



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Catalyse et chimie fine

Par :

FANDI Zoulikha épouse ZERGA

Sur le thème

**MATERIAUX CATALYTIQUES NANOSTRUCTURES
POUR LA DEPOLLUTION DE L'EAU**

Soutenu le.....à Tlemcen devant le jury composé de :

Belkacem BENGUELLA	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Sumeya BEDRANE	Professeure	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
Nawal AMEUR	MCA	ESGEE d'Oran	Co-directrice de thèse
Fatima EL BERRICHI	Professeure	Université de Guelma	Examinatrice
Sanaa EL KORSO	MCA	Université de Tlemcen	Examinatrice
Smoin BOUSALEM	Professeur	Université d'Ain Témouchent	Examinateur

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

Dédicaces

*Je dédie cette thèse à mes très chers parents qui m'ont toujours soutenue et
encouragée*

A mon mari et mes enfants pour leur amour, leur compréhension et leur patience

A mon frère et mes sœurs

A ma belle famille.

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen, dirigé par le Professeur **Noureddine CHOUKCHOU- BRAHAM**. Je lui adresse mes sincères remerciements pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je tiens à remercier M^{me} **Sumeya BEDRANE**, Professeure à l'Université de Tlemcen, à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude pour son encadrement, ses conseils et pour m'avoir fait bénéficier de l'étendue de ses connaissances. Je la remercie très chaleureusement pour son orientation, sa persévérance et les encouragements qu'elle a su me prodiguer jusqu'au jour J.

Je remercie également M^{elle} **Nawal AMEUR** Maître de Conférences A à l'Ecole Supérieure en Génie Électrique et Énergétique d'Oran (ESGEE) pour avoir codirigé ce travail de thèse, pour tout ce qu'elle m'a appris, pour sa présence et son soutien, en plus de ses précieux conseils et ses encouragements afin de concrétiser cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à M^r **Belkacem BENGUELLA**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir aimablement accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à M^{me} **Fatima Zohra EL BERRICHI**, Professeure à l'Université de Guelma, M^r **Smain BOUSSALEM**, Professeur à l'Université de Ain Témouchent et M^{me} **Sanaa EL CORSO**, Maître de conférence A à l'Université de Tlemcen, qui me font l'honneur de juger ce travail et participer à mon jury de thèse.

Aussi généreusement que je puisse exprimer mes vifs remerciements à M^r **Redouane BACHIR**, Professeur à l'université de Tlemcen pour le soutien qu'il m'a apporté et ses chers conseils durant toutes ces années de travail.

Je remercie également M^r **Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM** de m'avoir facilité l'accès à plusieurs analyses au niveau du nouveau pôle, ainsi que toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail dans les meilleures conditions : Fatima Zohra MOKRI, Soumia OUMILOUD et Khadidja KHALDI.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO), qui ont contribué par la bonne ambiance et leur dynamisme au plaisir que j'ai eu à venir chaque jour au laboratoire.

Je tiens enfin, à remercier tous ce qui ont participé à la réalisation de cette thèse de près ou de loin.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1

Tableau 1	Caractéristiques cristallographiques des trois formes du dioxyde de titane	19
Tableau 2	Application des CeNTs	28
Tableau 3	Différentes méthodes de synthèse des CeNTs.	29

Chapitre 2

Tableau 1	Caractéristiques des produits chimiques utilisés	49
Tableau 2	Désignation des matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de titane TiNPs	51
Tableau 3	Désignation des matériaux à base de cérine	53

Chapitre 3

Tableau 1	Composition chimique des matériaux à base de TiNPs	71
Tableau 2	Tailles moyennes des phases rutile, anatase, brookite	73
Tableau 3	Propriétés texturales des matériaux à base de TiNPs	74
Tableau 4	Propriétés optiques des matériaux à base de TiNPs	81
Tableau 5	Tailles moyennes de CeO ₂ et de l'or estimées par DRX	87
Tableau 6	Propriétés texturales des matériaux à base de CeNPs et CeNTs.	90
Tableau 7	Récapitulatif des valeurs des énergies de gap pour les catalyseurs à base de CeNPs et CeNTs	95

Chapitre 4

Tableau 1	Carbone Organique Total (COT) et taux de minéralisation obtenus après 120 min d'irradiation UVC pour les différents catalyseurs à base de TiNPs	108
Tableau 2	Quelques résultats de la photo dégradation de polluants organiques par des métaux nobles supportés sur TiO ₂	109
Tableau 3	Quelques résultats de la photo dégradation de polluants organiques par des matériaux à base de CeO ₂	116

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

Figure 1	Différents procédés d'oxydation avancée	6
Figure 2	Schéma illustrant le principe de la photocatalyse	8
Figure 3	Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre	10
Figure 4	Influence du flux photonique sur la dégradation photocatalytique	12
Figure 5	Mécanisme de la photocatalyse impliquant un métal plasmonique	15
Figure 6	Applications des nanomatériaux dans le domaine de la photocatalyse	16
Figure 7	Structures cristallines de TiO ₂ (a) Anatase (b) Rutile (c) Brookite	18
Figure 8	Position des bande interdite du TiO ₂ et le potentiel redox des couples O ₂ /H ₂ O et O ₂ /O ₂ ^{•-}	20
Figure 9	Les deux mécanismes proposées pour l'alignement des bandes de BV et BC pour les interfaces anatase et rutile	22
Figure 10	Principales étapes du procédé sol gel	24
Figure 11	Structure cristalline de l'oxyde de cérium	25
Figure 12	Synthèse des particules de CeO ₂ par précipitation	26
Figure 13	Coupe longitudinale et coupe transversale des CeNTs	28
Figure 14	Processus de formation de trois types de CeNTs	30
Figure 15	Image MEB montrant l'évolution de l'intermédiaire Ce(OH)CO ₃ en fonction du temps : (a) 6h, (b) 12h, (c) 18h, (d) 24h, (e) 48h pour former des CeNTs	31
Figure 16	Un diagramme schématique montrant le mécanisme de croissance des CeNTs	32
Figure 17	Principe de la photodéposition des métaux sur des supports	34

Chapitre 2

Figure 1	Diffractomètre Rigaku MiniFlex 600 et principe de la DRX	54
Figure 2	Exemple d'exploitation des données de DRX	55
Figure 3	Les types de réflexions observées pour un échantillon solide	56
Figure 4	Exemple de la détermination de l'énergie de gap	57
Figure 5	Exemple de déconvolution de spectre	58
Figure 6	Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	60
Figure 7	Appareil NOVA 1000e employé pour les mesures d'adsorption/désorption d'azote	63
Figure 8	Appareil ATG type LINSEIS.STA.PT.1600	64
Figure 9	Schéma du système utilisant la spectroscopie photoélectronique (XPS)	65
Figure 10	Structure chimique développée et spectre d'absorption UV-Vis du (MO)	66
Figure 11	Photoreacteur utilisé dans la photodégradation du MO	67

Chapitre 3

Figure 1	Diffraction DRX des matériaux : (a) TiNPs, (b) 0,8% Pt/TiNPs, (c) 1% Pt/TiNPs, (d) 2% Pt/TiNPs, (e) 2% Au/TiNPs et (f) 1%Pt-1%Au/TiNPs	73
Figure 2	Analyse XPS des matériaux à base de TiNPs (A) 0,8%Pt/TiNPs, (B) 1%Pt/TiNPs, (C) 2%Au/TiNPs	76
	Analyse XPS des matériaux à base de TiNPs (D) Pt-Au/TiNPs	77
Figure 3	Spectres UV-Vis en RD des catalyseurs : (a) TiNPs, (b) 0,8%Pt/TiNPs, (c) 1%Pt/TiNPs, (d) 2%Pt/TiNPs, (e) 2%Au/TiNPs et (f) 1%Pt-1%Au/TiNPs	78
Figure 4	Déconvolution des spectres UV-Vis en RD de : (a) TiNPs, (b) 0,8%Pt/TiNPs, (c) 1%Pt/TiNPs, (d) 2%Pt/TiNPs, (e) 2%Au/TiNPs et (f) 1%Pt-1%Au/TiNPs.	80
Figure 5	Evolution du $(\alpha E)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les catalyseurs (a) TiNPs, (b) 0,8%Pt/TiNPs, (c) 1%Pt/TiNPs, (d) 2%Pt/TiNPs, (e) 2%Au/TiNPs et (f) Pt-Au/TiNPs.	82
Figure 6	Profils ATG-ATD des CeNPs séchés	83
Figure 7	Profils ATG-ATD des CeNTs séchés	84
Figure 8	Diffraction DRX des matériaux : (a) CeNPs, (b) Ag/CeNPs séché, (c) Ag/CeNPs calciné, (d) Au/CeNPs séché, (e) Au/CeNPs calciné, (f) Pt/CeNPs séché et (g) Pt/CeNPs calciné.	85
Figure 9	Diffraction DRX des matériaux : (a) CeNTs, (b) Au/CeNTs, (c) Ag/CeNTs et (d) Pt/CeNTs.	86
Figure 10	Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ sur (a) CeNPs, (b) Au/CeNPs, (c) Ag/CeNPs et (d) Pt/CeNPs.	88
Figure 11	Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ sur (a) CeNTs, (b) Au/CeNTs, (c) Ag/CeNTs et (d) Pt/CeNTs.	89
Figure 12	Spectres UV-Vis en RD des catalyseurs : (a) CeNPs, (b) Ag/CeNPs, (c) Au/CeNPs et (d) Pt/CeNPs	91
Figure 13	Déconvolution des Spectres UV-Vis en RD des catalyseurs (a) CeNPs, (b) Au/CeNPs, (c) Ag/CeNPs et (d) Pt/CeNPs	92
Figure 14	Spectres UV-Vis en RD des catalyseurs : (a) CeNPs, (b) Ag/CeNPs, Au/CeNPs et (d) Pt/CeNPs	93
Figure 15	Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des catalyseurs (a) CeNTs, (b) Au/CeNTs, (c) Ag/CeNTs et (d) Pt/CeNTs	94
Figure 16	Détermination des énergies de la bande gap des catalyseurs : (a) CeNPs, (b) Ag/CeNPs, (c) Au/CeNPs et (d) Pt/CeNPs.	96
Figure 17	Détermination des énergies de la bande gap des catalyseurs : (a) CeNTs, (b) Ag/CeNTs, (c) Au/CeNTs et (d) Pt/CeNTs.	96
Figure 18	Spectres FTIR des catalyseurs : (a) CeNPs, (b) Au/CeNPs, (c) Ag/CeNPs et (d) Pt/CeNPs.	97
Figure 19	Spectres FTIR des catalyseurs : (a) CeNTs, (b) Au/CeNTs, (c) Ag/CeNTs et (d) Pt/CeNTs.	98

Chapitre 4

Figure 1	Activité photocatalytique des matériaux : (a) TiNPs, (b) 0,8%Pt/TiNPs, (c) 1%Pt/TiNPs et (d) 2%Pt/TiNPs dans la dégradation photocatalytique du MO sous irradiation UVC.	105
Figure 2	Activité photocatalytique des matériaux : (a) Au/TiNPs, (b) Pt/TiNPs et (c) Pt-Au/TiNPs dans la photodégradation du MO sous des irradiations UVC.	107
Figure 3	Photodégradation sous des irradiations UVA ($\lambda=360$ nm) du MO sur les catalyseurs : (a) CeNPs, (b) Ag/CeNPs, (c) Au/CeNPs et (d) Pt/CeNPs sans traitement thermique	111
Figure 4	Photodégradation sous des irradiations UVA ($\lambda=360$ nm) du MO sur les catalyseurs : (a) CeNPs, (b) Ag/CeNPs, (c) Au/CeNPs et (d) Pt/CeNPs après traitement thermique	112
Figure 5	Photodégradation sous des irradiations UVA ($\lambda=360$ nm) du MO sur les catalyseurs : (a) CeNTs, (b) Ag/CeNTs, (c) Au/CeNTs et (d) Pt/CeNTs sans traitement thermique	113
Figure 6	Photodégradation sous des irradiations UVC ($\lambda=245$ nm) du MO sur les catalyseurs : (a) CeNPs, (b) Ag/CeNPs, (c) Au/CeNPs et (d) Pt/CeNPs après traitement thermique	114
Figure 7	Photodégradation sous des irradiations UVC ($\lambda=245$ nm) du MO sur les catalyseurs : (a) CeNTs, (b) Ag/CeNTs, (c) Au/CeNTs et (d) Pt/CeNTs sans traitement thermique	115
Figure 8	Étude de la stabilité du catalyseur Au/CeNTs	118
Figure 9	Étude de l'effet de la cinétique de la réaction durant le temps d'équilibre adsorption-désorption pour le catalyseur Au/CeNTs	119
Figure 10	Mécanisme proposé pour la photodégradation du MO en présence de catalyseurs métalliques supportés (M = Au, Ag, Pt)	122

SOMMAIRE

Introduction Générale	01
Chapitre 1 : Étude Bibliographique	
Volet 1 : Photocatalyse	04
1. Procédés d'oxydation avancées (POA)	05
2. Photocatalyse hétérogène	06
2.1. Mécanisme de la photocatalyse hétérogène	07
2.2. Paramètres qui influent la photocatalyse hétérogène	09
2.3. Avantages de la photocatalyse	12
2.4. Amélioration du processus photocatalytique	13
3. Applications des nanomatériaux en photocatalyse	15
Volet 2 : photocatalyseurs	17
1. Photocatalyseurs à base de dioxyde de titane TiO ₂	17
1.1. Le dioxyde de titane	17
1.2. Propriétés structurale de TiO ₂	17
1.3. Exemples d'application du TiO ₂ en photocatalyses	22
1.4. Amélioration de l'absorption de TiO ₂ dans la zone visible	23
1.5. Synthèse de TiO ₂	23
2. Photocatalyseurs à base de dioxyde de cérium CeO ₂	24
2.1. Propriétés physico-chimiques du CeO ₂	24
2.2. Synthèse de la cériine CeO ₂	26
2.3. Modification de CeO ₂ par les métaux nobles	27
3. Nanotubes d'oxyde de cérium (CeNTs)	27
3.1. Synthèse des CeNTs	29
3.2. Mécanisme de formation des CeNTs	31
3.3. Métallisation des CeNTs	32
4. Méthodes de métallisation des oxydes supports	33
4.1. Dépôt précipitation à l'urée (DPU)	33
4.2. Photodéposition	33
4.3. Synthèse colloïdale	35
Conclusion	36
Références	37
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	
1. Préparation des matériaux catalytiques	49
1.1. Produits utilisés	49
2. Préparation de matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de titane (TiNPs)	50
2.1. Synthèse des TiNPs	50
2.2. Métallisation des TiNPs	50
3. Préparation des matériaux à base de nanoparticules de cériine(CeNPs) et nanotubes de cériine (CeNTs)	52
3.1. Synthèse des nanoparticules de CeO ₂ (CeNPs)	52

3.2.	Synthèse de nanotubes de CeO ₂ (CeNTs)	52
3.3.	Métallisation des CeNPs et CeNTs	52
4.	Techniques de caractérisation	53
4.1.	Diffraction des Rayons X (DRX)	54
4.2.	Spectroscopie UV-Visible en Réflexion diffuse (UV-Vis en RD)	55
4.3.	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	58
4.4.	Analyse texturale par adsorption-désorption d'azote	59
4.5.	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG-ATD)	62
4.6.	Spectrométrie photoélectronique à Rayon X (XPS)	63
4.7.	Spectrométrie par Fluorescence des Rayons X (FRX)	64
5.	Teste photocatalytique	65
5.1.	Le méthyle Orange	65
5.2.	Photodégradation du méthyle orange (MO)	65
5.3.	Mesure du carbone organique total (COT)	66
	Références	68

Chapitre 3 : Caractérisation des catalyseurs

1.	Propriétés physico-chimiques des catalyseurs à base de TiNPs	71
1.1.	Caractérisation par Fluorescence X (FRX)	71
1.2.	Caractérisation par diffraction des Rayons X (DRX)	71
1.3.	Propriétés texturales des matériaux préparés	74
1.4.	Caractérisation par Spectroscopie Photoélectronique des rayons X (XPS)	74
1.5.	Caractérisation par UV –Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)	77
1.6.	Caractérisation Optique	81
2.	Propriétés physico-chimiques des catalyseurs à base des CeNPs et CeNTs	82
2.1.	Caractérisation par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle (ATG-ATD)	82
2.2.	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	84
2.3.	Caractérisation par adsorption-désorption de N ₂	87
2.4.	Caractérisation par UV-Vis en réflexion diffuse (UV-Vis)	90
2.5.	Caractérisations Optiques	94
2.6.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	97
3.	Conclusions	99
	Références	101

Chapitre 4 : Evaluation de l'activité photocatalytique

1.	Matériaux à base de TiNPs	105
2.	Matériaux à base de CeNPs et CeNTs	110
2.1.	Photodégradation du MO sous des irradiations UVA ($\lambda = 360$ nm)	111
2.2.	Photodégradation du MO sous irradiation UVC ($\lambda = 245$ nm)	113
3.	Optimisation des conditions opératoires pour le catalyseur Au/CeNTs	117
3.1.	Etude de la stabilité	117
3.2.	Etude du phénomène d'adsorption	118
4.	Discussion des résultats obtenus	119
5.	Conclusions	122
	Références	124

	Conclusion Générale	127
--	----------------------------	-----

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

L'explosion démographique et le développement technologique provoquent une pression grandissante sur les réserves en eaux. L'eau constitue un patrimoine dont la gestion durable doit s'imposer comme une préoccupation essentielle. Toutefois, les activités humaines sont à l'origine d'une contamination des eaux. L'estimation des charges en polluant dans les eaux usées exige que ces eaux respectent les législations en vigueur.

Bien que les technologies d'épuration des eaux aient fortement progressé, certains polluants restent très difficiles à dégrader à cause de leur stabilité, d'autres sont facilement dégradables mais forment des produits intermédiaires qui sont parfois plus toxiques que le polluant de départ. Ces eaux polluées provoquent de graves conséquences sur la santé et l'environnement. Il est impératif de les traiter avant de les jeter dans la nature.

Des progrès remarquables ont été achevés dans le domaine du traitement des eaux usées en permettant de décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement biodégradables.

De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancés (POA), qui se sont avérés très intéressants pour la dégradation des eaux polluées. Ils ont comme but de minéraliser les polluants aqueux en dioxyde de carbone, eau et autres ions minéraux.

Le traitement photocatalytique se présente comme une technologie de choix parmi les POA. En effet, il s'agit d'un système très performant, économique et facile à mettre en œuvre. Ces différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé. Toutefois, si le procédé est suffisamment mis au point, il n'existe pas de catalyseur « universel » capable de dégrader n'importe quel type de pollution efficacement et sélectivement.

Ce travail de recherche a pour objectif d'étudier l'efficacité du procédé photocatalytique pour traiter des eaux usées contaminées par des polluants chimiques en utilisant différents types de catalyseurs. Le méthyle orange est utilisé comme polluant modèle dans ce travail en raison de sa stabilité élevée dans l'eau, sa nocivité pour la santé et l'environnement ainsi que son utilisation à grande échelle dans différents secteurs.

Introduction générale

Cette thèse est organisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux rappels bibliographiques sur les procédés d'oxydation avancés en définissant la photocatalyse hétérogène et les différents paramètres qui l'influent. Seront également présentés les différents matériaux employés (TiNPs, CeNPs et CeNTs), leurs propriétés physico-chimiques et leurs voies de synthèse.

Le second chapitre présente les techniques expérimentales utilisées.

Le troisième chapitre, concerne la caractérisation des catalyseurs ; M/TiNPs, M/CeNPs et M/CeNTs (M= Au, Ag, Pt).

Le quatrième chapitre présente l'étude de l'activité photocatalytique des différents matériaux synthétisés en utilisant le méthyle orange comme molécule modèle.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Ce premier chapitre est structuré en deux volets :

- volet 1 : consacré aux rappels bibliographiques sur les procédés d'oxydation avancés en définissant la photocatalyse hétérogène et les différents paramètres qui l'influent.
- volet 2 : dédiés aux photocatalyseurs, en particulier les différents matériaux employés dans cette étude (TiNPs, CeNPs et CeNTs), leurs propriétés physico-chimiques et leurs voies de synthèse.

VOLET 1 : PHOTOCATALYSE

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol des matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter aux changements.

L'eau est une source indispensable à la vie. Elle est essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines. Depuis que l'homme existe, il cherche à développer ses ressources en eau et garantir ses réserves en cette matière vitale notamment en la stockant.

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour l'usage humain, la faune ou la flore. Au cours de son utilisation, l'eau s'appauvrit ou s'enrichit en substances de toutes sortes, ou change de température. La pollution de l'eau est donc une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) comme les eaux souterraines (nappes phréatiques). Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Les principales manifestations de la pollution des eaux de surface sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme.

Le domaine de l'industrie est lui aussi très nocif pour l'eau à cause des déchets industriels fortement contaminés charriés par les eaux de ruissellement ou déversés directement dans le milieu aquatique. En effet, l'utilisation de l'eau pour l'industrie peut générer une pollution très toxique pour le milieu aquatique à cause des métaux lourds, composés organiques ou tensioactifs pouvant être charriés.

Les composés organiques présents dans les eaux usées, tels que les colorants et les pigments dans les effluents industriels, sont toxiques, mutagènes et cancérigènes. Ils représentent un réel danger pour la vie aquatique et pour l'homme. Les colorants sont un exemple de polluants rejetés dans l'environnement dans des proportions importantes et difficiles à éliminer [1, 2]. Plusieurs méthodes ont été rapportées pour résoudre ce problème, notamment l'adsorption, la coagulation et l'ultrafiltration, mais ces techniques ne permettent pas de

résoudre complètement le problème [3, 4]. Depuis plusieurs années, les procédés d'oxydation avancés (POA) apparaissent comme des technologies innovantes de traitement de l'eau. Parmi ces POA, la photocatalyse hétérogène qui utilise la lumière et des photocatalyseurs semi-conducteurs pour dégrader les eaux usées et colorées en employant une technologie respectueuse pour l'environnement [1, 2, 4, 5].

Le procédé photocatalytique a pour objectif de transformer les molécules organiques en molécules simples telles que le dioxyde de carbone, l'eau et des composés inorganiques ou biodégradables [6].

1. Procédés d'Oxydation Avancés (POA)

Les POA reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles HO[•] [7, 8]. Les radicaux libres présentent de nombreux avantages ; ce sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels.

Les POA peuvent être classés en quatre groupes : les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H₂O₂/Fe²⁺ et H₂O₂/O₃), les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène (H₂O₂/UV, O₃/UV et Fe²⁺/H₂O₂/UV; TiO₂/UV), les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimique (**figure 1**).

Ces procédés sont actuellement en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales, ceci afin d'améliorer les systèmes de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou à remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour la dégradation de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens.

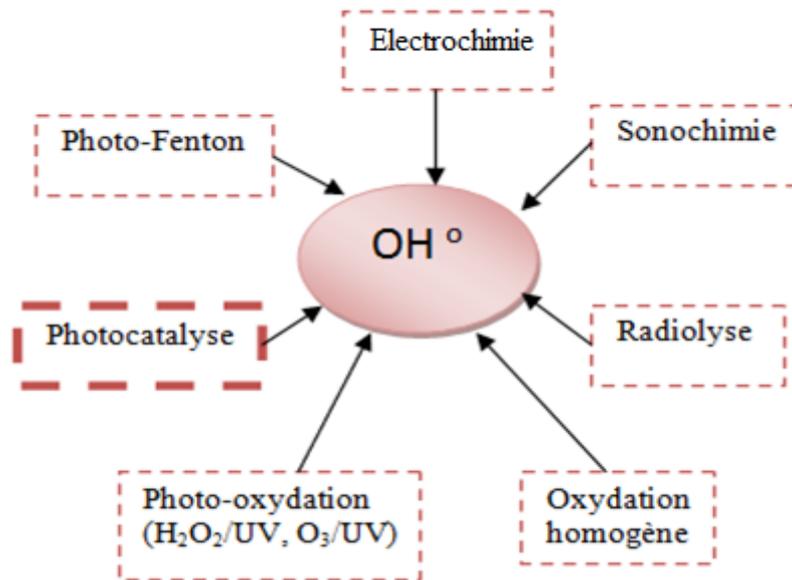


Figure1. Différents procédés d'oxydation avancés

2. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel le catalyseur est un semi-conducteur, pouvant être activé par l'absorption de rayonnement lumineux (photons) tout en générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Le terme hétérogène signifie que le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré, il est récupéré en fin de réaction.

En catalyse hétérogène, Le processus global passe par cinq étapes fondamentales :

1. Transfert du polluant de la phase liquide à la surface du photocatalyseur.
2. Adsorption du polluant à la surface du photocatalyseur.
3. Réaction dans la phase adsorbée.
4. Désorption des produits de réaction.
5. Transfert des produits de la surface du photocatalyseur à la solution.

2.1 Mécanisme de la photocatalyse hétérogène

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur (semi-conducteur) par un rayonnement lumineux de longueur d'onde supérieure ou égale à la longueur de la bande interdite ; cette interaction induit le transfert d'un électron (e^-) de la bande de valence à la bande de conduction créant un trou (h^+). Ces paires (e^-/h^+) photogénérées sont responsables des réactions d'oxydo-réduction formant les différentes espèces radicalaires capables de dégrader les molécules organiques (colorants). L'énergie de la bande interdite est de 3,2 eV pour TiO_2 et 3,19 eV pour CeO_2 , la valeur de la longueur d'onde équivalente se calcule en utilisant la formule de Planck (voir ci-dessous §1.3. page 8).

Les différentes réactions qui ont lieu au cours du processus photocatalytique sont explicitées comme suit :

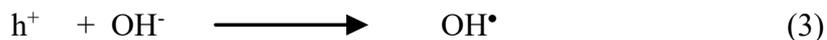
✓ Excitation du semi-conducteur

Le semi-conducteur est excité par un rayonnement lumineux de longueur d'onde supérieure ou égale à sa bande interdite.



✓ Oxydation de l'eau et des hydroxydes

Cette excitation provoque alors un transfert d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction créant un trou positif (h^+). Ces trous réagissent avec les donneurs d'électrons comme H_2O et les ions hydroxydes (OH^-), issus de l'ionisation de l'eau formant ainsi le radical hydroxyle OH^\bullet .



✓ Réduction de l'oxygène

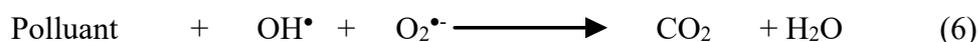
Les électrons transférés vont donc réagir avec l'oxygène O_2 pour former des radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$, la protonation de ce dernier forme un radical hydroperoxyde HO_2^\bullet . L'oxygène actif dépend du type du matériau et des photons irradiés. La formation de

l'oxygène actif peut avoir divers effets sur les résultats de la photocatalyse, tels que la dégradation des colorants[9].



✓ **Dégradation des polluants**

La dégradation des polluants se fait principalement par la participation des radicaux OH^{\bullet} et $\text{O}_2^{\bullet-}$ formés :



✓ **Recombinaison des paires électron-trou**

La réaction de recombinaison des paires électron-trou peut se produire dans le volume de la particule ou à sa surface :

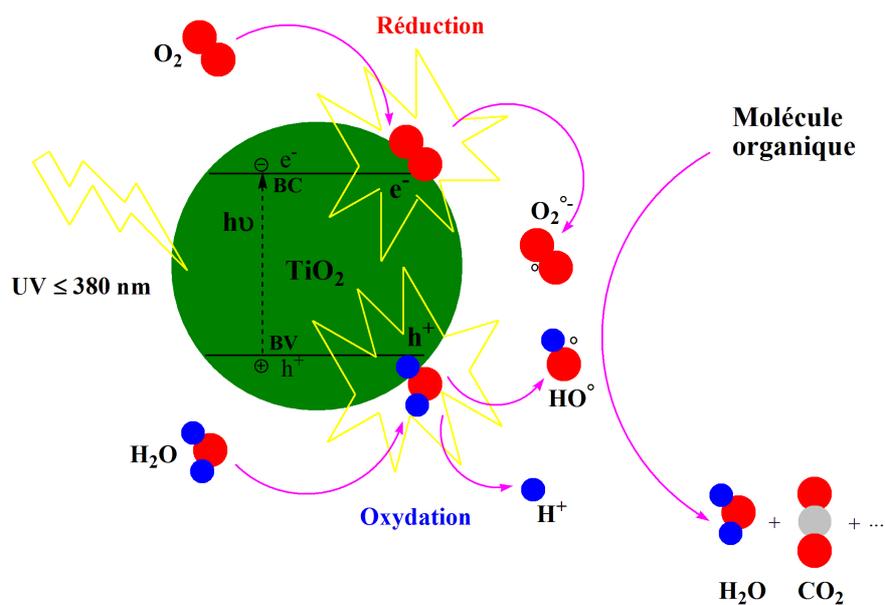
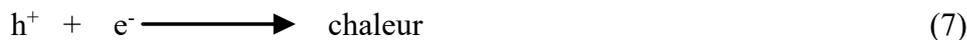


Figure 2. Schéma illustrant le principe de la photocatalyse

2.2 Paramètres qui influent la photocatalyse hétérogène

L'activité photocatalytique peut être affectée par certains facteurs, tels que : le pH de la solution [10-12], la concentration du polluant [13], la vitesse d'agitation [14], l'intensité de la lumière [14], la masse du catalyseur [15], la température [16] et la longueur d'onde des radiations [17].

➤ L'énergie du photon (longueur d'onde)

Pour créer des paires électrons-trous, il faut irradier le semi-conducteur avec des photons d'une énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite, soit $\lambda < 400\text{nm}$ dans le cas de TiO_2 . L'énergie peut s'exprimer en longueur d'onde du photon à partir de l'équation de Planck.

$$E = \frac{hC}{\lambda}$$

Où

λ : la longueur d'onde du photon

E : l'énergie de la bande interdite du semiconducteur (eV)

C : la vitesse des photons ($C = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$)

h : la constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)

➤ La masse du catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales. Herrmann [15] a reporté que la vitesse initiale de dégradation de plusieurs produits organiques est directement proportionnelle à la quantité de catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur (TiO_2). Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO_2 . À forte concentration en catalyseur, une augmentation de l'opacité est obtenue ce qui masque la pénétration d'une partie de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.

➤ La concentration initiale du polluant

Comme dans toute réaction chimique, la vitesse de la réaction est limitée par la concentration des réactifs, dans un milieu hétérogène cette concentration se traduit par le taux de recouvrement moyen (θ).

$$\vartheta = k\theta$$

$$\vartheta = k\left(\frac{bC}{1 + bC}\right)$$

où k représente la constante cinétique de la réaction,

b : la constante d'équilibre d'adsorption et

C : la concentration du réactif dans le milieu aqueux.

Généralement, la cinétique de la dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [15]. Ce dernier permet d'évaluer la vitesse de la dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations et il peut être utilisé aussi pour la modélisation du phénomène d'adsorption des polluants sur le catalyseur.

- Pour les faibles concentrations en polluant, bC devient négligeable devant 1 ($bC \ll 1$), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration, donnant une réaction du premier ordre. La vitesse s'écrit :

$$\vartheta = k'C$$

- Pour les grandes concentrations en polluants, ($bC \gg 1$), la vitesse de réaction devient égale à k , donnant une réaction d'ordre zéro [18].

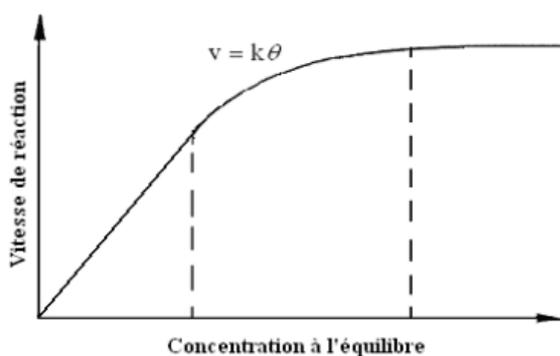


Figure 3. Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre [15]

➤ Le pH

La surface d'un catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre selon le pH de la solution. Le pH pour lequel la charge de la surface du catalyseur est nulle s'appelle le point isoélectrique (PIE). Le PIE pour des TiO₂ (Degussa P25) est entre 6 et 6,5 [19, 20]. Pour les solutions aqueuses à pH acide, la surface de TiO₂ chargée positivement (TiOH₂⁺) favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Pour les solutions aqueuses à pH basique, la surface est chargée négativement (TiO⁻) et favorise l'adsorption des cations. Pour les solutions à pH proche du PIE, TiO₂ possède autant de charges positives que négatives favorisant la formation de clusters de TiO₂ [21]. Herrmann et al. [22] ont révélé qu'une augmentation du pH au-dessous de 10 améliore le taux de réaction, ceci est dû à la formation des radicaux OH[•]. Cependant, suivant la nature du composé organique l'adsorption est défavorisée et l'efficacité photocatalytique est fortement diminuée.

Guillard et al. [23] ont testé l'effet du pH sur la dégradation de différents colorants tels que le bleu de méthylène (BM), orange G (OG) en présence de TiO₂. Les résultats ont révélé une meilleure dégradation du BM à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique, ce qui favorise son adsorption sur la charge négative de TiO₂. Cependant, la charge négative de l'OG empêche son adsorption à pH élevé.

➤ L'oxygène dissous

L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O₂^{•-}. Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. Par ailleurs, l'eau peut s'oxygéner par simple agitation [15].

➤ La température

Le système photocatalytique ne nécessite pas d'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'augmentation de la température qui provient de l'énergie lumineuse augmente la recombinaison (h^+ , e^-) et la désorption des réactifs entraînant ainsi une diminution de l'activité photocatalytique [16].

➤ Le flux lumineux (photonique)

Herrmann et al. [15] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus photocatalytique. Pour un flux lumineux à 20 mW/cm², la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) ($v=kI$), puis varie en fonction de $I^{0.5}$ ($v = k I^{0.5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires (e^-/h^+). Pour des intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = k I^{0.0}$) (**figure 4**).

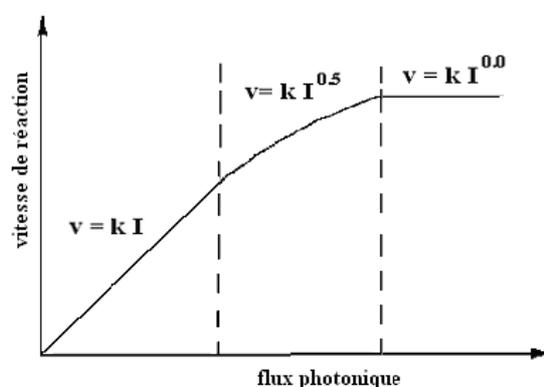


Figure 4. Influence du flux photonique sur la dégradation photocatalytique [15].

2.3 Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente de nombreux avantages, dont :

- Ⓢ Une technologie destructive et non sélective,
- Ⓢ La minéralisation des molécules de départ en H₂O, CO₂ et autres composés minéraux,
- Ⓢ La réaction est réalisée dans les conditions ambiantes (température et pression),
- Ⓢ Les photocatalyseurs utilisés sont actifs, non toxiques, recyclables et ayant de faibles coûts,
- Ⓢ Une efficacité même pour de faibles concentrations en polluants (de l'ordre de ppm),
- Ⓢ Nécessite une faible consommation d'énergie.

2.4 Amélioration du processus photocatalytique

La manière la plus courante pour évaluer l'efficacité du processus photocatalytique consiste à comparer la concentration initiale des substances indésirables avec la concentration de ces substances après les réactions photocatalytiques en utilisant l'équation suivante [24] :

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k t$$

où

C_0 : concentration initiale,

C_t : concentration de la réaction,

t : temps entre les deux réactions,

k : vitesse de la réaction.

L'efficacité de l'activité photocatalytique dépend du taux de production des paires électrons/trous (e^-/h^+) [13]. La recombinaison de ce couple (e^-/h^+) est l'un des principaux facteurs réduisant l'efficacité de l'activité photocatalytique [25]. Par conséquent, les travaux de recherches se sont focalisés sur la réduction du taux de combinaison en appliquant une tension afin de créer un courant qui assure la séparation entre les électrons et les trous (catalyse par photo-électron) [25].

