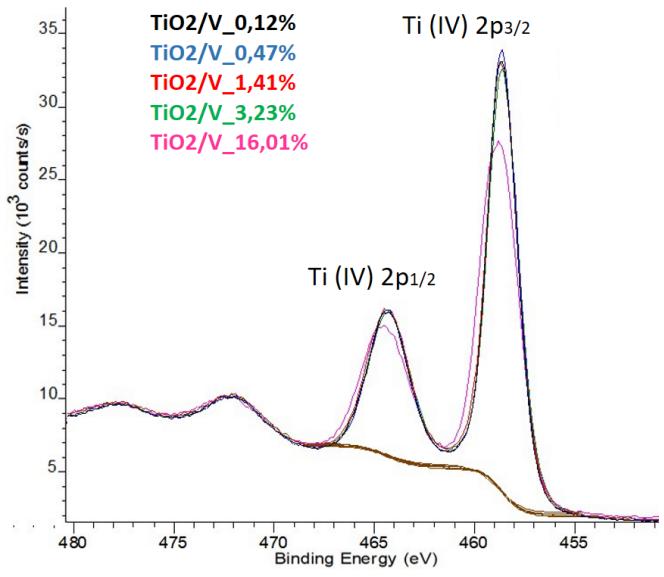


FIGURE 1.0.14 – Spectre XPS Ti 2p échantillons dopés au V.

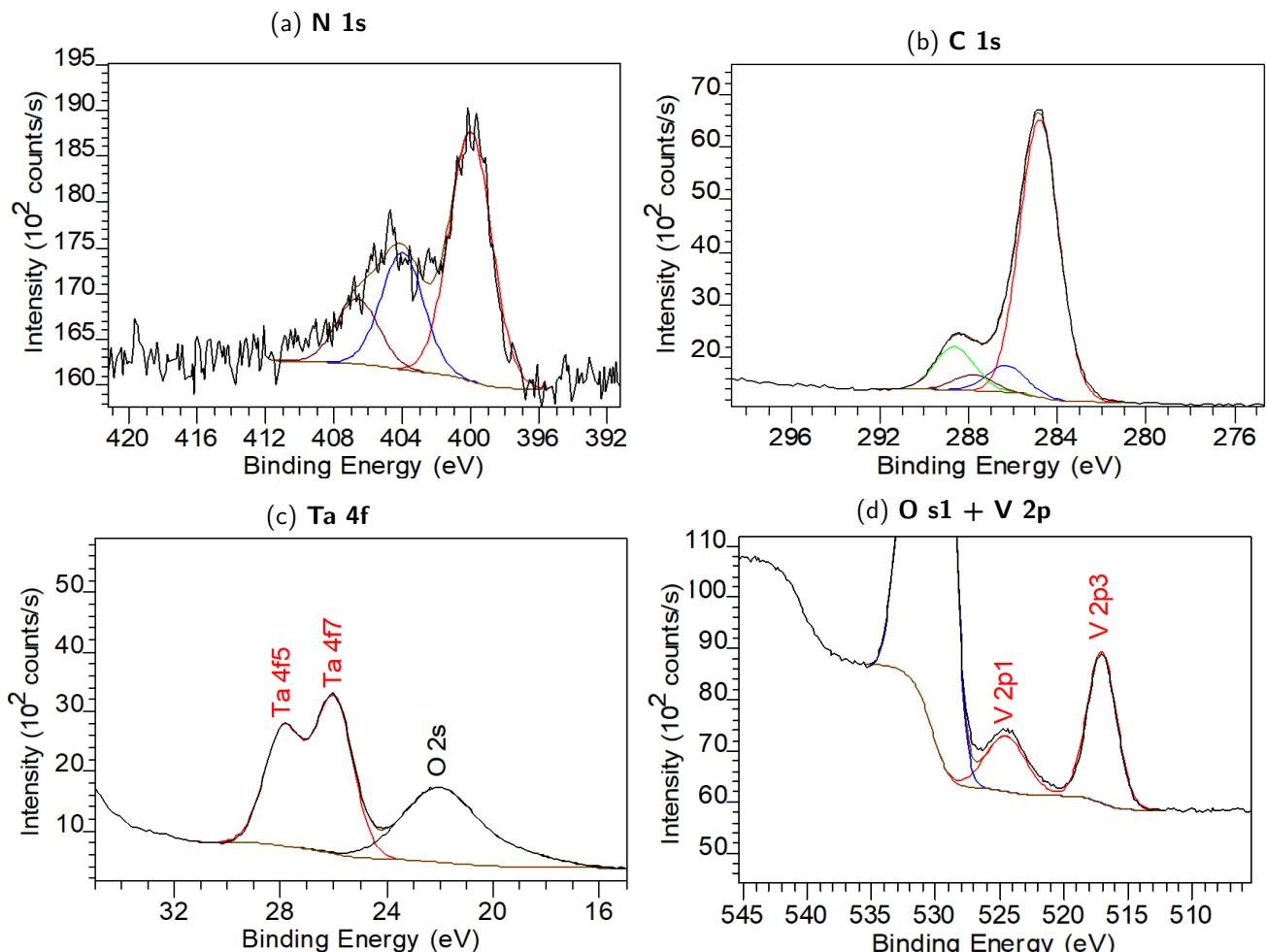


FIGURE 1.0.15 – Spectres XPS.

