



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

ZENAGUI KHADIDJA

Sur le thème

**Photodégradation de polluants organiques sur matériaux nanostructures
1D**

Soutenu publiquement le 13 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

| | | | |
|--------------|----------------------------|-----|-----------------------|
| Président | Mr DERGAL FAYCAL | MRA | CRAPC |
| Encadrant | Melle AMEUR NAWAL | MCA | ESGEE Oran |
| Examinatrice | Mme SOULIMANE RITHA | MCA | Université de Tlemcen |
| Examinatrice | Melle BOUDJEMA SOUHEYLAMCA | | Université Ouargla |

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

Avant tous au bon dieu le tout puissant qui m'a permis et aidé à réaliser ce travail...

A mes chers formidables parents qui m'ont soutenu tout au long de mon cursus et m'ont offert le plus doux amour...

A mes frère « Réda » et « Ismail »

A mes deux familles maternelle et paternelle ...

A mes sœurs de cœurs « Merwa mekkioui », « Ryma khireddin », « Imene Djedid » et mes chers cousines « Asma chetaf », « Manel Abdi », « Nedjla Abdi » avec qui on a partagé les pires moments avant les meilleurs, et avec qui on était ensemble plus qu'avec nos familles , avec qui on a pleuré , rigolé et commis les plus belles folies...à « Khira Tafiani » d'avoir embelli ces 5 ans de ma vie ;

A toute la promo catalyse et membres de laboratoire LCSCO avec qui on formait une grande famille...

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) à l'Université de Tlemcen.

*Je voudrais remercier vivement le **Pr. Noureddine CHOUKCHOU-BRAHAM**, Directeur du laboratoire LCSCO à l'Université de Tlemcen de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et d'avoir facilité la réalisation de ce travail.*

*J'adresse également mes remerciements les plus chaleureux à Madame **Sumeya Bedrane**, professeur à l'université de Tlemcen et responsable du master pour ces précieux conseils et son aide pendant les années de ma formation.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur **Dr. Nawal AMEUR** Maître de Conférences A (MCA) à l'Ecole Supérieure en Génie Électrique et Énergétique d'Oran (ESGEE) et Enseignant-Chercheur au laboratoire LCSCO. Les mots me manquent pour exprimer ma gratitude. L'idée de voler de ses propres ailes est un peu effrayante, mais j'ai l'impression d'avoir grandi, d'avoir acquis une certaine confiance grâce à vous et la confiance que vous m'avez accordé. D'un point de vue relationnel, j'ai trouvé une relation cordiale, une écoute et ce que j'ai aimé par-dessus tout, une franchise à toute épreuve. J'ai énormément appris en travaillant avec vous. Merci pour tout.*

*Mes remerciements s'adressent également à **M^r. Fayçal DERGAL** Maître de Recherche au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire de Master.*

*Je remercie tout particulièrement **M^{me} Ritha SOULIMANE** Maître de Conférences A (MCA) à l'Université de Tlemcen et **M^{lle}. Khadidja KHALDI** Maître de Recherche (MRB) au CRAPC de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.*

*Je tiens spécialement à exprimer toute ma reconnaissance à **Mme Mounia BOUAYED** doctorante au LCSCO qui m'a soutenue et encouragée pendant la préparation de ce travail.*

*J'adresse aussi mes vifs remerciements à **Mme Soumia OUMILOUD** et **Melle Fatima MOKRI** techniciennes au LCSCO pour leur aide à réaliser les analyses et les caractérisations ainsi qu'à tous les doctorants et le personnel du Laboratoire LCSCO pour leur amabilité et l'enthousiasme avec lequel ils m'ont accueillie.*

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance à tous mes enseignants qui ont fait preuve de générosité et nous ont donné ce qu'il faut pour être à la hauteur. Merci de nous avoir guidés vers la réussite.

Sommaire

| | |
|---|----|
| I.1 Introduction..... | 2 |
| I.2. Le dioxyde de titane (TiO ₂) : | 2 |
| I.2.a. Propriétés photocatalytiques du TiO ₂ (titane) :..... | 3 |
| I.2.b. Propriétés structurales et thermodynamiques du TiO ₂ :..... | 4 |
| I.3. Matériaux nanostructures à base de TiO ₂ :..... | 5 |
| I.3.1 Les nanotubes de TiO ₂ (structure 1D)..... | 6 |
| I.4. Mécanisme de formation des TiNT par traitement hydrothermal :..... | 7 |
| I.5. Les différentes propriétés des TiNT : | 8 |
| II.1. Introduction: | 10 |
| II.2. Produits utilisés :..... | 10 |
| II.3. Préparation des matériaux :..... | 11 |
| II.3.a. Préparation des particules de TiO ₂ par voie sol gel : | 11 |
| II.3.b. Préparation des matériaux X% V ₂ O ₅ -TiO ₂ (X=2 et 10%) par voie sol gel :..... | 11 |
| II.3. c. Préparation des nanotubes de l'oxyde de titane (TiNT): | 11 |
| II.3.d. Préparation des catalyseurs à base des nanoparticules d'argent et d'or par dépôt-précipitation à l'urée (DPU) : | 12 |
| II.4. Techniques de caractérisation :..... | 12 |
| II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) :..... | 13 |
| II.4.1.a. Principe : | 13 |
| II.4.1.b. Analyse : | 14 |
| II.4.2. Adsorption-désorption de N ₂ : | 14 |
| II.4.2.a. La surface spécifique : | 14 |
| II.4.2.b. Les différents types d'isothermes d'adsorption- désorption : | 15 |
| II.4.2.c. Appareillage:..... | 15 |
| II.4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) : | 16 |
| II.4.3.a. Principe : | 16 |
| II.4.4. Analyse thermique (ATG-DSC) :..... | 17 |
| II.4.4.a. Principe : | 17 |
| II.4.4.b. Analyse : | 17 |
| II. 5 . Teste photocatalytique :..... | 17 |
| II.5.1. Photodégradation du MO sous UV :..... | 18 |
| III.1. Introduction : | 19 |
| III.2. Caractérisation des matériaux préparés :..... | 19 |
| a. Caractérisation par diffraction des rayons X : | 19 |

Sommaire

| | |
|--|----|
| <u>b.</u> Caractérisation par adsorption-désorption de N ₂ :..... | 22 |
| <u>d.</u> Caractérisation par analyse thermogravimétrique ATG : | 25 |
| <u>III.3.</u> Photodégradation du méthyle orange (MO) :..... | 26 |

Introduction Générale

Introduction Générale

Les procédés de dépollution des eaux usées photocatalytiques en utilisant des catalyseurs appropriés sont de plus en plus utilisés et ceci est grâce aux résultats importants obtenus. Des catalyseurs basés sur l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de tungstène (WO_3), etc on été employés dans ce type de réaction. Le dioxyde de titane (TiO_2) est un semi-conducteur utilisé comme photocatalyseur en raison de sa bande gap intéressante, sa non-toxicité, sa stabilité chimique et de son faible coût. Le TiO_2 est largement utilisé dans une variété d'applications et de produits dans les domaines de l'environnement et de l'énergie, notamment les surfaces autonettoyantes, les systèmes de purification de l'air et de l'eau, la stérilisation, etc. Cependant, les recombinaisons rapides des paires électron-trou ainsi que sa large bande interdite limitent son application sous la lumière solaire. Ainsi, de nombreux efforts ont été consacrés à la résolution de ces problèmes, tel que : la modification par le dopage aux métaux de transition, aux non-métaux tel que l'azote, les terres rares tel que la cérium, Plusieurs travaux ont réalisés afin d'améliorer leur rendement en jouant sur leur forme (nanofils, nanotubes, nanoparticules, etc.) et leur taille. Le développement de nouveaux matériaux est toutefois indispensable pour améliorer les performances des propriétés photocatalytiques et pour trouver de nouvelles applications pour la photocatalyse par l'oxyde de titane. La dimensionnalité associée à la structure d'un matériau à base de TiO_2 peut affecter ses propriétés et fonctions, y compris ses performances photocatalytiques, et plus particulièrement ses propriétés de surface, d'adsorption, de réflectance, d'adhérence .^[1]

La synthèse et la caractérisation de nanostructures unidimensionnelles (1D), en particulier la structure nanotubulaire, ont suscité un intérêt scientifique et technologique considérable au cours de cette dernière décennie. Ce type de structure s'est montré très efficaces dans plusieurs applications, comme : l'oxydation du CO ^[2], la photodégradation ^[3] les piles à combustible, production de H_2 ^[4], etc. Cependant, la synthèse de ce type de matériaux se fait principalement suivant trois méthodes principales : la voie sol gel, déposition anodique et par voie hydrothermale ^[5]. La voie hydrothermale est la plus employée dans la littérature car elle est simple à mettre au point, ne demande pas des réactifs spéciaux et conduit à l'obtention d'un rendement important dépassant les 95% ^[6]

L'étude présente est composée de trois grandes parties :

La première partie est consacrée à une recherche bibliographique sur les propriétés du TiO_2 et les nanotubes du titane ainsi que leurs applications.

La deuxième partie concerne les différentes méthodes de préparation des photocatalyseurs à base de TiO_2 nanotubes dopés avec des métaux nobles (Ag et Au) et l'oxyde de vanadium. Nous évoquons également les différentes techniques utilisées pour leurs caractérisations et le teste photocatalytique.

Enfin, la troisième partie étudie les propriétés structurales des catalyseurs préparés ainsi que leurs activités dans la photodégradation du méthyle orange.

Chapitre I
Etude
Bibliographique

I.1 Introduction :

Le développement de la photocatalyse a attiré beaucoup d'attention dans ces dernières années. La photocatalyse étant utilisée dans une variété de domaines de recherche, notamment dans les domaines de l'environnement et de l'énergie (**Fig. I.1**)^[7]. Parmi les photocatalyseurs employés, l'oxyde de titane « TiO₂ » qui a été largement étudié et utilisé dans de nombreuses applications en raison de ses fortes capacités oxydantes^[8] pour la décomposition des polluants organiques^{[9] [10]}, sa grande stabilité, son faible coût et sa non-toxicité ou biocompatibilité^{[11] [12]}. En 1970, Fujishima et Honda ont décrit le pouvoir photocatalytique du TiO₂ comme étant « l'effet Honda-Fujishima »^[13]. Dès lors, des recherches approfondies ont été menées pour améliorer son pouvoir photocatalytique.

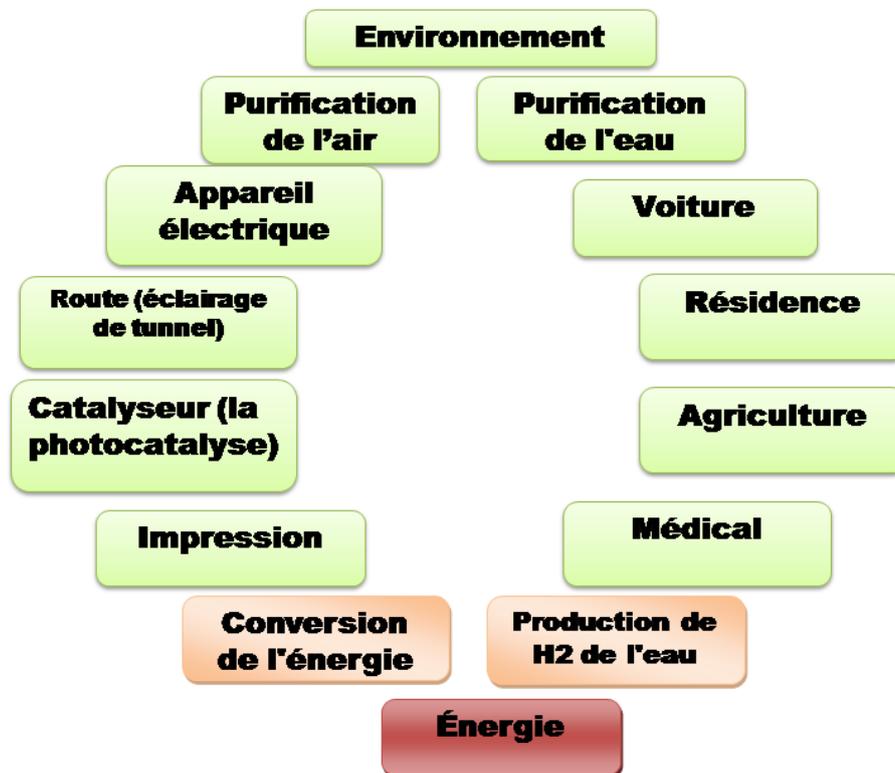


Figure I.1. Différentes applications du TiO₂.^{[7] [14]}

I.2. Le dioxyde de titane (TiO₂) :

L'oxyde de titane « TiO₂ » ou la titane est un semi-conducteur avec une bande interdite importante de l'ordre de 3,0–3,2 eV pour les phases rutile et anatase, respectivement^[15]. La paire électron (e⁻) et trou (h⁺) est créée en raison du mouvement de l'électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) dues, à l'énergie photonique du rayonnement

incident qui doit avoir une intensité plus grande ou égal à la bande interdite du TiO_2 . En absence de dopants, le paire d'électrons/trous se recombine et génère de la chaleur ^{[16] [17]}. Serpone et al. ^[18] ont constaté que plus de 90% des électrons photogénérés ont subi une recombinaison dans les 10 nanosecondes suivantes.