Un autre moyen efficace existe pour réduire le taux de recombinaison. Il consiste à utiliser une structure hétérogène (un mélange de différents matériaux) [26], ce qui permet aux électrons de se déplacer vers d'autres atomes de la structure, générant un courant interne qui sépare bien les paires (e^-/h^+) [26]. Cependant, les structures hétérogènes peuvent contenir un métal plasmonique (tel que Ag [14] ou Au [27]) produisant une surface de résonance plasmon (SRP), de sorte que les électrons s'accumulent à la surface de la structure, en se séparant efficacement des trous en produisant des bandes de résonance plasmon qui favorisent l'activité photocatalytique.

Amélioration de l'absorption par irradiation

Les rayonnements appliqués lors de la photocatalyse vont souvent de l'ultraviolet (UV) à l'infrarouge, y compris la lumière visible. Il est essentiel que l'énergie du rayonnement appliquée pour le matériau utilisé en photocatalyse soit égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite. Certaines techniques sont appliquées pour améliorer l'absorbance de l'irradiation par les photocatalyseurs. Ces approches peuvent être expliquées comme suit :

a. Dopage

Le dopage avec un élément à absorption optique élevée est l'un des moyens efficaces pour modifier la bande interdite et l'aligner sur l'énergie du rayonnement souhaité, ce qui permet de mieux absorber le rayonnement et améliorer l'activité photocatalytique [28-31]. Par exemple, le fait de doper le TiO_2 avec de l'azote réduira sa bande interdite de 3,2 à 2,5 eV et permettra à la lumière solaire d'être absorbée [28]. Les nanocristaux de ZnO préparés par sol-gel et dopés avec des ions Na donnent une meilleure absorbance par rapport à ZnO pur [30]. Il est très important de noter que la meilleure absorption des rayonnements n'est pas nécessairement attribuée au meilleur rendement photocatalytique [32].

b. L'utilisation des semi-conducteurs

L'utilisation des semi-conducteurs dans les processus de la photocatalyse, entraîne une augmentation considérable de l'efficacité de l'activité photocatalytique, ce qui induit un taux élevé d'oxydation (même à faible concentration) [13, 26]. Cela peut être dû à leurs larges bandes interdites [13].

c. Utilisation de métaux plasmoniques

L'un des procédés efficaces pour améliorer l'activité photocatalytique est l'utilisation de métaux nobles tels que l'Ag [10], Au [33, 34], Pt [35] qui génèrent une bande de résonance plasmon de surface (SPR). Il est bien connu que sous l'irradiation de la lumière visible ou proche infrarouge, les métaux nobles produisent les électrons libres qui oscillent à la surface [36] et élargissent l'irradiation absorbée [37]. En d'autres termes, lorsque les métaux nobles sont irradiés par une onde électromagnétique, leurs électrons de conduction vont osciller collectivement pour donner naissance à la SPR dans région du visible [36, 38, 39].

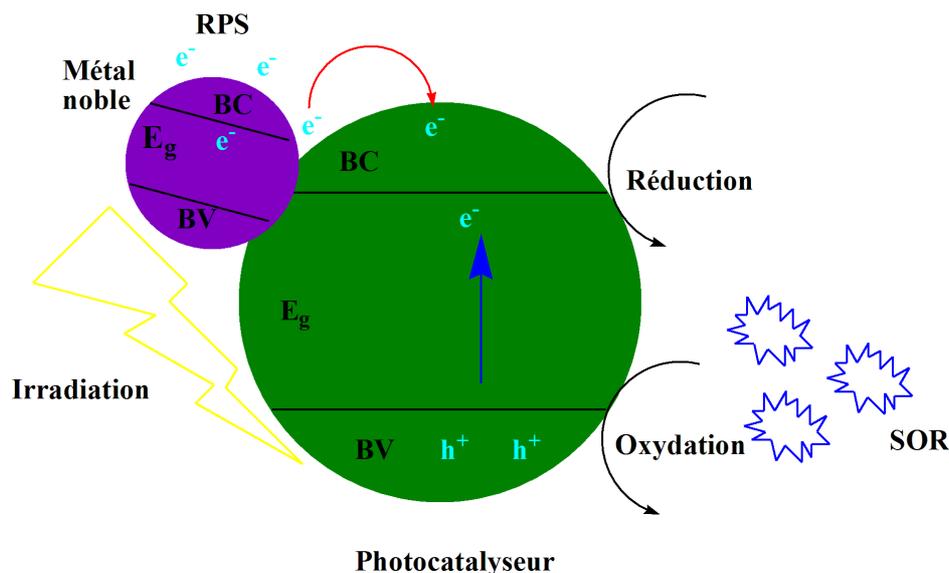


Figure 5. Mécanisme de la photocatalyse impliquant un métal plasmonique [10].

3. Applications des nanomatériaux en photocatalyse

Depuis les deux dernières décennies, le développement exponentiel de la recherche en nanosciences et nanotechnologies a connu un impact majeur sur de nombreux aspects de la science des matériaux. Des propriétés chimiques et physiques nouvelles ont ainsi émergé avec la décroissance de plus en plus importante de la taille des matériaux, jusqu'à l'échelle nanométrique (de 1 à 100 nm) qui leur donne des propriétés intéressantes (grande surface, propriétés optiques, taille, forme...).

Les nanomatériaux peuvent être synthétisés par des méthodes bien précises qui donnent des formes, des tailles et des propriétés différentes[40]. Par conséquent, ils sont appliqués principalement dans le secteur de la santé, y compris la fabrication des médicaments, l'environnement, l'électronique, la production d'énergie, l'industrie etc [41].

Le processus photocatalytique utilise les propriétés uniques des nanomatériaux pour une large gamme d'applications telles que la dégradation de polluants de l'atmosphère et de l'eau. Il est également utilisé dans la production d'énergie. Certains nanomatériaux tels que les oxydes [14, 42], les semi-conducteurs [13, 32] et les métaux [9, 10] ont montré un effet important sur le processus photocatalytique [27, 43] en raison de leurs propriétés optiques améliorées et contrôlables pour donner d'excellents photocatalyseurs.

De nombreuses recherches se sont focalisées sur les matériaux photocatalytiques dans le traitement des eaux usées et des effluents [44], qui comprend la dégradation des colorants organiques [45] et des composés organiques volatils [46], l'activité antimicrobienne, antibactérienne et anti-oxydante [47], mais également dans des applications comme cellules solaires [48], autonettoyants photocatalytiques [49], pour la production d'hydrogène [50], dans les emballages pour produits alimentaires [51] ou encore pour des applications médicales et biomédicales [52].

Les différentes applications des nanomatériaux en photocatalyse sont représentées dans le schéma suivant :

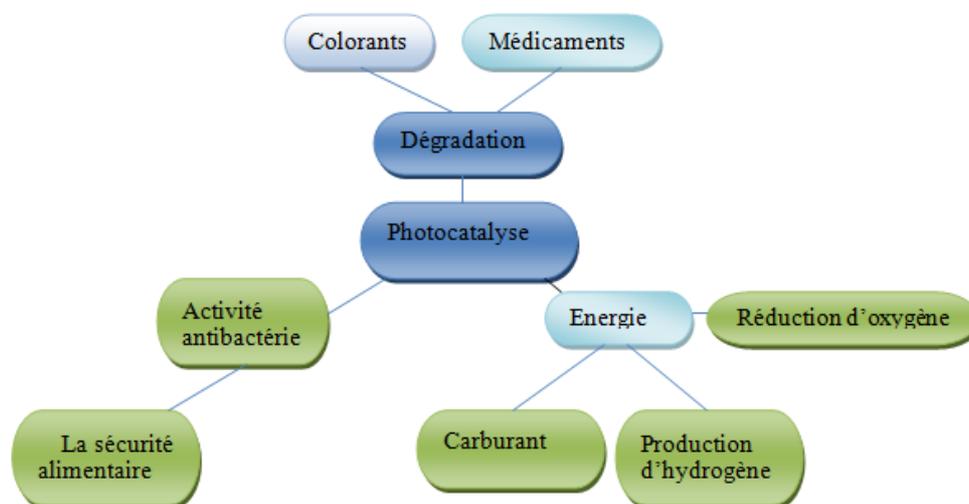


Figure 6. Applications des nanomatériaux dans le domaine de la photocatalyse

VOLET 2 : PHOTOCATALYSEURS

Une large gamme de nanomatériaux peut montrer des propriétés photocatalytiques et donc être qualifiée de photocatalyseur. Dans ce qui suit, nous nous focaliserons uniquement sur ceux utilisés dans le cadre de cette étude, à savoir les matériaux à base de dioxyde de titane et les matériaux à base de dioxyde de cérium.

1. Photocatalyseurs à base de dioxyde de titane TiO_2

1.1. Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau semi-conducteur qui a été largement utilisé et étudié, en raison de sa stabilité de sa structure chimique, ces propriétés optiques et électroniques, son faible coût, sa non toxicité et surtout ses caractéristiques photocatalytiques [53, 54]. Typiquement, TiO_2 ne peut répondre que dans la région ultraviolette en raison de sa large bande interdite ($\approx 3,2$ eV). Seule une petite fraction UV de la lumière solaire (3-5%) peut être utilisée. Par conséquent, l'amélioration de l'activité photocatalytique au dioxyde de titane est importante pour l'élargir dans la région visible, généralement par la diminution de la bande interdite [55, 56]

La photocatalyse sur le dioxyde de titane est limitée par les longueurs d'ondes de sa bande UV entre 220 et 400 nm et une activité photocatalytique potentiellement limitée qui peut être attendue dans la région spectrale visible ou sous irradiation solaire (> 290 nm) [57]. De plus, le faible rendement quantique dû à la recombinaison des paires électron-trou limite son application pratique. Plusieurs tentatives ont été rapportées pour limiter cette recombinaison, tels que le dopage des ions métalliques ou non métalliques du TiO_2 cristallin, l'incorporation des métaux nobles dans la matrice de TiO_2 et des composites avec des matériaux carbonés et d'autres oxydes métalliques.

1.2. Propriétés structurales de TiO_2

Les principales caractéristiques cristallographiques des phases communes du dioxyde de titane sont réunies dans le **tableau 1**. Le dioxyde de Titane TiO_2 se trouve dans la nature sous

trois différentes formes cristallographiques qui sont, dans l'ordre d'abondance, le rutile, l'anatase et la brookite [58].

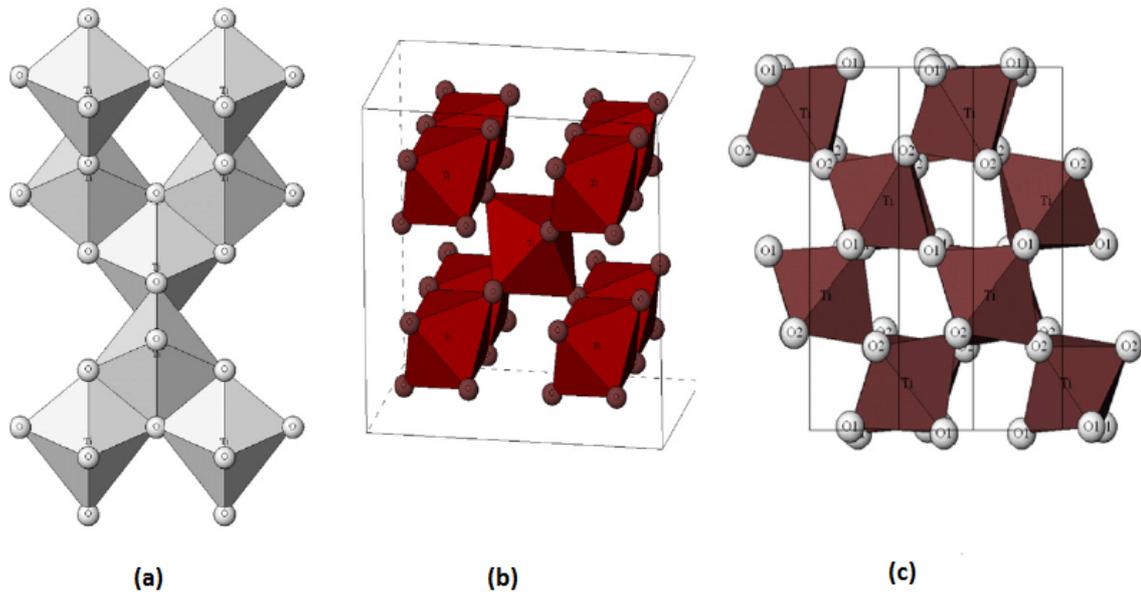


Figure 7. Structures cristallines de TiO₂ (a) Anatase (b) Rutile (c) Brookite [59].

Les structures anatase, rutile et brookite sont présentées dans la **figure 7** sont formées d'octaèdres (TiO₆) qui se reproduisent pour former la structure cristallographique. Chaque octaèdre est constitué d'un cation de Ti⁴⁺ entouré de six atomes d'oxygène (ions O²⁻). L'octaèdre est centré sur un atome de titane, les sommets des octaèdres sont des atomes d'oxygène où chacun est lié à trois atomes de titane. Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et de leurs distorsions. La forme anatase est formée à partir d'une maille quadratique contenant quatre motifs TiO₂ qui se partagent leurs sommets. Pour la forme rutile, les arêtes de l'unité octaédrique sont partagées formant ainsi une maille quadratique contenant deux motifs TiO₂. Enfin, la brookite possède une maille orthorhombique contenant huit motifs TiO₂ dans laquelle les sommets et les arêtes de l'octaèdre sont partagés. Les distances Ti – Ti sont plus grandes dans la forme anatase que dans la forme rutile alors que les distances Ti – O sont plus grandes dans la forme rutile (1,96 Å) que dans la structure anatase (1,93Å) et brookite (1,87Å) [60, 61]. L'anatase est moins dense que le rutile. Ce sont ces différences de structure qui entraînent des différences de propriétés physiques entre les deux formes. En effet, le rutile a plus de mal à adsorber l'oxygène. Ainsi, le piégeage des électrons est moins efficace, le nombre de recombinaisons

électron-trou augmente et par conséquent l'efficacité photocatalytique du rutile est plus faible que celle de l'anatase [62].

Le **tableau 1** regroupe les caractéristiques cristallographiques des différentes formes du dioxyde de titane.

Tableau 1 : Caractéristiques cristallographiques des trois formes du dioxyde de titane

Phase		Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin		Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Paramètres de maille (nm)	a	0,4587	0,3782	0,9184
	b	0,4587	0,3782	0,5447
	c	0,2954	0,9502	0,5145
Masse volumique (g/cm ³)		4,13	3,79	3,99
Indice de réfraction		2,605 – 2,903	2,561 – 2,488	2,583 – 2,7
E _g (eV)		3,00	3,20	3,14

Le dioxyde de titane est le photocatalyseur le plus utilisé dans la littérature grâce à ses propriétés structurales, électroniques et optiques. **La figure 8** présente la position des bandes interdites de quelques semi-conducteurs par rapport au potentiel redox du couple O₂/H₂O (E° = 1,23 V/NHE) responsable de la formation des espèces radicalaires oxydantes. La position des bandes interdites du TiO₂ permet d'une part l'oxydation de l'eau par les trous ; en effet, le potentiel redox des espèces du couple O₂/H₂O adsorbées sur la surface du TiO₂ est plus négatif que le potentiel de la bande de valence du TiO₂ (+3,5 V/NHE), et d'autre part, la réduction de l'oxygène du fait que le potentiel du couple (E°(O₂/O₂^{•-}) est de -0,33 V/NHE plus positif que le potentiel de la bande de conduction du TiO₂ (-0,1 V/NHE).

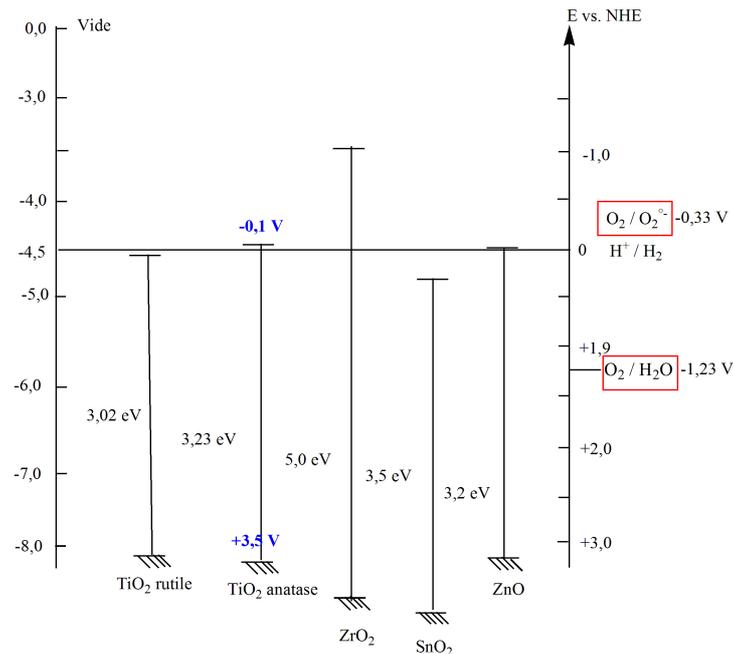


Figure 8. Position des bande interdite du TiO₂ et le potentiel redox des couples O₂/H₂O et O₂/O₂^{•-} [16].

L'activité photocatalytique du TiO₂ peut être affectée par ses propriétés physico-chimiques notamment, la taille et la surface spécifique des particules ainsi que la structure cristalline.

Cependant, il existe plusieurs paramètres qui affectent l'activité photocatalytique de TiO₂, citons à titre d'exemple :

a) Effet de la taille et de la surface spécifique des particules de TiO₂

La vitesse de dégradation des polluants organiques peut être influencée par la taille des particules. De nombreux chercheurs ont étudié l'impact de la taille des nanoparticules de TiO₂ sur l'activité photocatalytique. Dans ce contexte, Jang et al. [63] ont étudié la photodégradation du BM sous irradiation UV en présence de particules de TiO₂ ayant des tailles différentes (15, 23, 26, et 30 nm). Les résultats révèlent une activité plus élevée pour les nanoparticules de tailles faibles (de l'ordre de 15nm). Lin et al. [64] ont également remarqué une grande vitesse de dégradation de 2-chlorophénol sous irradiation UV en présence de nanoparticules d'anatase avec des tailles réduites ; sachant que les tailles variaient de 3, 8 à 29 nm. Ils rapportent également une diminution de la bande interdite lorsque la taille des particules passe de 29 à 17 nm ; en revanche, une augmentation de cette

valeur est constatée quand la taille augmente de 3,8 à 5,7 nm. D'autres équipes de recherche [65] ont également prouvé que l'activité photocatalytique est améliorée avec la diminution de la taille de particules de TiO₂ quand celle-ci passe de 150 à 8 nm.

En revanche, d'autres travaux témoignent de l'existence d'une valeur optimale pour laquelle la photoactivité atteint son maximum. Maira *et al.* [66] ont étudié la dégradation du trichloréthylène, en présence de différentes tailles de particules de l'anatase de 2,3 à 27 nm. La taille optimale est de 7 nm. D'autres travaux ont été menés dans la dégradation des polluants par les nanoparticules de TiO₂. Ils ont rapporté que la photodégradation du colorant rouge congo est meilleure avec une taille de particules de 10nm, la valeur de la taille optimale pour la photo-oxydation du phénol est comprise entre 25 et 40nm [67, 68]. En résumé, la taille optimale des nanoparticules varie selon la réaction impliquée, la molécule étudiée et les conditions opératoires, sa valeur exacte reste toujours un sujet à débat. D'autant plus que la taille de particules est reliée à la surface spécifique, qui détermine les sites actifs disponibles et influe également sur l'énergie de gap qui définit la quantité de photons pouvant être absorbés.

b) Effet de la structure cristalline du TiO₂

Le dioxyde de titane possède trois phases cristallines qui peuvent influencer l'activité photocatalytique. D'après la littérature, la phase anatase est considérée comme étant la plus photoactive en comparaison avec le rutile et la brookite. Zhang *et al.* [69] ont rapporté que la phase **anatase** possède une *bande interdite indirecte* ce qui rend difficile toutes transitions de l'électron photoexcité de la bande de conduction (BC) à la bande de valence (BV). Alors que les phases rutile et brookite possèdent des *bandes interdites directes*. De plus, la durée de vie des électrons et trous est plus longue dans la phase anatase.

Cependant, le mélange des deux phases cristallines (anatase et rutile) présente aussi une structure efficace pour la photocatalyse [70, 71]. Pendant les dernières années, plusieurs travaux ont prouvé l'efficacité de la présence des deux phases pour un meilleur rendement ceci peut s'expliquer par la présence d'une jonction entre l'anatase et le rutile. Cette interface permettrait le transfert d'électrons de la BC de l'anatase vers la BC du rutile car la position de cette dernière est en dessous de celle de l'anatase, la recombinaison des paires (e⁻/h⁺) se voit diminuer [72, 73] (**figure 9**).

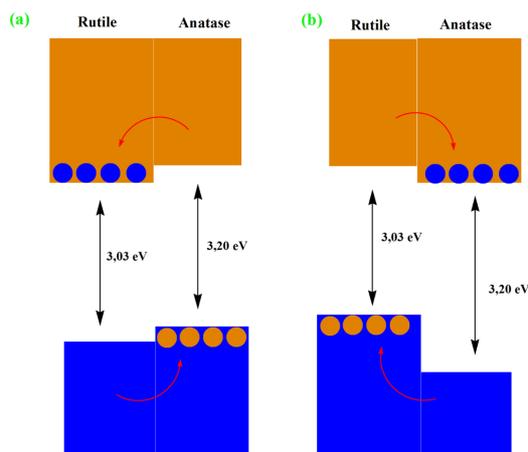


Figure 9. Les deux mécanismes proposées pour l'alignement des bandes de BV et BC pour les interfaces anatase et rutile [72]

1.3. Exemples d'application du TiO₂ en photocatalyse

Le TiO₂ est le photocatalyseur le plus étudié en raison de sa forte activité photocatalytique, sa grande stabilité, son faible coût et sa non-toxicité [74, 75]. L'oxyde de titane est un matériau semi-conducteur avec une large E_g d'environ 3,0 eV ($\lambda=411$ nm) ; 3,2 eV ($\lambda=384$ nm) et 3,10 eV (400 nm) pour les phases rutile, anatase et brookite respectivement [76, 77]. Ces valeurs donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet.

La paire (e^-/h^+) est créée en raison du déplacement d'électrons de la BV à la BC causé par l'énergie photonique du rayonnement incident supérieure ou égale à celle de la bande interdite de TiO₂. En absence de polluants, la paire (e^-/h^+) se recombine et génère de la chaleur qui est due au temps de recombinaison rapide du TiO₂ [78, 79]. Serpone et al. [80] ont constaté que plus de 90% d'électrons photo-générés avaient subi une recombinaison en moins de 10 nanosecondes. Plusieurs travaux ont montré que le TiO₂ est capable de photodégrader plusieurs molécules comme la tétraline [81], l'éthylène et le propylène [82], etc. Au début des années 1970, Fujishima et Honda ont décrit le processus photocatalytique du TiO₂ comme étant « l'effet Honda- Fujishima » [83]. Des recherches approfondies ont été menées pour améliorer les propriétés photocatalytiques du TiO₂ pour la décomposition de plusieurs types de polluants, dans l'eau ou dans l'air, tels que l'éthanol, l'acétaldéhyde, le pentachlorophénol, le méthanol, l'acide acétique, le propanol, etc. [84-89].

La photoactivité du TiO_2 a été exploitée pour les cellules solaires [90], les capteurs [91], la production d'hydrogène [92], la réduction photocatalytique du CO_2 [93] et pour l'élimination de divers espèces biologiques [94, 95].

TiO_2 connaît d'autres applications, principalement dans les produits alimentaires [96], les pigments dans la peinture [97], les revêtements [98], les plastiques [99] ; les pigments anti-solaires/anti-UV [100, 101], les médicaments [102], les pâtes dentifrices [103], etc.

Récemment, des efforts sont déployés pour améliorer la bande interdite du TiO_2 afin d'augmenter son activité photocatalytique en jouant sur la forme et la taille (idéalement nanoparticules), ou encore le dopage (par azote, métal et carbone) [28, 104, 105].

1.4. Amélioration de l'absorption de TiO_2 dans la zone visible

Les métaux nobles tels que Pt, Au ou Ag possèdent plusieurs avantages grâce à leur capacité d'absorption dans le visible. Ils possèdent également des propriétés optiques responsables du phénomène de résonance plasmon [106]. En effet, l'absorption d'un faisceau lumineux dont la longueur d'onde correspond à la fréquence de l'oscillation des électrons libres de la bande de conduction du métal, conduit alors à une résonance plasmon pour une longueur donnée de la lumière. La bande plasmon dépend de plusieurs facteurs tels que: la forme, la taille ainsi que de l'environnement des nanoparticules [107, 108].

1.5. Synthèse du TiO_2

De nombreuses méthodes de synthèse sont utilisées pour préparer des oxydes simples tels que TiO_2 . Cependant, la voie sol gel s'avère très efficace pour atteindre une meilleure structure, taille et cristallinité des particules. Les principales étapes de cette synthèse sont décrites dans la **figure 10**.

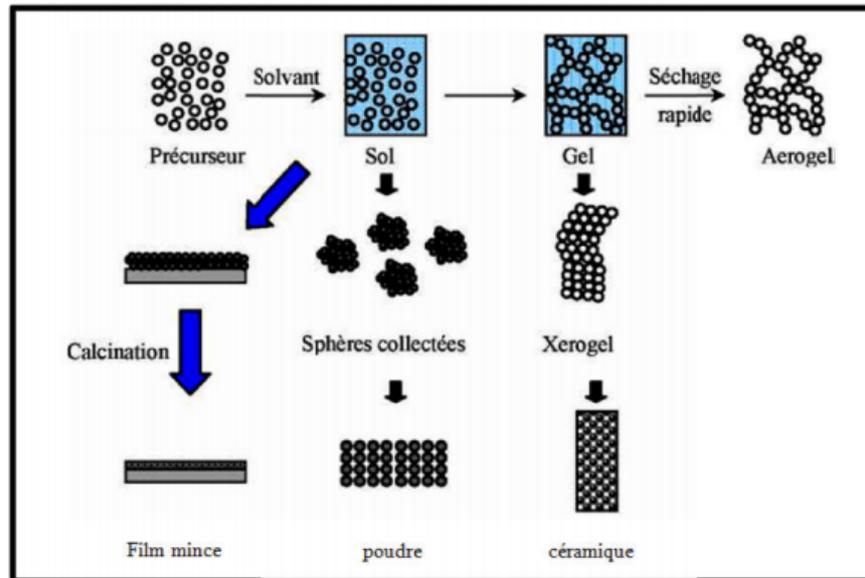


Figure 10. Principales étapes du procédé sol gel

Le principe de la synthèse sol gel est de transformer une solution contenant les précurseurs en un solide par un ensemble de réactions chimiques. Cette technique passe par deux étapes fondamentales, la première consiste à synthétiser un « sol » par hydrolyse et condensation du précurseur. La deuxième étape est de transformer le sol en un « gel » par un processus de vieillissement (gélification).

Le type de séchage du gel formé conduit à la formation de deux types de matériaux « aérogel » et « xérogel » ; (i) si le gel est séché dans des conditions douces, il durcit en se compactant : c'est le *xérogel* qui se forme, (ii) sous des conditions supercritiques se forme un gel très peu compact appelé *aérogel*.

2. Photocatalyseurs à base de dioxyde de cérium CeO_2

2.1. Propriétés physico-chimiques du CeO_2

L'oxyde de cérium, appelé également « cérine » a fait l'objet de nombreuses recherches et applications potentielles telles que : l'oxydation du CO, les systèmes d'échappement d'automobiles, les piles à combustibles, les électrolytes, les matériaux de polissages, les matériaux à luminescences, les additifs pour la céramique [109-111].

C'est un oxyde de terre rare de formule chimique « CeO_2 ». Le degré d'oxydation des atomes d'oxygène et de cérium sont respectivement (-II) et (+IV). Cependant, la forte mobilité des

atomes d'oxygène dans la maille cristalline de l'oxyde de cérium et la forte réductibilité de Ce^{4+} peut entraîner la formation de lacunes oxygénées, accompagnées par certains atomes de cérium au degrés d'oxydation (+III) à fin de conserver l'électroneutralité de la maille [112]. La cérine à une structure cristalline de type fluorite correspondant à un empilement cubique à faces centrées dans lequel 100% des sites tétraédriques sont occupés par des ions O^{2-} . La **figure 11** montre la structure cristalline de l'oxyde de cérium.

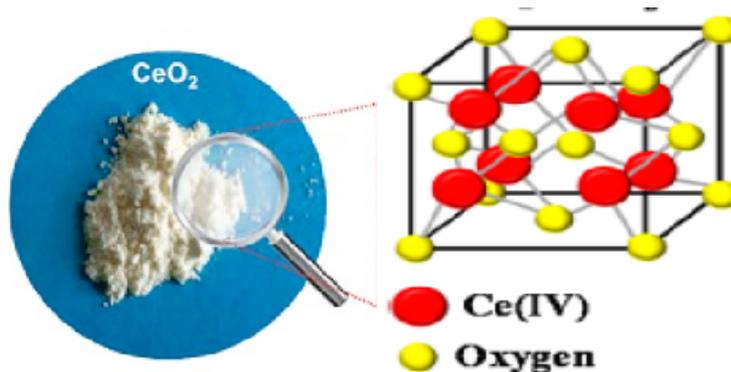


Figure 11. Structure cristalline de l'oxyde de cérium

En plus de la propriété d'oxydo-réductibilité bien reconnue, Lavalley et al. ont évoqué que l'oxyde de cérium possède également un caractère acido-basique moins prononcé, dû à la présence des anions O^{2-} qui peuvent jouer le rôle de base de Lewis; alors que les cations Ce^{4+} correspondent à des sites de type acide de Lewis [113]. Cette caractéristique offre à l'oxyde de cérium le pouvoir de réagir avec une grande diversité de molécules.

Par ailleurs, ces propriétés peuvent être ajustées par :

- modification de la composition par dopage ou par incorporation d'ions dans la maille cristalline de l'oxyde de cérium, ce qui permet de modifier ses propriétés (mécaniques, stabilité, mobilité de l'oxygène,...) [114].
- modification de la surface (fonctionnalisation) qui par le greffage ou l'interaction avec des agents de fonctionnalisation, peut donner accès à d'autres types de nanocristaux en orientant la croissance des matériaux et en autorisant ainsi un contrôle des tailles, morphologies, plans cristallins des surfaces, ...[114].

2.2. Synthèse de la cérine CeO₂

La synthèse par précipitation est généralement l'une des méthodes les plus courantes pour la préparation du dioxyde de cérium [115-118]. Le principe de la synthèse est simple et facile à mettre en œuvre. Le précurseur de cérium, sous forme de nitrate de type Ce(NO₃)₃.6H₂O est précipité dans un milieu basique (NaOH, KOH ou encore NH₄OH). Les cations Ce³⁺ ou Ce⁴⁺ se précipitent à partir de pH > 7 pour donner Ce(OH)₃. La solution est ensuite laissée à maturation puis le solide récupéré est calciné. Les étapes classiques mises en jeux dans cette méthode de synthèse sont représentées sur la **figure 12**.

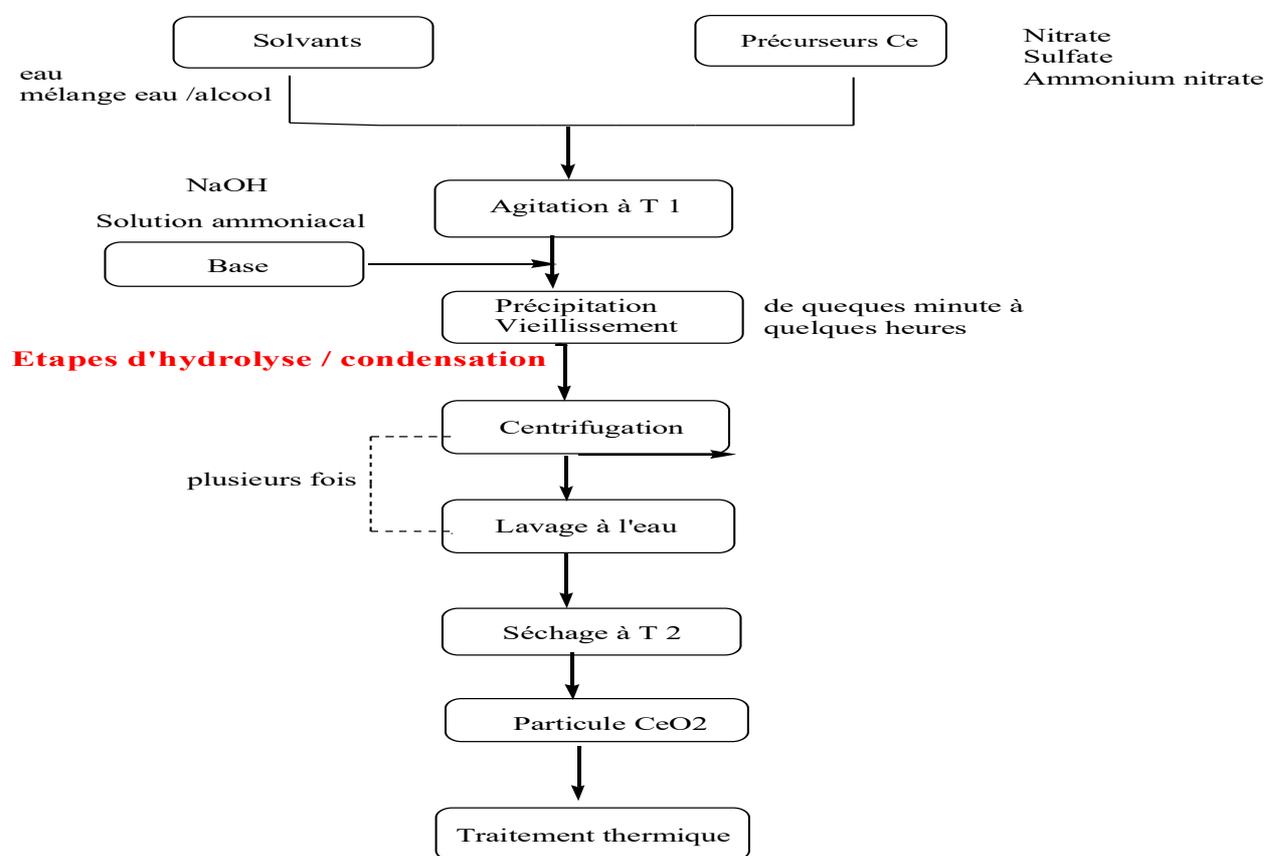
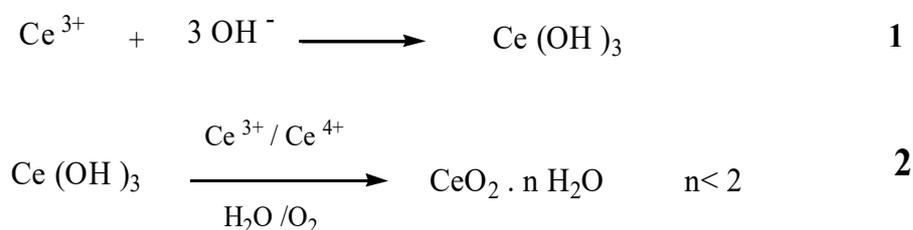


Figure 12. Synthèse des particules de CeO₂ par précipitation.

Le mécanisme associé à cette synthèse passe tout d'abord par la formation d'un précipité blanc ou jaunâtre de formule Ce(OH)₃ lors de l'ajout de la base (**E q. 1**). Ensuite, l'oxydation de Ce(OH)₃ se produit généralement à l'air libre et à température ambiante conduisant à la

formation de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ qui est un oxyde hydraté décrit également sous forme : $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; qui se déshydrate progressivement afin de donner $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $n \leq 2$) (Eq. 2) [119].



Par cette variante, il est possible d'obtenir des particules de cériine ayant des tailles $< 5\text{nm}$ avec une très bonne distribution de taille. Notons, par exemple, les travaux de Deshpande et al. [120] qui ont synthétisés par précipitation des nanoparticules de CeO_2 avec des tailles de l'ordre de 3,5 nm.