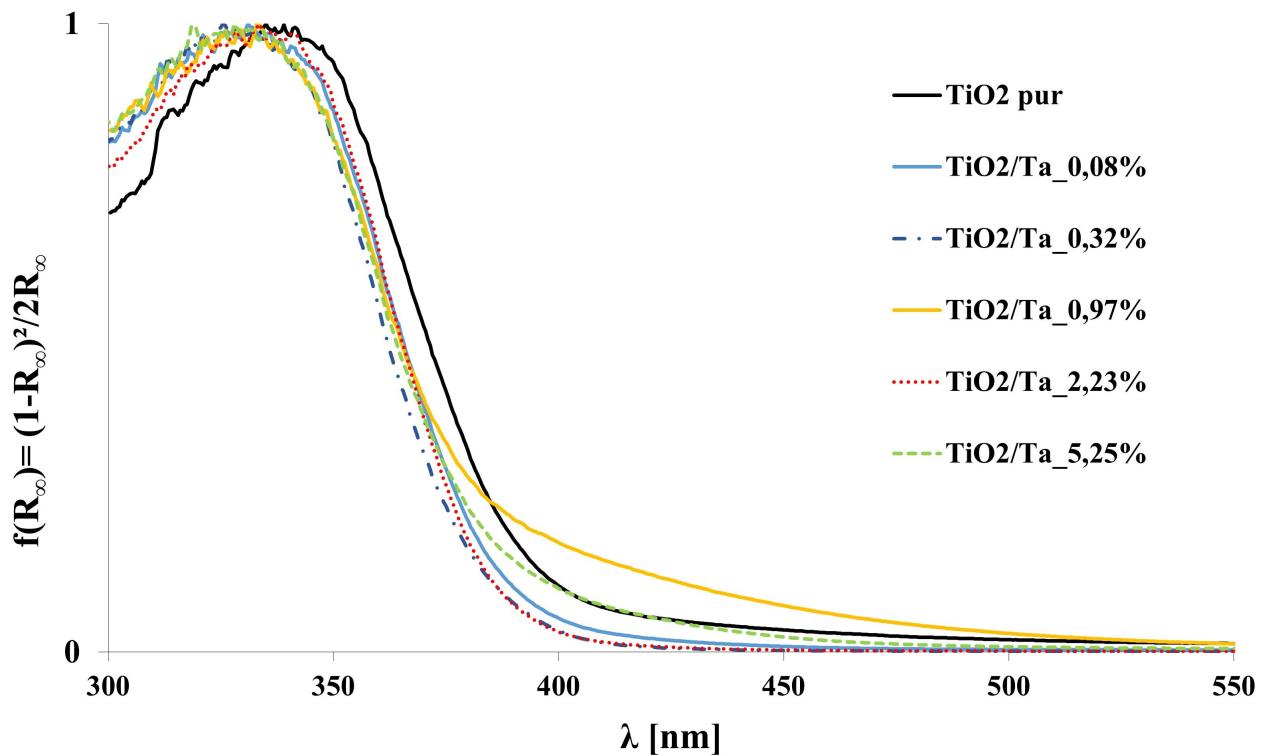


FIGURE 1.0.16 – DRS : Fonction de Kubelka-Munk normalisée, série au Ta.