Actuellement, des efforts sont faites afin d'améliorer l'activité photocatalytique de la titane en jouant sur la bande gap par modification de leur taille et leur forme (nanofils, nanoparticules, etc.), taille et dopage (azote, métal et carbone) ^{[19] [20]}.

I.2.a. Propriétés photocatalytiques du TiO_2 (titane) :

Les propriétés photocatalytiques du titane sont dérivées de la formation de porteurs de charges photogénérés (trous et électrons) lors de l'absorption de la lumière incidente correspondant à la bande interdite (**Fig.I.2**)^{[7] [21]}. Les trous photogénérés dans la bande de valence diffusent jusqu'à la surface du TiO_2 et réagissent avec les molécules d'eau adsorbées, formant ainsi des radicaux hydroxyles (OH°) (**Fig.I.2**) ^[21]. Les trous photogénérés et les radicaux hydroxyles oxydent les molécules organiques à proximité de la surface du titane. Pendant ce temps, les électrons dans la bande de conduction participent généralement dans les processus de réductions, qui réagissent généralement avec l'oxygène moléculaire dans l'air pour produire des anions radicalaires superoxydes $\text{O}_2^{\circ-}$ ^[1].

La (**Fig.I.2**) présente le mécanisme lors de l'excitation d'un semi-conducteur par un faisceau lumineux. Un électron de la BC passe à la BV en laissant un trou et conduit à la création des paires électron/trou qui vont permettre la formation des radicaux libres dans le milieu réactionnel. Ces radicaux réagissent avec les molécules organiques qui se trouvent dans le milieu réactionnel et conduit leur dégradation (**Fig.I.2**) ^[22].

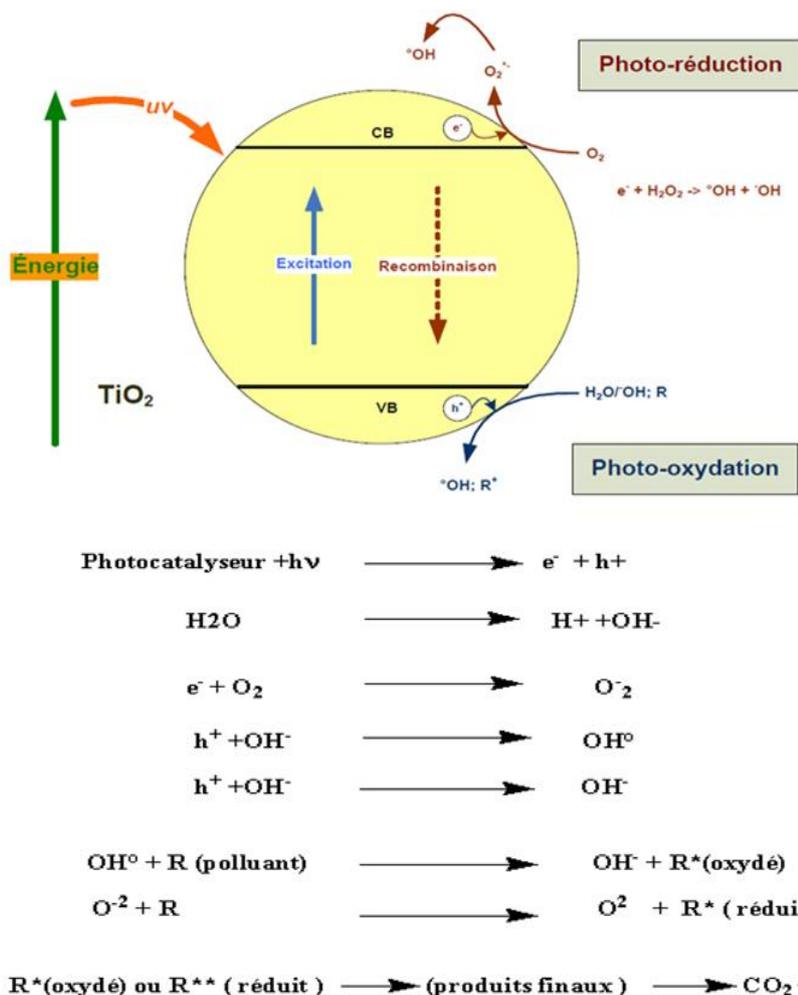


Figure I.2. Mécanisme photocatalytique d'un semi-conducteur au TiO₂

I.2.b. Propriétés structurales et thermodynamiques du TiO₂ :

L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales : une forme rhomboédrique, présentée par la brookite qui est abondant, et deux formes tétraogonales : présentées par la phase rutille (thermodynamiquement stable) et l'anatase (forme métastable).

Les principales caractéristiques physicochimiques de l'anatase et la rutille sont récapitulées dans le **tableau I.I.**

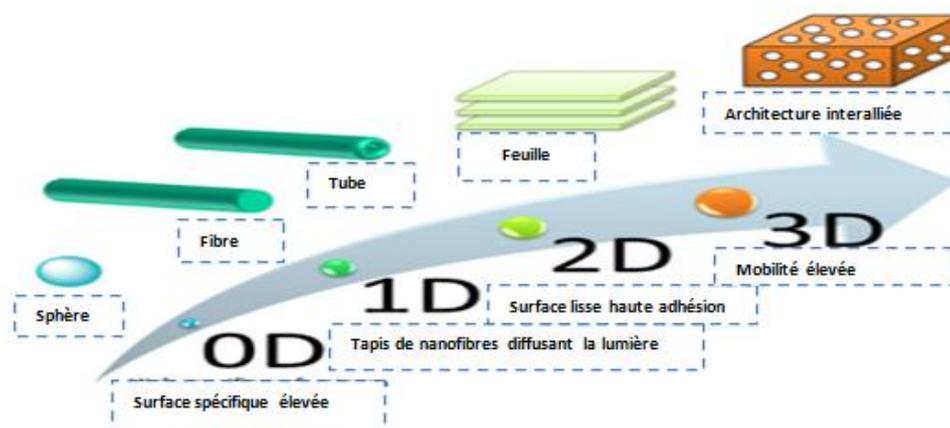
Tableau I.1. Principales caractéristiques de la phase anatase et rutile du TiO₂

| Caractéristique | Rutile | Anatase |
|---|--------------|--------------|
| Longueur de liaison Ti-O (Å°) | 1,97 | 1,93 |
| Système cristallin | Quadratique | Quadratique |
| Masse volumique (g/cm ³) | 4,23 | 3,79 |
| Energie gap (eV) | 3,0 | 3,2 |
| Enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ$ (298,15K)(KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹) | 50,37± 0,21 | 49,95±0,42 |
| Entropies de formation $\Delta_f S^\circ$ (298,15K)(KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹) | -944,50±0,96 | -939,27±1,26 |

I.3. Matériaux nanostructures à base de TiO₂ :

Il existe de nombreux facteurs qui peuvent influencer significativement sur les performances catalytiques des matériaux employés ; y compris la taille des particules, la surface spécifique du matériau, le volume des pores, la nature des phases cristallines, l'acidité, etc. Dès lors, travailler sur les démentions des particules offre des performances photocatalytiques très prometteuses.

La préparation de particules de TiO₂ nanostructures avec de nouvelles morphologies offre des propriétés intéressantes qui ont attiré beaucoup d'attention récemment ^[23]. Parmi les formes nouvelles des matériaux à base de TiO₂ on cite par exemple : les nanoparticules sphériques ^[24] ^[25], des nanobâtonnets ^[26] ^[27], les nanofibres ^[28] ^[29], les nanotubes ^[30] ^[31], les nanofeuilles ^[32] ^[33], etc. La **Fig. I.3** récapitule les différentes formes, structures et dimensions des particules de TiO₂ trouvées dans la littérature ainsi que leurs principales caractéristiques ^[1].

**Figure I.3.** Différentes formes de TiO₂ trouvées dans la littérature.

Une particules de TiO₂ possédant une structure sphérique ayant une dimension de zéro à une surface spécifique élevée, ce qui entraîne, par exemple, un taux de décomposition photocatalytique plus élevé des polluants organiques [34]. Cependant, les nanofibres ou les nanotubes unidimensionnels (1D) présentent d'autres avantages comme la surface de contact qui est très importante (~400 m².g⁻¹), grande porosité et une énergie gap importante facilitant la Photodégradation des polluants organiques sous irradiations UV^[30]. De plus, les nanofeuillets bidimensionnelles (2D) ont des surfaces lisses et une énergie d'adhérence élevée^{[35] [36]}; alors que les monolithes en trois dimensions (3D) peuvent avoir une grande mobilité en raison de leur structure d'interconnexion et peuvent être utilisés pour la décontamination de l'environnement [1].

Tableau I.2. Application des matériaux nanostructures à base de TiO₂ dans la dépollution.

| Catalyseurs | Polluant / source de lumière | Rendements | Références |
|------------------------|---|---|------------|
| C--TiNTs | BM (2 ppm) /lumière solaire | 100% de dégradation en moins de 40 min | [37] |
| C--TiNTs | Rhodamine B / visible | 59% de dégradation après 5 h | [38] |
| WO ₃ -TiNTs | BM (2 ppm) /visible | Environ 70% de dégradation après 60 min | [39] |
| N-TiNTs | MO (20 ppm) pH 3 / visible | 80% après 60 min | [40] |
| Ce-TiNTs | Rouge brillant réactif X-3B 25 ppm/ visible | Dégradation Autour de 92,3 % après 80 min | [41] |

I.3.1 Les nanotubes de TiO₂ « TiNTs » (structure 1D) :

On trouve dans la littérature différentes techniques employées pour la préparation des nanotubes de TiO₂; on cite par exemple : la voie sol gel, la déposition anodique et par voie hydrothermale. Cette dernière méthode est la plus employées dans la littérature grâce à sa facilité, les réactifs très peu coûteux employés lors de la synthèse et le rendement important.

Le principe de cette méthode est basé sur le traitement des particules de TiO_2 avec une solution concentrée de NaOH à 8–10 M mis dans un autoclave à des températures bien précises (120°C). Le solide récupéré subit plusieurs lavage et neutralisation avec HCl afin d'aboutir à la structure creuse du TiO_2 ^[42]. Cependant, seul le procédé hydrothermal sera détaillé dans la suite de ce manuscrit car c'est cette technique qui a été choisie pour l'ensemble des synthèses de nanotubes de TiO_2 menées pendant ce travail.

Weng et al.^[43] Ont synthétisé les nanotubes de TiO_2 (TiNTs) avec un diamètre extérieur de l'ordre 8 nm et un diamètre interne d'environ 1nm par traitement hydrothermal. Ils ont indiqué que la formation des nanotubes était faite lors du traitement alcalin plutôt qu'à l'étape du lavage. Wu et al.^[44] ont obtenu des TiNTs avec des diamètres de 8-12 nm et une longueur allons de 200 nm jusqu'à 1000 nm.

I.4.Mécanisme de formation des nanotubes de TiO_2 « TiNTs » par traitement hydrothermal :

Cette méthode est influencée par plusieurs paramètres : la nature du TiO_2 de départ^{[45] [46]}, la concentration et la nature de la base employée^[47], la température durant le traitement hydrothermale^[48] et le post-traitement^{[49] [50]}. Tsai et al.^[51] ont préparé des TiNTs par traitement hydrothermal de nanoparticules commerciales de TiO_2 anatase ; par NaOH suivi d'un lavage avec HCl. Ils ont évoqué que le traitement avec NaOH était utilisé pour rompre la liaison Ti – O – Ti afin de former de nouvelles liaisons de type Ti – O – Na et Ti – OH^[52]. Cette rupture entraîne la formation de nanofeuillets de TiO_2 en raison de la répulsion électrostatique de la charge du sodium. Les feuilles alors font défiler pour devenir des nanotubes de TiO_2 après le lavage avec HCl^[42] en raison de l'élimination des charges électrostatiques présentes dans les nanofeuillets. Ce mécanisme été suivi par caractérisation avec TEM (**Fig.I.4**).