2.3. Modification de CeO_2 par les métaux nobles

L'introduction sur/dans la cériine de métaux nobles la voie à la création de matériaux innovants, possédant de nombreux avantages. Au cours de ces dernières années, diverses nanoparticules de métaux nobles/nanostructures hybrides de CeO_2 avec des activités et sélectivités catalytiques améliorées ont été fabriquées [121-129]. A titre d'exemples, les catalyseurs cœur-coquille $\text{M}@\text{CeO}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Au}, \text{Ag}, \text{etc.}$). [121], les nanosphères $\text{Pt}@\text{CeO}_2$ multicœurs @ coquille de type grenade [127], $\text{Pd}@\text{SiO}_2@\text{CeO}_2$ superstructures multicoques et des nanostructures multicellulaires [128], des sphères creuses multicellulaires $\text{Au}@\text{CeO}_2$ [129] et du $\text{Pd}@\text{CeO}_2$ à structure plum-pudding [130].

3. Nanotubes d'oxyde de cérium (CeNTs)

Le dioxyde de cérium peut avoir des morphologies différentes selon la méthode de synthèse ; nanosphères, nanotiges, nanofils, nanotubes, etc. qui offrent ainsi de nouvelles propriétés à ce matériau [131-136]. Les nanotiges, les nanofils ou les nanotubes d'oxyde de cérium ont attiré

récemment l'attention en raison de leurs nouvelles propriétés uniques et intéressantes comme systèmes catalytiques [137]. Le **tableau 2** regroupe quelques applications catalytiques des CeNTs à partir de la littérature.

Tableau 2 : Application des CeNTs

Catalyseurs	Applications	Références
CeNTs	Oxydation du CO	[110]
CeNTs	Adsorption du rouge Congo	[138]
CeNTs	Photodégradation du benzène	[139]
CeNTs	Photodégradation du méthyle orange	[140]
TiO ₂ /CeNTs	Photodégradation du méthyle orange	[140]
CeNTs Yb-Er/CeNTs	Photo-conversion des cellules solaires	[141]
CeNTs	Pile à combustible	[142]

Les nanotubes sont des matériaux unidimensionnels (1D) possédant une structure creuse bien définie permettant l'introduction d'autres matières (les métaux, halogénures ou même des molécules organiques). Ces modifications améliorent les propriétés des CeNTs pour être utilisés comme matériaux dans plusieurs types d'applications catalytiques [143, 144].

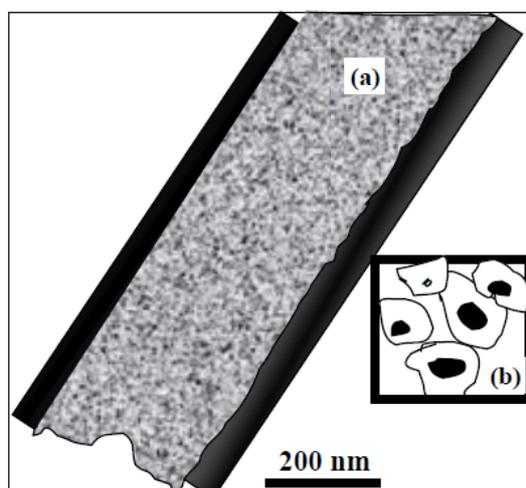


Figure 13. Coupe longitudinale et coupe transversale des CeNTs [145].

3.1. Synthèse des CeNTs

En raison du grand potentiel qu'offrent les nanotubes de cérium, de nombreuses équipes de recherche se sont intéressées à la mise au point de leur synthèse. Zhang et al. ont préparé des CeNTs en utilisant des nanotubes de carbone comme moule [146]. Boehme et al. ont synthétisé des CeNTs avec un diamètre inférieur à 100 nm et une épaisseur de paroi d'environ 10 nm en utilisant un dépôt autocatalytique à base de solutions aqueuses à température ambiante [147]. Par ailleurs, Tang et al. ont développé une méthode de synthèse des CeNTs avec un bon rendement et un espace creux bien formé en passant par l'intermédiaire $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$. Cet intermédiaire subit par la suite un traitement hydrothermal dans un milieu fortement alcalin [148]. Par la même méthode, Chen et al. ont préparé deux types de CeNTs avec deux morphologies différentes (type T et L) par un simple changement des conditions de la réaction [149]. La synthèse par voie hydrothermale est à présent la plus étudiée, car elle est simple, rentable et donne un bon rendement qui dépasse les 95% [150-152]. La synthèse se fait généralement par des réactions en autoclave pendant des temps relativement longs sans contrôle précis de la pression [114].

Par ailleurs, cette variante est influencée par plusieurs paramètres tels que : le précurseur de cérium [153-157], le solvant [135, 158], les dopants [135, 159, 160], le temps de la réaction [150, 153, 161, 162], la température de synthèse [163-165] et la présence d'une éventuelle agitation [166].

Tableau3 : Différentes méthodes de synthèse des CeNTs.

Conditions	Référence
Synthèse en deux étapes: précipitation à 100°C puis vieillissement à 0°C pendant 45 jours.	[134]
Synthèse par un simple traitement thermique alcalin de $\text{Ce}(\text{OH})_2$ sous vide.	[167]
Synthèse par greffage $\text{Ce}(\text{OH})_3$ nanotubes/nanorodes avec H_2O_2	[168]
Synthèse par voie hydrothermal de CeNTs de type L (Figure 14)	[149, 169]

Synthèse par traitement hydrothermal de l'intermédiaire $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$	[170]
-------------------------------------------------------------------------------------------	-------

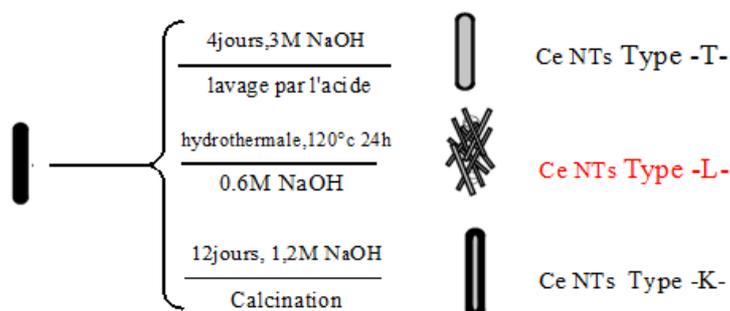


Figure 14. Processus de formation de trois types de CeNTs [149],169, 188]

Chen et al. ont rapporté la synthèse des CeNTs de type -L- ayant une taille moyenne d'environ 10 nm, un diamètre de 30 nm et une épaisseur des murs inférieure à 4 nm par traitement hydrothermal du précurseur $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ qui ont un diamètre entre 150-300 nm avec une solution alcaline (NaOH) en phase aqueuse et la structure tubulaire est bien formée (**Figure 14**) [171].

Pank et al. [170] ont synthétisé des CeNTs en variant le temps de traitement hydrothermal de l'intermédiaire $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ et en suivant l'évolution de la morphologie de ces nanorods en nanotubes par MEB. Les résultats révèlent l'obtention CeNTs bien formés avec un intérieur creux, le diamètre du tube est d'environ 50 à 100 nm.

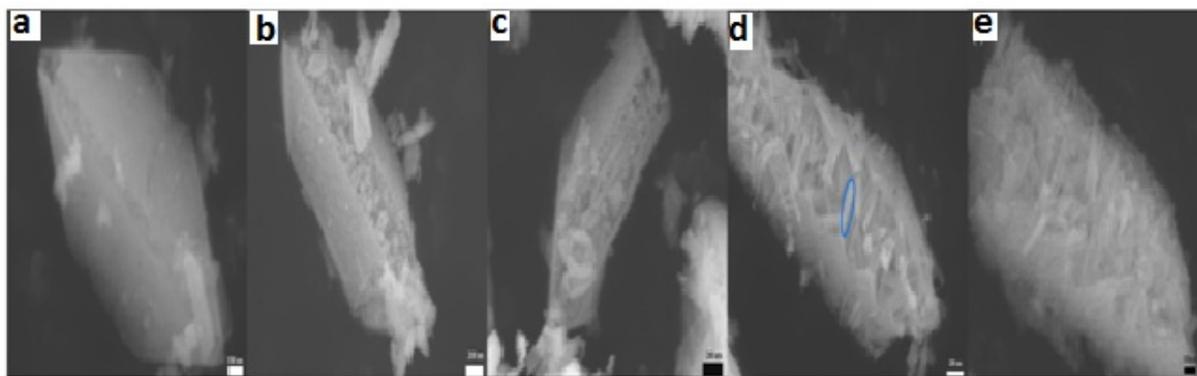


Figure 15. Image MEB montrant l'évolution de l'intermédiaire $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ en fonction du temps : (a) 6h, (b) 12h, (c) 18h, (d) 24h, (e) 48h pour former des CeNTs [170].

En début de réaction (6h), l'intermédiaire conserve une morphologie dite spindle-like, après 24h de réaction, croissance des cristallines qui fait apparaître des petites crevasses. Plus la réaction avance, la forme cylindrique longue se développe. Lorsque le temps de la réaction atteint 54h, la forme creuse est formée et car le cérium a tendance à se déplacer vers la paroi de la tige en raison de la variation de densité et subisse ensuite le processus de maturation d'Ostwald [170].

3.2. Mécanisme de formation des CeNTs

Malgré tous les efforts fournis dans la synthèse des CeNTs, le mécanisme de formation de base n'est pas entièrement compris, ce qui peut être attribué à l'absence d'observation expérimentale directe de la formation de nanotubes pendant le processus de croissance. Par conséquent, la détermination expérimentale directe d'un tel processus est d'une grande importance scientifique. Pank et al. ont proposé un mécanisme de formation des CeNTs présenté dans la (figure 16). Aux premiers stades, les nanoparticules initiales devraient s'agréger de manière aléatoire pour réduire l'énergie de surface (figure 16a). Parallèlement à la réaction, la maturation d'Ostwald est dominante et les petites particules moins cristallines d'un agrégat colloïdal se dissolvent progressivement, tandis que les particules plus grosses et mieux cristallisées du même agrégat se développent (figure 16b). Pendant ce temps, ce processus implique une auto-organisation spontanée des particules adjacentes afin qu'elles partagent une orientation cristallographique commune, suivie de la jonction de ces particules à une interface plane (figure 16c). Enfin, la maturation d'Ostwald (augmentation de la taille des particules au cours du temps) est complétée

par un transport de masse «solide-solution-solide». Les cristallites situées à la surface la plus externe des granulats sont plus grandes et se développeraient au détriment des plus petits à l'intérieur, de sorte que l'évacuation solide se produit. En conséquence, les CeNTs sont formés (figure 16d) [170].

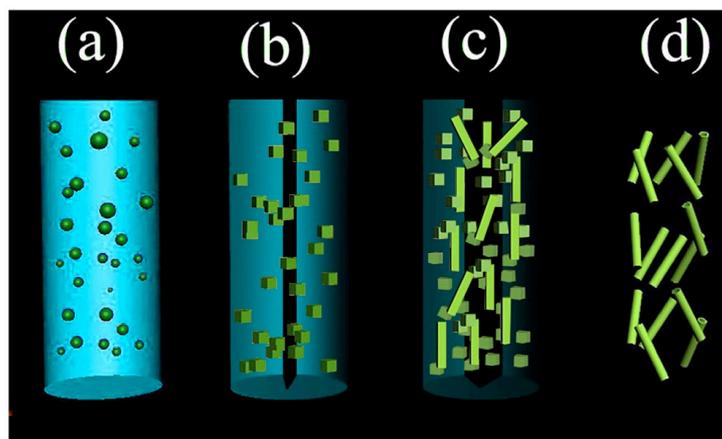


Figure 16. Un diagramme schématisant le mécanisme de croissance des CeNTs [170]

3.3. Métallisation des CeNTs

Bien que l'activité photocatalytique de la cérine a fait l'objet d'études approfondies dont le but de la production de H_2 et la dégradation de divers polluants organiques, l'énergie de la bande interdite importante de ce matériau limite son application ultérieure dans la région de la lumière visible [172]. Par conséquent, des efforts ont été consacrés à l'amélioration de l'activité photocatalytique la cérine, soit par introduction d'éléments métalliques (Ag, Au, Pt, Pd,...) qui peuvent influencer la morphologie de surface, la forme des nanocristaux et la croissance en solution ou par dopage avec des éléments non métalliques.

4. Méthodes de métallisation des oxydes supports

En littérature il existe différentes méthodes pour introduire un métal sur l'oxydesupport. Allant des techniques les plus simples comme l'imprégnation ou la précipitation [173] jusqu'aux plus élaborées comme le greffage par dendrimers [174, 175].

Le choix de la méthode de synthèse repose principalement sur l'efficacité du catalyseur par rapport au coût. Au cours de notre travail, Au, Ag et Pt ont été utilisés pour métalliser les différents supports. Or, l'or est un métal très particulier, qui n'est efficace catalytiquement que sous forme de nanoparticules (inférieures à 5-10 nm) et qui ne peut être obtenu sous cette forme de nanoparticules que par des synthèses spécifiques comme le dépôt-précipitation à l'urée ou la stabilisation des clusters d'or sous forme colloïdale [176, 177].

4.1. Dépôt précipitation à l'urée (DPU)

Le dépôt précipitation à l'urée est une méthode qui a été développée par R. Zanella [178], pour préparer des nanoparticules d'or supportées sur TiO₂. Elle dérive du dépôt précipitation classique à la différence de l'utilisation de l'urée comme base retard à la place de NaOH. En effet, l'urée CO(NH₂)₂ s'hydrolyse à température supérieure à 60 °C. Son utilisation au cours de la synthèse est le paramètre clé bénéfique pour la formation de particules métalliques très petites. Par ailleurs, le temps de la réaction doit être prolongé d'au moins 16 h afin d'assurer une bonne distribution des particules à la surface du support. Cette méthode est influencée par plusieurs paramètres comme : la nature du support, la teneur en métal et les conditions du traitement d'activation [179].

Notre équipe a utilisé la DPU pour la préparation de plusieurs catalyseurs comme : Au/TiO₂, Ag/Argile, Au/Al₂O₃, Au/ZrO₂, Ag/TiO₂ (nanotubes) etc. [166, 180, 181]. Des catalyseurs bimétalliques ont également été préparés par cette variante ; comme Au-Fe/TiO₂ [182].

4.2. Photodéposition

La photodéposition est une méthode qui consiste à déposer sélectivement un métal après avoir été réduit par des électrons générés suite à une irradiation par une source de lumière de la surface du semi-conducteur avec une énergie supérieure à son E_g [183].

La photodéposition a été décrite en littérature en 1965 par Clark et Vondjidis [184]. En utilisant des radiations infrarouges, les auteurs ont remarqué que l'argent métallique s'est formé après l'illumination d'un mélange de dioxyde de titane et de nitrate d'argent. Cette publication a suscité l'intérêt pour la photodéposition comme méthode de synthèse, comme l'a fait Kraeutler et Bard en 1978 [185]. Dans leur étude, le platine a été déposé sur le dioxyde de titane (TiO_2 , anatase) en illuminant une suspension contenant de la poudre d'anatase, de l'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6), de l'acide chlorhydrique (HCl), du carbonate de sodium et de l'acide acétique, ce dernier étant un donneur d'électrons sacrificiel. Pendant la réaction, une purge à l'azote a été utilisée pour éliminer O_2 et CO_2 et le système de suspension a été chauffé à $55\text{ }^\circ\text{C}$. Les auteurs ont montré que des nanoparticules de Pt obtenues sont bien dispersées.

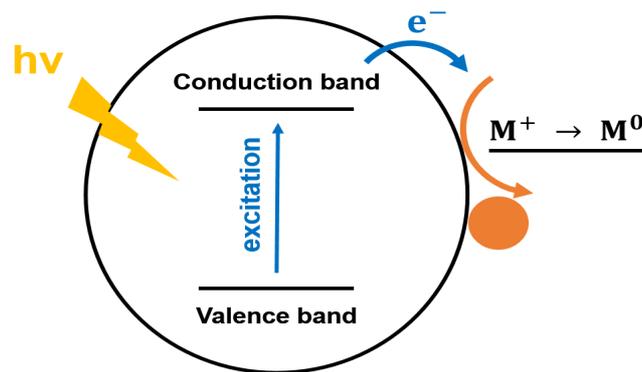


Figure 17. Principe de la photodéposition des métaux sur des supports [186].

Yu et al. [187] ont préparé des catalyseurs par photodéposition de PtNPs sur du TiO_2 en nonfeuillets. Les résultats ont montré que pour les différents teneurs de Pt préparés (0,5 ; 1, 2, 4, 6 % en poids) le catalyseur 2% Pt/ TiO_2 a donné le meilleur résultat pour l'activité catalytique pour la production d'hydrogène (correspondant à une taille de particules de 15 nm). D'autres auteurs ont étudié la photodégradation du méthyle orange, rhodamine et phénol sous irradiation UV en utilisant le catalyseur Ag/ ZnO préparé par photodéposition à différents teneurs en Ag (0,5 ; 1 ; 5 et 10%). Les résultats ont montré que ces catalyseurs atteignent 100% de conversion après 60 min d'irradiation [183].

4.3. Synthèse colloïdale

Le principe de cette méthode consiste à déposer sur le support des particules d'or préformées et stabilisées sous forme d'une suspension colloïdale. Le colloïde d'or formé est généralement protégé en utilisant un agent de protection dit aussi stabilisant.

La méthode de synthèse par voie colloïdale a été développée par le groupe de Laura Prati [188, 189] afin de préparer des catalyseurs mono et bimétalliques Au et Au-Pd supportés sur charbon. Le rôle de l'agent de protection est de protéger les particules d'or de l'agglomération en fournissant des forces répulsives (électrostatiques) ou en les encapsulant, sans empoisonner le catalyseur [190]. Le polyvinyl alcool, la polyvinyl pyrrolidone ou le citrate sont les plus utilisés. Ils peuvent être facilement enlevés par attaque chimique avec de l'acide formique ou par traitement thermique.

Porta et al. ont utilisé cette méthode pour préparer des catalyseurs d'or supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 et charbon actif. Ils ont obtenu des particules d'or de tailles allant de 2,5 à 15 nm en fonction de la nature et de la concentration du précurseur HAuCl_4 , AuCl_3 , NaAuCl_4 , du rapport molaire PVA/Au ou PVP/Au et de la nature du support [191]. Enfin, NaBH_4 était le meilleur agent réducteur à condition que les sels de Borate (sous produits de la réaction) soient éliminés par lavage. La diminution de la taille des particules étant proportionnelle à l'augmentation du rapport molaire NaBH_4/Au [192].

Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de mettre la lumière sur la photocatalyse comme procédé d'oxydation avancée (POA). Les mécanismes prenant part à la photodégradation de molécules organiques ainsi les différents paramètres jouant un rôle dans cette réaction ont été détaillés. Nous avons par ailleurs présenté trois familles de photocatalyseurs, à savoir (i) les classiques matériaux à base de TiO_2 , référence en matière de photocatalyse, (ii) les matériaux à base de particules de CeO_2 connus pour leurs performances en oxydation catalytique et qui commencent à être utilisés en photocatalyse, et enfin (iii) les innovants matériaux à base de nanotubes de CeO_2 peu connus dans la littérature. Nous avons également montré comment l'introduction sur ces oxydes de métaux nobles (Au, Ag et Pt) permet aussi d'étendre leur activité dans le domaine du visible améliorant par conséquent leurs performances photocatalytiques.

References

- [1] C. Cai, Z. Zhang, J. Liu, N. Shan, H. Zhang, D.D. Dionysiou, Visible light-assisted heterogeneous Fenton with ZnFe₂O₄ for the degradation of Orange II in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 182 (2016) 456-468.
- [2] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (2002) 75-90.
- [3] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research*, 44 (2010) 2997-3027.
- [4] M. Styliadi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 40 (2003) 271-286.
- [5] U.G. Akpan, B.H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 520-529.
- [6] J.M. Poyatos, M.M. Muñoz, M.C. Almecija, J.C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, *Water, Air, and Soil Pollution*, 205 (2009) 187.
- [7] O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews*, 93 (1993) 671-698.
- [8] M. Prados, H. Paillard, P. Roche, Hydroxyl radical oxidation processes for the removal of triazine from natural water, (1995).
- [9] M. Liu, D.-X. Zhang, S. Chen, T. Wen, Loading Ag nanoparticles on Cd(II) boron imidazolate framework for photocatalysis, *Journal of Solid State Chemistry*, 237 (2016) 32-35.
- [10] R. Asapu, N. Claes, S. Bals, S. Denys, C. Detavernier, S. Lenaerts, S.W. Verbruggen, Silver-polymer core-shell nanoparticles for ultrastable plasmon-enhanced photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200 (2017) 31-38.
- [11] X. Wang, J. Jia, Y. Wang, Combination of photocatalysis with hydrodynamic cavitation for degradation of tetracycline, *Chemical Engineering Journal*, 315 (2017) 274-282.
- [12] Y. Zhao, W. Chang, Z. Huang, X. Feng, L. Ma, X. Qi, Z. Li, Enhanced removal of toxic Cr(VI) in tannery wastewater by photoelectrocatalysis with synthetic TiO₂ hollow spheres, *Applied Surface Science*, 405 (2017) 102-110.
- [13] A. Khataee, S. Arefi-Oskoui, M. Fathinia, A. Fazli, A. Shahedi Hojaghan, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, Photocatalysis of sulfasalazine using Gd-doped PbSe nanoparticles under visible light irradiation: Kinetics, intermediate identification and phyto-toxicological studies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30 (2015) 134-146.
- [14] G.R.S. Andrade, C.C. Nascimento, Z.M. Lima, E. Teixeira-Neto, L.P. Costa, I.F. Gimenez, Star-shaped ZnO/Ag hybrid nanostructures for enhanced photocatalysis and antibacterial activity, *Applied Surface Science*, 399 (2017) 573-582.
- [15] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53 (1999) 115-129.
- [16] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12.
- [17] J.-M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 461-468.
- [18] N. Serpone, G. Sauve, R. Koch, H. Tahiri, P. Pichat, P. Piccinini, E. Pelizzetti, H. Hidaka, Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies ζ_r , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 94 (1996) 191-203.

- [19] N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, R. Mercier, Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption, *The Journal of Physical Chemistry*, 90 (1986) 2733-2738.
- [20] C. Hu, J.C. Yu, Z. Hao, P.K. Wong, Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003) 35-47.
- [21] W. Xi, S.-u. Geissen, Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration, *Water Research*, 35 (2001) 1256-1262.
- [22] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment, *Catalysis Today*, 17 (1993) 7-20.
- [23] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158 (2003) 27-36.
- [24] K. Subramanyam, N. Sreelekha, D. Amaranatha Reddy, G. Murali, K. Rahul Varma, R.P. Vijayalakshmi, Chemical synthesis, structural, optical, magnetic characteristics and enhanced visible light active photocatalysis of Ni doped CuS nanoparticles, *Solid State Sciences*, 65 (2017) 68-78.
- [25] L.V.C. Lima, M. Rodriguez, V.A.A. Freitas, T.E. Souza, A.E.H. Machado, A.O.T. Patrocínio, J.D. Fabris, L.C.A. Oliveira, M.C. Pereira, Synergism between n-type WO₃ and p-type δ -FeOOH semiconductors: High interfacial contacts and enhanced photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165 (2015) 579-588.
- [26] E. Friehs, Y. AlSalka, R. Jonczyk, A. Lavrentieva, A. Jochums, J.-G. Walter, F. Stahl, T. Scheper, D. Bahnemann, Toxicity, phototoxicity and biocidal activity of nanoparticles employed in photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 29 (2016) 1-28.
- [27] B. Li, B. Zhang, S. Nie, L. Shao, L. Hu, Optimization of plasmon-induced photocatalysis in electrospun Au/CeO₂ hybrid nanofibers for selective oxidation of benzyl alcohol, *Journal of Catalysis*, 348 (2017) 256-264.
- [28] A. Samokhvalov, Hydrogen by photocatalysis with nitrogen codoped titanium dioxide, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72 (2017) 981-1000.
- [29] M.R. Chandra, P. Siva Prasada Reddy, T.S. Rao, S.V.N. Pammi, K. Siva Kumar, K. Vijay Babu, C. Kiran Kumar, K.P.J. Hemalatha, Enhanced visible-light photocatalysis and gas sensor properties of polythiophene supported tin doped titanium nanocomposite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 105 (2017) 99-105.
- [30] A. Tabib, W. Bouzlama, B. Sieber, A. Addad, H. Elhouichet, M. Férid, R. Boukherroub, Structural and optical properties of Na doped ZnO nanocrystals: Application to solar photocatalysis, *Applied Surface Science*, 396 (2017) 1528-1538.
- [31] F. Bensouici, M. Bououdina, A.A. Dakhel, R. Tala-Ighil, M. Tounane, A. Iratni, T. Souier, S. Liu, W. Cai, Optical, structural and photocatalysis properties of Cu-doped TiO₂ thin films, *Applied Surface Science*, 395 (2017) 110-116.
- [32] G.F. Samu, Á. Veres, B. Endrődi, E. Varga, K. Rajeshwar, C. Janáky, Bandgap-engineered quaternary MxBi_{2-x}Ti₂O₇ (M: Fe, Mn) semiconductor nanoparticles: Solution combustion synthesis, characterization, and photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 208 (2017) 148-160.
- [33] E. Redolfi Riva, I. Pastoriza-Santos, A. Lak, T. Pellegrino, J. Pérez-Juste, V. Mattoli, Plasmonic/magnetic nanocomposites: Gold nanorods-functionalized silica coated magnetic nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 502 (2017) 201-209.
- [34] E. Tan, P. Yin, C. Yu, G. Yu, C. Zhao, The oxidant and laser power-dependent plasmon-driven surface photocatalysis reaction of p-aminothiophenol dimerizing into p,p'-dimercaptoazobenzene on Au nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 166 (2016) 15-18.

- [35] A.V. Rosario, E.C. Pereira, The role of Pt addition on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: The limit between doping and metallization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144 (2014) 840-845.
- [36] A. Liu, G. Wang, F. Wang, Y. Zhang, Gold nanostructures with near-infrared plasmonic resonance: Synthesis and surface functionalization, *Coordination Chemistry Reviews*, 336 (2017) 28-42.
- [37] Y. Guan, S. Wang, X. Wang, C. Sun, Y. Huang, C. Liu, H. Zhao, In situ self-assembled synthesis of Ag-AgBr/Al-MCM-41 with excellent activities of adsorption-photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 209 (2017) 329-338.
- [38] H. Chaker, L. Chérif-Aouali, S. Khaoulani, A. Bengueddach, S. Fourmentin, Photocatalytic degradation of methyl orange and real wastewater by silver doped mesoporous TiO₂ catalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 318 (2016) 142-149.
- [39] Z. Fandi, N. Ameer, F.T. Brahimi, S. Bedrane, R. Bachir, Photocatalytic and corrosion inhibitor performances of CeO₂ nanoparticles decorated by noble metals: Au, Ag, Pt, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 104346.
- [40] R. de_Richter, T. Ming, P. Davies, W. Liu, S. Caillol, Removal of non-CO₂ greenhouse gases by large-scale atmospheric solar photocatalysis, *Progress in Energy and Combustion Science*, 60 (2017) 68-96.
- [41] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (2019) 908-931.
- [42] X. Zhang, S. Yu, Y. Liu, Q. Zhang, Y. Zhou, Photoreduction of non-noble metal Bi on the surface of Bi₂WO₆ for enhanced visible light photocatalysis, *Applied Surface Science*, 396 (2017) 652-658.
- [43] H.G. Oliveira, L.H. Ferreira, R. Bertazzoli, C. Longo, Remediation of 17- α -ethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically-assisted photocatalysis using TiO₂ and TiO₂/WO₃ electrodes irradiated by a solar simulator, *Water Research*, 72 (2015) 305-314.
- [44] J. Choi, S. Chan, H. Joo, H. Yang, F.K. Ko, Three-dimensional (3D) palladium-zinc oxide nanowire nanofiber as photo-catalyst for water treatment, *Water Research*, 101 (2016) 362-369.
- [45] M. May-Lozano, V. Mendoza-Escamilla, E. Rojas-García, R. López-Medina, G. Rivadeneyra-Romero, S.A. Martínez-Delgado, Sonophotocatalytic degradation of Orange II dye using low cost photocatalyst, *Journal of Cleaner Production*, 148 (2017) 836-844.
- [46] A. Šuligoj, U.L. Štangar, A. Ristić, M. Mazaj, D. Verhovšek, N.N. Tušar, TiO₂-SiO₂ films from organic-free colloidal TiO₂ anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic compounds from indoor air, *Applied Catalysis B: Environmental*, 184 (2016) 119-131.
- [47] A. Fakhri, P.A. Nejad, Antimicrobial, antioxidant and cytotoxic effect of Molybdenum trioxide nanoparticles and application of this for degradation of ketamine under different light illumination, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 159 (2016) 211-217.
- [48] L. Wang, C. Ma, X. Ru, Z. Guo, D. Wu, S. Zhang, G. Yu, Y. Hu, J. Wang, Facile synthesis of ZnO hollow microspheres and their high performance in photocatalytic degradation and dye sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 647 (2015) 57-62.
- [49] D. Ollis, Removal kinetics of stearic acid discrete deposits on photocatalytic self-cleaning surfaces: Effect of deposit initial size distribution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 209 (2017) 174-182.
- [50] D. Yue, X. Qian, M. Kan, M. Ren, Y. Zhu, L. Jiang, Y. Zhao, Sulfurated [NiFe]-based layered double hydroxides nanoparticles as efficient co-catalysts for photocatalytic hydrogen evolution using CdTe/CdS quantum dots, *Applied Catalysis B: Environmental*, 209 (2017) 155-160.
- [51] M. Gumiero, D. Peressini, A. Pizzariello, A. Sensidoni, L. Iacumin, G. Comi, R. Toniolo, Effect of TiO₂ photocatalytic activity in a HDPE-based food packaging on the structural and microbiological stability of a short-ripened cheese, *Food Chemistry*, 138 (2013) 1633-1640.

- [52] M.Y. Song, J. Jurng, Y.-K. Park, B.C. Kim, An aptamer cocktail-functionalized photocatalyst with enhanced antibacterial efficiency towards target bacteria, *Journal of Hazardous Materials*, 318 (2016) 247-254.
- [53] R. Hernández, S.M. Durón-Torres, K. Esquivel, C. Guzmán, Microwave Assisted Sol-Gel Synthesis and Characterization of M-TiO₂ (M = Pt, Au) Photocatalysts, in: R. Pérez Campos, A. Contreras Cuevas, R.A. Esparza Muñoz (Eds.) *Characterization of Metals and Alloys*, Springer International Publishing, Cham, 2017, pp. 183-189.
- [54] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2891-2959.
- [55] D. Liú, Z. Li, W. Wang, G. Wang, D. Liú, Hematite doped magnetic TiO₂ nanocomposites with improved photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*, 654 (2016) 491-497.
- [56] M.C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO₂ nanoparticles, *Catalysis Today*, 129 (2007) 50-58.
- [57] L. Andronic, L. Isac, S. Miralles-Cuevas, M. Visa, I. Oller, A. Duta, S. Malato, Pilot-plant evaluation of TiO₂ and TiO₂-based hybrid photocatalysts for solar treatment of polluted water, *Journal of Hazardous Materials*, 320 (2016) 469-478.
- [58] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33-177.
- [59] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 331-349.
- [60] R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Levy, Electronic structure of anatase TiO₂ oxide, *Journal of Applied Physics*, 75 (1994) 2945-2951.
- [61] S.M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO₂ nanoparticles, *Chinese Science Bulletin*, 56 (2011) 1639.
- [62] N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis: fundamentals and applications*, Wiley-Interscience, 1989.
- [63] H.D. Jang, S.-K. Kim, S.-J. Kim, Effect of Particle Size and Phase Composition of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Photocatalytic Properties, *Journal of Nanoparticle Research*, 3 (2001) 141-147.
- [64] H. Lin, C.P. Huang, W. Li, C. Ni, S.I. Shah, Y.-H. Tseng, Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 68 (2006) 1-11.
- [65] Y.-h. Shih, C.-h. Lin, Effect of particle size of titanium dioxide nanoparticle aggregates on the degradation of one azo dye, *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (2012) 1652-1658.
- [66] A.J. Maira, K.L. Yeung, C.Y. Lee, P.L. Yue, C.K. Chan, Size Effects in Gas-Phase Photo-oxidation of Trichloroethylene Using Nanometer-Sized TiO₂ Catalysts, *Journal of Catalysis*, 192 (2000) 185-196.
- [67] R.K. Wahi, W.W. Yu, Y. Liu, M.L. Mejia, J.C. Falkner, W. Nolte, V.L. Colvin, Photodegradation of Congo Red catalyzed by nanosized TiO₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242 (2005) 48-56.
- [68] C.B. Almquist, P. Biswas, Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity, *Journal of Catalysis*, 212 (2002) 145-156.
- [69] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 20382-20386.
- [70] S. Bakardjieva, J. Šubrt, V. Štengl, M.J. Dianez, M.J. Sayagues, Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 58 (2005) 193-202.
- [71] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 4545-4549.

- [72] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂, *Nature Materials*, 12 (2013) 798-801.
- [73] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2010) 179-182.
- [74] M. Anpo, M. Takeuchi, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 505-516.
- [75] I. Udom, A. Hepp, M. Kulis, S. Ergas, D. Goswami, D. Jaworske, C. Jones, Enhanced TiO₂ Photocatalytic Processing of Organic Wastes for Green Space Exploration, in: 51st AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2013.
- [76] Y. Kakuma, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka, Difference in TiO₂ photocatalytic mechanism between rutile and anatase studied by the detection of active oxygen and surface species in water, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 18691-18698.
- [77] G.L. Chiarello, D. Ferri, E. Sellì, Effect of the CH₃OH/H₂O ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂, *Journal of Catalysis*, 280 (2011) 168-177.
- [78] N.T. Nolan, M.K. Seery, S.C. Pillai, Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol-Gel-Synthesized TiO₂ Photocatalysts, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 16151-16157.
- [79] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong, Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006) 1773-1787.
- [80] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, E. Pelizzetti, Subnanosecond Relaxation Dynamics in TiO₂ Colloidal Sols (Particle Sizes $R_p = 1.0$ -13.4 nm). Relevance to Heterogeneous Photocatalysis, *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 16655-16661.
- [81] S.-i. Kato, F. Masuo, Titanium dioxide-photocatalyzed oxidation. I, Titanium dioxide photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralin, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 67 (1964) 1136-1140.
- [82] I.S. McLintock, M. Ritchie, Reactions on titanium dioxide; photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene, *Transactions of the Faraday Society*, 61 (1965) 1007-1016.
- [83] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [84] P.V. Kamat, Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces, *Chemical Reviews*, 93 (1993) 267-300.
- [85] A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, Water purification by semiconductor photocatalysis, *Chemical Society Reviews*, 22 (1993) 417-425.
- [86] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 69-96.
- [87] A. Bianco Prevot, C. Baiocchi, M.C. Brussino, E. Pramauro, P. Savarino, V. Augugliaro, G. Marci, L. Palmisano, Photocatalytic Degradation of Acid Blue 80 in Aqueous Solutions Containing TiO₂ Suspensions, *Environmental Science & Technology*, 35 (2001) 971-976.
- [88] R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, R. Passino, A. Agostiano, Photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals immobilized onto substrates, *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (2005) 81-91.
- [89] H. Wender, A.F. Feil, L.B. Diaz, C.S. Ribeiro, G.J. Machado, P. Migowski, D.E. Weibel, J. Dupont, S.R. Teixeira, Self-Organized TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis by Anodization in an Ionic Liquid and Assessment of Photocatalytic Properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3 (2011) 1359-1365.