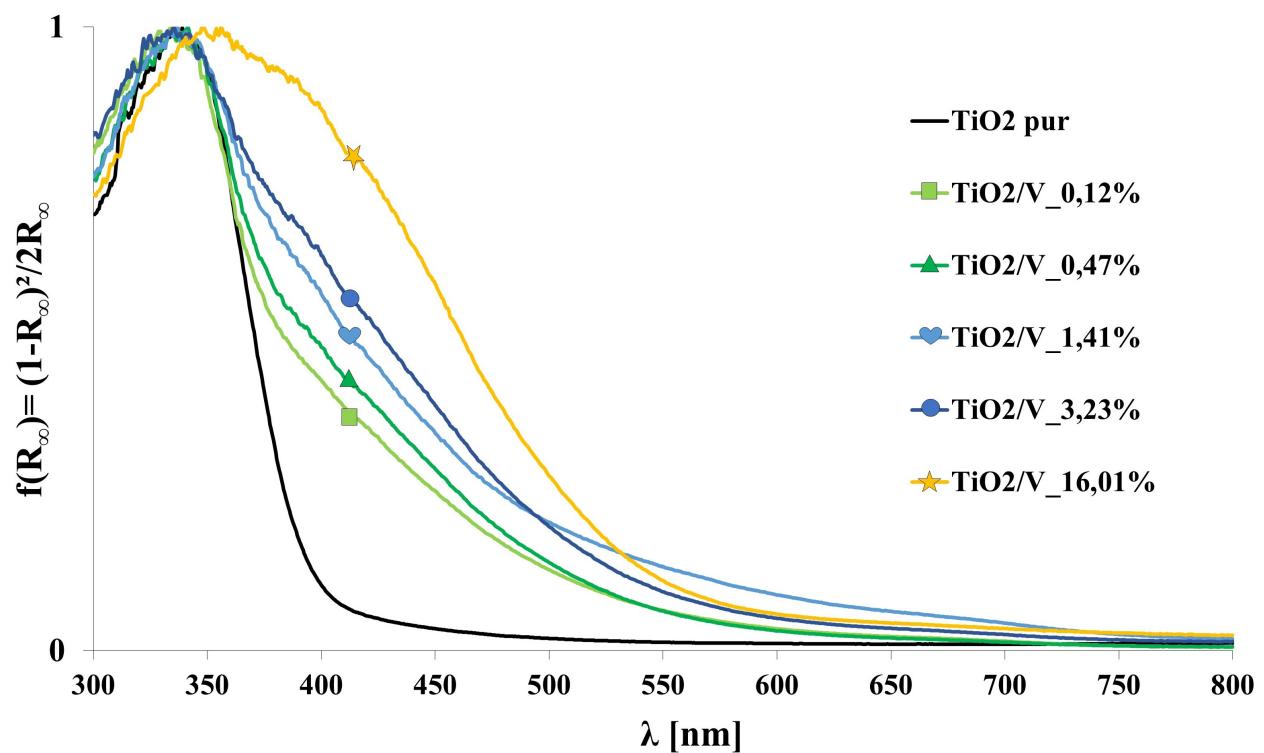


FIGURE 1.0.17 – DRS : Fonction de Kubelka-Munk normalisée, série au V.