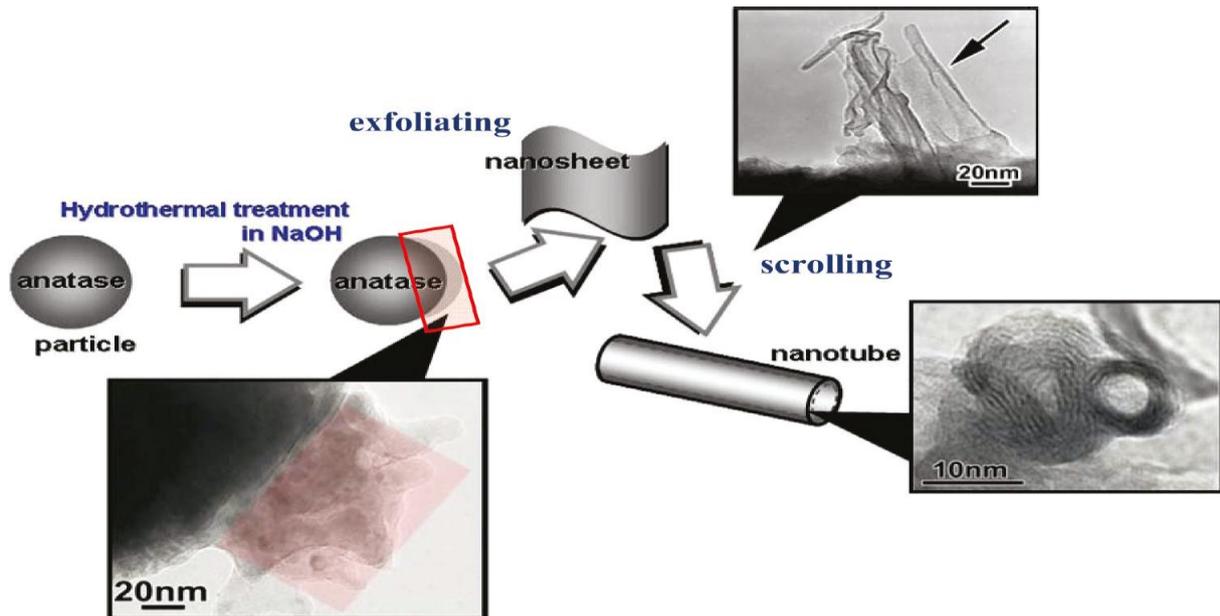


Figure 1.4. Mécanisme de formation de la structure nanotubulaire.

Dans une autre étude, Poudel et al. ^[53] ont synthétisé les TiNTs avec un diamètre extérieur d'environ 9 nm, un diamètre interne de 2,5 nm et une longueur de 600 nm en utilisant l'anatase comme matériaux de départ par voie hydrothermale. L'épaisseur des couches des murs est de l'ordre de 0,70 à 0,75 nm. Ils ont trouvé un autre facteur qui peut influencer la taille des TiNT obtenus qui est le volume de solution dans l'autoclave qui affect la cristallinité des nanotubes. Cependant, ce procédé de fabrication de nanotubes conduit à l'obtention des TiNTs sous forme d'alignement aléatoire ^[54].

I.5. Les différentes propriétés des nanotubes de TiO₂ :

Depuis la première synthèse des nanotubes de titanate par voie hydrothermale ^[55], de nombreux efforts ont été déployés pour caractériser les particules. La plupart des études ont porté sur la structure cristalline et le mécanisme possible de la formation de nanotubes. Des études systématiques des propriétés chimiques et physicochimiques n'ont été signalées que récemment ^[56]. Les nanotubes possèdent :

- ⊗ Structure électronique et propriétés optiques,
- ⊗ Conductivité électrique, conductivité thermique et Susceptibilité magnétique.
- ⊗ Propriétés d'échange d'ion,
- ⊗ La chimie de la surface.

Le **tableau I.3** résume les applications récentes des matériaux à base des nanotubes de TiO₂.

Tableau I.3. Différentes applications des TiNTs.

| Catalyseurs | Applications | Propriétés recherchées | Références |
|---|--|--|----------------|
| TiNTs | Estérification | Acidité de Bronsted Groupes OH | [57] [58] |
| Au/TiNTs Ru/TiNTs | Oxydation du CO, Oxydation sélective des alcools | Capacité d'échange d'ions, fort interaction métal-support, morphologie mésoporeuse | [59] [60] [61] |
| CdS /TiNTs Zn ²⁺ /TiNTs Pt/TiNTs | Oxydo-réduction | Activité photocatalytique, transfert de charge interfaciale | [62] [63] |
| Pd/TiNTs RuO ₂ / TiNTs | Oxydation du méthanol, Réduction du CO ₂ | Morphologie mésoporeuse, conductivité électrique | [64] [65] |
| TiNTs | Stockage de H ₂ | Fente des pores 0,72 nm, groupes OH à l'intérieur | [66] |
| TiNTs | Détection H ₂ | Conductivité électrique | [67] |
| TiNTs | Batteries à lithium | Transport efficace du lithium, conductivité électrique | [68] |
| TiNTs | Cellules photovoltaïques | Semi-conducteur, échange d'ions, conductivité électrique | [69] |

Chapitre II

Partie Expérimentale

II.1.Introduction:

L'objectif de ce chapitre est la présentation des méthodes de préparation des matériaux employés dans nos études ainsi que les techniques de caractérisation employées pour déterminer les propriétés des catalyseurs et enfin la présentation du montage photocatalytique.

II.2. Produits utilisés :

Le **tableau II.1** résume les produits utilisés au cours de la présente étude ainsi leurs caractéristiques.

Tableau II.1. Caractéristiques des différents produits chimiques utilisés.

| Produits | Puretés | Caractéristiques |
|--|---------|-----------------------------------|
| Tétrapropoxyde de titane | 97% | M =284,22 g/mol d =0,96 g/ml |
| Acide acétique | ≥99% | M= 60,05 g/mol d= 1,0479 g/ ml |
| Pentoxyde de vanadium | -- | M=181,99 g/mol |
| Ethanol | 96% | M= 46,07 g/mol d= 0,789 |
| Acide chlorhydrique | 36-38% | M=36,46 g/mol d =1,2 g/ml |
| Peroxyde d'hydrogène | 30% | M= 34,0147 g/mol |
| Urée | ≥99% | — |
| AgNO ₃ | — | M=169,87 g/mol |
| HAu Cl ₄ .3H ₂ O | — | M=393,83 g/mol |
| NaOH | ≥98% | M=40 g/mol d =2,1 g/ml |
| Méthyle orange | — | M= 327,33 g/mol |

II.3. Préparation des matériaux :**II.3.a. Préparation des particules de TiO₂ par voie sol gel :**

22 ml du précurseur de titane ; (Tétrapropoxyde de titane C₁₂H₂₈O₄Ti) ont été mélangées avec 80 ml d'acide acétique et d'alcool éthylique (rapport volumique de 25/75). Ce mélange été laissé sous agitation pendant 1 h.

Après, on a ajouté 20 ml d'eau distillée. Le sol formé été ensuite maintenu à la température ambiante pendant 72 h pour la gélification. Le gel obtenu été par la suite chauffé lentement à une température de 120 °C durant 7 jours.^[70]

II.3.b. Préparation des matériaux X%V₂O₅-TiO₂ (X=2 et 10%) par voie sol gel :

Les catalyseurs X%V₂O₅-TiO₂ ont été préparés par voie sol gel. Typiquement, un volume correspondant du tétrapropoxyde de titane a été mélangé avec une quantité d'éthanol sous agitation. Une autre solution contenant H₂O, CH₃CH₂OH et une goutte d'acide chlorhydrique a été ajoutée goutte à goutte dans la première solution contenant le précurseur de titane et l'éthanol sous agitation ultrason.

L'étape suivante est la préparation d'un sol de pentoxyde de vanadium. Une quantité de pentoxyde de vanadium commercial a été dissous dans du peroxyde d'hydrogène à 30% dans un bain de glace. Le sol de vanadium a été vieilli à la température ambiante pendant 24 h. Enfin, les deux sols ont été mélangés en proportion mesurable sous agitation ultrason pendant 30 min puis sous agitation modérée pendant 1 h. Le sol a ensuite été maintenu à la température ambiante pendant une semaine d'agitation pour la gélification.^[71]

Tableau II.2 .Quantités des produits utilisés pour chaque pourcentage.

| Produits | 2% V ₂ O ₅ -TiO ₂ (ml) | 10% V ₂ O ₅ -TiO ₂ (ml) |
|--------------------------|---|--|
| Tétrapropoxyde de titane | 14,6 | 13,4 |
| Pentoxyde de vanadium | 0,08 | 0,4 |
| H ₂ O | 3 | 2,7 |
| Ethanol | 67,12 | 61,6 |
| Peroxyde d'hydrogène | 4 | 20 |
| Acide chlorhydrique | 3 gouttes | 3 gouttes |

II.3. c. Préparation des nanotubes de l'oxyde de titane (TiNTs):

Les nanotubes de titane ont été préparés suivant le protocole qui a été décrit par Wen Liu et al.^[72]. Dans un autoclave en téflon on mélange 4 g de TiO₂ préparé précédemment par voie sol gel avec 60 ml d'une solution de NaOH à 10 M, la température est menée à 120 °C et le mélange est laissé pendant 48 h. Le solide récupéré est lavé avec de l'eau distillée, puis rincé

avec une solution de HCl 0,1 M jusqu'à ce que le pH atteigne environ 7 (pH neutre). Ensuite, le solide est lavé une deuxième fois avec l'eau distillée. Par ailleurs, cette méthode a été employée pour la préparation des nanotubes dopés x% V_2O_5 - TiO_2 .

II.3.d. Préparation des catalyseurs à base des nanoparticules d'argent et d'or par dépôt-précipitation à l'urée (DPU) :

Les catalyseurs à base de l'or et de l'argent ont été préparés par un dépôt précipitation à l'urée (DPU) comme il est montré dans **schéma1**. Pour préparer 2 g de catalyseur à 2 % en métal on suit le protocole suivant :

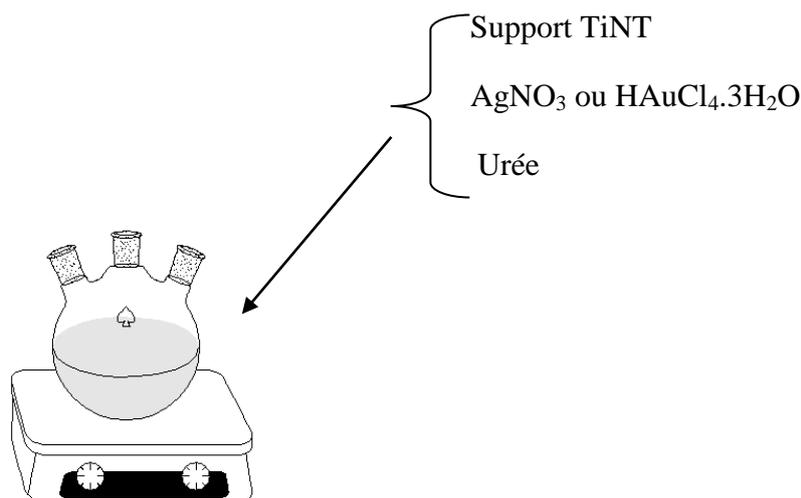


Schéma1. Préparation des catalyseurs à base de métaux nobles par DPU.

La préparation des catalyseurs à base d'argent et l'or a été réalisée dans un ballon tricolle plongé dans un bain de sable et bien couvert avec du papier aluminium pour éviter tout contact avec la lumière selon les étapes suivante ^[73] :

- ✓ 1,98 g du support sont mélangées dans un ballon tricolle avec 200 ml d'eau distillée et laissées sous agitation à 80°C.
- ✓ Ensuite, on ajout le volume correspondant de la solution mère du précurseur métallique à $10^{-2}M$ (de Ag ou de Au) et 1,2 g d'urée au mélange ; le tout est fermé et laissé sous agitation pendant une nuit.
- ✓ Le solide est par la suite récupéré, lavé avec de l'eau distillée (Cinq fois) puis séché pendant une nuit dans l'étuve à 80°C.

II.4. Techniques de caractérisation :

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par les techniques suivantes

- ✚ Diffraction des rayons X (DRX).
- ✚ Adsorption-désorption de N_2 .
- ✚ La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- ✚ Analyse thermique gravimétrique (ATG).