- [90] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%, *Japanese Journal of Applied Physics*, 45 (2006) L638-L640.
- [91] N. Savage, B. Chwieroth, A. Ginwalla, B.R. Patton, S.A. Akbar, P.K. Dutta, Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 79 (2001) 17-27.
- [92] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 401-425.
- [93] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. Ehara, Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide catalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 396 (1995) 21-26.
- [94] B.J.P.A. Cornish, L.A. Lawton, P.K.J. Robertson, Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 25 (2000) 59-67.
- [95] J.A. Ibáñez, M.I. Litter, R.A. Pizarro, Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on *Enterobacter cloacae*: Comparative study with other Gram (-) bacteria, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157 (2003) 81-85.
- [96] A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski, N. von Goetz, Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products, *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 2242-2250.
- [97] W.F. Sullivan, Weatherability of titanium-dioxide-containing paints, *Progress in Organic Coatings*, 1 (1972) 157-203.
- [98] L. Matskevich, V. Bazhinov, Titanium dioxide optical coatings, *Optiko Mekhanicheskaja Promyshlennost*, 44 (1977) 41-43.
- [99] R.E. Day, The role of titanium dioxide pigments in the degradation and stabilisation of polymers in the plastics industry, *Polymer Degradation and Stability*, 29 (1990) 73-92.
- [100] M.H. Tan, C.A. Commens, L. Burnett, P.J. Snitch, A pilot study on the percutaneous absorption of microfine titanium dioxide from sunscreens, *Australasian Journal of Dermatology*, 37 (1996) 185-187.
- [101] N. Sadrieh, A.M. Wokovich, N.V. Gopee, J. Zheng, D. Haines, D. Parmiter, P.H. Siitonen, C.R. Cozart, A.K. Patri, S.E. McNeil, P.C. Howard, W.H. Doub, L.F. Buhse, Lack of Significant Dermal Penetration of Titanium Dioxide from Sunscreen Formulations Containing Nano- and Submicron-Size TiO₂ Particles, *Toxicological Sciences*, 115 (2010) 156-166.
- [102] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [103] P. Losee, F.R. Austin, B.D. Austin, Inclusion of tooth whitening oxidation chemistries into a tooth-paste composition, in, *Google Patents*, 1998.
- [104] W.Q. Fang, X.-Q. Gong, H.G. Yang, On the Unusual Properties of Anatase TiO₂ Exposed by Highly Reactive Facets, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 725-734.
- [105] N.J. Bell, Y.H. Ng, A. Du, H. Coster, S.C. Smith, R. Amal, Understanding the Enhancement in Photoelectrochemical Properties of Photocatalytically Prepared TiO₂-Reduced Graphene Oxide Composite, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 6004-6009.
- [106] A. Moores, F. Goettmann, The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications, *New Journal of Chemistry*, 30 (2006) 1121-1132.
- [107] S. Link, M.A. El-Sayed, Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 4212-4217.
- [108] C. Noguez, Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 3806-3819.
- [109] X. Wu, S. Kawi, Synthesis, Growth Mechanism, and Properties of Open-Hexagonal and Nanoporous-Wall Ceria Nanotubes Fabricated via Alkaline Hydrothermal Route, *Crystal Growth & Design*, 10 (2010) 1833-1841.

- [110] D. Zhang, C. Pan, L. Shi, L. Huang, J. Fang, H. Fu, A highly reactive catalyst for CO oxidation: CeO₂ nanotubes synthesized using carbon nanotubes as removable templates, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (2009) 193-200.
- [111] A. Trovarelli, *Catalysis by ceria and related materials*, World Scientific, 2002.
- [112] S. Hull, S.T. Norberg, I. Ahmed, S.G. Eriksson, D. Marrocchelli, P. Madden, Oxygen vacancy ordering within anion-deficient ceria, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 2815-2821.
- [113] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states, *Catalysis Today*, 50 (1999) 207-225.
- [114] C. Slostowski, Synthèse solvothermale supercritique de nanostructures d'oxyde de cérium, *Université Sciences et Technologies - Bordeaux I*, 263 (2012).
- [115] E. Abi-aad, R. Bechara, J. Grimblot, A. Aboukais, Preparation and characterization of ceria under an oxidizing atmosphere. Thermal analysis, XPS, and EPR study, *Chemistry of Materials*, 5 (1993) 793-797.
- [116] X.-D. Zhou, W. Huebner, H.U. Anderson, Room-temperature homogeneous nucleation synthesis and thermal stability of nanometer single crystal CeO₂, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 3814-3816.
- [117] Z. Wu, L. Guo, H. Li, Q. Yang, Q. Li, H. Zhu, EXAFS study on the local atomic structures around Ce in CeO₂ nanoparticles, *Materials Science and Engineering: A*, 286 (2000) 179-182.
- [118] L. Katta, P. Sudarsanam, B. Mallesham, B.M. Reddy, Preparation of silica supported ceria-lanthana solid solutions useful for synthesis of 4-methylpent-1-ene and dehydroacetic acid, *Catalysis Science & Technology*, 2 (2012) 995-1004.
- [119] B. Djuričić, S. Pickering, Nanostructured cerium oxide: preparation and properties of weakly-agglomerated powders, *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (1999) 1925-1934.
- [120] A.S. Deshpande, N. Pinna, P. Beato, M. Antonietti, M. Niederberger, Synthesis and Characterization of Stable and Crystalline Ce_{1-x}Zr_xO₂ Nanoparticle Sols, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 2599-2604.
- [121] P. Huang, G. Chen, Z. Jiang, R. Jin, Y. Zhu, Y. Sun, Atomically precise Au₂₅ superatoms immobilized on CeO₂ nanorods for styrene oxidation, *Nanoscale*, 5 (2013) 3668-3672.
- [122] H. Chong, P. Li, J. Xiang, F. Fu, D. Zhang, X. Ran, M. Zhu, Design of an ultrasmall Au nanocluster-CeO₂ mesoporous nanocomposite catalyst for nitrobenzene reduction, *Nanoscale*, 5 (2013) 7622-7628.
- [123] Y.H. Qu, F. Liu, Y. Wei, C.L. Gu, L.H. Zhang, Y. Liu, Forming ceria shell on Au-core by LSPR photothermal induced interface reaction, *Applied Surface Science*, 343 (2015) 207-211.
- [124] C.-Y. Cao, Z.-M. Cui, C.-Q. Chen, W.-G. Song, W. Cai, Ceria Hollow Nanospheres Produced by a Template-Free Microwave-Assisted Hydrothermal Method for Heavy Metal Ion Removal and Catalysis, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 9865-9870.
- [125] S.-L. Zhong, L.-F. Zhang, L. Wang, W.-X. Huang, C.-M. Fan, A.-W. Xu, Uniform and Porous Ce_{1-x}Zn_xO_{2-δ} Solid Solution Nanodisks: Preparation and Their CO Oxidation Activity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 13127-13132.
- [126] S. Song, X. Wang, H. Zhang, CeO₂-encapsulated noble metal nanocatalysts: enhanced activity and stability for catalytic application, *NPG Asia Materials*, 7 (2015) e179-e179.
- [127] X. Wang, D. Liu, S. Song, H. Zhang, Pt@CeO₂ Multicore@Shell Self-Assembled Nanospheres: Clean Synthesis, Structure Optimization, and Catalytic Applications, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 15864-15872.
- [128] C. Chen, X. Fang, B. Wu, L. Huang, N. Zheng, A Multi-Yolk-Shell Structured Nanocatalyst Containing Sub-10 nm Pd Nanoparticles in Porous CeO₂, *ChemCatChem*, 4 (2012) 1578-1586.
- [129] K. Zhao, J. Qi, S. Zhao, H. Tang, H. Yin, L. Zong, L. Chang, Y. Gao, R. Yu, Z. Tang, Multiple Au cores in CeO₂ hollow spheres for the superior catalytic reduction of p-nitrophenol, *Chinese Journal of Catalysis*, 36 (2015) 261-267.

- [130] N. Zhang, S. Liu, X. Fu, Y.-J. Xu, A Simple Strategy for Fabrication of “Plum-Pudding” Type Pd@CeO₂ Semiconductor Nanocomposite as a Visible-Light-Driven Photocatalyst for Selective Oxidation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 22901-22909.
- [131] P. Ji, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, Ordered Mesoporous CeO₂ Synthesized by Nanocasting from Cubic Ia3d Mesoporous MCM-48 Silica: Formation, Characterization and Photocatalytic Activity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 17809-17813.
- [132] L. Liao, H.X. Mai, Q. Yuan, H.B. Lu, J.C. Li, C. Liu, C.H. Yan, Z.X. Shen, T. Yu, Single CeO₂ Nanowire Gas Sensor Supported with Pt Nanocrystals: Gas Sensitivity, Surface Bond States, and Chemical Mechanism, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 9061-9065.
- [133] N. Du, H. Zhang, B. Chen, X. Ma, D. Yang, Ligand-free Self-Assembly of Ceria Nanocrystals into Nanorods by Oriented Attachment at Low Temperature, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 12677-12680.
- [134] W.-Q. Han, L. Wu, Y. Zhu, Formation and Oxidation State of CeO_{2-x} Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 12814-12815.
- [135] S. Yang, L. Gao, Controlled Synthesis and Self-Assembly of CeO₂ Nanocubes, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 9330-9331.
- [136] H. Li, G. Lu, Q. Dai, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, Hierarchical Organization and Catalytic Activity of High-Surface-Area Mesoporous Ceria Microspheres Prepared Via Hydrothermal Routes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 (2010) 838-846.
- [137] H. Yu, Y. Jiao, N. Li, J. Pang, W. Li, X. Zhang, X. Li, C. Li, Au-CeO₂ Janus-like nanoparticles fabricated by block copolymer templates and their catalytic activity in the degradation of methyl orange, *Applied Surface Science*, 427 (2018) 771-778.
- [138] J. Wu, J. Wang, Y. Du, H. Li, X. Jia, Adsorption mechanism and kinetics of azo dye chemicals on oxide nanotubes: a case study using porous CeO₂ nanotubes, *Journal of Nanoparticle Research*, 18 (2016).
- [139] Z.-R. Tang, Y. Zhang, Y.-J. Xu, A facile and high-yield approach to synthesize one-dimensional CeO₂ nanotubes with well-shaped hollow interior as a photocatalyst for degradation of toxic pollutants, *RSC Advances*, 1 (2011) 1772.
- [140] X. Qu, D. Xie, L. Gao, F. Du, Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂/CeO₂ core-shell nanotubes, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26 (2014) 657-662.
- [141] R. Zhao, L. Huan, P. Gu, R. Guo, M. Chen, G. Diao, Yb,Er-doped CeO₂ nanotubes as an assistant layer for photoconversion-enhanced dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 331 (2016) 527-534.
- [142] K. Ketpang, K. Oh, S.-C. Lim, S. Shanmugam, Nafion-porous cerium oxide nanotubes composite membrane for polymer electrolyte fuel cells operated under dry conditions, *Journal of Power Sources*, 329 (2016) 441-449.
- [143] A.N. Khlobystov, D.A. Britz, G.A.D. Briggs, Molecules in carbon nanotubes, *Accounts of chemical research*, 38 (2005) 901-909.
- [144] D. Ugarte, A. Chatelain, W. De Heer, Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes, *Science*, 274 (1996) 1897-1899.
- [145] K.-S. Lin, S. Chowdhury, Synthesis, Characterization, and Application of 1-D Cerium Oxide Nanomaterials: A Review, *International Journal of Molecular Sciences*, 11 (2010) 3226-3251.
- [146] D. Zhang, H. Fu, L. Shi, J. Fang, Q. Li, Carbon nanotube assisted synthesis of CeO₂ nanotubes, *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 654-660.
- [147] M. Boehme, G. Fu, E. Ionescu, W. Ensinger, Cerium (IV) oxide nanotubes prepared by low temperature deposition at normal pressure, *Nanotechnology*, 22 (2011) 065602.
- [148] Z.-R. Tang, Y. Zhang, Y.-J. Xu, A facile and high-yield approach to synthesize one-dimensional CeO₂ nanotubes with well-shaped hollow interior as a photocatalyst for degradation of toxic pollutants, *RSC Advances*, 1 (2011) 1772-1777.

- [149] G. Chen, C. Xu, X. Song, W. Zhao, Y. Ding, S. Sun, Interface Reaction Route to Two Different Kinds of CeO₂ Nanotubes, *Inorganic Chemistry*, 47 (2008) 723-728.
- [150] C. Pan, D. Zhang, L. Shi, CTAB assisted hydrothermal synthesis, controlled conversion and CO oxidation properties of CeO₂ nanoplates, nanotubes, and nanorods, *Journal of Solid State Chemistry*, 181 (2008) 1298-1306.
- [151] Y.-j. Feng, L.-l. Liu, X.-d. Wang, Hydrothermal synthesis and automotive exhaust catalytic performance of CeO₂ nanotube arrays, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 15442-15448.
- [152] Z. Yang, L. Liu, H. Liang, H. Yang, Y. Yang, One-pot hydrothermal synthesis of CeO₂ hollow microspheres, *Journal of Crystal Growth*, 312 (2010) 426-430.
- [153] M. Hirano, E. Kato, The hydrothermal synthesis of ultrafine cerium (w) oxide powders, *Journal of materials science letters*, 15 (1996) 1249-1250.
- [154] Y.-W. Zhang, R. Si, C.-S. Liao, C.-H. Yan, C.-X. Xiao, Y. Kou, Facile alcoholthermal synthesis, size-dependent ultraviolet absorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 10159-10167.
- [155] C. Sun, H. Li, H. Zhang, Z. Wang, L. Chen, Controlled synthesis of CeO₂ nanorods by a solvothermal method, *Nanotechnology*, 16 (2005) 1454.
- [156] M. Niederberger, G. Garnweitner, J. Ba, J. Polleux, N. Pinna, Nonaqueous synthesis, assembly and formation mechanisms of metal oxide nanocrystals, *International journal of nanotechnology*, 4 (2007) 263-281.
- [157] Q. Wu, F. Zhang, P. Xiao, H. Tao, X. Wang, Z. Hu, Y. Lu, Great influence of anions for controllable synthesis of CeO₂ nanostructures: from nanorods to nanocubes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 17076-17080.
- [158] R. Si, Y.-W. Zhang, L.-P. You, C.-H. Yan, Self-organized monolayer of nanosized ceria colloids stabilized by poly (vinylpyrrolidone), *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 5994-6000.
- [159] P. Huang, F. Wu, B. Zhu, X. Gao, H. Zhu, T. Yan, W. Huang, S. Wu, D. Song, CeO₂ nanorods and gold nanocrystals supported on CeO₂ nanorods as catalyst, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 19169-19174.
- [160] F. Zhou, X. Zhao, H. Xu, C. Yuan, CeO₂ spherical crystallites: synthesis, formation mechanism, size control, and electrochemical property study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 1651-1657.
- [161] N.C. Wu, E.W. Shi, Y.Q. Zheng, W.J. Li, Effect of pH of medium on hydrothermal synthesis of nanocrystalline cerium (IV) oxide powders, *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (2002) 2462-2468.
- [162] E. Tani, M. Yoshimura, S. Sōmiya, Crystallization and crystal growth of CeO₂ under hydrothermal conditions, *Journal of materials science letters*, 1 (1982) 461-462.
- [163] P. Singh, M. Hegde, Controlled synthesis of nanocrystalline CeO₂ and Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M= Zr, Y, Ti, Pr and Fe) solid solutions by the hydrothermal method: Structure and oxygen storage capacity, *Journal of Solid State Chemistry*, 181 (2008) 3248-3256.
- [164] L. Yan, R. Yu, J. Chen, X. Xing, Template-free hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-octahedrons and nanorods: investigation of the morphology evolution, *Crystal Growth and Design*, 8 (2008) 1474-1477.
- [165] R. Yu, L. Yan, P. Zheng, J. Chen, X. Xing, Controlled synthesis of CeO₂ flower-like and well-aligned nanorod hierarchical architectures by a phosphate-assisted hydrothermal route, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 19896-19900.
- [166] N. Ameer, R. Bachir, Study of 1D Titanate-Based Materials—New Modification of the Synthesis Procedure and Surface Properties—Recent Applications, *ChemistrySelect*, 5 (2020) 1164-1185.
- [167] C.C. Tang, Y. Bando, B. Liu, D. Golberg, Cerium oxide nanotubes prepared from cerium hydroxide nanotubes, *Advanced Materials*, 17 (2005) 3005-3009.
- [168] K. Zhou, Z. Yang, S. Yang, Highly Reducible CeO₂ Nanotubes, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 1215-1217.

- [169] G. Chen, S. Sun, X. Sun, W. Fan, T. You, Formation of CeO₂ nanotubes from Ce (OH) CO₃ nanorods through Kirkendall diffusion, *Inorganic Chemistry*, 48 (2009) 1334-1338.
- [170] L. Pang, X. Wang, X. Tang, Ceria nanotube formed by sacrificed precursors template through Oswald ripening, *PLoS One*, 10 (2015).
- [171] G. Chen, S. Sun, X. Sun, W. Fan, T. You, Formation of CeO₂ Nanotubes from Ce(OH)CO₃ Nanorods through Kirkendall Diffusion, *Inorganic Chemistry*, 48 (2009) 1334-1338.
- [172] Y.S. Chaudhary, S. Panigrahi, S. Nayak, B. Satpati, S. Bhattacharjee, N. Kulkarni, Facile synthesis of ultra-small monodisperse ceria nanocrystals at room temperature and their catalytic activity under visible light, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 2381-2385.
- [173] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, An optimized route for the preparation of well dispersed supported ruthenium catalysts, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 1563-1567.
- [174] Y. Yu, C. Lin, B. Li, P. Zhao, S. Zhang, Dendrimer-like core cross-linked micelle stabilized ultra-small gold nanoclusters as a robust catalyst for aerobic oxidation of α -hydroxy ketones in water, *Green Chemistry*, 18 (2016) 3647-3655.
- [175] R. Ye, A.V. Zhukhovitskiy, C.V. Deraedt, F.D. Toste, G.A. Somorjai, Supported Dendrimer-Encapsulated Metal Clusters: Toward Heterogenizing Homogeneous Catalysts, *Accounts of Chemical Research*, 50 (2017) 1894-1901.
- [176] G.C. Bond, C. Louis, D. Thompson, *Catalysis by gold*, World Scientific, 2006.
- [177] C.A.H. Price, L. Pastor-Pérez, S. Ivanova, T.R. Reina, J. Liu, The Success Story of Gold-Based Catalysts for Gas- and Liquid-Phase Reactions: A Brief Perspective and Beyond, *Frontiers in Chemistry*, 7 (2019) 691.
- [178] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 7634-7642.
- [179] A. Hugon, N.E. Kolli, C. Louis, Advances in the preparation of supported gold catalysts: Mechanism of deposition, simplification of the procedures and relevance of the elimination of chlorine, *Journal of Catalysis*, 274 (2010) 239-250.
- [180] N. Ameer, A. Berrichi, S. Bedrane, R. Bachir, Preparation and characterization of Au/Al₂O₃ and Au-Fe/Al₂O₃ materials, active and selective catalysts in oxidation of cyclohexene, in: *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, 2014, pp. 48-52.
- [181] N. Ameer, R. Bachir, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, A green route to produce adipic acid on TiO₂-Fe₂O₃ nanocomposites, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 64 (2017) 1096-1103.
- [182] A. Hakkoum, N. Ameer, R. Bachir, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, Activity of Bimetallic Gold-Iron Catalysts in Adipic Acid Production by Direct Oxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen, in: *Annales de Chimie-Science des Matériaux*, 2019, pp. 299-304.
- [183] C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, Silver-modified ZnO highly UV-photoactive, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356 (2018) 112-122.
- [184] W.C. Clark, A.G. Vondjidis, An infrared study of the photocatalytic reaction between titanium dioxide and silver nitrate, *Journal of Catalysis*, 4 (1965) 691-696.
- [185] B. Kraeutler, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic preparation of supported catalysts. Photodeposition of platinum on titanium dioxide powder and other substrates, *Journal of the American Chemical Society*, 100 (1978) 4317-4318.
- [186] Y. Lee, E. Kim, Y. Park, J. Kim, W. Ryu, J. Rho, K. Kim, Photodeposited metal-semiconductor nanocomposites and their applications, *Journal of Materiomics*, 4 (2018) 83-94.
- [187] J. Yu, L. Qi, M. Jaroniec, Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting over Pt/TiO₂ Nanosheets with Exposed (001) Facets, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 13118-13125.
- [188] D. Wang, A. Villa, F. Porta, D. Su, L. Prati, Single-phase bimetallic system for the selective oxidation of glycerol to glycerate, *Chemical Communications*, (2006) 1956-1958.

[189] D. Wang, A. Villa, F. Porta, L. Prati, D. Su, Bimetallic Gold/Palladium Catalysts: Correlation between Nanostructure and Synergistic Effects, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 8617-8622.

[190] L. Prati, F. Porta, Oxidation of alcohols and sugars using Au/C catalysts: Part 1. Alcohols, *Applied Catalysis A: General*, 291 (2005) 199-203.

[191] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: reinvestigation of a liquid phase oxidation, *Catalysis Today*, 61 (2000) 165-172.

[192] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, G. Scari, New Au(0) Sols as Precursors for Heterogeneous Liquid-Phase Oxidation Catalysts, *Journal of Catalysis*, 211 (2002) 464-469.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les différents matériaux utilisés lors de notre étude, de détailler le mode opératoire pour les différentes synthèses ainsi, que les conditions d'utilisation des différentes techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées durant la présente étude.

1. Préparation des matériaux catalytiques

1.1 Produits utilisés

Les propriétés de l'ensemble des produits chimiques utilisés durant notre travail sont regroupées dans le tableau qui suit :

Tableau 1. Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Produit	Pureté	Propriété	Fournisseur
tetraisopropanolate de titane $Ti(O(CH_2)_3CH_3)_4$	97%	$M=340,44 \text{ g.mol}^{-1}$	Sigma-Aldrich
Nitrate de tétraammineplatine(II) $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$	99,995%	$M=387,21 \text{ g.mol}^{-1}$	Sigma-Aldrich
Nitrate d'argent $AgNO_3$	99%	$M=169,87 \text{ g.mol}^{-1}$ $d=4,352$	Fluka
Acide tétrachloroauriquettrihydrate $HAuCl_4.3H_2O$	99%	$M=393,83 \text{ g.mol}^{-1}$	Sigma-Aldrich
Nitrate de cérium (III) $Ce(NO_3)_3.6H_2O$	99%	$M=434,22 \text{ g.mol}^{-1}$	Sigma-Aldrich
Isopropanol C_3H_8O	99,5%	$M= 60 \text{ g.mol}^{-1}$ $d=0,78$	Sigma-Aldrich
Ammoniaque NH_4OH	35%	$M=35 \text{ g.mol}^{-1}$ $d=0,9$	Sigma-Aldrich
L'alcool polyvinylique PVA	2% en poids	$M=44 \text{ g.mol}^{-1}$ $d=1,2$	Sigma-Aldrich
Tétrahydroborate de sodium $NaBH_4$	99,99%	$M=37,83 \text{ g.mol}^{-1}$ $d=1,07$	Riedel-de-Haen
Urée NH_2CONH_2	99%	$M=60 \text{ g.mol}^{-1}$	Riedel-de-Haen
Méthyle orange $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	-	$M=327,33 \text{ g.mol}^{-1}$	Acrosorganics

Hydroxyde de sodium NaOH	98%	M=40g.mol ⁻¹	Sigma-Aldrich
-----------------------------	-----	-------------------------	---------------

2. Préparation de matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de titane (TiNPs)

2.1. Synthèse des TiNPs

Le dioxyde de titane TiO₂, a été préparé par voie Sol-Gel [1] selon le protocole suivant : un sol est préparé à partir de la dissolution de 16,8mL de tétraisopropanolate de titane dans un mélange d'isopropanol et d'acide chlorhydrique dans un rapport volumique de 15 : 9. La solution est maintenue sous agitation pendant 24 h à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un gel. Le gel formé est par la suite séché dans un bain de sable à 60 °C pendant 24 h puis séché dans une étuve à 120°C durant une nuit. Enfin, le solide récupéré est traité thermiquement sous air à 400 °C, avec une montée en température de 2 °C/min pendant 4 h.

2.2. Métallisation des TiNPs

2.2.1. Catalyseurs monométalliques

Les catalyseurs Pt/TiNPs et Au/TiNP sont été préparés par photodéposition [2] selon le protocole suivant :

Sous atmosphère inerte d'azote, une suspension de TiO₂ est préparée en mélangeant l'oxyde de titane avec une solution contenant un mélange d'eau et d'isopropanol dans un rapport volumique de 50:12. Par la suite, la quantité appropriée du précurseur métallique Pt(NH₃)(NO₃)₂ ou H₂AuCl₄.3H₂O a été ajoutée. Le dépôt photochimique du platine ou de l'or a été réalisé en faisant irradier sous la lumière UV la suspension pendant 2 h avec une intensité de 90 W/m². Après la photodéposition, les solides ont été récupérés par filtration et séchés à 60°C pendant une nuit dans une étuve. Les catalyseurs ainsi obtenus ont les teneurs théoriques suivantes : **0,8% Pt/TiNPs, 1% Pt/TiNPs, 2% Pt/TiNPset 2% Au/TiNPs.**

2.2.2. Catalyseur bimétallique

Le catalyseur bimétallique a été préparé, en deux étapes, par synthèse colloïdale [3]. Une solution contenant 200 mL d'eau distillée, 6 mL d'une solution de HAuCl_4 (10 g/L) et 3,6 mL d'une solution d'alcool polyvinylique (PVA) est préparée et mise sous agitation vigoureuse. Au mélange précédent, sont ajoutés 4,56 mL d'une solution de NaBH_4 (0,1M). Nous constatons que la couleur de la solution change immédiatement du jaune clair au rouge, indiquant la réduction des espèces Au^{3+} en Au^0 . Ensuite, 2,97 g du support sont ajoutés à la suspension précédente. Le mélange est maintenu sous agitation vigoureuse à température ambiante pendant 2 h. Le solide est par la suite lavé et séché.

Afin d'obtenir le catalyseur bimétallique Pt-Au, le solide obtenu dans l'étape précédente est remis dans 200 mL d'eau distillée avec 0,047 mL d'une solution d'alcool polyvinylique (2% en poids) sous agitation vigoureuse puis 0,06 g de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ sont ajoutés à la suspension. De l'hydrogène gazeux est ensuite mis à barboter dans le mélange (50 mL/min) pendant 2 h. La solution est agitée pendant 16 h. Le solide récupéré par centrifugation est lavé, séché puis calciné sous air à 500°C pendant 1 h puis réduit sous hydrogène à la même température pendant 30 min. Le catalyseur bimétallique obtenu est noté : **Pt-Au/TiNPs**.

Tableau 2 : Désignation des matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de titane TiNPs

Matériau	Symbole
TiO_2	TiNPs
Pt/ TiO_2 à trois teneurs en Pt	0,8% Pt/TiNPs 1% Pt/TiNPs 2% Pt/TiNPs
Au/ TiO_2	2% Au/TiNPs
Pt-Au/ TiO_2	1%Pt-1%Au/TiNPs

3. Préparation des matériaux à base de nanoparticules de cérium (CeNPs) et nanotubes de cérium (CeNTs)

3.1. Synthèse des nanoparticules de CeO_2 (CeNPs)

Les nanoparticules d'oxyde de cérium (CeNPs) ont été préparées par précipitation [4]. Typiquement, une solution aqueuse de nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 0,9 M) est mélangée progressivement avec solution d'ammoniaque (NH_4OH , 0,5 M) jusqu'à atteindre un $\text{pH}=10$. La précipitation se produit instantanément. Le mélange est laissé pendant 6 h à une température de 90 °C. Le précipité formé est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol, puis séché à 120 °C pendant une nuit. Finalement, le solide est broyé et calciné à 500 °C pendant 6 h avec une montée de 2 °C. min^{-1} . Les nanoparticules de cérium obtenues sont désignées par CeNPs.

3.2. Synthèse des nanotubes de CeO_2 (CeNTs)

La synthèse d'oxyde de cérium nanostructuré (1D) est basée sur les travaux rapportés par plusieurs chercheurs [5-7]. Cette variante est basée sur la synthèse de l'intermédiaire $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ puis sa transformation en nanotubes par un traitement hydrothermal. Typiquement, un mélange contenant 1,7g de nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et 3,6 g d'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) sont ajoutées à 80 mL d'eau distillée est laissé sous agitation magnétique durant 30 min à la température ambiante. Ensuite, la suspension est chauffée à une température de 80°C pendant 24 h. le pH mesuré après réaction est de 6,76. Le solide est ensuite récupéré par centrifugation, lavé avec de l'eau distillée et séchée à l'étuve à 60°C. La deuxième étape consiste au traitement hydrothermal de l'intermédiaire $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ obtenu dans l'étape précédente avec une solution fortement alcaline de NaOH (10 M). Le mélange est agité pendant 30 min puis transféré dans un autoclave en téflon. La réaction est laissée pendant 24 h à une température de 120°C. Le produit obtenu est refroidi, lavé à l'eau distillée et l'éthanol, puis séché à 100 °C pendant 20 h.

3.3. Métallisation des CeNPset CeNTs

La métallisation des CeNPs et CeNTs a été réalisée par un dépôt précipitation à l'urée (DPU) suivant le procédé décrit précédemment [8-12] à une teneur théorique en métal de 2% en

pois. Brièvement, une suspension du support est chauffée jusqu'à une température de 80°C. Quand la température se stabilise à cette valeur, est ajouté le volume correspondant du sel métallique ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 ou $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) à une concentration de 10^{-2}M avec l'urée ($[\text{urée}] = 100 * [\text{métal}]$). Le mélange est laissé ensuite sous agitation à la même température. Après une nuit d'agitation, le solide est récupéré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer tous les ions résiduels (Cl^- , NO_3^- , $\text{NH}_3 \dots$). Enfin, il est séché à 80°C toute la nuit. A titre comparatif, nous avons calciné une partie de ces catalyseurs à 300°C pendant 4 h avec une montée de $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Les catalyseurs obtenus sont résumés dans le **tableau 3**.

Tableau 3. Désignation des matériaux à base de cérine

Matériau	Désignation
CeO ₂ nanoparticules	CeNPs
Au/CeO ₂ nanoparticules	2%Au/CeNPs
Ag/CeO ₂ nanoparticules	2%Ag/CeNPs
Pt/CeO ₂ nanoparticules	2%Pt/CeNPs
CeO ₂ nanotubes	CeNTs
Au/CeO ₂ nanotubes	2%Au/CeNTs
Ag/CeO ₂ nanotubes	2%Ag/CeNTs
Pt/CeO ₂ nanotubes	2%Pt/CeNTs

4. Techniques de caractérisation

Les différentes techniques de caractérisations utilisées pour déterminer les propriétés physico-chimiques des matériaux préparés sont :

- ❖ La diffraction des rayons X (DRX).
- ❖ La spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD).
- ❖ La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).
- ❖ La détermination de la surface spécifique par adsorption-désorption de N₂ en utilisant la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET).
- ❖ L'analyse thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD).

- ❖ La spectrométrie photoélectronique des rayons X (XPS)

4.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les catalyseurs synthétisés ont été systématiquement caractérisés par diffraction des Rayons DRX. Cette méthode a pour but de déterminer les différentes phases cristallines présentes dans un solide et de les identifier. En outre, elle permet d'évaluer la taille moyenne des cristallites pour chacune des phases présentes.

❖ Principe

Lorsqu'un matériau est irradié par faisceau de rayons X, chaque atome du cristal diffuse une onde qui se propage dans l'espace due à l'oscillation des électrons autour de lui. Le phénomène de diffraction est donc formé par les interférences des ondes diffusées (figure 1). Ces interférences peuvent être *constructives* dans le cas où les atomes se trouvent à des distances régulières, comme elles peuvent être *destructives* dans le cas où la structure n'est pas régulière.

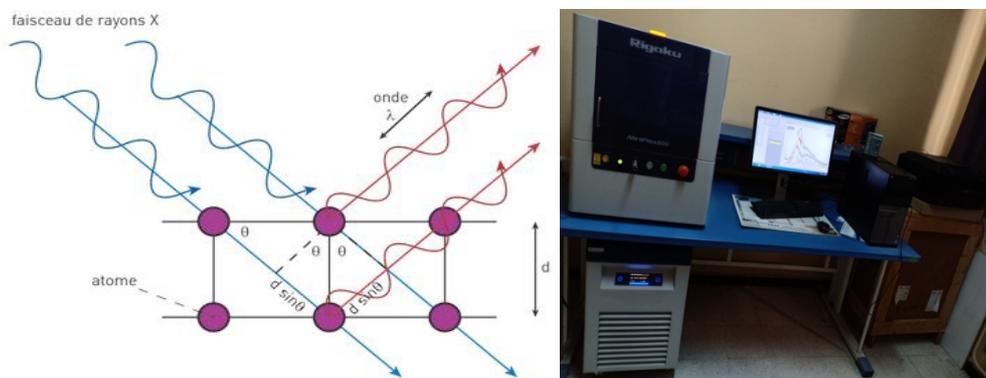


Figure 1. Diffractomètre RigakuMiniFlex 600 et principe de la DRX

L'identification des différentes phases présentes dans le solide se fait par comparaison avec la base de données de l'international Center for Diffraction Data ICDD.

❖ Analyse

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par DRX en utilisant le diffractomètre Rigaku MiniFlex 600 équipé d'une anticathode en cuivre ($\text{Cu K}\alpha$). L'analyse a été réalisée à

température ambiante dans un domaine angulaire 2θ allant de 10° à 80° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 2s (**Figure 1**).

Les poudres ont été broyées finement puis tamisées avant d'être déposées sur porte échantillon pour analyse. Les conditions d'analyse (angle incident des rayons X, pas et durée d'acquisition) ont été optimisés de façon à affiner les diffractogrammes obtenus.

Par ailleurs, la taille moyenne des cristallites \bar{d} (Å) peut être estimée selon l'équation de Debye-Scherrer [13] (**figure 2**):

$$\bar{d} = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

Où : \bar{d} est la taille moyenne des cristallites (Å)

k est un facteur géométrique pris à 0,9

λ est la longueur d'onde du rayonnement ($\lambda = 1,54187\text{Å}$)

θ est l'angle de Bragg (radians)

β est la largeur intégrale du pic (radians).

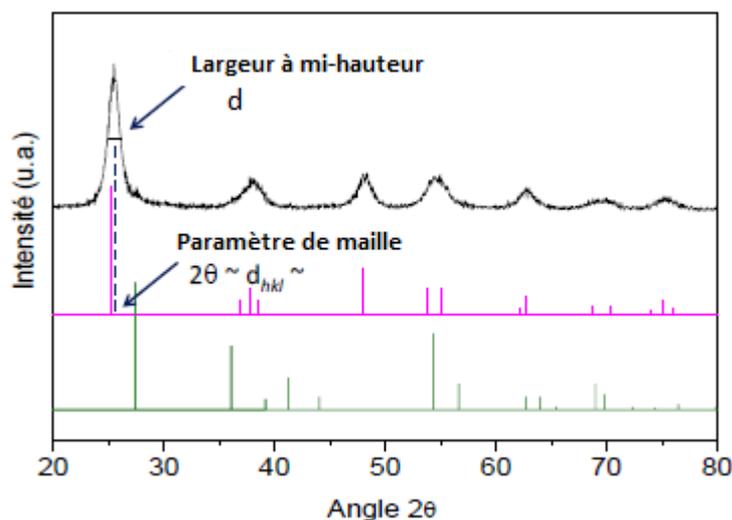


Figure 2. Exemple d'exploitation des données de DRX

4.2.Spectroscopie UV-Visible en Réflexion diffuse (UV-Vis en RD)

Les poudres synthétisées ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible afin de déterminer leurs propriétés optiques. En effet, la spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans les gammes ultraviolet et visible du spectre

électromagnétique (de 200 à 800 nm). Elle permet de caractériser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans ces solides. Cette méthode est une étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Le rayonnement incident, d'énergie $E = h C/\lambda$, est absorbé par le système par passage d'un électron de valence dans un niveau excité. Lorsque l'échantillon est en phase liquide, cette transition s'illustre généralement par de larges bandes d'absorption peu nombreuses. Ainsi, un spectre d'absorption correspond au tracé de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .

La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature des matériaux étudiés peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant réflexion, une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré.

Il existe deux types de réflexions de la lumière : spéculaire R_s et diffuse R_d (**figure 3**). La réflexion spéculaire (R_s) est une réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflexion diffuse (R_d) a lieu lorsque la surface réfléchit à la lumière dans plusieurs directions.