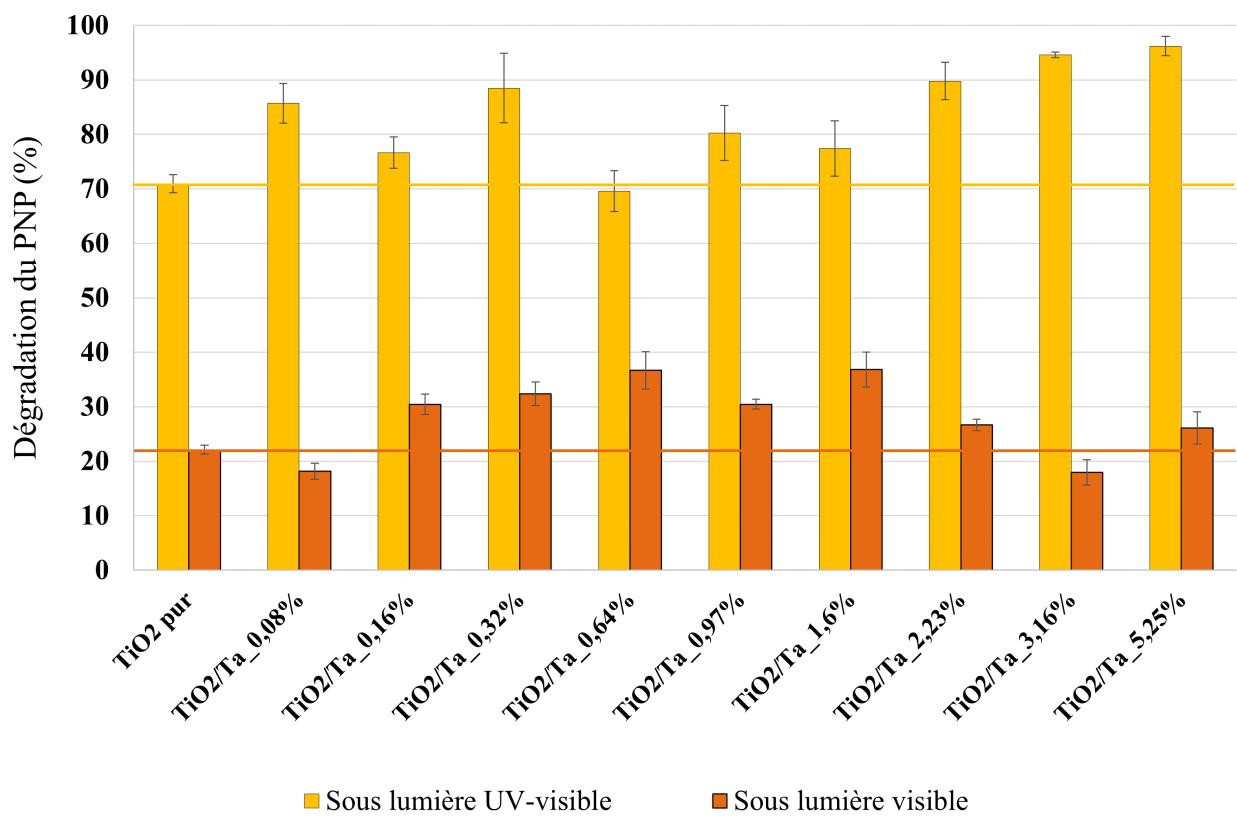


FIGURE 1.0.18 – Dégradation du PNP (%) sous lumière UV-visible et sous lumière faiblement énergétique : série au Ta.

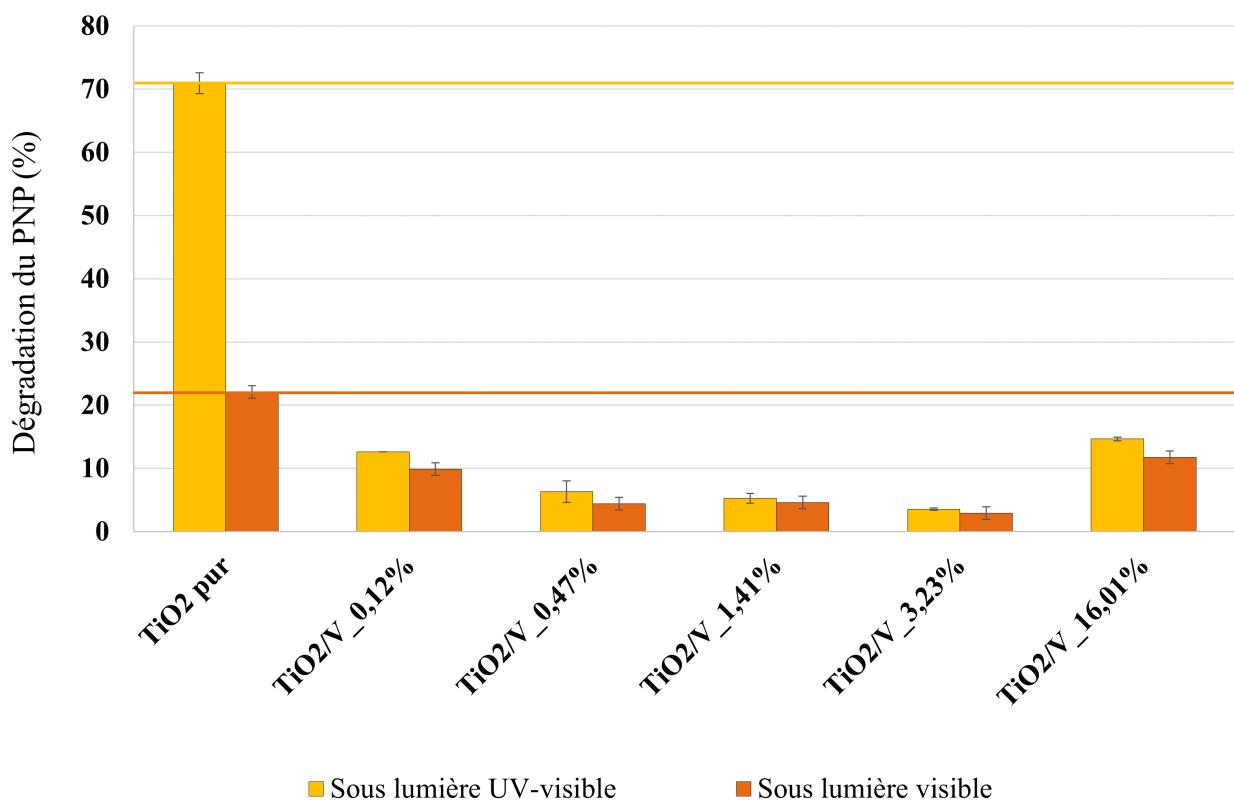


FIGURE 1.0.19 – Dégradation du PNP (%) sous lumière UV-visible et sous lumière faiblement énergétique : série au V.

## 2 Bibliographie

- [1] Julien G. MAHY et al. « Towards a large scale aqueous sol-gel synthesis of doped TiO<sub>2</sub> : 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] 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>.