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

II.4.1.a. Principe :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse rapide principalement utilisée pour l'identification de la nature des phases présentes dans un matériau cristallin et peut fournir des informations sur les dimensions des cristallites. Le matériau analysé est finement broyé, homogénéisé et la composition moyenne est déterminée.

La diffraction des rayons X est basée sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin. Ces rayons X sont générés par un tube à rayons cathodiques, filtrés pour produire des particules monochromes.

L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté) lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg ^[74] (Fig. II.1).

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

Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et à l'espacement du réseau dans un échantillon cristallin ;

- **n** : ordre de diffraction et est un nombre entier,
- **λ (nm)**: longueur d'onde du faisceau de rayons X,
- ****d** (nm)**: distance interréticulaire du plan (hkl),
- **θ (°)**: angle de diffraction.

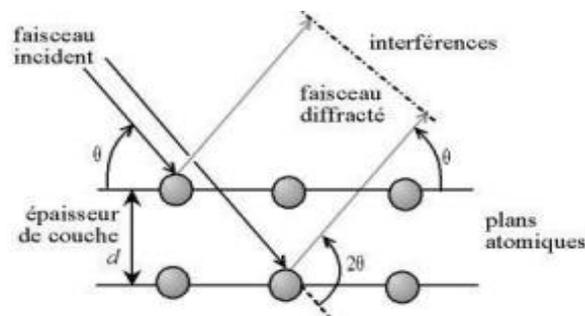


Figure II. 1. Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance interréticulaire.

Le calcul des tailles moyennes des cristallites, est effectué en utilisant la relation de Scherrer :

$$d = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos\theta}$$

d = taille moyenne des cristallites (Å)

λ = longueur d'onde du rayonnement de cuivre (=1.5406 Å)

k = constante de Scherrer (= 0,94)

θ = angle de Bragg (en degré)

β = largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage (en radian)

II.4.1.b. Analyse :

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés avec un diffractomètre de type **Rigaku MiniFlex 600** équipé d'une anticathode de cuivre (Cu $K\alpha$). Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 2° et 80° avec un pas de $0,01^\circ$ et un temps d'acquisition de $2^\circ/\text{min}$.



Figure. II.2. Appareil de la DRX (Rigaku MiniFlex 600).

II.4.2. Adsorption-désorption de N_2 :

II.4.2.a. La surface spécifique :

La surface spécifique est déterminée à partir de l'équation linéaire de BET dans le domaine $0,05 < P/P_0 < 0,35$ [75]; selon la relation suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} * \frac{P}{P_0}$$

- P : pression d'équilibre,
- P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure,
- V : volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression p
- V_m : volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat,
- C : constante caractéristique du système gaz/ solide étudié.

La surface aide à déterminer des facteurs tels que la façon dont les solides brûlent, se dissolvent et réagissent avec d'autres matériaux. Pour déterminer la surface, les échantillons solides sont prétraités en appliquant une combinaison de chaleur, de vide et / ou de gaz en écoulement pour éliminer les contaminants adsorbés acquis (généralement de l'eau et du dioxyde de carbone) de l'exposition atmosphérique. Le solide est ensuite refroidi sous vide, généralement à une température cryogénique (77 K - 195°C). Un adsorbant (généralement de l'azote) est dosé au solide par incréments contrôlés. Après chaque dose d'adsorption, la

pression est autorisée pour équilibrer et la quantité adsorbée est calculée. La quantité adsorbée à chaque pression (et température) définit un isotherme d'adsorption, à partir duquel la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche sur la surface externe du solide est déterminée. La surface couverte par chaque molécule de gaz adsorbée étant connue, la surface spécifique peut être calculée par la relation suivante :

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = \frac{N.A.V_M.10^{-20}}{m.V_M}$$

- **N** : nombre d'Avogadro,
- **A** : aire occupée par une molécule d'adsorbat en \AA^2 ($16,2\text{\AA}^2$ pour N_2),
- **m** : masse du solide,
- **V_M** : volume molaire $22414 \text{ cm}^3 / \text{mol}$. (J'ai pas trouvé une référence pour la valeur)

II.4.2.b. Les différents types d'isothermes d'adsorption- désorption :

Il existe 6 types d'isothermes d'après la classification de l'IUPAC^[76] sont représentés sur la **figure II.3**.

Les équilibres d'adsorption- désorption sont représentés par des isothermes d'adsorption et de désorption qui représentent la quantité d'azote adsorbée/désorbée à température constante en fonction de la pression d'équilibre du gaz.

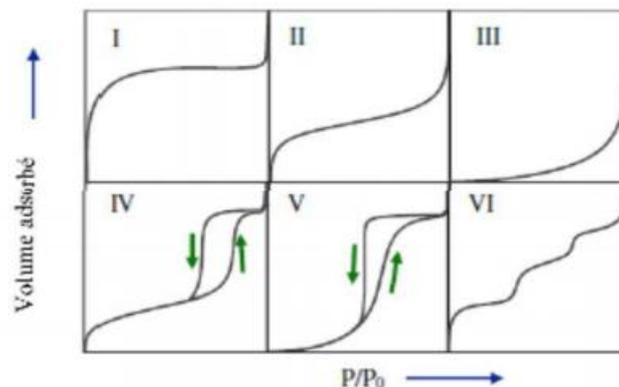


Figure II.3. Les six types d'isothermes d'adsorption ^[76]

II.4.2.c. Appareillage:

Les mesures ont été effectuées, avec un appareil de type **NOVA 1000e (Qantachrome instrument)** au niveau de notre laboratoire (LCSCO) qui est montré dans la **figure II.4** Selon une température de dégazage de 150°C pendant une nuit.



Figure II. 4. Appareil NOVA 1000e utilisé lors des mesures.

II.4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

II.4.3.a. Principe :

Cette technique permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes ; et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés et d'effectuer l'analyse de la composition chimique. Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge ; et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) d'un réseau optique et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique ^[77]. Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde ν (cm^{-1}). Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. Le spectre IR est une carte d'identité de la molécule extrêmement riche en information. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés, La consultation des tables et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants. Dans le cadre de ce mémoire, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre **Nicolet Avatar 360** de notre Laboratoire (LCSCO) montré dans la figure II. 5.



Figure II.5. Appareil FTIR Agilent Technologies Cary 600 series.

II.4.4. Analyse thermique (ATG-DSC) :

II.4.4.a. Principe :

Cette analyse permet de déterminer la progression thermique d'un composé, et les différentes transformations associées aux phénomènes chimiques qui ont lieu lors du traitement.

Cette technique permet alors de donner un concept sur la stabilité thermique des échantillons, par la détermination des quantités de masses perdues selon la température et par la détermination de la température optimale de chauffage. Grâce à l'analyse thermogravimétrique (ATG), on peut déterminer les variations de la masse de l'échantillon en fonction du temps pour une vitesse d'augmentation de la température constante, et à chaque perte de masse, une réaction chimique au sein de l'échantillon a eu lieu.

L'analyse thermique différentielle a pour objectif de mesurer la différence de température entre l'échantillon et une substance de référence soumise à la même loi d'échauffement. Cette méthode d'analyse offre une possibilité de suivre les phénomènes exo et endothermiques qui ont lieu lorsque les échantillons sont traités thermiquement^[78].

II.4.4.b. Analyse :

Les catalyseurs préparés ont été analysés par analyse thermique (ATG/DSC) à l'aide d'un appareil de type **LINSEIS.STA.PT.1600** montré dans la figure II.6. L'échantillon, de masse 13,08 mg, est introduit dans un creuset en platine, lequel est supporté par le fléau d'une balance située dans le four. L'analyse se fait sous air avec une rampe en température de 10 °C/min dans l'intervalle de 25 à 800 °C.



Figure II.6. Appareil ATG/ATG (LINSEIS.STA.PT.1600).

II. 5 . Teste photocatalytique :

Les mesures des propriétés photocatalytiques des catalyseurs préparés ont été effectuées dans un photoreacteur monolampe (**Fig. II.8**). Nous avons choisi un colorant organique qui est le méthyle orange (MO) comme molécule modèle (**Fig. II.7**) en employant des irradiations UV ($\lambda=365$ nm).

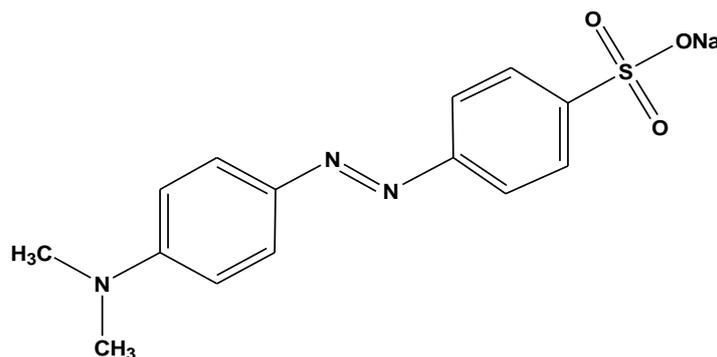


Figure II. 7. Structure du méthyle orange (MO).

II.5.1. Photodégradation du MO sous UV :

50 mg du catalyseur ont été mélangées avec 130 mL d'une solution contenant 30 ppm de méthyle orange dans le photoreacteur en quartz (**Fig. II.8**). La suspension est mise sous agitation dans l'obscurité pendant 30 minutes afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption. Une fois l'équilibre atteint on prélève le t_0 et la lumière a été allumée juste après. Des prélèvements ont été effectués chaque 15 min durant les 90 premières minutes, ensuite chaque 1 h ; et filtrés pour éliminer le catalyseur. La concentration de MO résiduel dans le filtrat a été déterminée en mesurant son absorbance à $\lambda = 463$ nm.



Figure II.8. Photoreacteur utilisé dans la Photodégradation.

Chapitre III

Résultats

et

Discussions

III.1.Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés des catalyseurs préparés ainsi que l'étude de leur activité catalytique dans la photodegradation du méthyle orange (MO).

III.2.Caractérisation des matériaux préparés :

a.Caractérisation par diffraction des rayons X :

La caractérisation par DRX permet de déterminer plusieurs informations : la taille des cristallites, la nature des phases cristallines, la distance entre les nanofeuillets, ... La **figure III.1** montre les spectres DRX du TiO₂ préparé par voie sol gel et les nanotubes. Nous constatons que la titane préparé par voie sol gel montre une très bonne cristallinité de la phase anatase (fichier JCPDS N°01-070-6826). Cependant, la taille moyenne calculée par des cristallites de TiO₂ en utilisant l'équation de Deye Scherreur (voir chapitre II) en tenant en compte les raies les plus intenses ($\theta=25,5^\circ$ et $48,1^\circ$) a révélé une taille de l'ordre de 24,1 nm. Après traitement hydrothermal, on remarque la disparition complète de des raies de l'anatase et l'apparition de nouvelles raies attribuées à la phase titanates monohydratée de formules « H₂Ti₃O₇.H₂O » caractéristique des nanotubes à base de titane (fichier JCPDS N°: 01-080-9016). L'application de la relation de Bragg (voir chapitre II) nous permet de calculer la distance entre les nanofeuillets des murs des nanotubes (d_{100}); dans ce cas on trouve 0,85 nm ; cette valeur confirme les valeurs trouvées dans la littérature compris entre 0,79 et 1,7 nm ^[79].

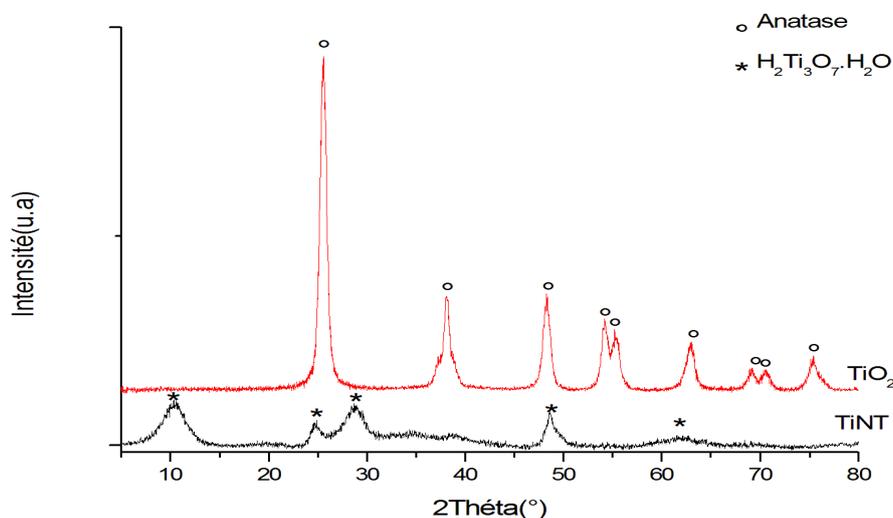


Figure III.1. Difractogrammes DRX comparatif entre les nanotubes et l'oxyde de titane.