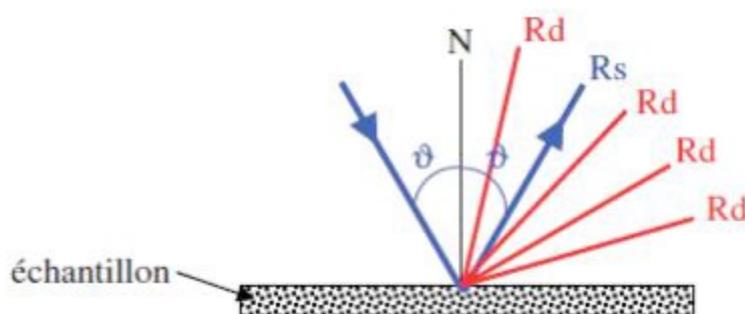


Figure 3. Les types de réflexions observées pour un échantillon solide

De plus, cette technique permet de mesurer la valeur de la largeur de la bande interdite (gap optique) sur des poudres, dans une gamme spectrale allant de 200 à 800 nm. La méthode de Kubelka-Munk [14] a été employée pour le calcul du gap. Elle lie la réluctance R à l'absorbance A par l'équation suivante :

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

Où : α est le coefficient d'absorption, et R est le coefficient de réflexion

Pour un semi-conducteur comme TiO_2 ayant un gap indirect, la valeur du gap (E_g) peut être obtenue à partir de la relation de Tauc :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad (3)$$

Où B est une constante, h est la constante de Plank et ν la fréquence du photon.

Graphiquement, la valeur du gap optique est obtenue par le tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu - E_g)$. L'intersection de la tangente de la courbe avec l'axe des abscisses correspond à la position du gap avec $E_g = h\nu$.

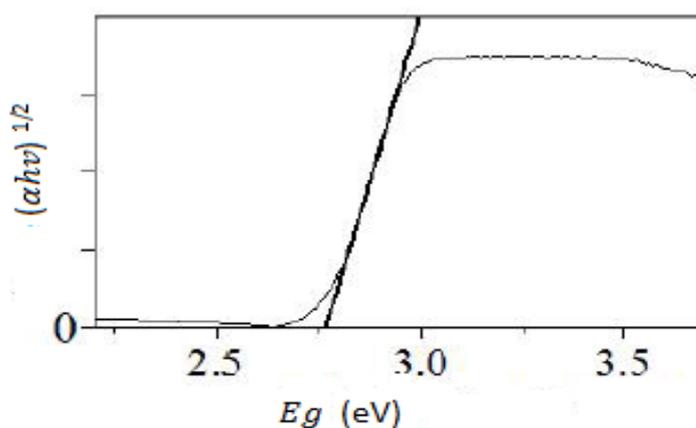


Figure 4 : Exemple de la détermination de l'énergie de gap

Cette technique nous permet de valider facilement la présence ou non de certains matériaux chimiques comme Au, Pt ou Ag.

❖ Analyse

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur varient avec la fréquence, l'intensité

transmise ou réfléchi I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Perkin Elmer Lambda 800 UV/Vis Spectromètre entre 200 et 800 nm avec un temps d'intégration de 0,96 s, une vitesse de balayage de 60 nm/min et une fente de 2 nm.

❖ Déconvolution

Il existe une diversité de logiciels pour traitement de données. Ces derniers sont capables de déduire la composition chimique des échantillons à partir des spectres expérimentaux.

Le PeakFit est un logiciel de traitement utilisé pour la séparation et l'analyse des pics obtenus par spectroscopie et chromatographie. En effet, il peut détecter, séparer et quantifier les pics présents sur chaque spectre. Ce logiciel nous permet de connaître les intensités, les aires, les centres et également la largeur de chaque pic. Parmi les méthodes mathématiques de déconvolution des spectres, nous avons choisi la méthode Gaussienne (**Figure 5**).

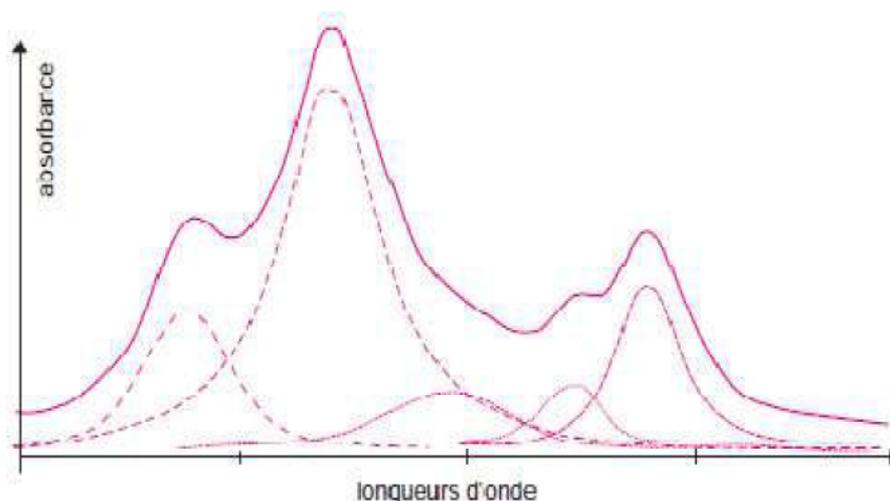


Figure 5. Exemple de déconvolution de spectre

4.3. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a pour objectif de déterminer la nature des fonctions chimiques établies à la surface de chaque échantillon. L'analyse IR détectera ces fonctions sous forme de bandes d'absorption.

❖ Principe

La spectroscopie IR est basée sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par le matériau analysé. Dans des conditions normales de température et de pression, les molécules sont animées de mouvements vibratoires pour une fréquence bien déterminée qui dépend de la nature de cette liaison mais également de son environnement électronique. Lorsque la fréquence du rayonnement électromagnétique, auquel sont exposées ces molécules, est proche de celle de leurs vibrations, ces dernières entrent en résonance ; il y a alors absorption d'énergie qui s'accompagne d'une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Chaque groupement fonctionnel est ainsi caractérisé par des fréquences d'élongation et de déformation. Le domaine infrarouge peut être divisé en trois zones :

- IR proche de 14000 à 4000 cm^{-1} .
- IR moyen de 4000 à 400 cm^{-1} .
- IR lointain de 400 à 200 cm^{-1} .

❖ Analyse

Les spectres infrarouge ont été réalisés en réflexion diffuse en utilisant un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR). La zone d'utilisation de l'IR est entre 4000 et 500 cm^{-1} sur un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier Agilent Technologies Cary 600 série IRTF (**Figure 6**).



Figure 6 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

4.4. Analyse texturale par adsorption-désorption d'azote

Cette technique permet d'accéder aux propriétés texturales des matériaux préparés telles que la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores.

❖ Principe

La méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique est l'étude des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, à sa température d'ébullition (77,4 K). Cette technique consiste à déterminer le volume d'une monocouche de molécules gazeuses adsorbées sur le solide à étudier. La surface de la monocouche étant égale à celle du solide, il suffit de connaître ce volume pour obtenir l'aire spécifique S de l'échantillon sachant que la surface occupée par une molécule N_2 est égale à $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

La mesure commence aux faibles valeurs de pression relative, et la quantité d'azote qui s'adsorbe sur la surface du matériau. La variation du volume adsorbé en fonction de la pression à laquelle il s'adsorbe représente l'isotherme d'adsorption. En mesurant en sens inverse les quantités d'azote qui restent adsorbées aux pressions décroissantes, nous avons l'isotherme de désorption. Un phénomène d'hystérésis a lieu quand ces deux isothermes ne sont pas superposables.

La classification IUPAC décrit six types d'isothermes d'adsorption et quatre types de boucles d'hystérésis [15]. Les isothermes peuvent être décrites par différentes théories, l'une des plus utilisées étant l'équation de Brunauer, Emmet, Teller [16].

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) P}{V_m \cdot C P_0} \quad (4)$$

V_a : Volume d'azote adsorbé ($\text{cm}^3/\text{g TPN}$)

V_m : Volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche ($\text{cm}^3 \text{ TPN}$)

P : Pression

P_0 : Pression saturante du gaz à la température d'adsorption

C : Constante

La forme mathématique de cette équation est une droite sur un domaine de pression relative entre 0,05 et 0,35 mais qui peut varier en fonction du système étudié. Au-delà de ces limites, l'adsorption multicouche devient très importante et la représentation graphique sera une courbe. Sur la partie linéaire, en déterminant l'ordonnée à l'origine $a = \frac{1}{V_m C}$ et la pente de la droite $b = \frac{C-1}{V_m}$, le volume d'azote gazeux équivalent à une monocouche qui s'adsorbe à la surface et se calcule avec :

$$V_m = \frac{1}{(a+b)} \quad (5)$$

La valeur de la constante C , déterminée graphiquement ($C = \frac{b}{a} + 1$) donne une indication sur l'énergie d'adsorption des molécules de la première couche (elles sont proportionnelles). Si la constante C est élevée, l'adsorption des molécules gazeuses se fera davantage pour réaliser d'abord la monocouche et seulement après débutera l'adsorption en multicouches.

L'adsorption-désorption d'azote permet aussi de tirer des informations concernant la distribution poreuse des matériaux. En effet, à l'intérieur d'un pore de faible dimension, un gaz se condense à une pression relative P/P_0 inférieure à l'unité. Toutes les méthodes sont basées sur l'équation de Kelvin ; ou les pores sont supposés cylindriques, ouverts d'un seul côté.

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{2\gamma V_M}{RT r} \quad (6)$$

Avec :

γ : coefficient de tension superficielle ($8,85 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ pour l'azote)

V_M : volume molaire du liquide ($3,741 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'azote)

r : rayon du ménisque de liquide (signe négatif pour l'adsorption)

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : température (K)

La mesure commence aux faibles valeurs de pression d'azote qui va se condenser et remplir d'abord les pores les plus petits. A la pression de vapeur saturante, tous les pores seront remplis. Chaque incrément de pression entraîne l'adsorption d'une nouvelle quantité d'azote [17], dans des pores de diamètres de plus en plus grands ; la méthode nous permet donc de calculer le volume poreux en fonction de la taille des pores. Un modèle très utilisé a été développé par Barret, Joyner et Hallenda (la méthode BJH) [18].

Le diamètre moyen global (dans l'hypothèse de pores cylindriques ouverts d'un côté) est calculé par la relation

$$d = \frac{4 \cdot V}{S} \times 104 \quad (7)$$

d : diamètre moyen (Å), V : volume poreux total (cm^3 / g), S : surface spécifique (m^2 / g)

❖ Analyse

Une masse connue de l'échantillon en poudre est mise dans une cellule qui est dégazée sous vide pendant deux heures à $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Après dégazage, un flux d'azote est injecté pour la partie adsorption et la poudre est refroidie à l'aide d'azote liquide à 77 K . La quantité d'azote adsorbée permet la mesure de la surface disponible par unité de masse. Les mesures ont été réalisées sur un appareil NOVA 1000e Qantachrome instrument (**figure 7**).



Figure 7 : Appareil NOVA 1000e employé pour les mesures d'adsorption/désorption d'azote

4.5. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG-ATD) :

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon lors du traitement en fonction du temps au cours d'un cycle thermique. Chaque perte de masse correspond à une réaction chimique qui se déroule au sein de l'échantillon.

L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un appareil du type LINSEIS.STA.PT.1600 (**figure 8**). Une masse de 20 à 30 mg est introduite dans un creuset en platine supporté sur 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 1000 °C. Le pourcentage de perte de masse a été calculé par la relation :

$$\Delta_m(\%) = \frac{m-m_0}{m_0} \times 100 \quad (8)$$



Figure 8. Appareil ATG type LINSEIS.STA.PT.1600

4.6. Spectrométrie photoélectronique à Rayons X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique est une méthode d'analyse utilisée par les chimistes pour déterminer la structure électronique des atomes et des molécules.

❖ Principe

La mesure par XPS repose sur l'étude de la distribution en énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie $h\nu$ connue. La variation de l'énergie de liaison des photoélectrons en fonction de l'environnement chimique des atomes dont ils sont issus est à l'origine du principal intérêt de cette technique.

En effet, La spectroscopie des photoélectrons mesure les énergies des liaisons des électrons présents à la surface d'un solide. Les valeurs de ces énergies sont propres à la configuration électronique de chaque atome. Ces énergies sont sensibles à l'état d'oxydation de l'atome et à l'environnement chimique de l'électron. La quantité des photoélectrons produits est proportionnelle à la concentration et section efficace des atomes à la surface du solide. L'XPS permet donc d'identifier et quantifier les atomes, leur état d'oxydation et son environnement chimique à la surface d'un solide (**figure 9**).

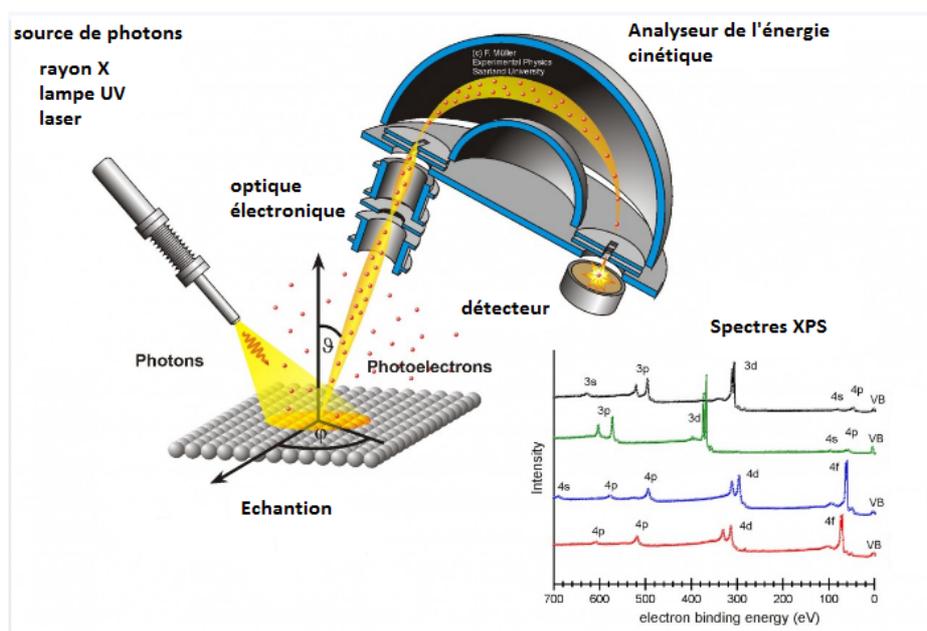


Figure 9. Schéma du système utilisant la spectroscopie photoélectronique (XPS)

❖ Analyse

La caractérisation de surface par spectroscopie photoélectronique (XPS) a été réalisée sur un spectromètre SPECS, fonctionnant avec une énergie de passage constante de 40eV. La chambre principale du spectromètre a été maintenue à $5-6 \cdot 10^{-10}$ bars et la machine était équipée d'un analyseur d'électrons hémisphérique PHOIBOS 150 9MCD, utilisant Al K α ($h\nu$) 1486,6 eV à 250 W et 12,5 Kv. Le signal Zn 2p $^{3/2}$ (1022,4 eV) a été utilisé comme référence d'énergie interne dans toutes les mesures. Tous les spectres photoélectroniques ont été analysés à l'aide du logiciel Casa-XPS. Ces caractérisations ont été effectuées en Espagne, au niveau de l'institut des sciences des matériaux de Séville (ICMS).

4.7. Spectrométrie par Fluorescence des Rayons X (FRX)

La FRX est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique ; la fluorescence de rayons X qui permet d'obtenir des analyses élémentaires quantitatives.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, il est possible en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en chaque élément. Les caractérisations par FRX ont été réalisées en Espagne, au niveau de l'institut des sciences des matériaux de Séville (ICMS).

5. Test photocatalytique

Le principe du test photocatalytique consiste à détruire un polluant organique présent dans l'eau en employant un catalyseur sous irradiation (UVC =245 nm ou UVA= 360 nm).

5.1.Le méthyle Orange

Le méthyle Orange (MO) est un colorant azoïque caractérisé par le groupe fonctionnel Azo (-N = N-) unissant deux groupements aryles différents.

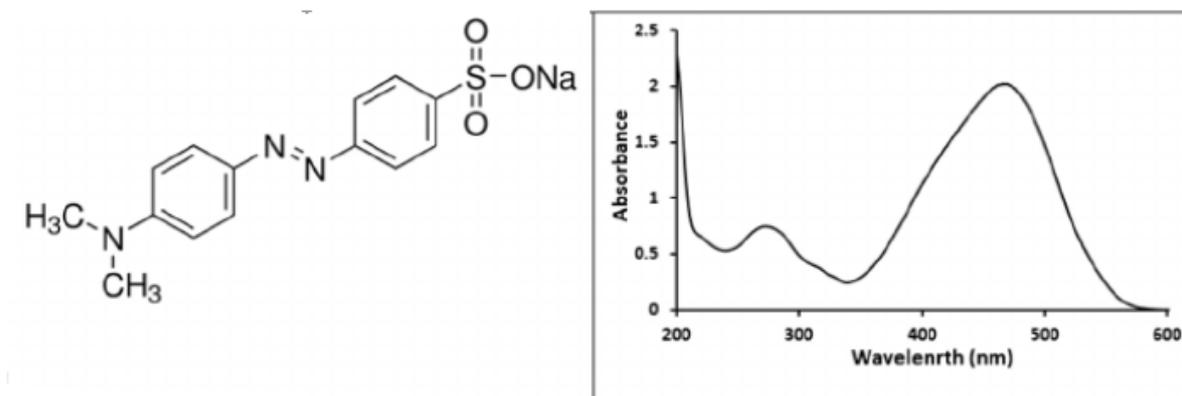


Figure 10 :Structure chimique développée et spectre d'absorption UV-Vis du (MO)

5.2.Photodégradation du méthyle orange (MO)

Une masse de catalyseur à tester (50 mg) est introduite dans un photoréacteur monolampe (**Figure 11**) avec 150 mL d'une solution aqueuse de méthyle orange (20 ppm). Le mélange est agité pendant 30 min dans l'obscurité afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption du polluant.



Figure 11. Photoreacteur utilisé dans la photodégradation du MO

Par la suite, un prélèvement est effectué, correspondant à la concentration initiale du polluant. A partir de ce moment (t_0), l'irradiation par les lampes est déclenchée et la cinétique de la réaction est effectuée par des prélèvements à des temps réguliers.

La solution aqueuse est ensuite analysée par un spectrophotomètre d'absorption de type SPECORD 200 PLUS-223E1769C afin de suivre l'évolution de la concentration. La durée de la cinétique de dégradation photocatalytique peut varier selon le composé organique à dégrader ainsi que la puissance de l'irradiation utilisée.

La conversion pour chaque catalyseur est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\text{Conversion (\%)} = 100 \times \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (9)$$

C_0 concentration initiale à l'instant t_0

C_t concentration à l'instant t

5.3. Mesure du carbone organique total (COT)

La mesure du carbone organique total a été réalisée sur un appareil de marque Shimadzu modèle TOC-VCSH, à l'Institut des Sciences des Matériaux de Séville (ICMS), Espagne. Le COT est déterminé par la mesure du carbone organique non-purgeable (NPOC). En ajoutant de l'acide chlorhydrique à l'échantillon sous bullage d'air, le carbone sous forme inorganique est transformé en CO₂ et purgé. Par la suite, une combustion de l'échantillon dans un four chauffé à 600°C en présence d'un catalyseur adéquat, permet l'oxydation du carbone organique en CO₂. Le CO₂ ainsi formé est détecté par infrarouge. Un étalonnage externe permet de calculer la quantité de carbone total en fonction de l'aire du pic obtenu. Deux mesures sont effectuées pour chaque échantillon et la moyenne est retenue. Le COT est le paramètre le plus important pour déterminer si l'échantillon contient encore des matières organiques polluantes ou pas.

Le taux de minéralisation de l'échantillon est calculé selon l'équation (10) :

$$\text{Minéralisation (\%)} = \frac{COT_{initial} - COT_{final}}{COT_{initial}} \times 100 \quad (10)$$

Références

- [1] G. Wang, L. Feng, R.L. Luck, D.G. Evans, Z. Wang, X. Duan, Sol-gel synthesis, characterization and catalytic property of silicas modified with oxomolybdenum complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 241 (2005) 8-14.
- [2] C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, Silver-modified ZnO highly UV-photoactive, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356 (2018) 112-122.
- [3] N.E. Kolli, L. Delannoy, C. Louis, Bimetallic Au-Pd catalysts for selective hydrogenation of butadiene: Influence of the preparation method on catalytic properties, *Journal of Catalysis*, 297 (2013) 79-92.
- [4] S. Yang, M. Besson, C. Descorme, Catalytic wet air oxidation of formic acid over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts at low temperature and atmospheric pressure, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (2010) 282-288.
- [5] G. Chen, C. Xu, X. Song, W. Zhao, Y. Ding, S. Sun, Interface Reaction Route to Two Different Kinds of CeO₂ Nanotubes, *Inorganic Chemistry*, 47 (2008) 723-728.
- [6] G. Chen, S. Sun, X. Sun, W. Fan, T. You, Formation of CeO₂ Nanotubes from Ce(OH)CO₃ Nanorods through Kirkendall Diffusion, *Inorganic Chemistry*, 48 (2009) 1334-1338.
- [7] W.-Q. Han, L. Wu, Y. Zhu, Formation and Oxidation State of CeO_{2-x} Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 12814-12815.
- [8] N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, Influence of nanoparticles oxidation state in gold based catalysts on the product selectivity in liquid phase oxidation of cyclohexene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374-375 (2013) 1-6.
- [9] N. Ameer, A. Berrichi, S. Bedrane, R. Bachir, Preparation and Characterization of Au/Al₂O₃ and Au-Fe/Al₂O₃ Materials, Active and Selective Catalysts in Oxidation of Cyclohexene, *Advanced Materials Research*, 856 (2014) 48-52.
- [10] N. Ameer, G. Ferouani, Z. Belkadi, R. Bachir, J.J. Calvino, A. Hakkoum, A novel approach for the preparation of silver nanoparticles supported on titanate nanotubes and bentonite-application in the synthesis of heterocyclic compound derivatives, *Materials Research Express*, 6 (2019) 125051.
- [11] A. Hakkoum, N. Ameer, R. Bachir, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, Activity of Bimetallic Gold-Iron Catalysts in Adipic Acid Production by Direct Oxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen Activity of Bimetallic Gold-Iron Catalysts in Adipic Acid Production by Direct Oxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen.
- [12] G. Ferouani, N. Ameer, R. Bachir, Preparation and characterization of supported bimetallic gold-iron nanoparticles, and its potential for heterogeneous catalysis, *Research on Chemical Intermediates*, 46 (2020) 1373-1387.
- [13] D. Mitoraj, A. Jańczyk, M. Strus, H. Kisch, G. Stochel, P.B. Heczko, W. Macyk, Visible light inactivation of bacteria and fungi by modified titanium dioxide, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 6 (2007) 642-648.
- [14] E.L. Simmons, Diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories, *Applied Optics*, 14 (1975) 1380-1386.
- [15] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional), in: *Pure and Applied Chemistry*, 54 (1982) 2201-2218.
- [16] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [17] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219.

[18] P.D.L. Mercera, J.G. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross, Zirconia as a support for catalysts: Evolution of the texture and structure on calcination in air, *Applied Catalysis*, 57 (1990) 127-148.

Chapitre 3

Caractérisation des photocatalyseurs

Ce chapitre comportera les résultats des différentes techniques de caractérisations physico-chimiques que nous avons utilisé pour connaître l'évolution structurale et texturale de supports utilisés (TiNPs, CeNPS et CeNTs) en fonction de la nature du dopant ; Pt, Au, Ag.

1. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs à base de TiNPs

Les matériaux à base de nanoparticules de TiO₂ ont été caractérisés en employant différentes techniques d'analyse.

1.1 Caractérisation par Fluorescence X (FRX)

La composition chimique des échantillons mono et bimétalliques est récapitulée dans le tableau 1. Cette analyse a été effectuée dans le but de déterminer les teneurs réelles en métal des catalyseurs. Pour les catalyseurs 0,8%Pt/TiNPs et 1%Pt/TiNPs, les teneurs réelles en platine sont de 0,79 et 0,99% respectivement. Pour le catalyseur bimétallique 1%Pt-1%Au/TiNPs, les teneurs sont de 0,95% en platine et 0,91% en or. Étant donné que les teneurs en métal théoriques et réelles soient très proches (avec un taux de dépôt > 90% dans tous les cas), il est raisonnable de faire une extrapolation pour les autres échantillons qui n'ont pas pu être caractérisés par FRX (à savoir 2%Pt/TiNPset 2%Au/TiNPs). La connaissance de la teneur réelle en métal permet d'une part de valider la méthode de synthèse si la teneur réelle est proche de la teneur théorique mais aussi de déterminer le nombre total de sites actifs métalliques présents dans le catalyseur.

Tableau 1 : Composition chimique des matériaux à base de TiNPs

Matériau	FRX			
	O	Pt	Ti	Au
0,8%Pt/TiNPs	39,83	0,79	59,38	/
1%Pt/TiNPs	39,72	0,99	59,29	/
1%Pt-1%Au/TiNPs	39,37	0,95	58,77	0,91

1.2 Caractérisation par diffraction des Rayons X(DRX) :

La caractérisation par DRX permet de déterminer les différentes phases présentes dans chaque catalyseur, ainsi que la taille de l'oxyde de titane et des particules métalliques (Pt, Au).

Les diffractogrammes de l'ensemble des matériaux à base de TiNPs sont présentés sur la **figure 1**. A partir de ces diffractogrammes nous pouvons dire que l'oxyde de titane préparé montre la présence de trois phases : anatase (Fichier JCPDS21-1272), rutile (Fichier JCPDS21-1276) et brookite (Fichier JCPDS29-1360). La phase anatase (tétraogonale) est détectée à $2\theta = 25,52^\circ; 36,21^\circ; 37,81^\circ; 39,40^\circ; 48,20^\circ; 54,47^\circ; 56,76^\circ; 62,88^\circ; 64,22^\circ; 69,17^\circ; 70,00^\circ; 75,28^\circ$ et $76,54^\circ$, qui correspondent respectivement aux faces (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204), (116), (220), (107) et (215). La phase rutile (tétraogonale) est observée à $2\theta = 27,66^\circ$ et $41,41^\circ$. La phase brookite orthorhombique apparaît à $2\theta = 30,87^\circ$.

Dans le cas des matériaux supportés, la présence du Pt à la surface de l'oxyde de titane et l'augmentation de sa quantité n'entraînent pas de variation significative de la structure du catalyseur. On observe que les catalyseurs à 0,8 et 1% ne présentent aucun pic correspondant au platine, ce qui est dû à la faible charge métallique. Dans le cas du catalyseur 2%Pt/TiNPs, la présence de platine métallique a été facilement détectée à $2\theta = 39,4^\circ, 45,9^\circ$ et 67° . Cependant, nous observons aussi la disparition du pic correspondant à la phase anatase à $2\theta = 25,52^\circ$ et ceci après le dépôt de platine.

Dans le cas du catalyseur Au/TiNPs, nous remarquons la présence de l'or qui a été détecté à $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ$ et 76° . La disparition du pic qui correspond à la phase anatase ($2\theta = 25,52^\circ$ et $48,20^\circ$) est aussi détectée.

Dans le cas du catalyseur bimétallique Pt-Au/TiNPs, nous confirmons la présence de l'or à $2\theta = 44^\circ, 64^\circ$ et 76° ainsi que le platine métallique à $2\theta = 39,25^\circ$. Dans ce cas, nous remarquons aussi la disparition des pics de diffraction correspondant à la phase anatase ($2\theta = 25,52^\circ$ et $48,20^\circ$).

La disparition de la phase anatase après ajout du métal pourrait s'expliquer par une réorganisation cristallographique des nanoparticules de TiO_2 sous l'effet du traitement thermique que subit l'échantillon durant sa synthèse, et même probablement pendant la photodéposition du métal. Le platine et l'or pourraient eux-mêmes catalyser la transformation de l'anatase en rutile.

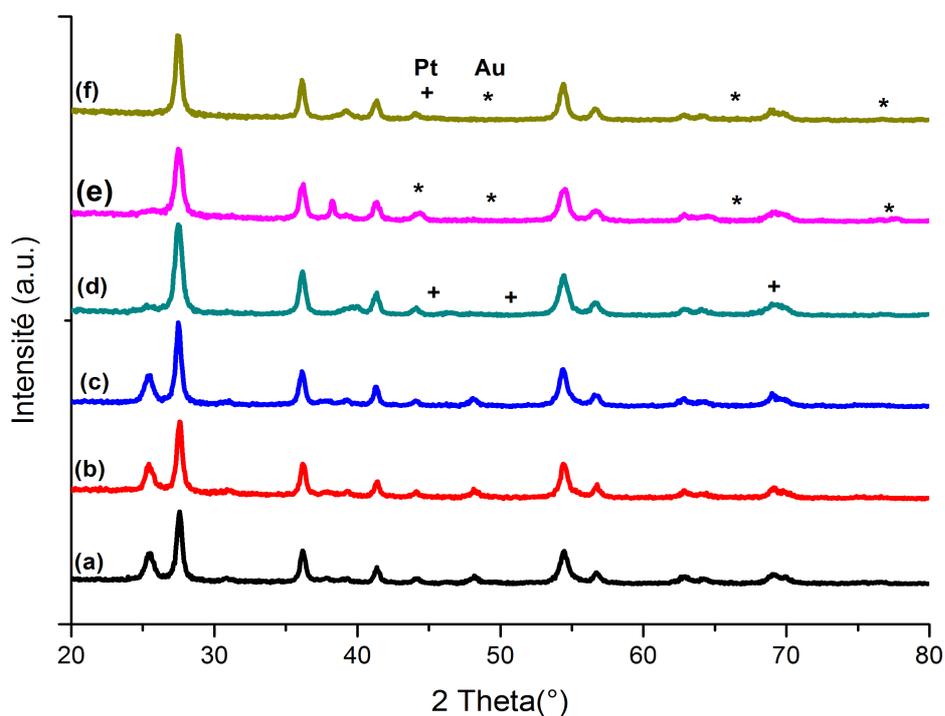


Figure 1. Diffractogrammes RX des matériaux :**(a)** TiNPs, **(b)** 0,8% Pt/TiNPs, **(c)** 1% Pt/TiNPs, **(d)** 2% Pt/TiNPs, **(e)** 2% Au/TiNPs et **(f)** 1%Pt-1%Au/TiNPs

Les tailles moyennes des différentes phases de TiO_2 sont de l'ordre de 6 à 8 nm, comme indiqué dans le tableau 2, ce qui nous autorise à utiliser l'appellation nanoparticules (TiNPs). Il faut noter que ces tailles restent sensiblement les mêmes après introduction du platine ou de l'or. Les pics de diffraction des deux métaux Au et Pt étant de très faible intensité, engendrant une erreur trop importante sur le calcul des tailles moyennes des particules métalliques, ces dernières n'ont pas été déterminées.

Tableau 2 : Tailles moyennes des phases rutile, anatase, brookite

Phase cristallographique	d (nm)
Rutile	6
Anatase	8
Brookite	7

1.3 Propriétés texturales des matériaux préparés

Les propriétés texturales des matériaux, caractérisées par adsorption-désorption d'azote sont résumées dans le **tableau 3**. Les résultats indiquent que le dépôt de métal sur la surface des TiNPs entraîne une légère diminution de la surface spécifique de l'oxyde de titane ; comme dans le cas du catalyseur bimétallique. Ce phénomène peut s'expliquer par le blocage partiel des pores par de petits agrégats de particules métalliques. Notons que la diminution de surface est plus importante pour le catalyseur bimétallique ce qui pourrait s'expliquer par la taille importante des particules métalliques (Pt et Au) dans ce matériau. Ceci est en accord avec les résultats DRX où les raies de diffraction des deux métaux apparaissent clairement.

Tableau 3 : Propriétés texturales des matériaux à base de TiNPs

Matériau	S_{BET} (m^2/g)	Volume total des pores (cm^3/g)
TiNPs	37	0,14
0,8%Pt/TiNPs	36	0,23
1%Pt/TiNPs	30	0,22
2%Pt/TiNPs	33	0,20
2%Au/TiNPs	28	0,25
1%Pt-1%Au/TiNPs	21	0,13

1.4 Caractérisation par Spectroscopie Photoélectronique des rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique (XPS) nous permet d'effectuer des analyses afin de déterminer la structure chimique et électronique des matériaux étudiés. Elle nous permet également d'identifier les états de valence des différentes espèces présentes.

Les spectres XPS des échantillons Ti 2p, O 1s, Au 4f et Pt 4f sont représentés sur la **figure 2**. Les valeurs de l'énergie de liaison ont été calibrées en utilisant le pic C 1s (285,2 eV) comme standard interne. Les énergies de liaison 458,6 et 464,3 eV correspondent au Ti 2p_{3/2} et Ti

$2p_{1/2}$ de Ti (IV), respectivement. **La figure 2.A** montre les spectres O (1s) équipés d'une distribution gaussienne. Le pic à 531,8 eV est attribué au –OH, tandis que l'énergie de liaison 529,7 eV correspond à Ti – O dans lequel la valence du Ti est 4 [1].

Sur **la figure 2.A**, le pic Pt 4f du catalyseur 0,8% Pt/TiNPs montre la présence de quatre pics correspondant aux espèces oxygénées de Pt^{2+} et Pt^{4+} présentes sous la forme de PtO centrées à 72,2eV ($4f_{7/2}$) et 75,5eV ($4f_{5/2}$), et aussi de l'espèce PtO_2 localisées à 73,2 eV ($4f_{7/2}$) et 76,7 eV ($4f_{5/2}$), respectivement [2-4].

Dans le cas du catalyseur 1% Pt/TiNPs (**Fig. 2.B**), nous observons les mêmes pics avec un très petit décalage (<1eV) qui peut être lié à la chimisorption d'adsorbats électronégatifs tels que l'oxygène ou le monoxyde de carbone qui peuvent induire un déplacement positif de l'énergie de liaison [4, 5].

Les pics du catalyseur Au/TiNPs (**Fig. 2.C**) montrent l'existence de l'or métallique Au^0 qui est l'état d'oxydation unique des espèces d'or à la surface de l'oxyde de titane. Les deux pics d'or métallique correspondent à 84,0 eV et 87,6 eV liés à $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ respectivement [6, 7].

Enfin, le catalyseur bimétallique (**figure 2D**) présente quatre types d'espèces métalliques : Pt^{4+} , Pt^0 , Au^{3+} et Au^0 à des quantités de : 22,4, 77,2, 5,98 et 94,02%, respectivement. Les quatre pics correspondant aux espèces Pt^0 et Pt^{4+} sont situés à 71,4 eV ($4f_{7/2}$), 74,7 eV ($4f_{5/2}$) et 73,2 eV ($4f_{7/2}$), 76,7 eV ($4f_{5/2}$), respectivement [2, 4]. Alors que Au^{3+} apparaît à 83,9 eV ($4f_{7/2}$), 87,5 eV ($4f_{5/2}$) et Au^0 est situé à 86,5 eV ($4f_{7/2}$) et 89,9 eV ($4f_{5/2}$) [6, 7].

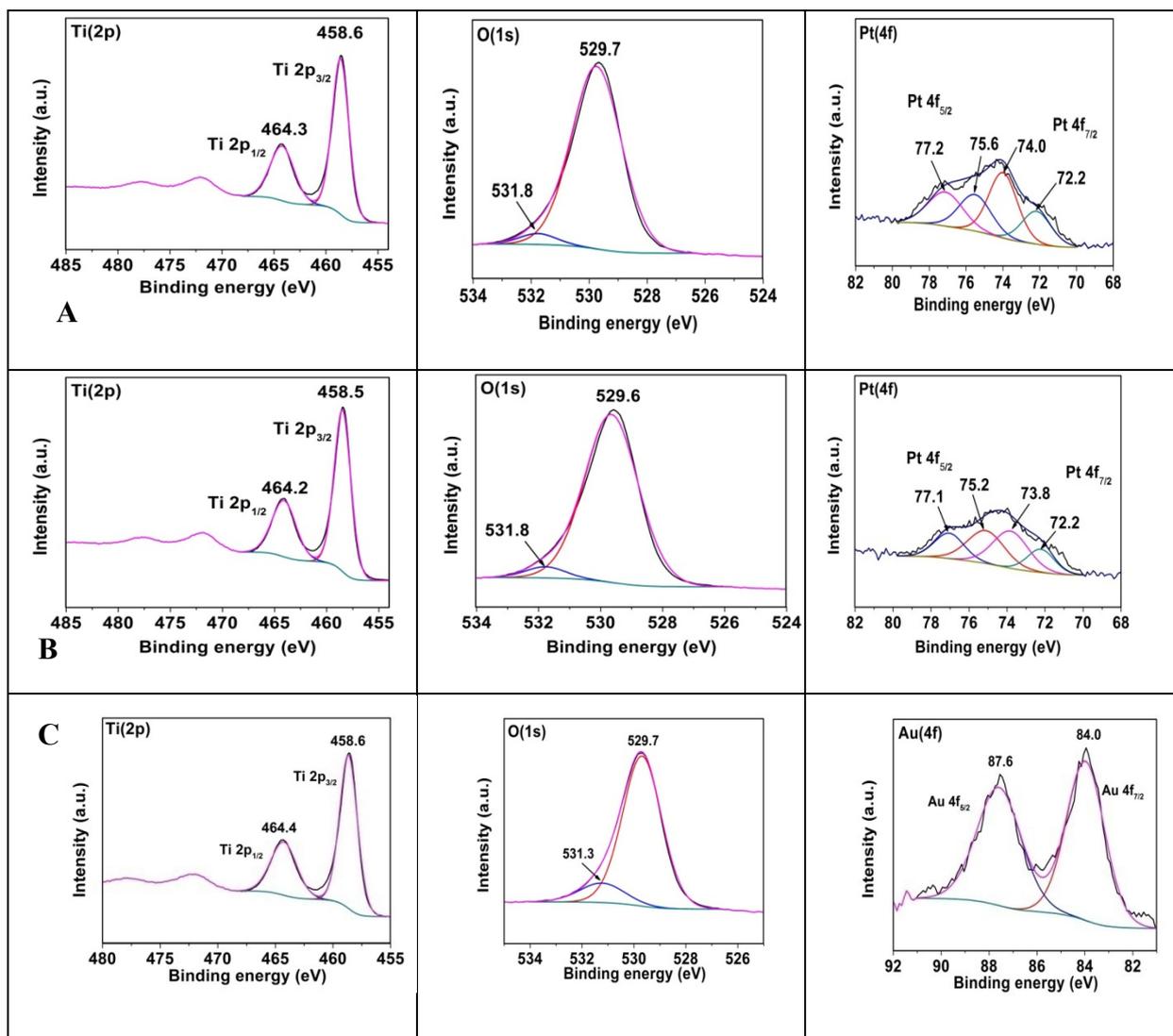


Figure2. Analyse XPS des matériaux à base de TiNPs
(A) 0,8%Pt/TiNPs, **(B)** 1%Pt/TiNPs, **(C)** 2%Au/TiNPs

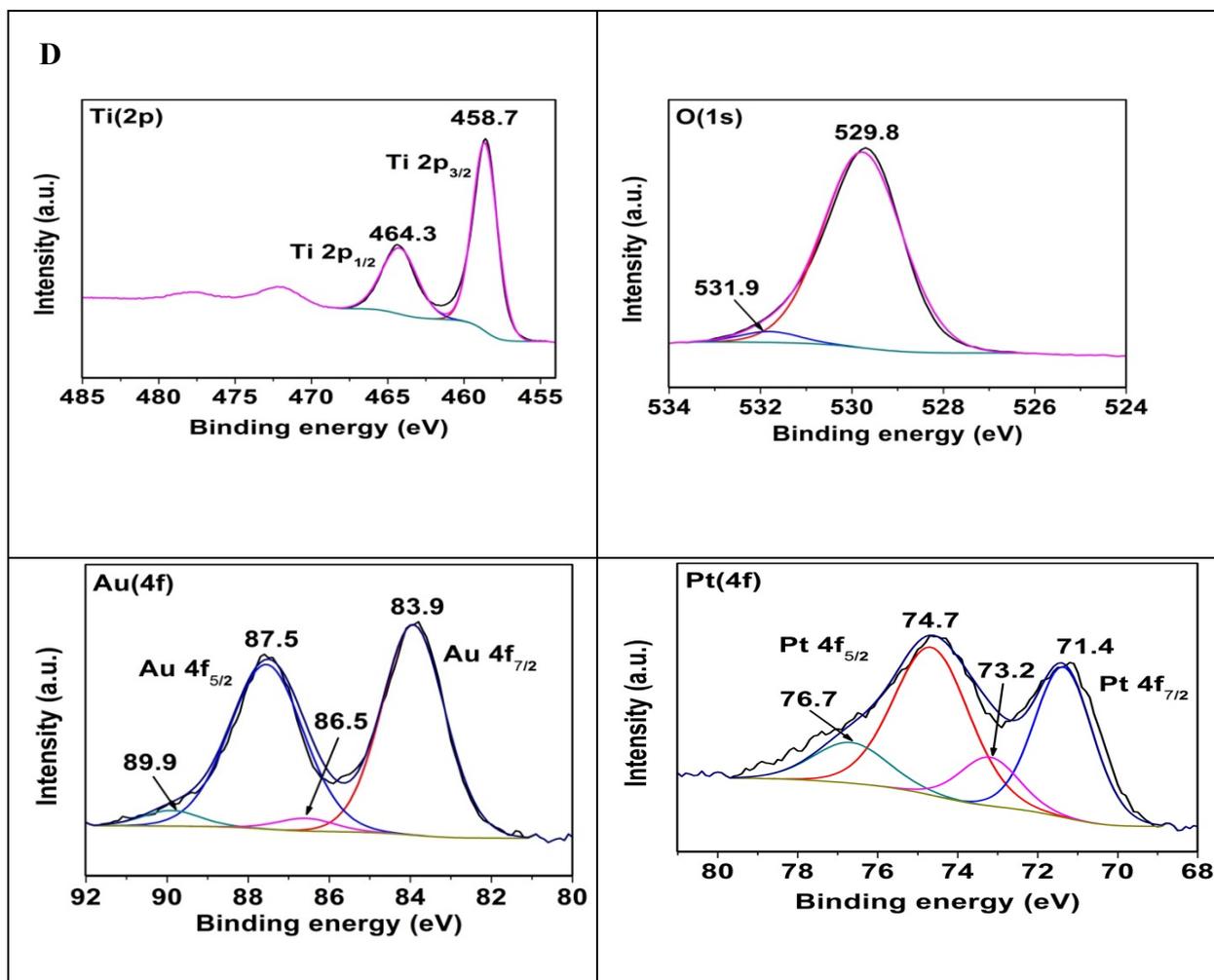


Figure2 bis. Analyse XPS des matériaux à base de TiNPs (D) Pt-Au/TiNPs

1.5 Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)

La caractérisation par UV-Vis en RD permet de déterminer la nature et l'état d'oxydation des espèces présentes dans chaque matériau (Au et Pt), et de détecter l'influence de la composition du support sur la nature des espèces présentes pour chaque catalyseur.

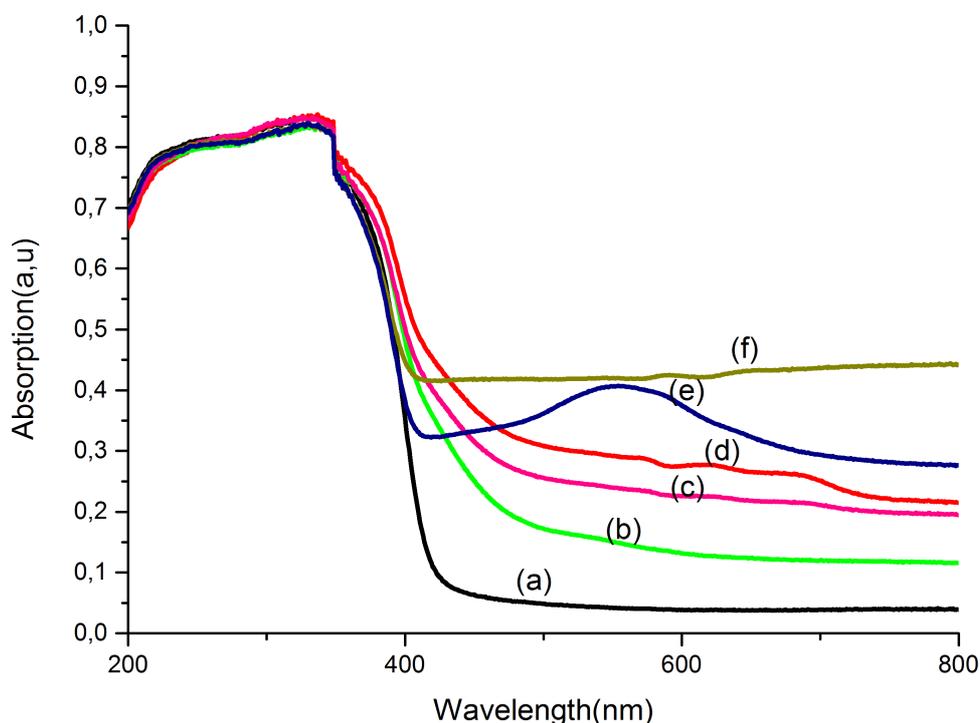


Figure 3. Spectres UV-Vis en RD des catalyseurs : (a) TiNPs, (b) 0,8%Pt/TiNPs, (c) 1%Pt/TiNPs, (d) 2%Pt/TiNPs, (e) 2%Au/TiNPs et (f) 1%Pt-1%Au/TiNPs

Les déconvolutions des spectres sont représentées sur la **figure 4**.

Le spectre de TiNPs (**Fig.4.a**) présente une forte absorption dans la zone UV [200-400 nm] qui peut être liée à la présence de la phase anatase [8]. En effet, la phase anatase montre une absorption importante dans la zone 210 - 340 nm [9-11]. Nous remarquons aussi la présence d'une bande additive dans la gamme UVA [320-400 nm], qui pourrait être liée à la présence de la phase brookite [12, 13].

Après métallisation, les bandes liées à l'oxyde de titane sont toujours présentes avec un léger décalage par rapport au spectre de TiNPs ce qui pourrait s'expliquer par l'interaction métal-support [14].

Le spectre UV-Vis en RD des catalyseurs Pt/TiNPs sont représentés sur la figure **4.b, 4.c, 4.e**. Ces catalyseurs présentent deux bandes centrées à 450 et 530 nm correspondant aux espèces

Pt⁴⁺ et Pt²⁺, ce qui est parfaitement en accord avec les résultats XPS. Bien que dans le cas du catalyseur le moins chargé (0,8%Pt), la seconde bande est d'une intensité très faible mais visible, nous avons obtenu typiquement les mêmes bandes dans le cas des trois catalyseurs à base de platine. Cela confirme que l'état d'oxydation ou la nature des espèces Pt présentes en surface du support n'est pas influencée par la quantité de Pt déposée.

Le catalyseur Au/TiNPs montre une absorption importante centrée à 558 nm (**Fig.4.f**); qui est attribuée à la bande de résonance plasmonique liée aux nanoparticules d'or réduites et de formes sphériques (Au⁰) [15-18]. Par conséquent, la bande à 446 nm pourrait être liée aux clusters d'or Au_n (1 <n <10) [19, 20].

Enfin, le catalyseur bimétallique Pt-Au/TiNPs est représenté dans la **figure 4.g**. Quatre bandes dans la région visible sont observées à 424, 540, 619 et 674 nm. Dans ce cas, les résultats XPS ont déjà montré la présence de quatre espèces : Au³⁺, Au⁰, Pt⁴⁺ et Pt⁰. Pour les nanoparticules d'or, l'absorbance à 540 nm correspond à la bande plasmonique de l'or métallique Au⁰ [17, 18], l'absorbance à 619 nm est attribuée à la transition d-d dans les ions Au³⁺ stabilisés à la surface de l'oxyde de titane [18, 21-24]. Les autres bandes à 424 et 674 nm sont attribuées aux Pt⁴⁺ et Pt⁰, respectivement.

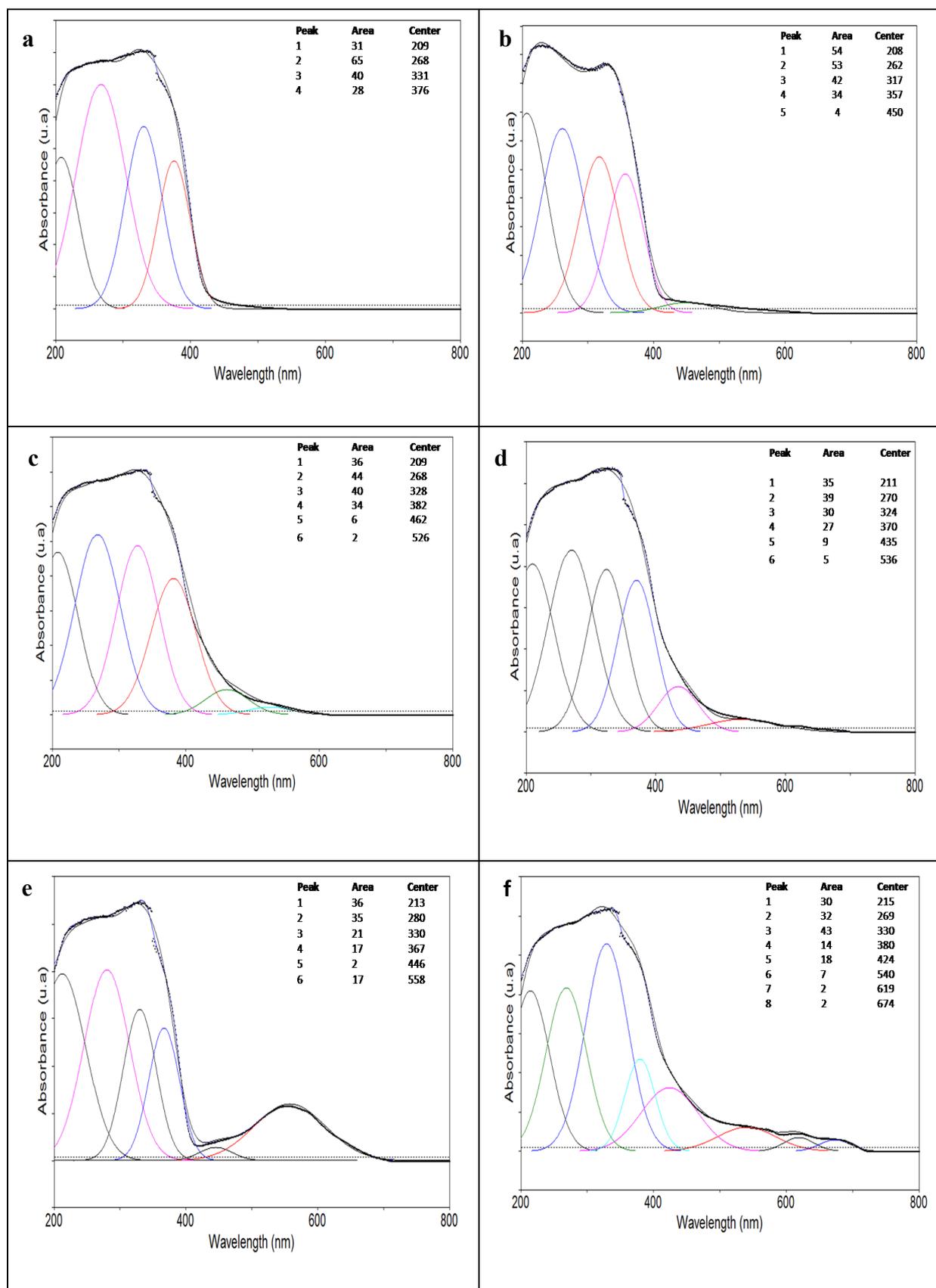


Figure 4. Déconvolution des spectres UV-Vis en RD de : (a) TiNPs, (b) 0,8%Pt/TiNPs, (c) 1%Pt/TiNPs, (d) 2%Pt/TiNPs, (e) 2%Au/TiNPset (f) 1%Pt-1%Au/TiNPs.

1.6 Caractérisations Optiques

Les valeurs de la bande gap optique (E_g) des matériaux étudiés sont déterminées par l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

Dont α est le coefficient d'absorption, $h\nu$ est l'énergie des photons, A est la constante relative au matériau semi-conducteur et n est la valeur qui dépend de la nature de la transition (1 pour une transition directe et 4 pour une transition indirecte). La fonction $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction du $h\nu$ est extrapolée à $\alpha = 0$ pour donner les valeurs E_g des matériaux étudiés (**figure 5**). Les valeurs des énergies de gap obtenues sont résumées dans le **tableau 4**.

Tableau 4. Propriétés optiques des matériaux à base de TiNPs

Matériau	E_g (eV)
TiNPs	2,8
0,8%Pt/TiNPs	2,4
1%Pt/TiNPs	2,3
2%Pt/TiNPs	2,7
2%Au/TiNPs	2,6
1%Pt-1%Au/TiNPs	2,6

Les résultats indiquent que les catalyseurs Pt et Au supportés sur TiNPs présentent un grand décalage vers la zone rouge pour l'adsorption (**Fig.5**). Les valeurs de E_g sont situées entre 2,3 et 2,7 eV. Ces valeurs sont inférieures à celles des TiNPs seules (2,8 eV). L'absorption dans le visible des catalyseurs métallisés est attribuée à la bande plasmonique des nanoparticules métalliques qui améliore l'absorption du matériau dans le visible [21].

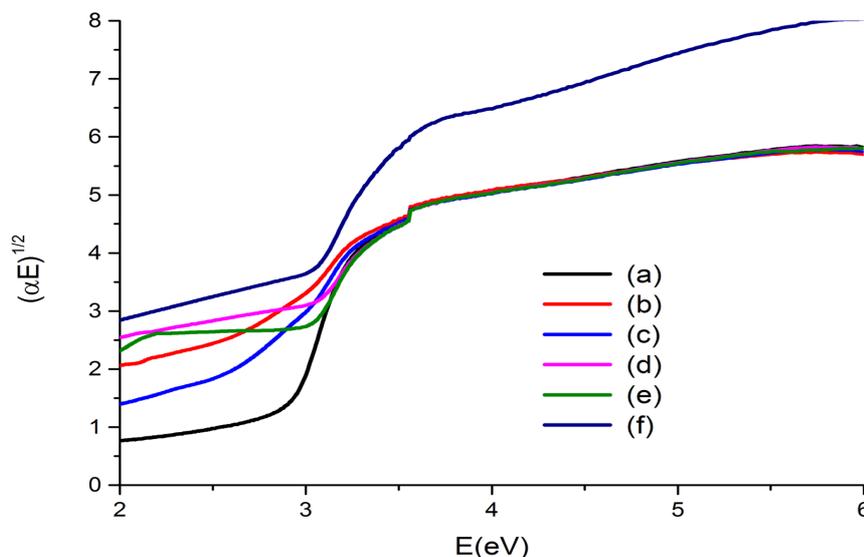


Figure 5. Evolution du $(\alpha E)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour les catalyseurs (a) TiNPs, (b) 0,8%Pt/TiNPs, (c) 1%Pt/TiNPs, (d) 2%Pt/TiNPs, (e) 2%Au/TiNPset (f) Pt-Au/TiNPs.

2. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs à base des CeNPs et CeNTs :

2.1 Caractérisation par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle (ATG-ATD)

La caractérisation par ATG-ATD permet de déterminer l'évolution thermique des CeNPs et CeNTs séchés afin de connaître les différentes transformations chimiques qui ont lieu au cours du traitement. Elle permet aussi de déterminer la stabilité thermique par la connaissance des masses perdues en fonction de la température et par la détermination de la température maximale de chauffage.

La **figure 6** montre les profils ATG-ATD des CeNPs séchés. La courbe ATD montre un pic endothermique à 100°C qui est attribué à la déshydratation du solide par l'évaporation de l'eau absorbée. La seconde perte de poids est localisée entre 210 et 280°C ; et est associée à la perte des groupes hydroxydes suivie par la cristallisation de l'oxyde de cérium.

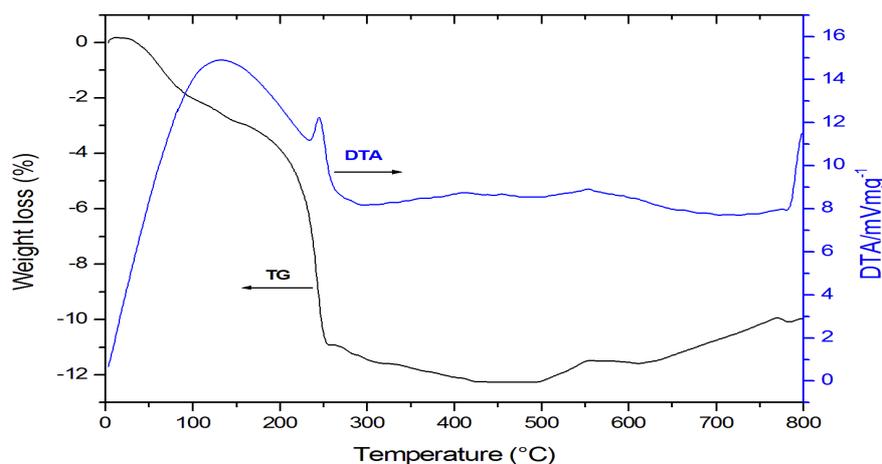
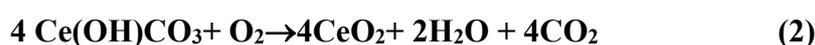


Figure 6. Profils ATG-ATD des CeNPs séchés

La **figure 7** montre les profils ATD-ATG des CeNTs. La courbe ATG montre que les CeNTs commencent à se décomposer à environ 100°C avec une perte de poids de l'ordre de 5,1 %. Le poids total de la perte entre 100 et 250 °C est de 2%. Une dernière perte de masse située dans la gamme de température 250 – 350°C (1,2%). Nous pouvons attribuer les pertes de masses en premier lieu à la désorption des molécules d'eau physisorbées et à la déshydratation du matériau en second lieu suivant la réaction [25]:



La courbe ATD montre un pic endothermique avec un maximum situé à 190°C. La plage de température du pic endothermique dans cette courbe coïncide bien avec celle de la perte de poids dans la courbe ATG, correspondant au comportement endothermique de la décomposition du Ce(OH)CO_3 en CeO_2 . D'autres travaux montrent que les pertes de masses lors de l'augmentation de la température sont dues au rétrécissement des nanotubes et la diminution de leurs tailles, i.e : diminution de la longueur, diamètre intérieur et extérieur des nanotubes [26]. Pour cette raison, nous avons évité de traiter thermiquement les CeNTs.

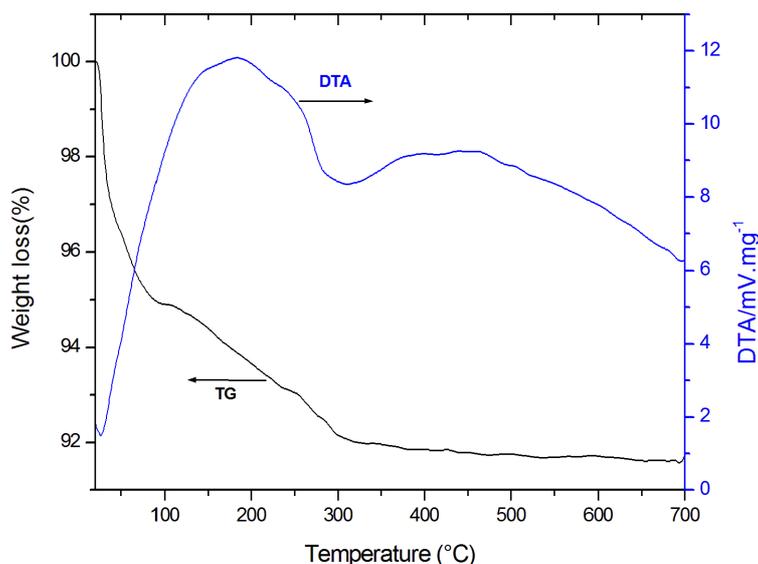


Figure 7. Profils ATG-ATD des CeNTs séchés.

2.2 Caractérisation par diffraction des rayons X(DRX)

La caractérisation par DRX permet de déterminer les différentes phases présentes dans chaque catalyseur, ainsi que la taille des cristallites métalliques (Au, Ag ou Pt) déposées sur l'oxyde de cérium.

La figure 8 présente les diffractogrammes de RX des matériaux à base des CeNPs. La cérine présente les raies attribuées à la structure cubique de la fluorite avec un paramètre de maille $a=5,430\text{\AA}$ (fichier JCDS N°01-080-4829). La taille moyenne des particules de CeNPs est de l'ordre de 16nm (voir tableau 5). Les diffractogrammes des catalyseurs supportés séchés et calcinés ne montrent aucune raie caractéristique des particules métalliques d'Ag ou de Pt. Ceci peut être lié à la bonne distribution des particules métalliques à la surface du support et les tailles réduites que possèdent ces particules malgré une teneur métallique de 2% [27].

En revanche, le catalyseur Au/CeNPs présente des raies à $2\theta= 38^\circ$ et $44,4^\circ$ correspondant aux faces (111) et (200) de l'or. La taille moyenne des particules d'or est de l'ordre de 12 nm.

Nous avons constaté également un léger décalage vers des valeurs de 2θ plus faible lié à une augmentation de la taille des cristallites de cérine après introduction des métaux nobles (voir tableau 5). Ce phénomène a été déjà observé par plusieurs groupes de recherche comme A.

Luengnaruemitchai et al. [27] qui ont montré que la taille des particules de CeO_2 dépendait de la nature du métal ; des tailles de l'ordre de 34,8 et 14,5 nm pour Pt/CeO_2 et Au/CeO_2 , respectivement ont été trouvées. M. M. Khan et son groupe [28] ont évoqué que le faible shift vers des valeurs plus faibles de 2θ de DRX des nanocomposites Au@CeO_2 en le comparant avec son homologue CeO_2 n'est pas due à l'incorporation des AuNPs dans la maille du CeO_2 ; mais plutôt à l'ancrage de très petites AuNPs à la surface de l'oxyde de cérium et aussi aux défauts d'empilement de la cérine. Ils attribuent l'augmentation de la taille des cristallites qui passe de 25 à 28,5 nm à l'ancrage des AuNPs de la cérine. D'autres travaux [29, 30] ont reporté que les nanocristaux de la cérine contiennent des défauts structuraux ; ces défauts d'empilement provoquent un stress dans le réseau cristallin et ce stress est responsable du faible décalage des pics DRX vers des angles inférieurs.

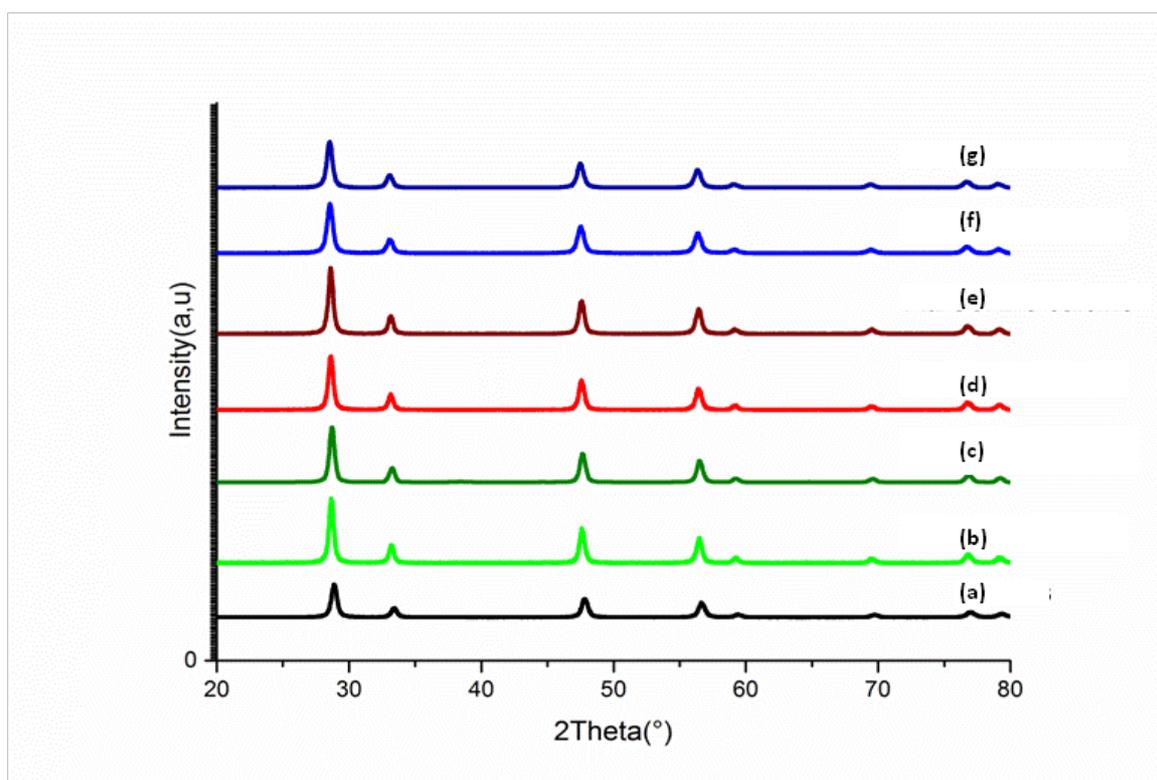


Figure 8. Diffractogrammes RX des matériaux : **(a)** CeNPs, **(b)** Ag/CeNPs séché, **(c)** Ag/CeNPs calciné, **(d)** Au/CeNPs séché, **(e)** Au/CeNPs calciné, **(f)** Pt/CeNPs séché et **(g)** Pt/CeNPs calciné.

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux à base des CeNTs sont montrés dans **la figure 9**. Nous constatons que les nanotubes montrent les raies caractéristiques du CeO₂ ayant la structure cubique de la fluorite avec les paramètres de maille de $a = 5,444 \text{ \AA}$ (fichier JCDS N°01-080-4829) confirmant ainsi la structure 1D de la cérine [26, 31]. L'introduction des métaux nobles (Pt, Ag ou Au) sur ce matériau entraîne un léger shift de ces raies vers des valeurs de 2θ plus importantes. Le calcul des tailles moyennes des cristallites de CeO₂ est regroupé dans le **tableau 5**. Nous constatons également que l'ajout des métaux entraîne une faible augmentation de la taille des cristallites de CeO₂ dans tous les cas, ce qui peut être lié à plusieurs paramètres : l'ancrage des particules métalliques à la surface comme le cas des CeNPs, l'introduction de ces cations métalliques dans la structure des CeNTs ou à l'augmentation de l'espace interfeuille des nanotubes.

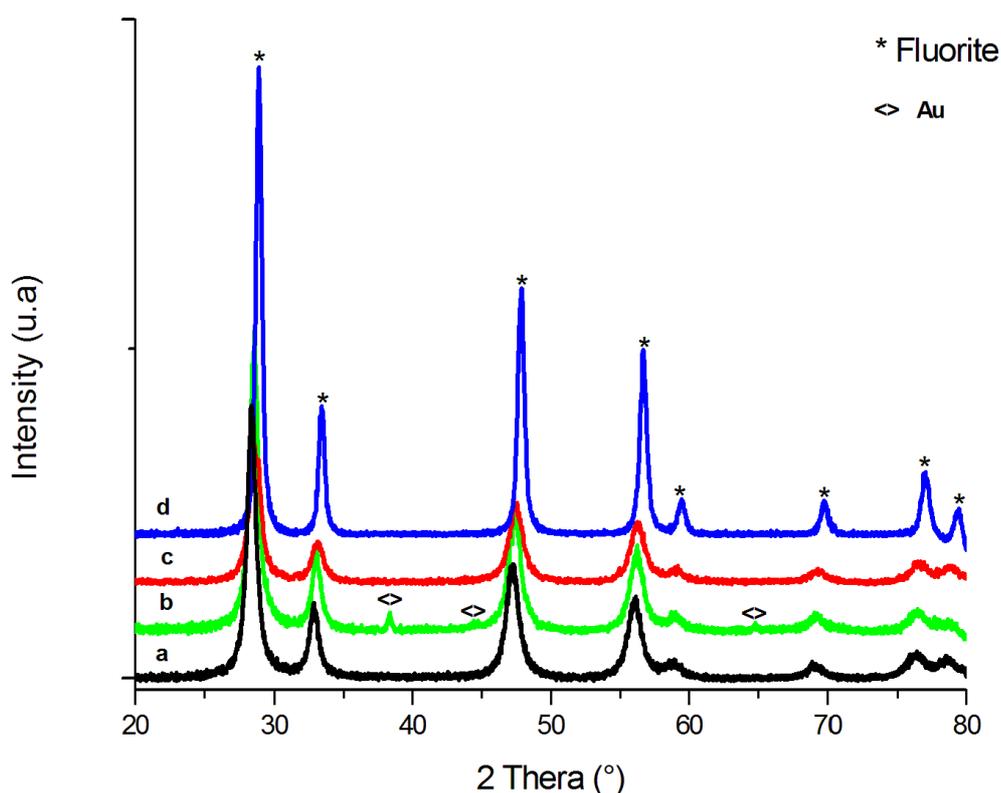


Figure 9. Diffractogrammes RX des matériaux : **(a)** CeNTs, **(b)** Au/CeNTs, **(c)** Ag/CeNTs et **(d)** Pt/CeNTs.

Enfin, nous constatons que parmi les matériaux métallisés, seul le catalyseur Au/CeNTs montre les pics qui correspondent aux AuNPs à $2\theta = 38 ; 44,5$ et 64° (fichier JCDS N°03-065-

2870). La taille moyenne calculée en se basant sur la loi de Debye Scherrer est de l'ordre de 13 nm. Cela laisse supposer que les particules d'argent et de platine soient mieux dispersées à la surface des CeNTs comme c'était le cas sur les CeNPs [32].

Tableau 5. Tailles moyennes de CeO₂ et de l'or estimées par DRX

Catalyseur	d _{CeO2} (nm)	d _{metal} (nm)
CeNPs	16	/
Au/CeNPs	19	12
Ag/CeNPs	18	n.d
Pt/CeNPs	16	n.d
CeNTs	12	/
Au/CeNTs	20	13
Ag/CeNTs	19	n.d
Pt/CeNTs	16	n.d

2.3 Caractérisation par adsorption-désorption de N₂

Les propriétés texturales des CeNPs et CeNPs métallisés sont déterminées par adsorption-désorption de l'azote à 77 K. Les isothermes (**figures 10**) présentent de petites boucles d'hystérésis à une pression relative entre 0,4 – 1,0 indiquant la présence d'une structure mésoporeuse. Les isothermes des CeNTs et CeNTs métallisés (**figure 11**) présentent de petites hystérésis à pression relative 0,3 – 1,0 indiquant également la présence d'une structure mésoporeuse. La métallisation des CeNPs et CeNTs à l'or, argent et platine n'a aucun effet sur la forme des isothermes ni sur l'hystérésis.