La **figure III.2** montre les catalyseurs à base de TiNT dopés avec les nanoparticules d'Ag avant et après traitement thermique. Le dépôt de Ag conduit à diminution de l'intensité du pic à 10° et à un décalage des autres raies du TiNT ; ce qui peut être lié au changement de la quantité du Na ^[80] présente dans les nanotubes durant la DPU. Enfin, les particules d'Ag présentent de faibles raies situées à $2\theta=38,37^\circ(111)$, $44,6^\circ(200)$ et $64,91^\circ(220)$ (fichier JCPDS N°03-065-2871). La taille des raies est très petite pour être calculée par DRX.

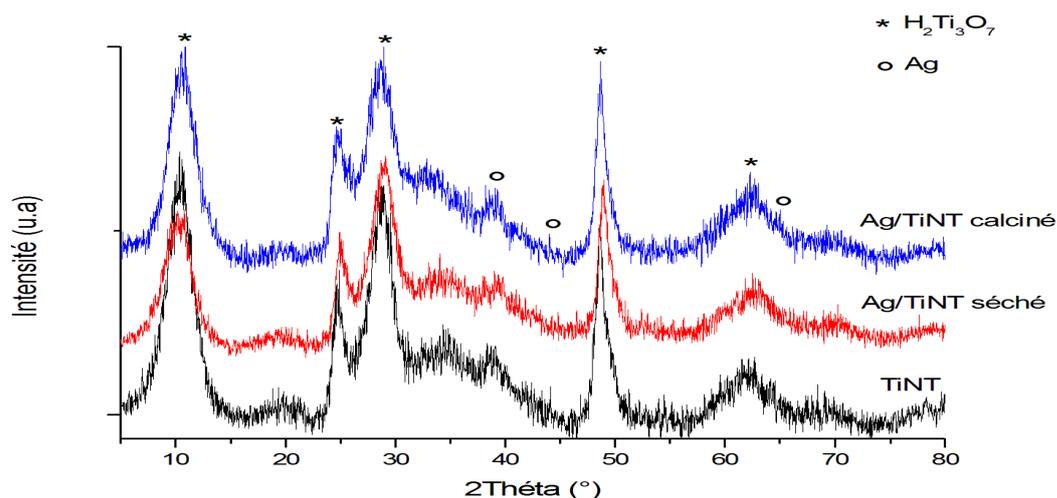


Figure III.2. Diffractogrammes DRX des catalyseurs à base des nanoparticules d'argent.

Dans le cas des catalyseurs à base d'or (**figure.III. 3**), on remarque que le dépôt de l'or entraîne l'apparition de ces raies à $2\theta=38,43^\circ$, $44,52^\circ$ et 64° correspondant aux faces (111), (200) et (220) (fichier JCPDS N°01-077-9662), respectivement. La présence Au ne conduit à aucun changement dans l'espace interfeuillelet ($d_{(100)}$) qui reste toujours autour de 0,85 nm. En revanche, la calcination conduit à l'augmentation de l'intensité des raies de Au surtout la raie à $44,52^\circ$ qui génère une taille des cristallites environ 4,8 nm.

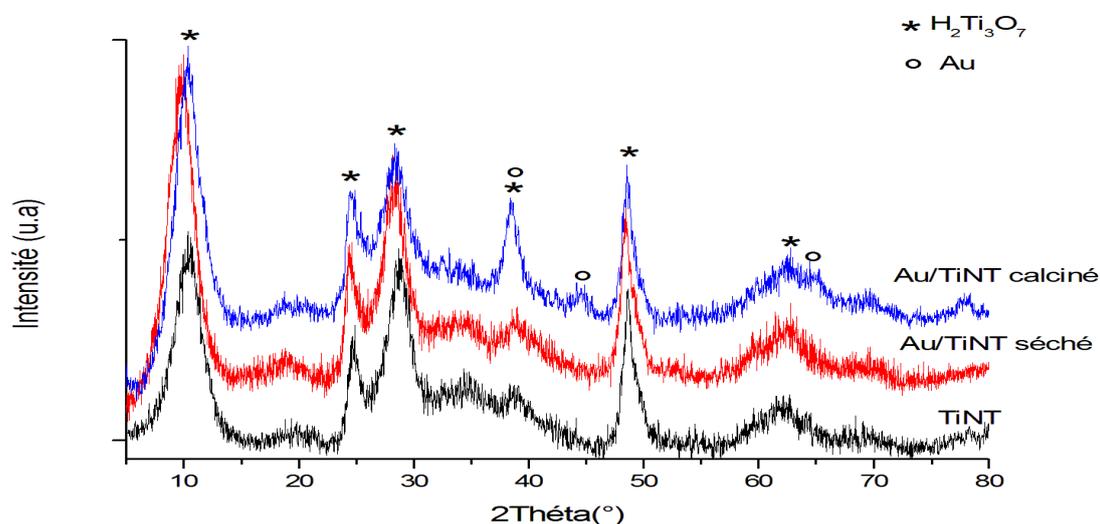


Figure .III. 3. Diffractogrammes DRX des catalyseurs à base des nanoparticules d'or.

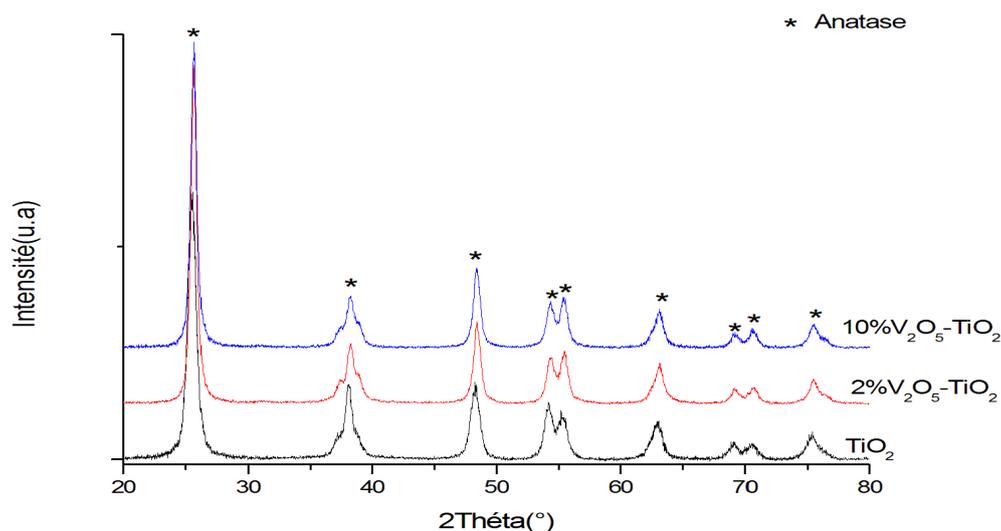


Figure III. 4. Diffractogrammes DRX des matériaux préparés par sol gel.

La **figure III. 4** montre les spectres DRX des matériaux préparés par voie sol gel. L'oxyde de titane montre les raies caractéristiques de la phase anatase (fichier JCPDS N°: N°01-070-6826). Cependant, les oxydes dopés avec l'oxyde de vanadium « $V_2O_5-TiO_2$ » ne montrent aucune raie liée aux espèces de vanadium quoi qu'elle soit leur teneur (2% ou 10%). Par ailleurs, l'introduction du vanadium mène à un décalage des raies vers des valeurs de 2θ plus importantes ; ceci est due à l'augmentation de la taille des cristallites de TiO_2 après introduction de V_2O_5 confirmée par le calcul de la taille en employant l'équation de Debye Scherer (voir chapitre II) en tenant en compte des deux raies les plus intenses (celles à 25° et 48°). Les tailles obtenues sont : 18,1, 25,4 et 25,4 nm correspondantes à TiO_2 , 2% $V_2O_5-TiO_2$ et 10% $V_2O_5-TiO_2$, respectivement.

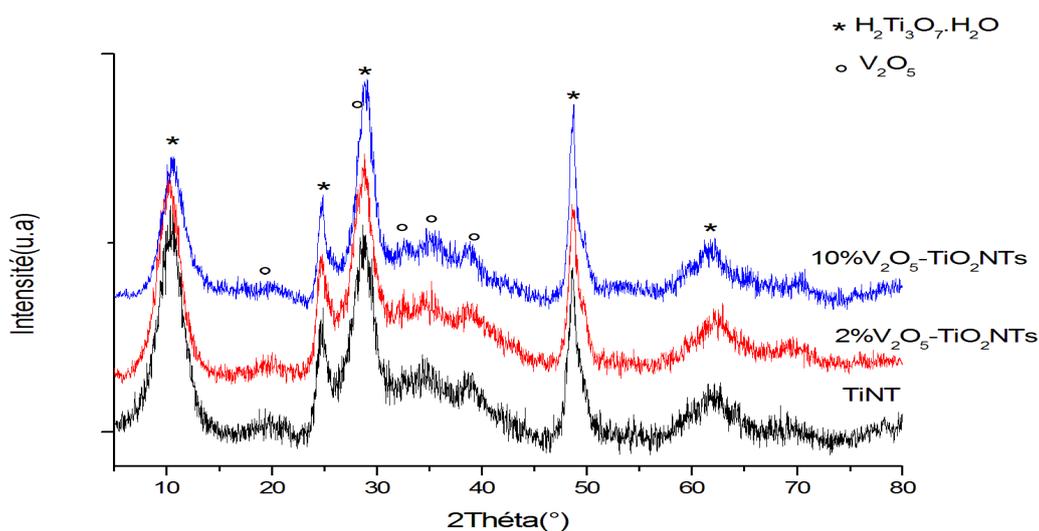


Figure. III.5. Spectres DRX des nanotubes dopés avec le vanadium.

La **figure III. 5** présente les nanotubes dopés avec le vanadium. Nous constatons toujours la formation de la phase titanate monohydratée liée à la présence des nanotubes de titane, avec l'apparition des plusieurs raies liées à l'oxyde de vanadium présent sous forme « V_2O_5 » (JCPDS N°00-061-0028) dans les catalyseurs dopés. Toute fois, il est très difficile de calculer la taille des cristallites du V_2O_5 car leurs intensités sont très faibles pour être mesuré. On propose dans ce cas qu'après traitement hydrothermal il s'est produit une redistribution des espèces de vanadium menant à leurs apparitions dans le spectre DRX des NTs en comparaison avec leurs homologues nanoparticules. Dès lors, l'espace interfeuille garde le même ordre de grandeur autour de 0,85 nm et 0,83 nm pour les teneurs 2 et 10%, respectivement.

b.Caractérisation par adsorption-désorption de N_2 :

La caractérisation des matériaux préparés a été également réalisée par analyse adsorption-désorption de N_2 . Cette variante conduit à la détermination de la structure poreuse des matériaux préparés ainsi qu'à la surface spécifique du matériau.

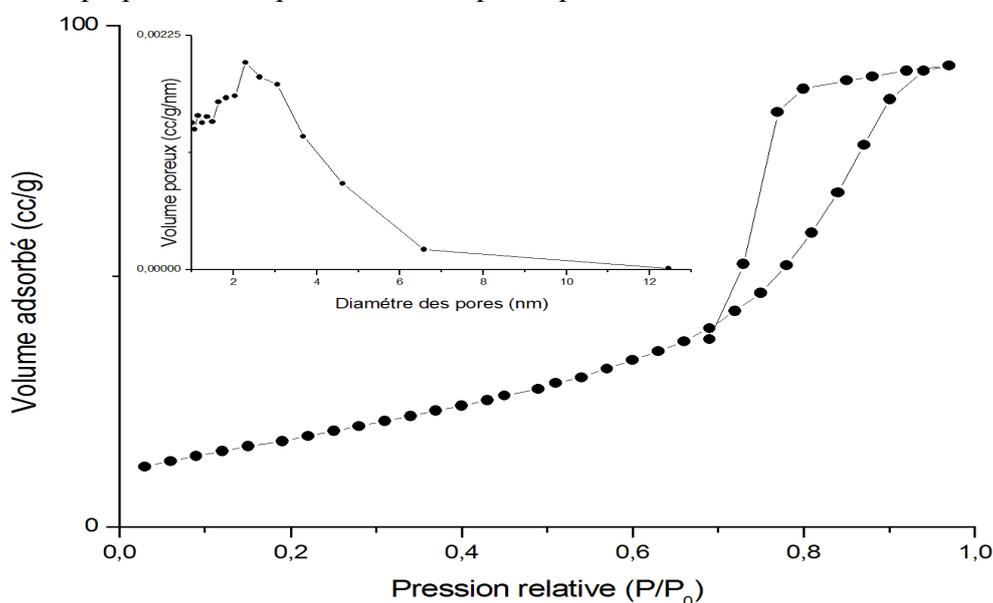


Figure. III. 6. Adsorption-desorption de N_2 du TiO_2 SG.