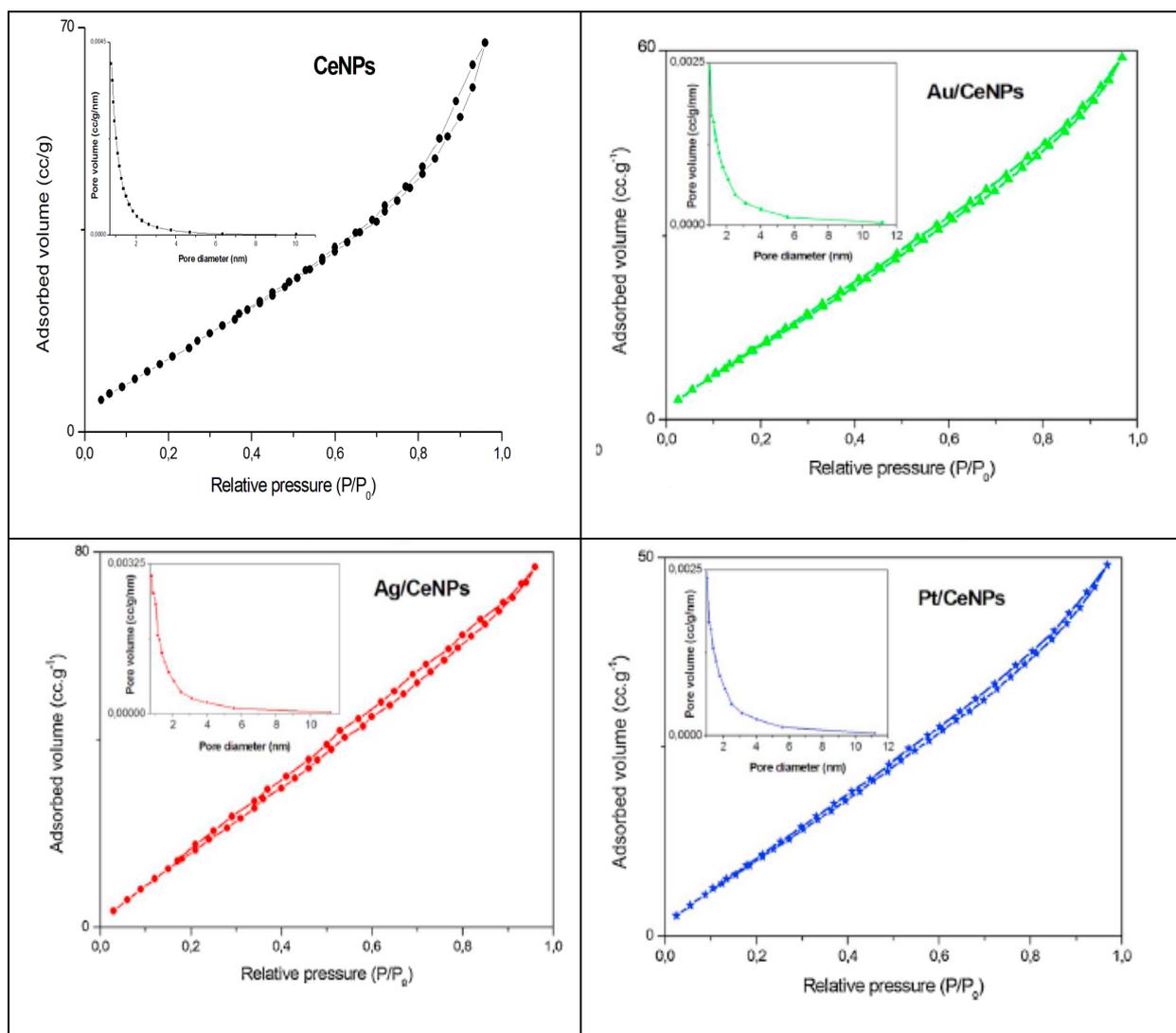


Figure 10. Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ sur (a) CeNPs, (b) Au/CeNPs, (c) Ag/CeNPs et (d) Pt/CeNPs.

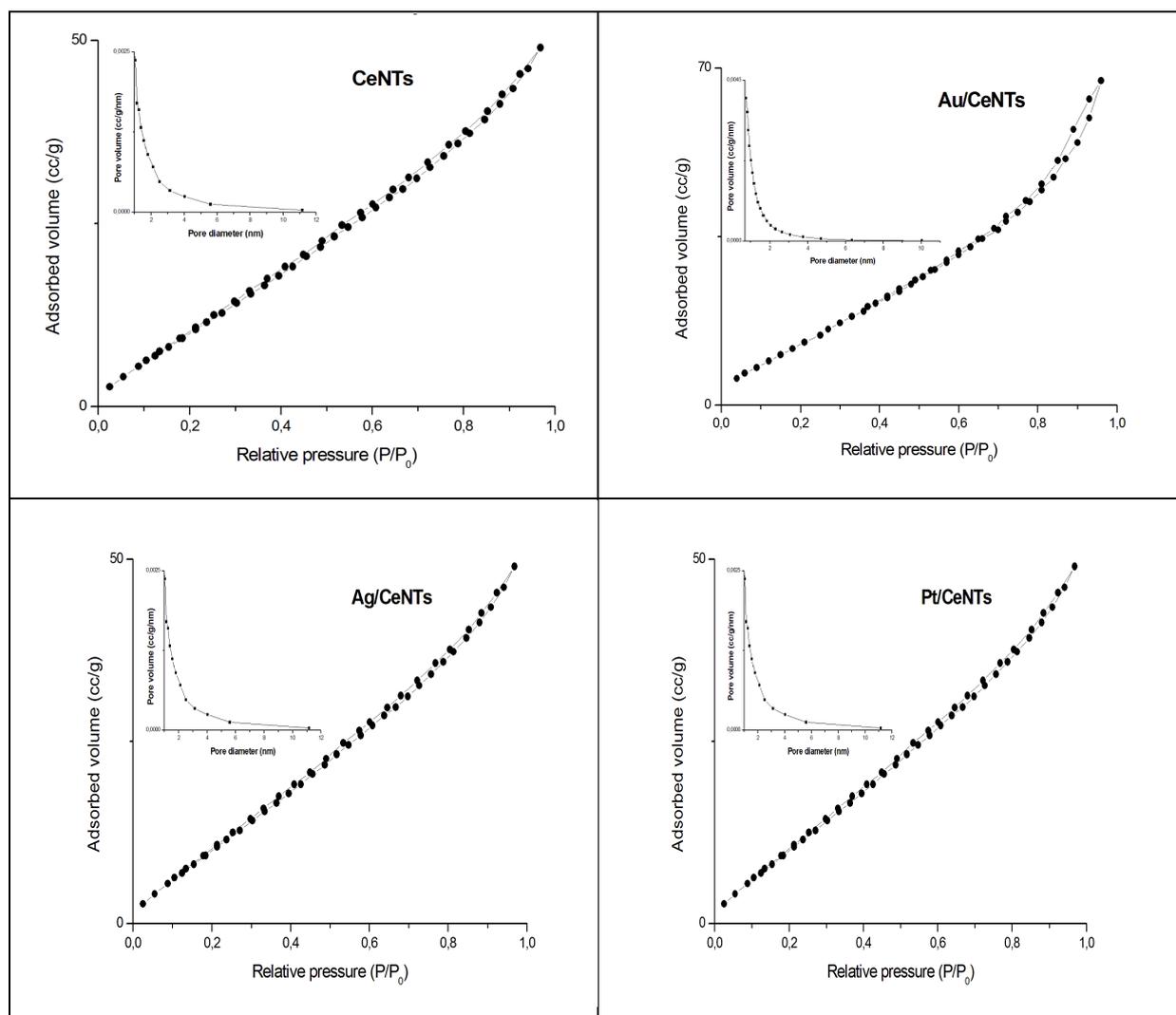


Figure 11. Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ sur **(a)** CeNTs, **(b)** Au/CeNTs, **(c)** Ag/CeNTs et **(d)** Pt/CeNTs.

La surface BET (Brunauer–Emmett–Teller) des CeNPs est d'environ 52 m².g⁻¹. Leur métallisation provoque une diminution remarquable de la surface ; liée à l'incorporation des métaux dans les pores et le blocage partiel de ces derniers par les particules métalliques entraînant également des diminutions dans les diamètres et les volumes poreux des matériaux. La surface BET des CeNTs est de 105 m².g⁻¹, deux fois plus importante que celle des CeNPs. Cette différence est due à la morphologie particulière des nanotubes présentant une double surface à l'intérieur et à l'extérieur du tube. Tout comme les matériaux à base de CeNPs, la surface spécifique des nanotubes diminue suite à la métallisation, probablement

suite à une obstruction partielle des pores par les particules métalliques. Les surfaces spécifiques, volume poreux et diamètre des pores sont regroupés dans le **tableau 6**.

Tableau 6. Propriétés texturales des matériaux à base de CeNPs et CeNTs.

Matériau	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Volume poreux (cm^3/g)	Diameter des pores (nm)
CeNPs	52	0,10	0,80
Ag/CeNPs	27	0,05	0,70
Au/CeNPs	30	0,06	0,60
Pt/CeNPs	28	0,07	0,50
CeNTs	105	0,10	0,90
Ag/CeNTs	46	0,05	0,70
Au/CeNTs	58	0,10	0,80
Pt/CeNTs	42	0,10	0,70

2.4 Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)

La caractérisation par UV-Vis en RD permet de déterminer la nature et l'état d'oxydation des espèces présentes dans chaque matériau (Au, Ag et Pt), de détecter l'influence de la composition du support sur la nature des espèces présentes pour chaque catalyseur ainsi que la forme des espèces AuNPs.

Les spectres UV-Vis en RD ont été effectués sur CeNPs et CeNPs métallisés à Ag, Au et Pt à une teneur de 2% en poids. Les spectres sont reportés sur la **figure 12**. Tous les catalyseurs semblent garder les bandes caractéristiques du support CeNPs. Cependant, dans la partie visible nous constatons l'apparition d'une large bande entre 500 et 700 nm pour le catalyseur Au/CeNPs. Cette bande est caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métalliques [32].

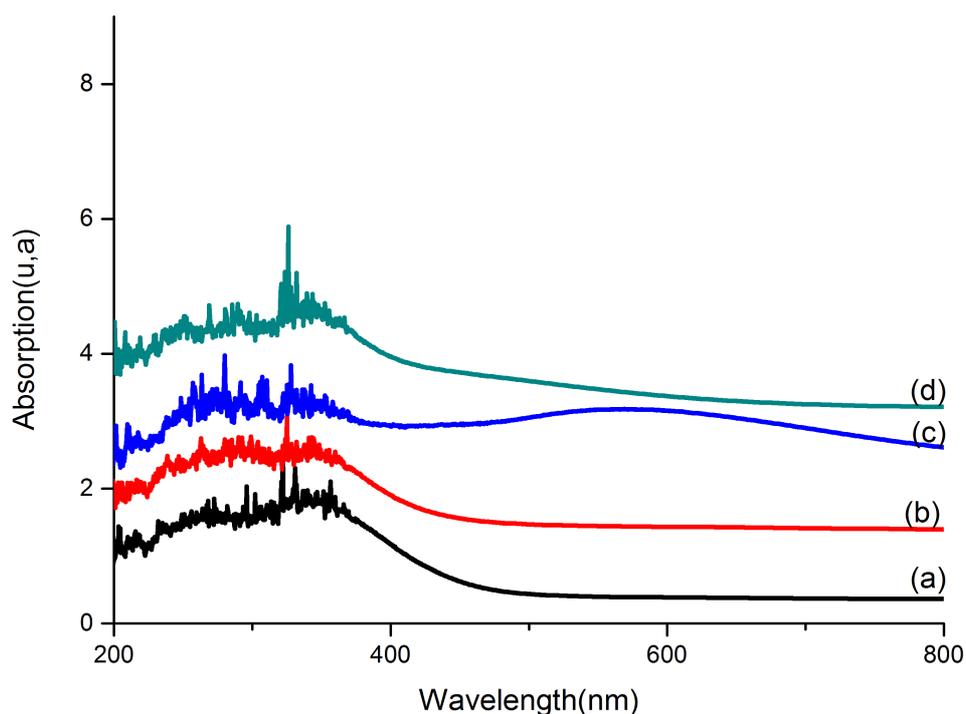


Figure 12. Spectres UV-Vis en RD des catalyseurs : **(a)** CeNPs, **(b)** Ag/CeNPs, **(c)** Au/CeNPs et **(d)** Pt/CeNPs

La déconvolution des spectres est reportée sur **la figure 13**. Nous constatons que le catalyseur CeNPs montre quatre bandes caractéristiques des espèces de cérium ; trois dans la zone UV et la quatrième dans la zone visible. Ces bandes sont centrées à 211 et 260 nm et sont liées aux transferts de charges des O^{2-} vers Ce^{4+} et aux transferts de charges des ions oxygénés vers les espèces cationiques présentes dans des états d'oxydations plus bas [33]. La bande à 340 nm est liée à la transition intense du 4f-5d dans les espèces Ce^{3+} [31]. Alors que la bande centrée à 402 nm est liée au niveau 4f de Ce qui favorise la génération des paires électron-trou sous des irradiations de la lumière visible [34, 35].

L'ajout d'or aux CeNPs entraîne, après traitement thermique, l'apparition de deux bandes importantes centrées à environ 540 et 674 nm. La première est due au phénomène de résonance plasmonique (RPS) des AuNPs métalliques avec des tailles réduites ($2 < d_{Au} < 100$ nm) ; alors que la seconde peut être liée à la transition d-d des espèces Au^{3+} ou

aux AuNPs non-sphériques [18, 21-24, 36]. La littérature évoque que la préparation des catalyseurs à base d'or par DPU entraîne une réductibilité facile des AuNPs, qu'à des températures de l'ordre de 200°C toutes les espèces d'or présentes dans ces catalyseurs sont métalliques [36-38]. Le catalyseur à base d'argent présente la résonance des plasmons de surface (RPS) des AgNPs centrée à 390 nm caractéristique des particules ayant des tailles $2 < d_{Ag} < 100$ nm [39, 40]. Ces résultats rejoignent nos conclusions faites dans des travaux antérieurs que la DPU est une variante très intéressante pour avoir des AgNPs bien distribuées à la surface du support [41]. Enfin, le catalyseur Pt/CeNPs (**Fig. 13.d**) montre la présence de deux bandes situées dans la zone visible ; à 425 et 489 nm et qui sont liées aux espèces $Pt(OH)_2$ et PtO_2 [42], respectivement.

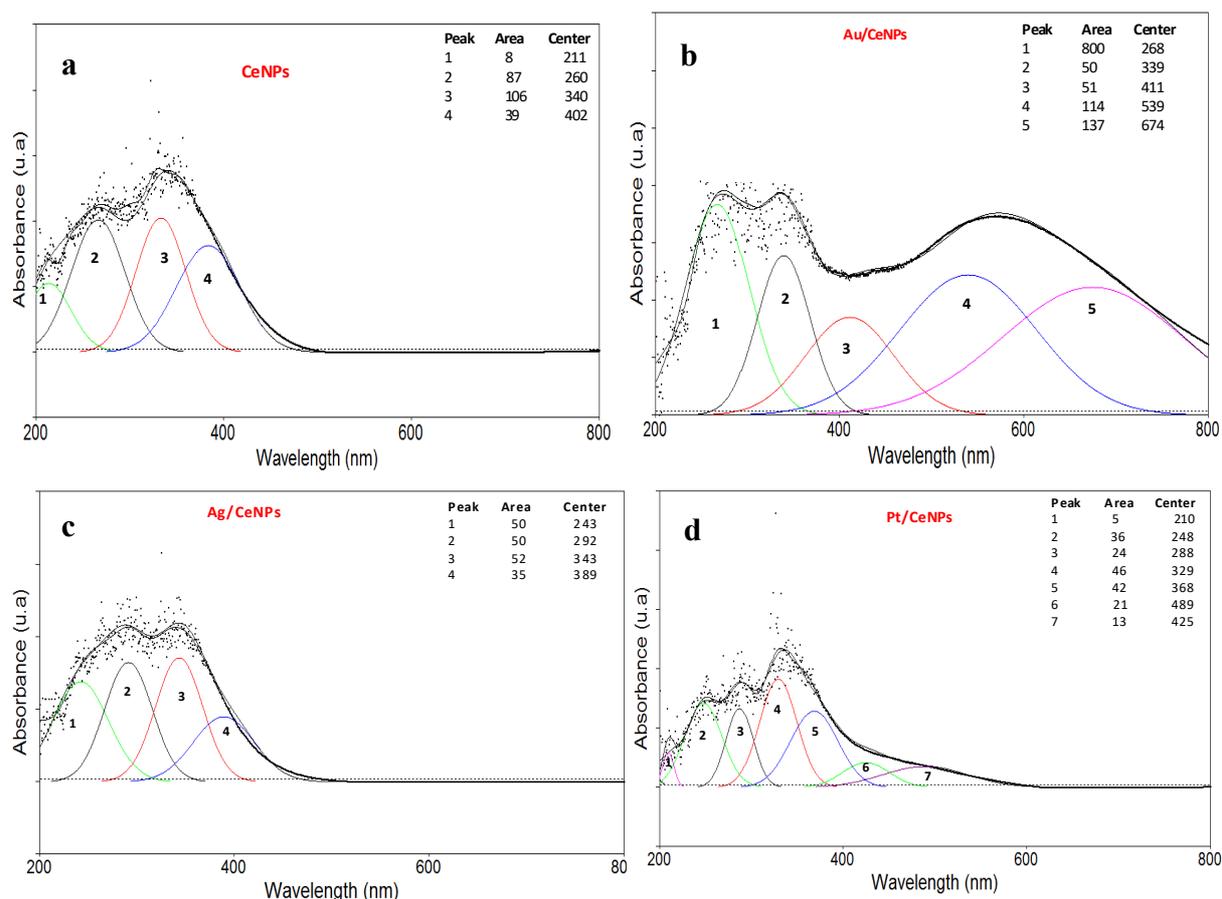


Figure 13. Déconvolution des Spectres UV-Vis en RD des catalyseurs

(a) CeNPs, (b) Au/CeNPs, (c) Ag/CeNPs et (d) Pt/CeNPs

Les spectres UV-Vis en RD des catalyseurs CeNTs et M/CeNTs métallisés à l'Ag, Au et Pt à une teneur de 2% en poids sont reportés sur la **figure 14**. Tous les catalyseurs métallisés semblent garder les bandes caractéristiques et la structure du support CeNTs et ceci est observé pour toute la zone spectrale.

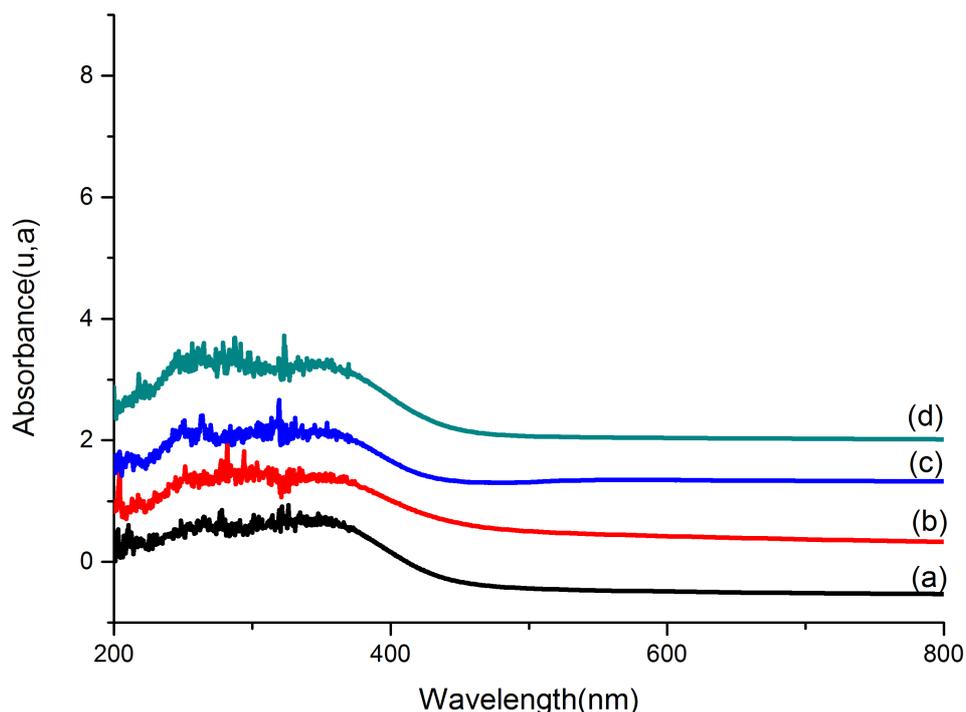


Figure 14. Spectres UV-Vis en RD des catalyseurs : **(a)** CeNPs, **(b)** Ag/CeNPs, **(c)** Au/CeNPs et **(d)** Pt/CeNPs

Les CeNTs présentent typiquement les mêmes bandes des CeNPs avec un petit décalage dû au traitement différent qu'ont subi ces matériaux (**Fig.15.a**). Ici, le catalyseur Au/CeNTs (**Fig.15.b**), caractérisé juste après séchage, présente une petite bande centrée à 576 nm liée à la RPS. Nous supposons dans ce cas que la majorité des espèces d'or se trouvent dans leurs états oxydés (Au^{3+} ou $\text{Au}^{\delta+}$) et sont couvertes par les bandes du support qui se trouvent dans la même zone (UV) ; ce qui est la même proposition pour le catalyseur Ag/CeNTs (**Fig.15.c**). Enfin, le catalyseur Pt/CeNTs montre les bandes liées aux espèces de Pt^{4+} et Pt^{2+} dans la zone visible du spectre (**Fig.15.d**) [43, 44].

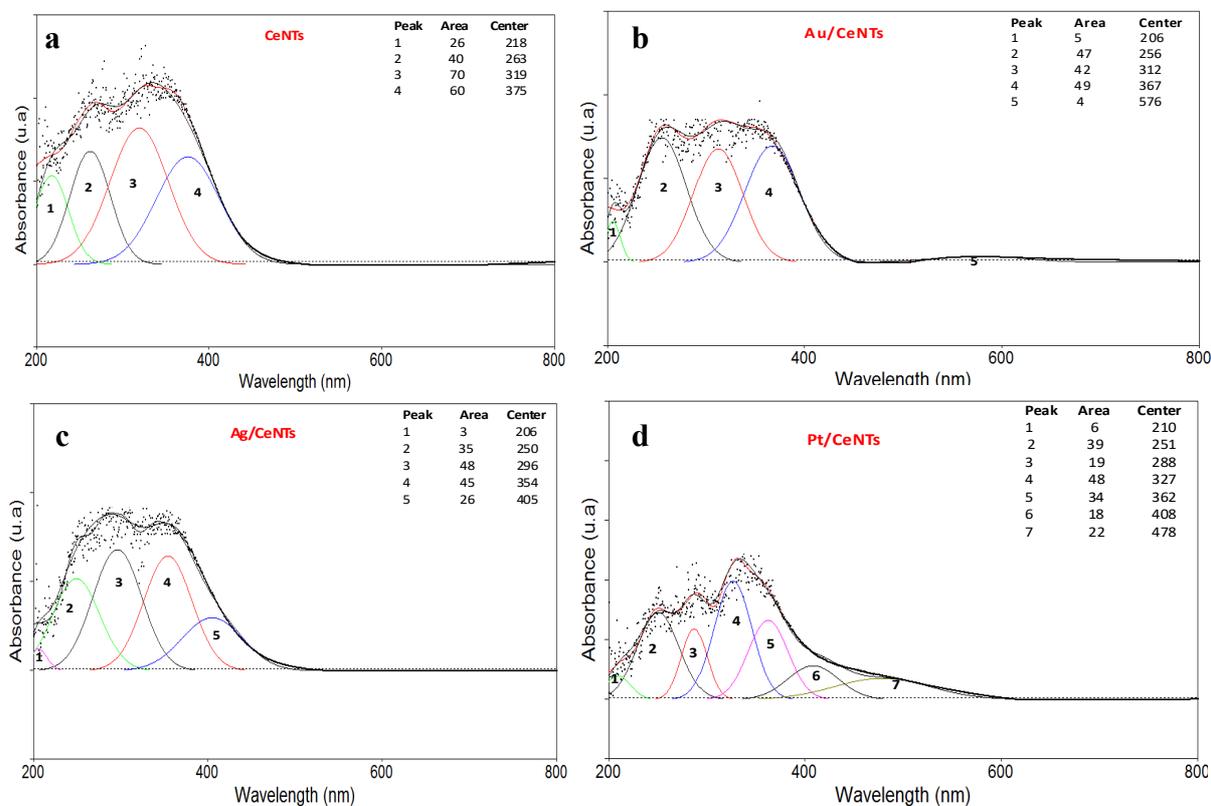


Figure 15. Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des catalyseurs (a) CeNTs, (b) Au/CeNTs, (c) Ag/CeNTs et (d) Pt/CeNTs

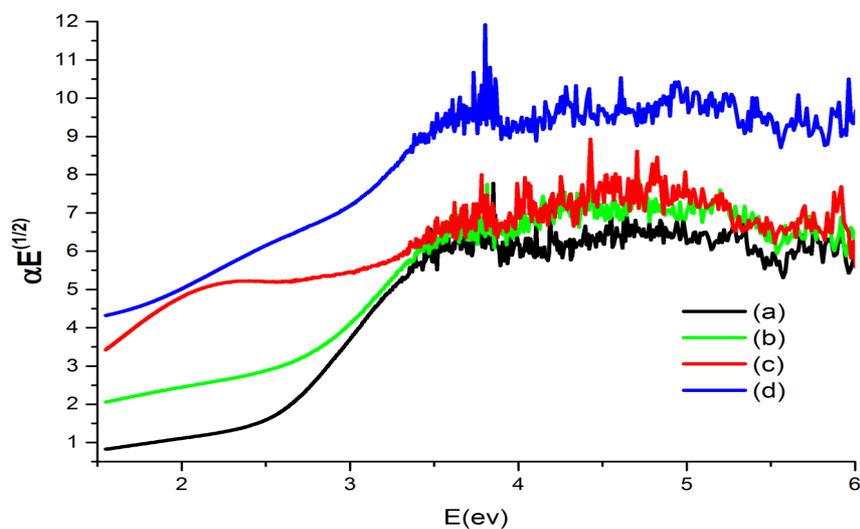
2.5 Caractérisations Optiques

Les valeurs de la bande gap optique (E_g) des catalyseurs à base des CeNPs calcinés et CeNTs séchés sont présentées dans le **tableau 7**.

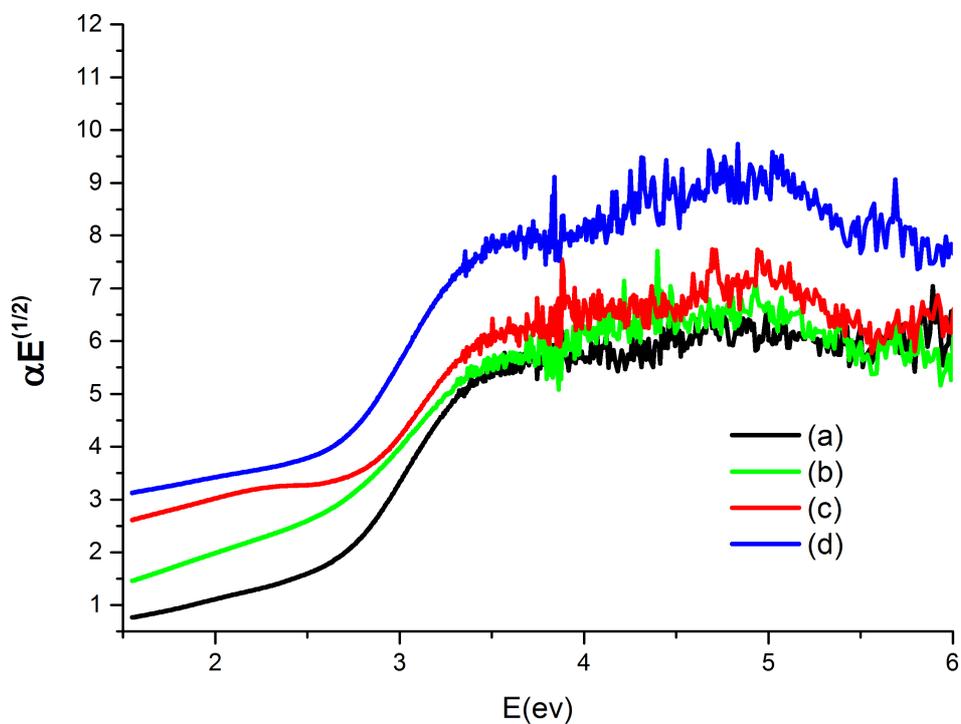
Le **tableau 7**. Récapitulatif des valeurs des énergies de gap pour les catalyseurs à base de CeNPs et CeNTs

Catalyseur	Énergies de gap (eV)
CeNPs	2,5
Au/CeNPs	2,3
Ag/CeNPs	2,4
Pt/CeNPs	2,4
CeNTs	2,4
Au/CeNTs	2,5
Ag/CeNTs	2,3
Pt/CeNTs	2,4

Dans la littérature, les valeurs de la bande gap pour les CeNPs et CeNTs sont autour de 3,03 et 2,9 eV respectivement. Cette bande est liée à la transition $O_{2p} \rightarrow Ce_{4f}$, CeO_2 n'est cependant pas considéré comme un photocatalyseur actif [31]. Ces résultats suggèrent que la propriété d'absorption optique de CeO_2 présente un comportement morphologique/dépendant de la forme et peut être finement adaptée en changeant sa morphologie microscopique. L'intensité d'absorption lumineuse plus élevée des CeNTs que celle des CeNPs indique également qu'il peut y avoir des performances photocatalytiques améliorées pour une réaction spécifique [26]. De plus, la métallisation des CeNPs et CeNTs avec les métaux nobles (Au, Ag et Pt) conduit à une réduction de la bande interdite. Ceci peut s'expliquer par la modification de leurs niveaux d'énergies. Les électrons transitent à la surface de la bande de conduction des CeNPs (ou des CeNTs) par l'excitation des électrons de la bande de valence de ces derniers ou par l'absorption des photons par le niveau d'énergie de métallisation. Le photon à ondes longues peut également être absorbé, ainsi il peut élargir le spectre d'absorption des CeNPs et CeNTs métallisés [45-48] (**figures 16 et 17**).



Figures 16. Détermination des énergies de la bande gap des catalyseurs : **(a)** CeNPs, **(b)** Ag/CeNPs, **(c)** Au/CeNPs et **(d)** Pt/CeNPs.



Figures 17. Détermination des énergies de la bande gap des catalyseurs : **(a)** CeNTs, **(b)** Ag/CeNTs, **(c)** Au/CeNTs et **(d)** Pt/CeNTs.

2.6 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les analyses par FTIR ont pour objectif de déterminer les différentes fonctions chimiques établies à la surface de chaque matériau.

La **figure 18** montre les spectres FTIR entre 4000 et 500 cm^{-1} des catalyseurs à base des CeNPs métallisés à l'Ag, Au et Pt séchés et calcinés. Nous constatons que tous les catalyseurs montrent trois zones d'absorption importantes situées autour de 570, 1000-1800 et 3400 cm^{-1} . La bande intense centrée à 570 cm^{-1} peut être liée à la vibration d'élongation de la liaison Ce-O[49]. Alors que les bandes comprises entre 1000-1800 cm^{-1} indiquent la présence des groupements résiduels nitro-nitrate et carbonate-carboxylate provenant des précurseurs employés lors de la préparation des échantillons (NH_3 , urée) [50]. Enfin, la vibration d'élongation des groupement O-H présents à la surface et l'eau résiduelle présentent une bande à environ 3400 cm^{-1} [51]. Enfin, le traitement thermique entraîne une diminution remarquable de l'intensité des bandes ce qui peut être liée à l'enlèvement de plusieurs molécules résiduelles présentes dans les catalyseurs sous forme NH_3 , H_2O , CO_2 , ...

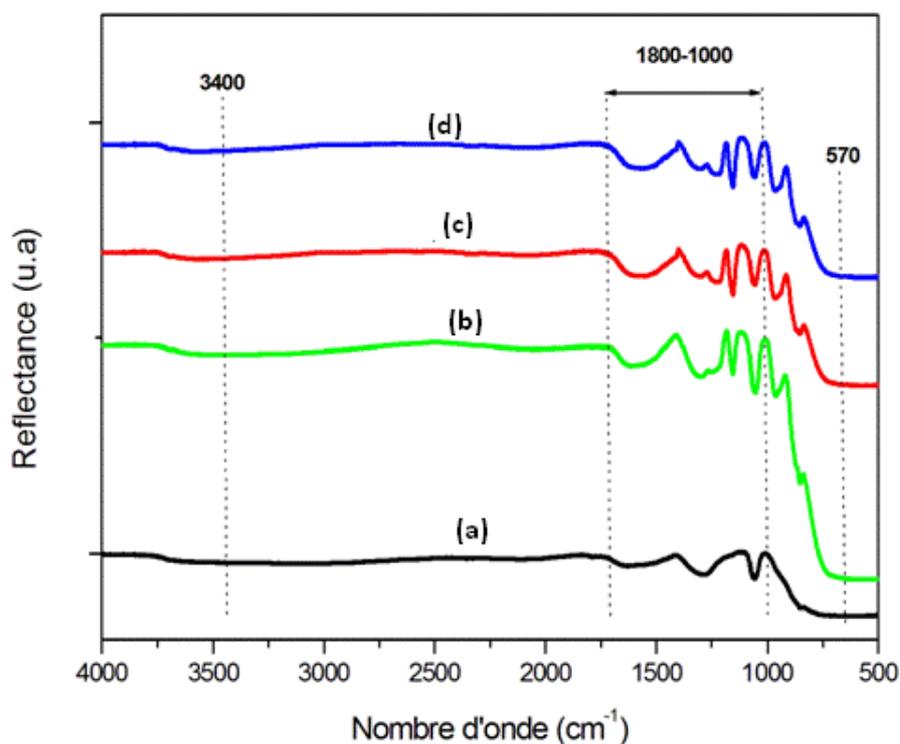


Figure 18. Spectres FTIR des catalyseurs : (a) CeNPs, (b) Au/CeNPs, (c) Ag/CeNPs et (d) Pt/CeNPs.

Toutefois, les spectres des catalyseurs à base des CeNTs montrent tous une absorption importante dans la région 1000-1800 cm^{-1} (**Fig.19**). Ces bandes peuvent être liées à la vibration des liaisons Ce-N, Ce-O, O-H et carbonates-carboxylates qui restent lors du traitement alcalin, l'emploi de l'urée dans plusieurs étapes de synthèse et de l'intermédiaire « $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ » [49-52]. Par ailleurs, les fortes absorptions au tour de 600 et 3416 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration des liaisons Ce-O [49] et OH de surface [51], respectivement.

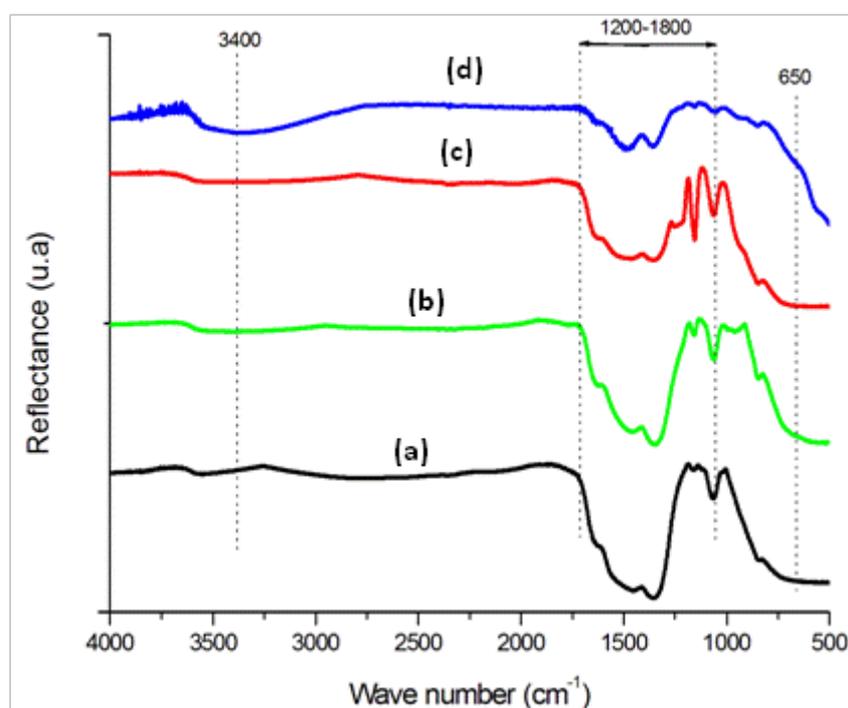


Figure 19. Spectres FTIR des catalyseurs : (a) CeNTs, (b) Au/CeNTs, (c) Ag/CeNTs et (d) Pt/CeNTs.

3. Conclusions

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation physico-chimique des différents matériaux préparés au cours de cette thèse. Pour cela nous avons fait appel à différentes techniques telles que la DRX, UV-Vis en RD, FTIR, adsorption-désorption de N₂, XPS, FRX et ATD-ATG pour étudier l'évolution structurale et texturale de différents supports oxydes (TiO₂ et CeO₂) en fonction de la nature du métal introduit (Au, Ag ou Pt).