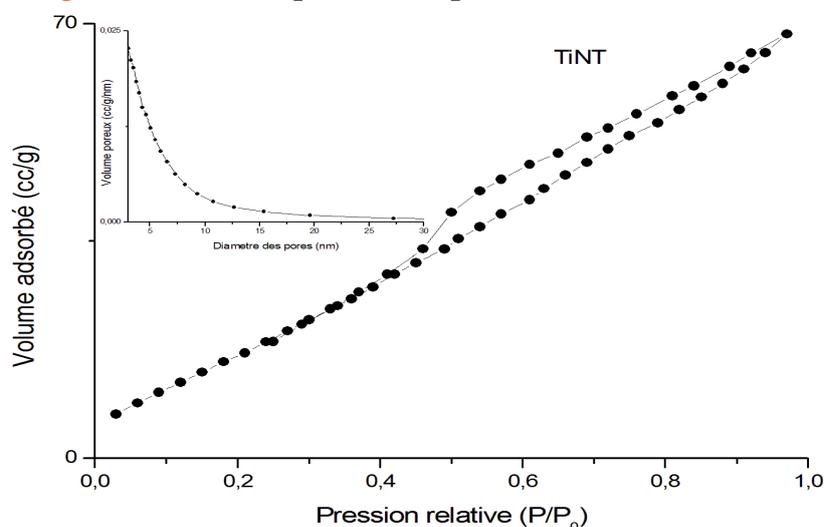


Figure. III. 7. Adsorption-desorption de N_2 des TiNTs.

Les figures III. 6, 7 et 8 montrent l'isotherme d'adsorption-desorption du N₂ des matériaux : TiO₂ SG, TiNT, 2%V₂O₅-TiO₂ NTs, respectivement. En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [81], les isothermes d'adsorption-désorption sont du type IV ; qui correspondent aux adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La boucle hystérésis dans les trois cas est de type H3 qui est observée pour les agrégats générant des pores en fentes de taille non uniforme (H3) [82]. L'oxyde de titane préparé par voie sol gel présente une surface de l'ordre de 66 m².g⁻¹. Le traitement hydrothermal entraine une augmentation de la surface générale du matériau à 80 m².g⁻¹, ce qui confirme la formation des nanotubes par cette méthode. Les matériaux 1D possèdent des surfaces comparables au tour de 80 m².g⁻¹ avec des tailles des pores qui augmentent avec la présence du vanadium.

Tableau. III. 1 . Propriétés texturales des matériaux préparés.

| Matériaux | S _{BET} (m ² .g ⁻¹) | S _{BJH} (m ² .g ⁻¹) | Volume poreux (cc/g) | Diamètre des pores (nm) |
|---|---|---|----------------------|-------------------------|
| TiO ₂ SG | 66 | 52 | 0,136 | 2,2 |
| TiNTs | 82,5 | 63,8 | 0,096 | 3,0 |
| 2%V ₂ O ₅ -TiO ₂ NTs | 81,6 | 65,4 | 0,119 | 3,2 |

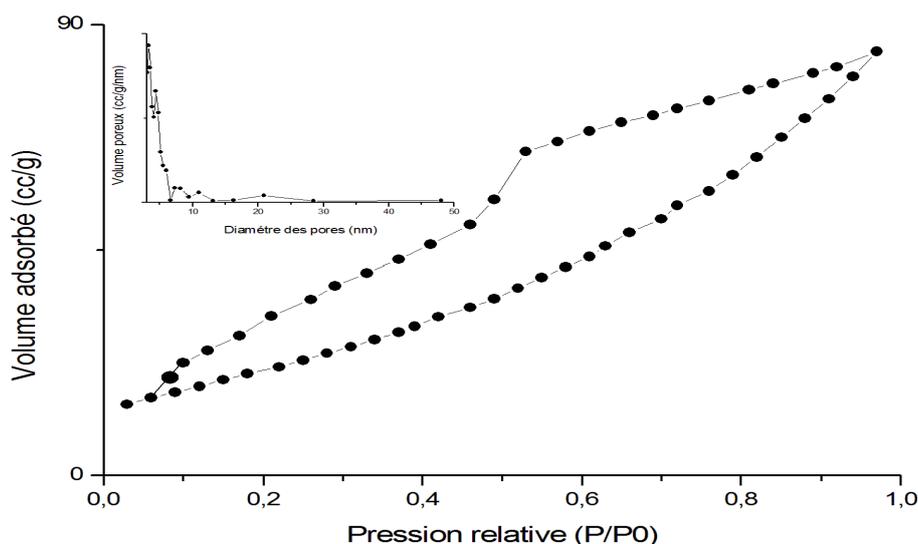


Figure .III.8. Adsorption-desorption de N₂ du 2%V₂O₅-TiO₂ NTs.

c .Caractérisation par Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La caractérisation par IR permet de déminer la structure des matériaux en déterminant la nature des liaisons établies à la surface de chaque catalyseur. La figure. III.9 montre les spectres FTIR des catalyseurs préparés par voie sol gel. On constate que tous les matériaux présentent une bande intense centrée à 600 cm⁻¹ liée à la vibration de la liaison Ti-O présente dans l'oxyde de titane. On remarque également la présence d'autres bandes à environ 1614 et 3400 cm⁻¹ qui peuvent être liées à la vibration des liaisons de type O-H présentes à la surface des matériaux [83]. Cependant, aucune bande liée à la présence des espèces de vanadium n'a été détectée.

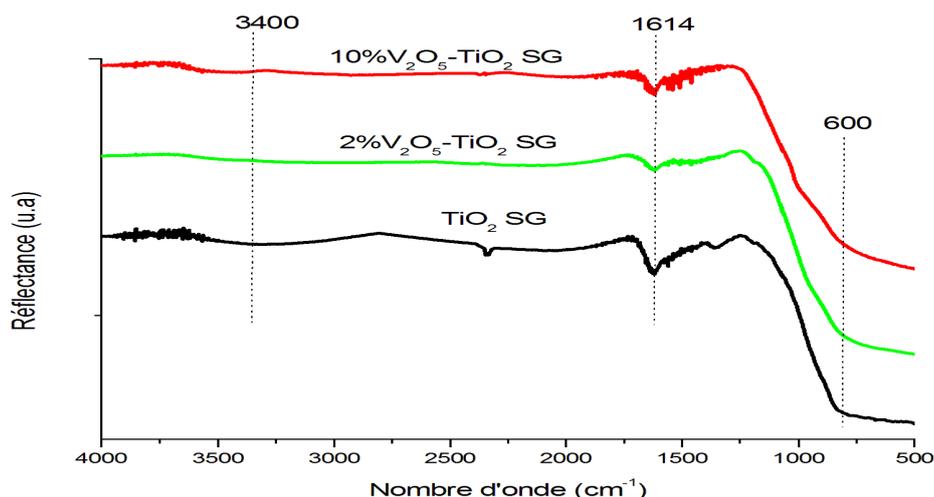


Figure III.9. Spectres FTIR des matériaux préparés par voie sol gel.

La **figure.III. 9** montre les spectres FTIR des nanotubes à base de titane et de vanadium. On constate que les trois nanotubes présentent des bandes intenses centrées à 600 et 1209-1630; ces bandes peuvent être liées à la vibration d'élongation de la liaison Ti-O^[83] et à la vibration des molécules d'eau physiquement adsorbées, c.à.d. vibrations de la liaison H-O-H^[83]. Toutefois, la présence des espèces de vanadium entraîne l'apparition d'une bande intense centrée à 3356 cm⁻¹ qui est due à la vibration des groupes O-H présentés à la surface des oxydes^[83]. Les espèces de vanadium apparaissent à 900 et 1070 cm⁻¹. La première bande est due à la vibration des deux liaisons V=O et V-O-V alors que la deuxième bande est due à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison V-O^[84].

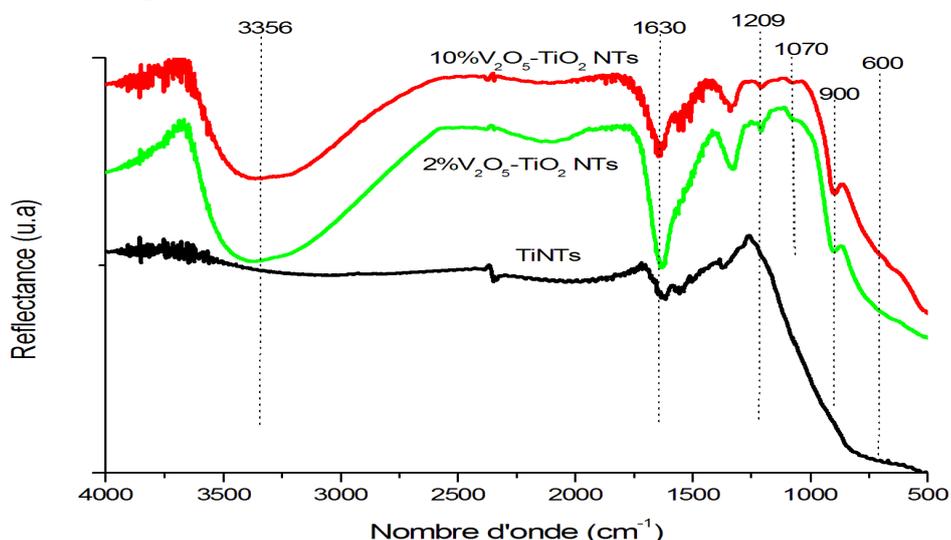


Figure.III.10 . Spectres FTIR des catalyseurs dopés avec V₂O₅ à base de TiNTs.

La figure 9 montre les spectres FTIR obtenus après dopage des TiNTs par l'or et l'argent. Aucune liaison caractéristique aux espèces métalliques n'est présente dans tous les catalyseurs on ne voit que les bandes du TiNT.

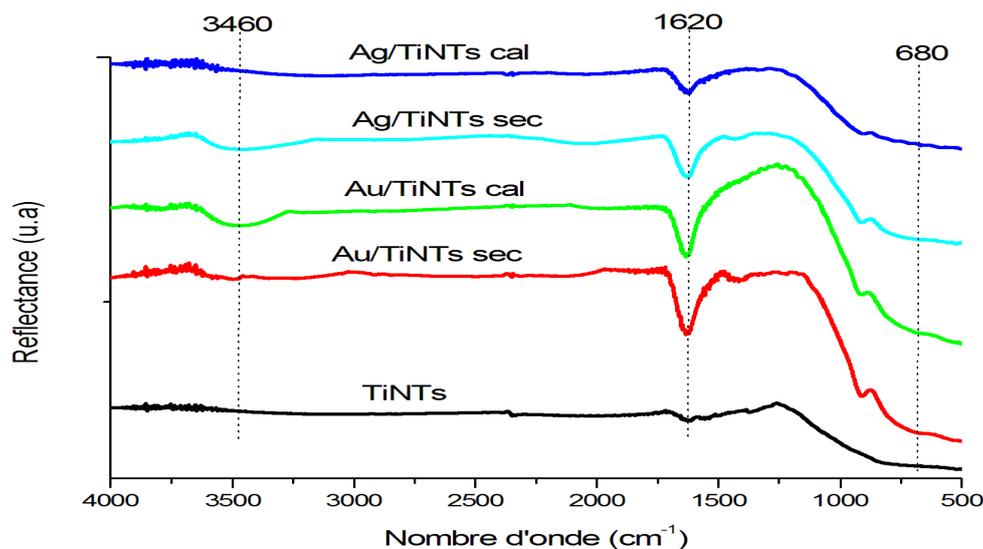


Figure .III.11. Spctres FTIR des catalyseurs dopés à base de TiNTs.

d. Caractérisation par analyse thermogravimétrique ATG :

la caractérisation par ATG consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'analyse a été faite uniquement sur le catalyseur TiNTs.

La **Fig. III.12.** montre le thermogramme obtenu.

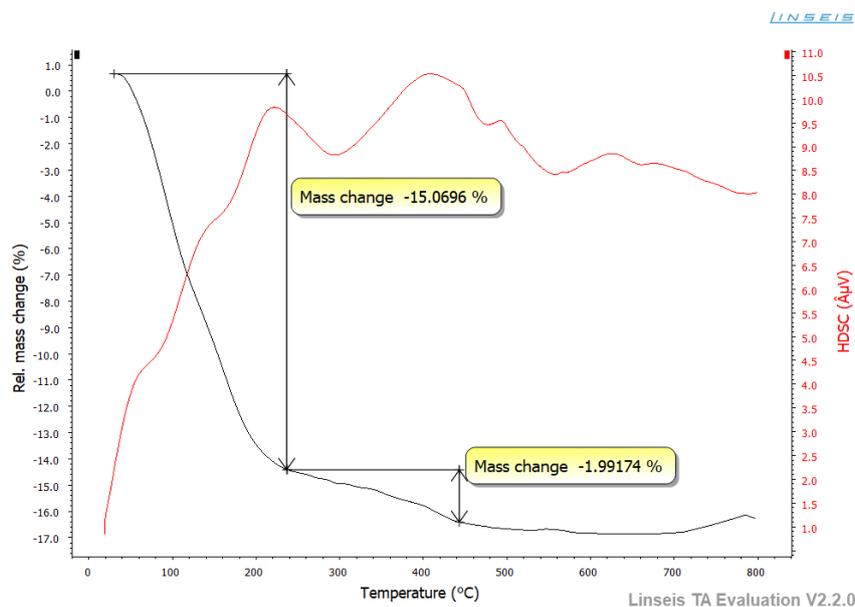
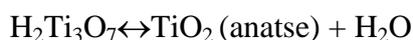


Figure.III.12.thermogrammes ATG des nanotubes de TiO₂ synthésés.

Le pic exothermique et la perte de poids au-dessous de 100 °C peuvent être attribués à l'évaporation de l'humidité physiquement adsorbée sur la surface le catalyseurs TiNTs. Aussi, une perte au delà de 185°C, peut être expliquée par l'élimination des groupes OH⁻ (déshydroxylation), indique que la formation de TiO₂ anatase commence.

Les pics exothermiques à 489 et 715°C peuvent être attribués à la transformation de phase du titanate en anatase et celle de l'anatase au rutile, respectivement^[85]. Les processus de transformations peuvent être résumés dans les équations suivantes :



III.3. Photodégradation du méthyle orange (MO) :

L'étude de l'activité catalytique des catalyseurs préparés a été réalisée dans la photodégradation d'un colorant très employé dans l'industrie ; le méthyle orange (MO). En employant le type de radiations UV visible et en impliquant tout les catalyseurs préparés. Avant de lancer la réaction, nous avons réalisé un temps de contact entre le catalyseur et la solution contenant le MO durant 30 min dans l'obscurité afin de déterminer le pouvoir de fixation ou d'adsorption de nos catalyseurs. Le **tableau III.2** récapitule le pourcentage d'adsorption durant les trente minutes d'obscurité de chaque catalyseur. On constate que tous les catalyseurs présentent un taux d'adsorption qui ne dépasse pas les 10%. Cependant, on remarque que l'adsorption du MO dans les catalyseurs préparés par voie sol gel augmente avec l'augmentation de la teneur en vanadium. Alors que les matériaux 1D présentent des taux de fixation qui ne dépasse pas 5%.

Tableau.III. 2. Taux d'adsorption du MO sur les matériaux préparés.

| Catalyseurs | Taux d'adsorption du MO (%) |
|---|-----------------------------|
| TiO ₂ SG | 2,8 |
| 2% V ₂ O ₅ -TiO ₂ SG | 5,2 |
| 10% V ₂ O ₅ -TiO ₂ SG | 9,7 |
| 2% V ₂ O ₅ -TiO ₂ NTs | 0,9 |
| 10% V ₂ O ₅ -TiO ₂ NTs | 3,7 |
| Au/TiNTs sec | 3,7 |
| Au/TiNTs cal | 00 |
| Ag/TiNTs sec | 5,2 |
| Ag/TiNTs cal | 3,4 |

Après 30 min de contact avec l'obscurité, la lumière UV est lancée et la réaction commence. La figure 10 montre les résultats obtenus lors du teste catalytique avec les matériaux préparés par voie sol gel. Des conversions très importantes qui dépassent 90% au bout de 150 min sont obtenues avec l'oxyde de titane préparé par voie sol gel. La présence du vanadium à 2% entraîne une diminution de l'activité catalytique puis elle remonte avec l'augmentation de sa teneur à 10%. Ici, on constate que le catalyseur 10% V₂O₅-TiO₂ SG montre une meilleure activité que TiO₂ SG durant les premières heures de la réaction ; ce qui peut être lié à la présence des espèces de vanadium.

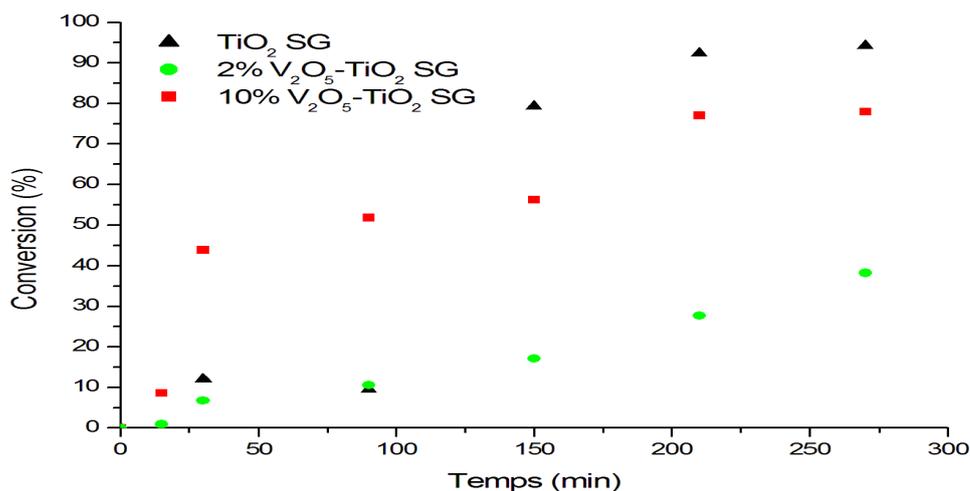


Figure III.13. Acitivité catalytique des catalyseurs préparés par voie sol gel.

Les nanotubes dopés avec le vanadium montrent une diminution de la convesion du MO en comparaison avec TiNT (FigIII. 14).

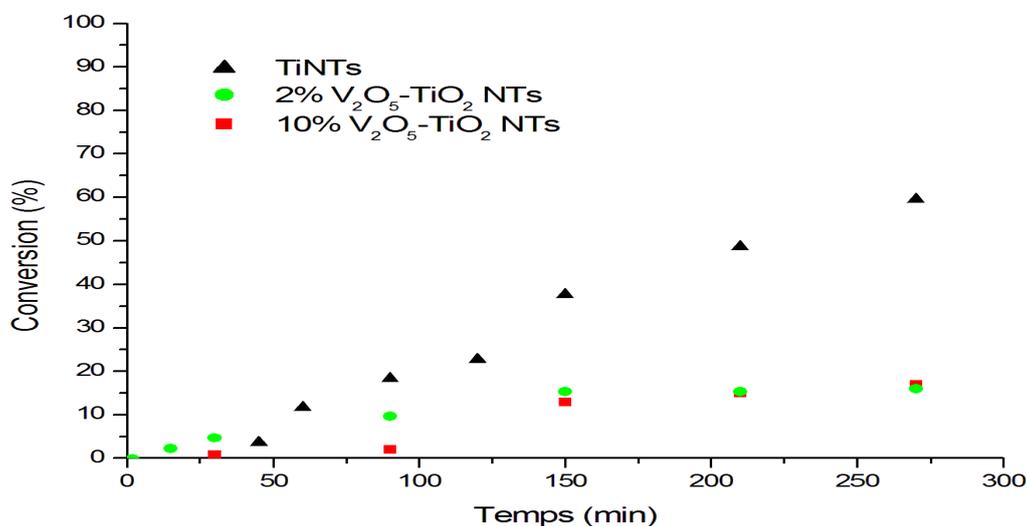


Figure III.14. Acitivité catalytique nanotubes dopés avec le vanadium.

De même, en constate que la présence des nanoparticules de Ag ou de Au entraine une diminution de l'activité catalytique en comparaison avec le TiNTs. Ici, on peut voir que le catalyseur dopé avec Au montre une meilleure activité en le comparant avec les autres matériaux dopés (FigIII. 15).

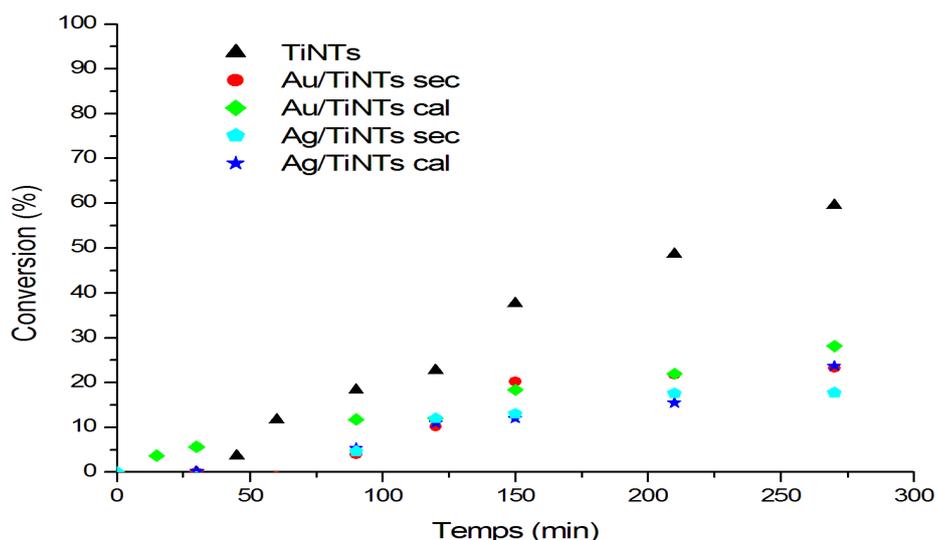


Figure III.15. Acitivité catalytique des nanotubes dopés avec les métaux nobles.

On peut attribuer la diminution de l'activité catalytique après dopage par les métaux nobles du fait que ces derniers font un blocage des pores à l'intérieure des nanotubes.

Conclusion :

On peut récapituler les principaux points de notre étude comme suit :

- ④ Par traitement hydrothermal nous avons réussi a préparé des nanotubes de titane présentent sous forme de trititanate monohydraté « $H_2Ti_3O_7 \cdot H_2O$ » possédant un diamètre interne de l'ordre de 3 nm et une épaisseur de murs de l'ordre de 0,84 nm (confirmé par BET et DRX).
- ④ La dégradation photocatalytique du MO sur les catalyseurs que nous avons préparés à révélé que l'oxyde de titane préparé par voie sol gel est plus actif que ceux dopés par le vanadium. En revanche, la présence du vanadium améliore l'activité du catalyseur durant les premières heures de la réaction.
- ④ Les nanotubes à base de titane montent une activité moins importante que le TiO_2 préparé par voie sol gel. En revanche, le TiNT présente une meilleure conversion en MO que ces homologues dopés avec le vanadium ou les métaux nobles (Au, Ag).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail avait pour but l'étude des nanotubes à base de titane ainsi que leur application dans la photodégradation d'une molécule organique modèle qui est le méthyle orange. Pour cela, nous avons synthétisé par voie hydrothermal des TiNTs et X%V₂O₅-TiNTs (X = 2 et 10%) à partir de TiO₂ et V₂O₅-TiO₂ préparés précédemment par voie sol gel. Ensuite, les TiNTs ont été dopés par deux métaux nobles (Au et Ag) par un dépôt précipitation à l'urée (DPU).

Tous les matériaux préparés ont été caractérisés par plusieurs techniques (DRX, FTIR, adsorption d'azote et ATG) et testés dans la photodégradation du méthyle orange. Les résultats obtenus ont montré que :

- ⊙ Nous avons réussi à préparer des TiNTs par traitement hydrothermal avec un diamètre interne autour de 3 nm et une épaisseur de murs de l'ordre 0,84 nm.
- ⊙ Le dopage des TiNTs avec l'argent conduit à la diminution de l'espace interfeuille par contre le dopage avec l'or ne conduit à aucun changement dans la structure des TiNTs.
- ⊙ Le dopage avec le vanadium conduit à l'augmentation de la taille des cristallites de TiO₂ quelle soit sa teneur (2% et 10%).
- ⊙ Le dopage avec le vanadium conduit à la diminution de la surface spécifique et l'augmentation du volume et le diamètre des pores.
- ⊙ L'oxyde de titane préparé par voie sol gel conduit à une meilleure conversion en MO que ceux dopés par les différents métaux.
- ⊙ Le 2%V₂O₅/TiO₂ préparé par sol-gel entraîne une diminution de l'activité catalytique du MO puis elle remonte avec l'augmentation sa teneur à 10% ce qui nous confirme la présence des espèces de vanadium.
- ⊙ Les nanotubes de titane dopés présentent une activité moins importante que le TiO₂ sol gel ceci est peut être due au blocage des pores à l'intérieur des nanotubes.
- ⊙ Les nanotubes dopés avec l'or présentent une meilleure activité en les comparants avec les autres matériaux dopés.

Références bibliographiques

- [1] K. Nakata and A. Fujishima, *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews* **2012**, *13*, 169-189.
- [2] R. Camposeco, S. Castillo, M. Hinojosa-Reyes, N. Nava and R. Zanella, *Materials Research Bulletin* **2019**, *115*, 247-256.
- [3] L. Xiong, Y. Yang, J. Mai, W. Sun, C. Zhang, D. Wei, Q. Chen and J. Ni, *Chemical Engineering Journal* **2010**, *156*, 313-320.
- [4] R. Li, X. Zhu, X. Yan, D. Shou, X. Zhou and W. Chen, *RSC Advances* **2016**, *6*, 100103-100107.
- [5] Y. C. Nah, I. Paramasivam and P. Schmuki, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2698-2713.
- [6] X. QUAN, N. FANG and N. ZHANG, *Journal of Environmental Sciences* **2005**, *17*, 290-293.
- [7] A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Tryk, *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews* **2000**, *1*, 1-21.
- [8] a) Y. Nosaka, T. Daimon, A. Y. Nosaka and Y. Murakami, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 2917-2918; b) A. Y. Nosaka, E. Kojima, T. Fujiwara, H. Yagi, H. Akutsu and Y. Nosaka, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 12042-12044.
- [9] A. Fujishima and X. Zhang, *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9*, 750-760.
- [10] A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, *International journal of hydrogen energy* **2007**, *32*, 2664-2672.
- [11] M. Anpo and M. Takeuchi, *Journal of catalysis* **2003**, *216*, 505-516.
- [12] I. Udom, A. Hepp, M. Kulis, S. Ergas, D. Goswami, D. Jaworske and C. Jones, *51st AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition* **2013**, p. 588.
- [13] M. Grätzel, *nature* **2001**, *414*, 338.
- [14] K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima, *Japanese journal of applied physics* **2005**, *44*, 8269.
- [15] W. Wunderlich, T. Oekermann, L. Miao, N. Hue, S. Tanemura and M. Tanemura, *Journal of Ceramic Processing & Research* **2004**, *5*, 343-354.
- [16] N. T. Nolan, M. K. Seery and S. C. Pillai, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 16151-16157.
- [17] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang and S. Jiazhong, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 1773-1787.
- [18] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov and E. Pelizzetti, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 16655-16661.
- [19] P. V. Kamat in *TiO2 nanostructures: recent physical chemistry advances*, Vol. ACS Publications, **2012**.
- [20] D. Chatterjee and S. Dasgupta, *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews* **2005**, *6*, 186-205.
- [21] A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, *Surface science reports* **2008**, *63*, 515-582.
- [22] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo and D. W. Bahnemann, *Chemical reviews* **2014**, *114*, 9919-9986.
- [23] X. Chen and S. S. Mao, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2006**, *6*, 906-925.
- [24] D. DelaiáSun, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 6542-6544.
- [25] Z. Zheng, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, M. Jiang, P. Wang and M. H. Whangbo, *Chemistry—A European Journal* **2009**, *15*, 12576-12579.
- [26] P. D. Cozzoli, A. Kornowski and H. Weller, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 14539-14548.
- [27] H. J. Yun, H. Lee, J. B. Joo, W. Kim and J. Yi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 3050-3055.
- [28] H. An, B. Zhu, J. Li, J. Zhou, S. Wang, S. Zhang, S. Wu and W. Huang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 18772-18775.
- [29] T. Zhao, Z. Liu, K. Nakata, S. Nishimoto, T. Murakami, Y. Zhao, L. Jiang and A. Fujishima, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 5095-5099.

- [30] K. Nakata, B. Liu, Y. Ishikawa, M. Sakai, H. Saito, T. Ochiai, H. Sakai, T. Murakami, M. Abe and K. Takagi, *Chemistry Letters* **2011**, *40*, 1107-1109.
- [31] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, R. Hahn and P. Schmuki, *Nano Letters* **2007**, *7*, 1286-1289.
- [32] Y. Aoyama, Y. Oaki, R. Ise and H. Imai, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1405-1411.
- [33] J. Yu, L. Qi and M. Jaroniec, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 13118-13125.
- [34] B. Liu, K. Nakata, M. Sakai, H. Saito, T. Ochiai, T. Murakami, K. Takagi and A. Fujishima, *Langmuir* **2011**, *27*, 8500-8508.
- [35] K.-i. Katsumata, S. Okazaki, C. E. Cordonier, T. Shichi, T. Sasaki and A. Fujishima, *ACS applied materials & interfaces* **2010**, *2*, 1236-1241.
- [36] T. Shichi and K. Katsumata, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn* **2010**, *61*, 30-35.
- [37] X. Pan, Y. Zhao, S. Liu, C. L. Korzeniewski, S. Wang and Z. Fan, *ACS applied materials & interfaces* **2012**, *4*, 3944-3950.
- [38] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan and Z. Zou, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *69*, 138-144.
- [39] M. M. Momeni and Y. Ghayeb, *Ceramics International* **2016**, *42*, 7014-7022.
- [40] Y.-K. Lai, J.-Y. Huang, H.-F. Zhang, V.-P. Subramaniam, Y.-X. Tang, D.-G. Gong, L. Sundar, L. Sun, Z. Chen and C.-J. Lin, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *184*, 855-863.
- [41] C. Wang, Y. Ao, P. Wang, J. Hou, J. Qian and S. Zhang, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *178*, 517-521.
- [42] A. Tan, B. Pingguan-Murphy, R. Ahmad and S. Akbar, *Ceramics International* **2012**, *38*, 4421-4435.
- [43] L.-Q. Weng, S.-H. Song, S. Hodgson, A. Baker and J. Yu, *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, *26*, 1405-1409.
- [44] X. Wu, Q.-Z. Jiang, Z.-F. Ma, M. Fu and W.-F. Shangguan, *Solid State Communications* **2005**, *136*, 513-517.
- [45] Z. V. Saponjic, N. M. Dimitrijevic, D. M. Tiede, A. J. Goshe, X. Zuo, L. X. Chen, A. S. Barnard, P. Zapol, L. Curtiss and T. Rajh, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 965-971.
- [46] Y. Ma, Y. Lin, X. Xiao, X. Zhou and X. Li, *Materials Research Bulletin* **2006**, *41*, 237-243.
- [47] N. Viriya-empikul, T. Charinpanitkul, N. Sano, A. Soottitantawat, T. Kikuchi, K. Faungnawakij and W. Tanthapanichakoon, *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *118*, 254-258.
- [48] R. A. M. Esfahani, L. M. R. Gavidia, G. García, E. Pastor and S. Specchia, *Renewable energy* **2018**, *120*, 209-219.
- [49] A.-L. Papa, N. Millot, L. Saviot, R. Chassagnon and O. Heintz, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 12682-12689.
- [50] Y. Lan, X. Gao, H. Zhu, Z. Zheng, T. Yan, F. Wu, S. P. Ringer and D. Song, *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 1310-1318.
- [51] C.-C. Tsai and H. Teng, *Chemistry of materials* **2004**, *16*, 4352-4358.
- [52] Z.-Y. Yuan, W. Zhou and B.-L. Su, *Chemical Communications* **2002**, 1202-1203.
- [53] B. Poudel, W. Wang, C. Dames, J. Huang, S. Kunwar, D. Wang, D. Banerjee, G. Chen and Z. Ren, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1935.
- [54] N. Swami, Z. Cui and L. S. Nair, *Journal of Heat Transfer* **2011**, *133*, 034002.
- [55] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Langmuir* **1998**, *14*, 3160-3163.
- [56] D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin and F. C. Walsh, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 3370-3377.
- [57] C.-H. Lin, S.-H. Chien, J.-H. Chao, C.-Y. Sheu, Y.-C. Cheng, Y.-J. Huang and C.-H. Tsai, *Catalysis letters* **2002**, *80*, 153-159.
- [58] A. Kleinhammes, G. W. Wagner, H. Kulkarni, Y. Jia, Q. Zhang, L.-C. Qin and Y. Wu, *Chemical physics letters* **2005**, *411*, 81-85.
- [59] V. Idakiev, Z.-Y. Yuan, T. Tabakova and B.-L. Su, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *281*, 149-155.
- [60] T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, K. Ohkuma, M. Kohyama, T. Koyanagi, M. Date, S. Tsubota and M. Haruta, *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* **2005**, *37*, 265-269.

- [61] D. V. Bavykin, A. A. Lapkin, P. K. Plucinski, J. M. Friedrich and F. C. Walsh, *Journal of catalysis* **2005**, *235*, 10-17.
- [62] J. Cao, J.-Z. Sun, H.-Y. Li, J. Hong and M. Wang, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 1203-1206.
- [63] C. Sambiagio, S. P. Marsden, A. J. Blacker and P. C. McGowan, *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 3525-3550.
- [64] M. Wang, D.-j. Guo and H.-l. Li, *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178*, 1996-2000.
- [65] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich and F. C. Walsh, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2807-2824.
- [66] L. Torrente-Murciano, A. A. Lapkin and D. Chadwick, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 6484-6489.
- [67] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey and C. A. Grimes, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 624-627.
- [68] X. Gao, H. Zhu, G. Pan, S. Ye, Y. Lan, F. Wu and D. Song, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 2868-2872.
- [69] Y. Ohsaki, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, T. Okamoto, T. Sekino, K. Niihara and S. Yanagida, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 4157-4163.
- [70] T. Kundu, M. Mukherjee, D. Chakravorty and T. Sinha, *Journal of materials science* **1998**, *33*, 1759-1763.
- [71] L. Jianhua, Y. Rong and L. Songmei, *Rare Metals* **2006**, *25*, 636-642.
- [72] B. Makhoukhi and M. A. Didi in *Modification de la bentonite par divers sels organiques. Application à la décoloration des huiles et l'adsorption des colorants textiles*, Vol. thèse doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, **2008**.
- [73] A. Nawel in *Préparation de nano matériaux à base d'or et de fer. Application en réactions d'oxydation allylique d'olifenes*, Vol. Doctorat Université Abou Beker Belkaid- Tlemcen, **2014**.
- [74] R. Ouahes, *Clay Minerals* **1990**, *25*, 245-245.
- [75] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309-319.
- [76] J. Iupac, *Pure Appl Chem* **1972**, *31*, 578.
- [77] S. Marinel, *Congrès Matériaux* **2006**.
- [78] S. HAMZA_REGUIG_epouse_EL_KORSO in *Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de vanadium: VO₂-MxOy (M= Ti, Si, Al, Zr, Ce). Application à l'oxydation du cyclohexène*, Vol.
- [79] D. V. Bavykin, K. E. Redmond, B. P. Nias, A. N. Kulak and F. C. Walsh, *Australian Journal of Chemistry* **2010**, *63*, 270-275.
- [80] M. Hinojosa-Reyes, R. Camposeco-Solis and F. Ruiz, *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *276*, 183-191.
- [81] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemienjewska, *Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem* **1972**, *31*, 578.
- [82] N. Ameer, *Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO), Université de Tlemcen, Département de Chimie, Algérie. 2014, Thèse de doctorat.*
- [83] a) N. Ameer, R. Bachir, S. Bedrane and A. Choukchou-Braham, *Journal of the Chinese Chemical Society* **2017**, *64*, 1096-1103; b) A. Nawal, B. Redouane, B. Sumeya and C.-B. Abderrahim, *ANNALES DE CHIMIE-SCIENCE DES MATERIAUX* **2017**, pp. 173-188.
- [84] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *RSC Advances* **2015**, *5*, 63382-63392.
- [85] D. Aphairaj, T. Wirunmongkol, S. Niyomwas, S. Pavasupree and P. Limsuwan, *Ceramics International* **2014**, *40*, 9241-9247.