A partir des résultats exposés dans ce chapitre nous pouvons conclure que :

a. Matériaux à base de TiNPs

- L'oxyde de titane présente ces trois formes cristallographiques : anatase, rutilé et brookite, ayant des tailles moyennes d'environ 7 nm.
- Les raies de diffraction caractéristiques du Pt n'apparaissent que pour la teneur de 2% (à 0,8 et 1% le Pt n'est pas détecté bien que sa présence a été quantifiée par fluorescence des rayons X).
- Les raies de diffraction caractéristiques de l'Au ont également été détectées (teneur 2%).
- La métallisation des TiNPs entraîne une très légère diminution de la surface spécifique.
- La caractérisation optique montre que l'introduction des métaux nobles permet d'améliorer l'absorption des matériaux dans la région du visible.

b. Matériaux à base de CeNPs et CeNTs

- L'analyse thermique gravimétrique et différentielle a montré que les CeNPs sont stables sur toute la plage de température étudiée (800°C) alors que les CeNTs commencent à se décomposer à partir de 100°C, raison pour laquelle tous les

matériaux à base de CeNTs n'ont pas été traités thermiquement pour la suite de l'étude.

- L'oxyde de cérium sous ces deux formes NPs et NTs présente une structure cubique de type fluorite, avec une taille moyenne d'environ 16 nm.
- Aucune raie caractéristique du Pt et de l'Ag n'a été détectée laissant supposer une bonne dispersion de ces deux métaux, alors que les raies de l'or ont été visibles pour les deux catalyseurs Au/CeNPs et Au/CeNTs.
- Une diminution de surface spécifique a été observée après métallisation des supports.
- Une amélioration de l'absorption dans la région visible a été montrée pour l'ensemble des matériaux à l'issue de la métallisation.

Références

- [1] X.-d. Meng, D.-z. Wang, J.-h. Liu, S.-y. Zhang, Preparation and characterization of sodium titanate nanowires from brookite nanocrystallites, *Materials Research Bulletin*, 39 (2004) 2163-2170.
- [2] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, Preparation of highly dispersed Pt + Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 229 (1987) 395-406.
- [3] A.S. Aricò, A.K. Shukla, H. Kim, S. Park, M. Min, V. Antonucci, An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen, *Applied Surface Science*, 172 (2001) 33-40.
- [4] C.R. Parkinson, M. Walker, C.F. McConville, Reaction of atomic oxygen with a Pt(111) surface: chemical and structural determination using XPS, CAICISS and LEED, *Surface Science*, 545 (2003) 19-33.
- [5] G. Apai, R.C. Baetzold, E. Shustorovich, R. Jaeger, Surface core level shifts for clean Pt(111) and Pt(111) with chemisorbed CO, *Surface Science Letters*, 116 (1982) L191-L194.
- [6] M.-J. Kim, H.-J. Na, K.C. Lee, E.A. Yoo, M. Lee, Preparation and characterization of Au–Ag and Au–Cu alloy nanoparticles in chloroform, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 1789-1792.
- [7] R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, Shape and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au–CeO₂ catalysts for the water–gas shift reaction, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 2884-2887.
- [8] N. Ameer, R. Bachir, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, A green route to produce adipic acid on TiO₂–Fe₂O₃ nanocomposites, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 64 (2017) 1096-1103.
- [9] H. Nur, Modification of titanium surface species of titania by attachment of silica nanoparticles, *Materials Science and Engineering: B*, 133 (2006) 49-54.
- [10] M. Cozzolino, M. Di Serio, R. Tesser, E. Santacesaria, Grafting of titanium alkoxides on high-surface SiO₂ support: An advanced technique for the preparation of nanostructured TiO₂/SiO₂ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 325 (2007) 256-262.
- [11] E.A. Cloutis, K.A. McCormack, J.F. Bell, A.R. Hendrix, D.T. Bailey, M.A. Craig, S.A. Mertzman, M.S. Robinson, M.A. Riner, Ultraviolet spectral reflectance properties of common planetary minerals, *Icarus*, 197 (2008) 321-347.
- [12] A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Camprostrini, M. Ischia, R. Ceccato, L. Palmisano, Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317 (2008) 366-376.
- [13] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst, *Catalysts*, 3 (2013) 36-73.
- [14] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, Alkali (earth)-doped Au/Al₂O₃ catalysts for the total oxidation of propene, *Journal of Catalysis*, 232 (2005) 96-101.
- [15] N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, Influence of nanoparticles oxidation state in gold based catalysts on the product selectivity in liquid phase oxidation of cyclohexene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374-375 (2013) 1-6.
- [16] N. Ameer, A. Berrichi, S. Bedrane, R. Bachir, Preparation and characterization of Au/Al₂O₃ and Au-Fe/Al₂O₃ materials, active and selective catalysts in oxidation of cyclohexene, in: *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, 2014, pp. 48-52.
- [17] S. Eustis, M.A. El-Sayed, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, *Chemical Society Reviews*, 35 (2006) 209-217.
- [18] A. Simakov, I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, M. Avalos, M.H. Farias, E. Smolentseva, Influence of sodium on activation of gold species in Y–zeolites, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 1277-1281.

- [19] I.V. Tuzovskaya, A.V. Simakov, A.N. Pestryakov, N.E. Bogdanchikova, V.V. Gurin, M.H. Farías, H.J. Tiznado, M. Avalos, Co-existence of various active gold species in Au-mordenite catalyst for CO oxidation, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 977-980.
- [20] I. Tuzovskaya, E. Lima, P. Bosch, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, J. Fraissard, Influence of cation nature on stabilization of gold nanospecies in mordenites, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 11 (2011) 5469-5475.
- [21] A. Pestryakov, I. Tuzovskaya, E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Formation of gold nanoparticles in zeolites, *International Journal of Modern Physics B*, 19 (2005) 2321-2326.
- [22] N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, M.H. Farias, J.A. Diaz, M. Avalos, J. Navarrete, Formation of TEM- and XRD-undetectable gold clusters accompanying big gold particles on TiO₂-SiO₂ supports, *Solid State Sciences*, 10 (2008) 908-914.
- [23] A.N. Pestryakov, V.V. Lunin, A.N. Kharlanov, N.E. Bogdanchikova, I.V. Tuzovskaya, Electronic state of gold insupported clusters, *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 24 (2003) 307-309.
- [24] A.N. Pestryakov, V.V. Lunin, A.N. Kharlanov, D.I. Kochubey, N. Bogdanchikova, A.Y. Stakheev, Influence of modifying additives on electronic state of supported gold, *Journal of Molecular Structure*, 642 (2002) 129-136.
- [25] Z. Guo, F. Du, G. Li, Z. Cui, Synthesis and Characterization of Single-Crystal Ce(OH)CO₃ and CeO₂ Triangular Microplates, *Inorganic Chemistry*, 45 (2006) 4167-4169.
- [26] Z.-R. Tang, Y. Zhang, Y.-J. Xu, A facile and high-yield approach to synthesize one-dimensional CeO₂ nanotubes with well-shaped hollow interior as a photocatalyst for degradation of toxic pollutants, *RSC Advances*, 1 (2011) 1772-1777.
- [27] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over Pt/CeO₂, Au/CeO₂, and Au/Fe₂O₃ catalysts, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 215-221.
- [28] M.M. Khan, S.A. Ansari, M.O. Ansari, B.K. Min, J. Lee, M.H. Cho, Biogenic Fabrication of Au@CeO₂ Nanocomposite with Enhanced Visible Light Activity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 9477-9484.
- [29] J. Makinson, J. Lee, S. Magner, R. De Angelis, W. Weins, A. Hieronymus, X-ray diffraction signatures of defects in nanocrystalline materials, *Adv. X-Ray Anal*, 42 (2000) 407-411.
- [30] M.M. Khan, S.A. Ansari, M.I. Amal, J. Lee, M.H. Cho, Highly visible light active Ag@TiO₂ nanocomposites synthesized using an electrochemically active biofilm: a novel biogenic approach, *Nanoscale*, 5 (2013) 4427-4435.
- [31] J. Wu, J. Wang, Y. Du, H. Li, Y. Yang, X. Jia, Chemically controlled growth of porous CeO₂ nanotubes for Cr(VI) photoreduction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175 (2015) 435-444.
- [32] O.A. Kirichenko, E.A. Redina, N.A. Davshan, I.V. Mishin, G.I. Kapustin, T.R. Brueva, L.M. Kustov, W. Li, C.H. Kim, Preparation of alumina-supported gold-ruthenium bimetallic catalysts by redox reactions and their activity in preferential CO oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 134-135 (2013) 123-129.
- [33] A. Berrichi, R. Bachir, S. Bedrane, N. Choukchou-Braham, K. Belkacemi, Heterogeneous bimetallic Au-Co nanoparticles as new efficient catalysts for the three-component coupling reactions of amines, alkynes and CH₂Cl₂, *Research on Chemical Intermediates*, 45 (2019) 3481-3495.
- [34] Q. Chen, D. Jiang, W. Shi, D. Wu, Y. Xu, Visible-light-activated Ce-Si co-doped TiO₂ photocatalyst, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 7918-7924.
- [35] A.M.T. Silva, C.G. Silva, G. Dražić, J.L. Faria, Ce-doped TiO₂ for photocatalytic degradation of chlorophenol, *Catalysis Today*, 144 (2009) 13-18.
- [36] A. Hakkoum, N. Ameer, R. Bachir, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, Activity of Bimetallic Gold-Iron Catalysts in Adipic Acid Production by Direct Oxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen, in: *Annales de Chimie-Science des Matériaux*, 43 (2019) 299-304.

- [37] G. Ferouani, N. Ameer, R. Bachir, Preparation and characterization of supported bimetallic gold–iron nanoparticles, and its potential for heterogeneous catalysis, *Research on Chemical Intermediates*, 46 (2019) 1373-1387.
- [38] R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea, *Journal of Catalysis*, 222 (2004) 357-367.
- [39] L. Chen, W. Zhao, Y. Jiao, X. He, J. Wang, Y. Zhang, Characterization of Ag/Pt core-shell nanoparticles by UV–vis absorption, resonance light-scattering techniques, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68 (2007) 484-490.
- [40] S.-H. Choi, Y.-P. Zhang, A. Gopalan, K.-P. Lee, H.-D. Kang, Preparation of catalytically efficient precious metallic colloids by γ -irradiation and characterization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 256 (2005) 165-170.
- [41] N. Ameer, G. Ferouani, Z. Belkadi, R. Bachir, J.J. Calvino, A. Hakkoum, A novel approach for the preparation of silver nanoparticles supported on titanate nanotubes and bentonite-application in the synthesis of heterocyclic compound derivatives, *Materials Research Express*, 6 (2019) 125051.
- [42] H.-W. Chen, Y. Ku, Y.-L. Kuo, Effect of Pt/TiO₂ characteristics on temporal behavior of o-cresol decomposition by visible light-induced photocatalysis, *Water Research*, 41 (2007) 2069-2078.
- [43] N. Zhang, S. Liu, X. Fu, Y.-J. Xu, Synthesis of M@TiO₂ (M = Au, Pd, Pt) Core–Shell Nanocomposites with Tunable Photoreactivity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 9136-9145.
- [44] F.B. Li, X.Z. Li, The enhancement of photodegradation efficiency using Pt–TiO₂ catalyst, *Chemosphere*, 48 (2002) 1103-1111.
- [45] D. Xu, L. Feng, A. Lei, Characterizations of lanthanum trivalent ions/TiO₂ nanopowders catalysis prepared by plasma spray, *Journal of Colloid and Interface Science*, 329 (2009) 395-403.
- [46] W. Zhang, X. Li, G. Jia, Y. Gao, H. Wang, Z. Cao, C. Li, J. Liu, Preparation, characterization, and photocatalytic activity of boron and lanthanum co-doped TiO₂, *Catalysis Communications*, 45 (2014) 144-147.
- [47] Z. Shi, X. Zhang, S. Yao, Synthesis and photocatalytic properties of lanthanum doped anatase TiO₂ coated Fe₃O₄ composites, *Rare Metals*, 30 (2011) 252-257.
- [48] L.-W. Sun, H.-Q. Shi, W.-N. Li, H.-M. Xiao, S.-Y. Fu, X.-Z. Cao, Z.-X. Li, Lanthanum-doped ZnO quantum dots with greatly enhanced fluorescent quantum yield, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 8221-8227.
- [49] H.M. Chenari, L. Riasvand, S. Khalili, The synthesis condition and characterization of thermally treated CeO₂ and ZnOCeO₂ composite fibers, *Ceramics International*, 45(2019) 14223-14228.
- [50] M. Kantcheva, O. Samarskaya, L. Ilieva, G. Pantaleo, A.M. Venezia, D. Andreeva, In situ FT-IR investigation of the reduction of NO with CO over Au/CeO₂-Al₂O₃ catalyst in the presence and absence of H₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 113-126.
- [51] Q. Cui, X. Dong, J. Wang, M. Li, Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning, *Journal of Rare Earths*, 26 (2008) 664-669.
- [52] A. Badri, C. Binet, J.-C. Lavalley, An FTIR study of surface ceria hydroxy groups during a redox process with H₂, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92 (1996) 4669-4673.

Chapitre 4

Evaluation de l'activité photocatalytique

Ce chapitre est consacré à l'étude des performances photocatalytiques des catalyseurs à base TiNPs, CeNPs et CeNTs avant et après métallisation dans la réaction de photodégradation du Méthylorange MO sous des irradiations UVC ($\lambda = 245$ nm).

1. Matériaux à base de TiNPs

La figure 1 montre les courbes de la dégradation photocatalytique du MO en fonction du temps sur les matériaux : TiNPs, 0,8 ; 1 et 2% Pt/TiNPs.

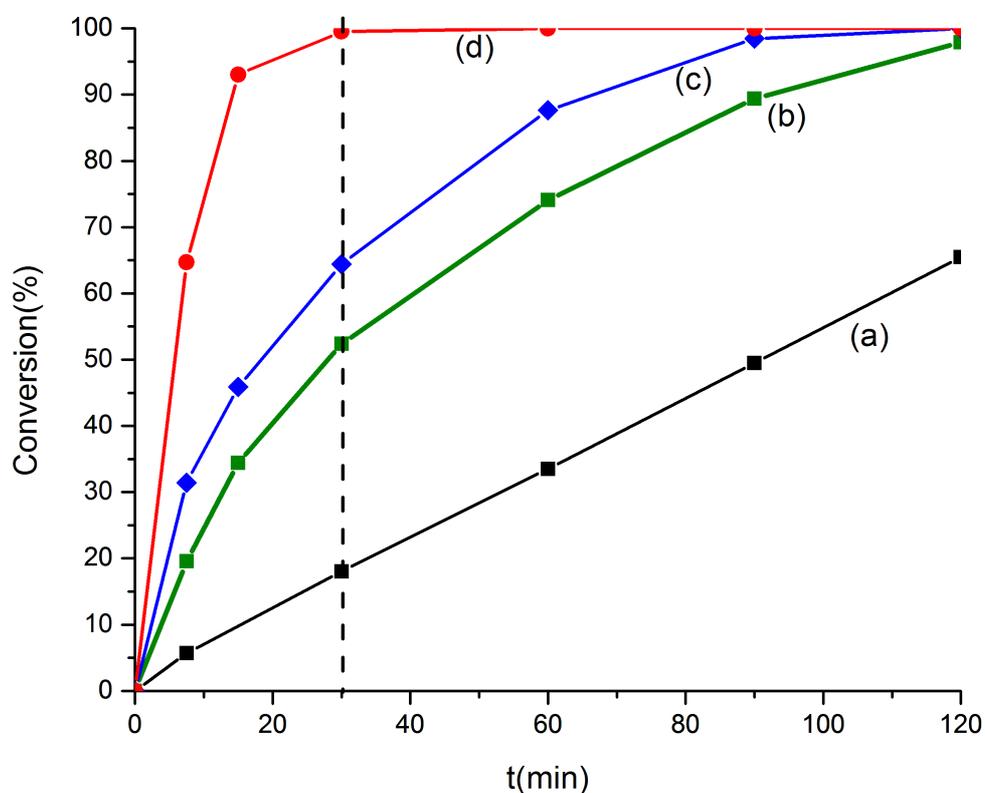


Figure 1. Activité photocatalytique des matériaux : (a) TiNPs, (b) 0,8%Pt/TiNPs, (c) 1%Pt/TiNPs et (d) 2%Pt/TiNPs dans la dégradation photocatalytique du MO sous irradiation UVC.

Les résultats indiquent une conversion de l'ordre de 15% dans le cas du support seul alors que la présence des espèces du Pt entraîne une exaltation de la photoactivité qui atteint 100% pour l'ensemble des catalyseurs contenant du platine. Par ailleurs, cette figure permet également de mettre en évidence l'effet de la teneur en platine sur l'activité photocatalytique. En effet, la conversion totale est atteinte au bout de 120 min pour le catalyseur à 0,8% en Pt, au bout de 100 min pour celui à 1% en Pt et en seulement 30 min pour le catalyseur à 2% en Pt. A partir de ce résultat, nous avons décidé de fixer une teneur en poids de 2% pour tous les autres matériaux (Au/TiNPs, Pt-Au/TiNPs, ainsi que tous les autres catalyseurs Au, Ag, Pt supportés sur CeNPs et CeNTs).

Les degrés de minéralisation finaux ont été calculés à partir des mesures de carbone Organique Total (COT) et les valeurs indiquent un degré de minéralisation de 0 % pour TiNPs et de 44, 62 et 70% pour les photocatalyseurs 0,8%Pt/TiNPs, 1%Pt/TiNPset 2%Pt/TiNPs respectivement (**voir tableau 1**). Notons que dans le cas des TiNPs, et malgré une conversion de 60% après 120 de réaction, le carbone organique total est très légèrement supérieur à celui du test sans catalyseur. Ceci montre clairement que les molécules de méthyl orange ont bien été transformées, en d'autres composés organiques indésirés, au lieu d'être minéralisées.

La comparaison de l'activité catalytique des matériaux à base de platine et à base d'or est montrée dans la **figure 2**. Les catalyseurs 2%Au/TiNPs, 2%Pt/TiNPset 1%Pt-1%Au/TiNPs sont employés dans la dégradation du MO sous des irradiations UVC.

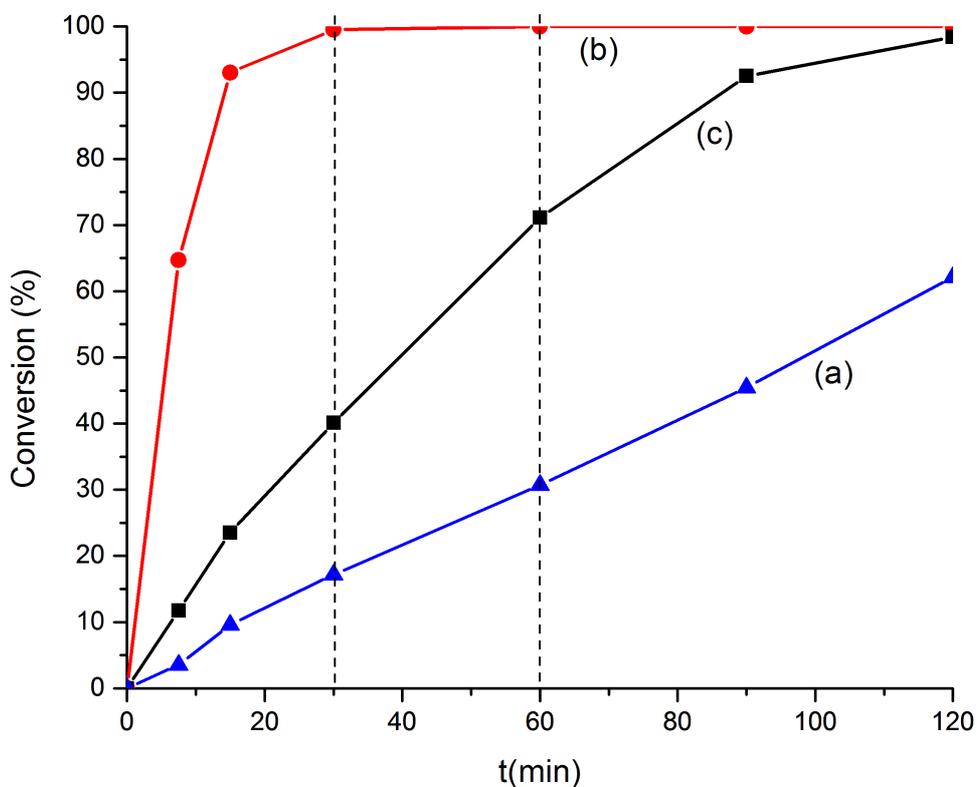


Figure 2. Activité photocatalytique des matériaux : **(a)** Au/TiNPs, **(b)** Pt/TiNPs et **(c)** Pt-Au/TiNPs dans la photodégradation du MO sous des irradiations UVC.

Il est clair que le catalyseur monométallique à base d'or est le moins actif, atteignant seulement 60% de conversion au bout 120 min de réaction. Le catalyseur à base de platine est quant à lui le plus actif avec une conversion de 100% obtenue après seulement 30 min d'irradiation UVC. Enfin, le catalyseur bimétallique Pt-Au/TiNPs se situe au milieu des deux autres en atteignant une conversion totale au bout de 120 min de réaction.

Les mesures des valeurs du COT indiquent un degré de minéralisation de 70% pour le photocatalyseur Pt/TiNPs, 14 % pour Au/TiNPs et 45% pour le photocatalyseur Pt-Au/TiNPs.

La meilleure activité du catalyseur Pt/TiNPs peut être attribuée au Pt qui est capable de piéger les électrons. En effet, les électrons générés sur la surface de TiO₂ par irradiation UVC se déplacent rapidement vers la surface des particules de platine et facilitent la séparation efficace des électrons et des trous photogénérés, ce qui conduit à l'amélioration de l'activité photocatalytique [1].

À faible teneur en Pt, ce dernier joue un rôle positif d'accepteur d'électrons ; un plus grand nombre de centres accepteurs est récupéré en augmentant la teneur en Pt. Par conséquent, le taux de minéralisation du MO augmente avec l'augmentation du pourcentage en Pt (**tableau1**).

Tableau1. Carbone Organique Total (COT) et taux de minéralisation obtenus après 120 min d'irradiation UVC pour les différents catalyseurs à base de TiNPs

Catalyseur	COT (mg/L)	Minéralisation (%)
MO sans catalyseur	12,35	0
TiNPs	12,76	0
0,8% Pt/TiNPs	06,89	44,21
1% Pt/TiNPs	04,71	61,86
2% Pt/TiNPs	03,70	70,04
2% Au/TiNPs	10,62	14,01
1%Pt-1%Au/TiNPs	06,77	45,18

L'introduction de platine et/ou or sur TiNPs améliore leur activité photocatalytique dans la dégradation du MO sous irradiation UV. Le catalyseur 2%Pt/TiNPs montre les performances catalytiques les plus intéressantes par rapport aux autres catalyseurs.

A titre de comparaison, le tableau 2 regroupe différents résultats de la littérature, sur les performances de catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur TiO₂ en photodégradation de molécules organiques. Nos résultats peuvent être facilement comparés avec les entrées 1, 3 et 5. D'un côté, notre catalyseur Au/TiNPs s'avère moins actif que celui de l'entrée 1. En

revanche, notre meilleur catalyseur 2%Pt/TiNPs est bien plus performant que ceux rapportés dans la littérature dans des conditions comparables.

Tableau 2. Quelques résultats de la photo dégradation de polluants organiques par des métaux nobles supportés sur TiO₂

Entrée	Catalyseurs	Polluant	Conversion (%)	Conditions	Réf.
1	Au/TiO ₂	Méthyl Orange	82	Lumière solaire m _{cat} =0,1g, C=20ppm 4 h d'irradiation	[2]
2		Bleu de Méthylène	85		
3	Ag/TiO ₂	Méthyl Orange	85	UV ($\lambda=365$) m _{cat} =0,5g, C=40 ppm 90 min d'irradiation	[3]
4	Au@SiO ₂ /TiO ₂	Bleu de Méthylène	80	UV+Vis C= 2,4 10 ⁻⁵ M 5 h d'irradiation	[4]
5	Pt/TiO ₂	Méthyl Orange	85	Lampe de mercure C=20 ppm 1h d'irradiation	[5]
6		Bleu de Méthylène	82		
7	Pt/TiO ₂ nano-composites	Méthyl Orange	98	$\lambda = 464$ nm. m _{cat} =20 mg. C=10 mg/L 50 min d'irradiation	[6]
8	TiO ₂	Méthyl Orange	0	$\lambda= 400 - 790$ nm m _{cat} =0,05 g C=10 ⁻⁵ M	[7]
9	Pt- TiO ₂		20		
10	Pt-Fullerene-TiO ₂		54		
11	TiO ₂	Méthyl Orange	C/C ₀ = 0,6	Irradiation visible m _{cat} =0,03 g	[8]

12	Pt-TiO ₂ -SiO ₂		$C/C_0 = 0$	C=20 ppm 120 min d'irradiation	
13	Pt/TiO ₂	Chloroforme	99	Irradiation UV $m_{cat}=0,5$ g/L C=1 mmol/L 60min d'irradiation	[9]
14	Ag/TiO ₂	Chloroforme	44	Irradiation UV C=25 mg/l	[10]
15	TiO ₂	4-chlorophenol	52	Irradiation UV $M_{cat}=0,5$ g C=0,5mmol/L 120 min d'irradiation	[11]
16	Au/TiO ₂		20 à 96		

2. Matériaux à base de CeNPs et CeNTs

Le but de cette partie est l'étude des catalyseurs à base de nanoparticules d'oxyde de cérium (CeNPs) et les nanotubes issus du même matériau (CeNTs). Ces matériaux ont été métallisés par des métaux nobles (Au, Pt et Ag) à 2% en poids afin de voir l'effet de l'ajout du métal sur le comportement catalytique de ces matériaux.

L'activité photocatalytique est toujours évaluée par rapport à la photodégradation du MO sous différents types de radiations (UVA et UVC). Il est à noter que ce sont des matériaux très innovants qui ont rarement été étudiés en littérature pour une application photocatalytique.

2.1 Photodégradation du MO sous des irradiations UVA ($\lambda=360$ nm)

Afin de comparer l'effet du traitement thermique sur l'activité catalytique nous avons testé la photodégradation du MO avant et après traitement d'activation des catalyseurs métallisés. Les résultats de l'activité des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur CeNPs employés juste après séchage sont montrés dans **la figure 3**. Nous constatons que les CeNPs ne présentent qu'une faible conversion qui augmente avec le temps pour atteindre 29% au bout de 180 min. La présence des AgNPs ou AuNPs entraîne une amélioration remarquable de l'activité photocatalytique surtout dans le cas du catalyseur à base d'or dont la conversion dépasse les 40% après 10 min de réaction et augmente en fonction du temps pour atteindre son maximum (>75%) après 180 min. En revanche, la présence du platine entraîne la désactivation complète du support.

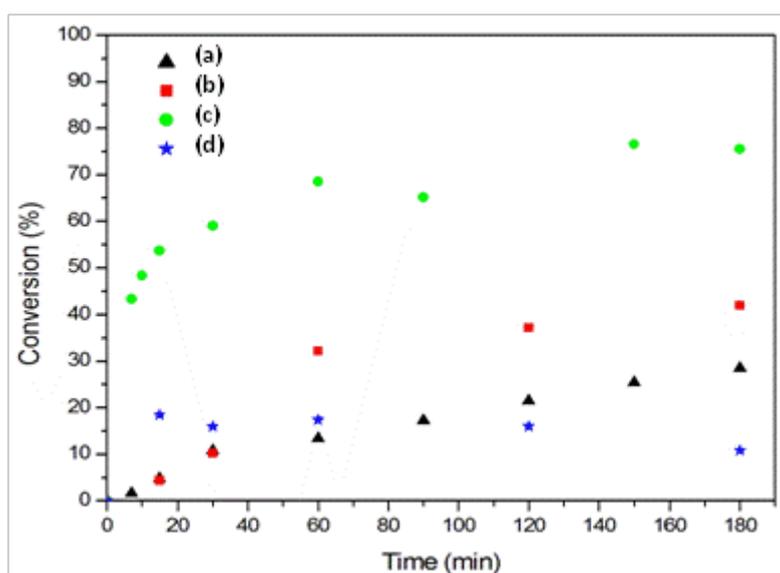


Figure 3. Photodégradation sous des irradiations UVA ($\lambda=360$ nm) du MO sur les catalyseurs : **(a)** CeNPs, **(b)** Ag/CeNPs, **(c)** Au/CeNPs et **(d)** Pt/CeNPs sans traitement thermique

L'effet du traitement d'activation sur l'activité catalytique des catalyseurs à base des métaux plasmoniques est montré dans la **figure 4**. Nous constatons que le traitement thermique améliore de façon remarquable l'activité catalytique des catalyseurs. Ce même phénomène a été constaté dans la littérature par l'équipe d'Herrmann qui a rapporté que les particules Ag^0

étaient plus actives que les Ag^+ [12]. Dans notre cas, ce constat est vrai pour les trois métaux, mais il est flagrant dans le cas du platine, pour lequel l'activité catalytique passe d'une conversion de 10% après 180 min de réaction avant traitement thermique, à une conversion de 70 % pour le même temps de réaction après traitement thermique. Notons que le traitement thermique permet la dégradation du précurseur métallique par élimination des ligands. Les sites actifs métalliques se trouvent alors plus accessibles aux réactifs, ce qui explique les meilleures performances catalytiques.

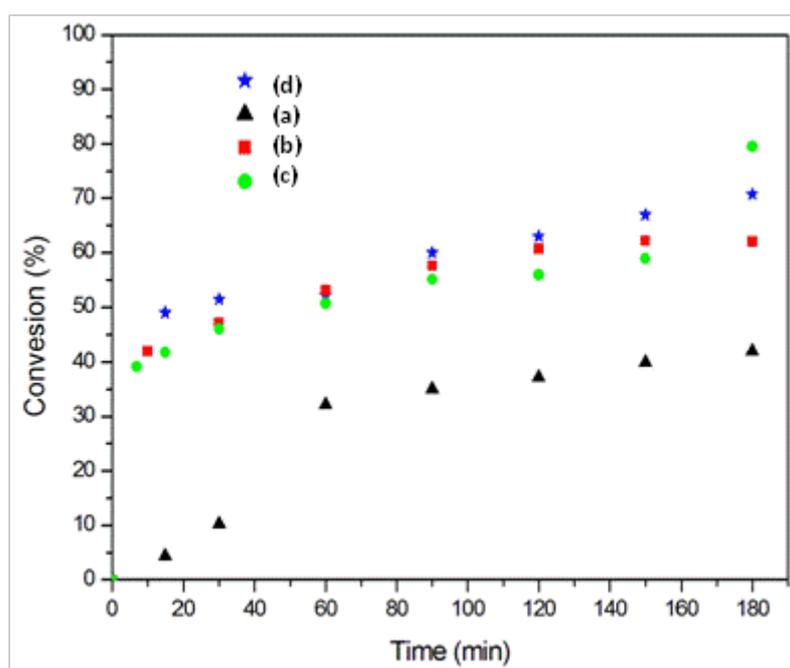


Figure 4. Photodégradation sous des irradiations UVA ($\lambda=360$ nm) du MO sur les catalyseurs : **(a)** CeNPs, **(b)** Ag/CeNPs, **(c)** Au/CeNPs et **(d)** Pt/CeNPs après traitement thermique

Les CeNTs sans traitement thermique se sont révélés beaucoup plus actifs que les CeNPs. Ils atteignent une conversion de 70% au bout de 180 min de réaction, contre moins de 30% pour les CeNPs dans les mêmes conditions. Les métaux nobles supportés sur CeNTs montrent tous une amélioration de l'activité catalytique en comparaison avec leurs homologues supportés sur CeNPs (**figure 5**). Ici, les Ag/CeNTs et Pt/CeNTs ont été moins actifs que les CeNTs seuls ; ces deux métaux entraînant une désactivation des nanotubes ou un blocage des sites actifs du support. En revanche, la présence de l'or entraîne une augmentation de l'activité

catalytique dès les premières heures de la réaction pour atteindre les 90% au bout de 180 min. Rappelons que ces catalyseurs sont employés sans traitement thermique ; la présence des ligands des précurseurs métalliques Ag et Pt grandement responsable de la faible activité de ces catalyseurs. En effet, nous avons évité de calciner les catalyseurs à base des CeNTs pour éviter la destruction de la structure tubulaire de ces derniers qui restent sensibles à la température [13].

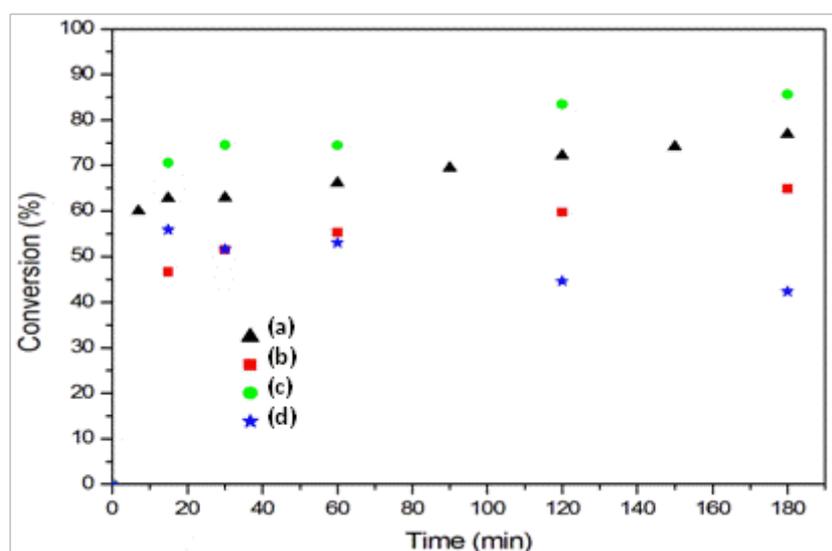


Figure 5. Photodégradation sous des irradiations UVA ($\lambda=360$ nm) du MO sur les catalyseurs : (a) CeNTs, (b) Ag/CeNTs, (c) Au/CeNTs et (d) Pt/CeNTs sans traitement thermique

2.2 Photodégradation du MO sous irradiation UVC ($\lambda=245$ nm)

Afin de comparer l'effet de la longueur d'onde sur l'activité photocatalytique nous avons testé les catalyseurs les plus actifs sous des irradiations UVC ($\lambda=245$ nm). Des performances catalytiques améliorées ont été obtenues pour tous les catalyseurs à base des CeNPs calcinés en comparaison avec la réaction sous irradiation UVA. Les catalyseurs Ag/CeNPs et Pt/CeNPs se montrent plus actifs dans que le cas des UVA mais restent inférieurs à la cérine seule. En revanche, le catalyseur Au/CeNPs reste le plus actif avec un taux de conversion qui arrive à 90% après 90 min et atteint 98% après 160 min de réaction (**figure 6**).

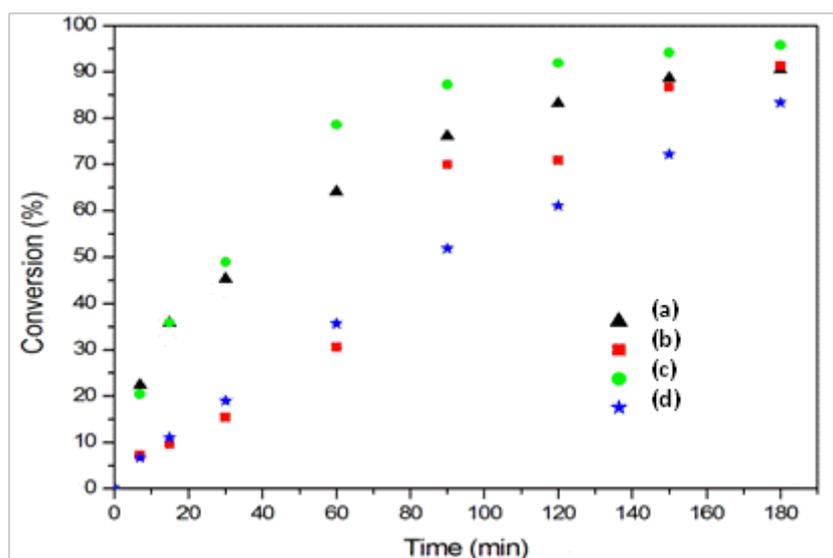


Figure 6. Photodégradation sous des irradiations UVC ($\lambda=245$ nm) du MO sur les catalyseurs :
(a) CeNPs, (b) Ag/CeNPs, (c) Au/CeNPs et (d) Pt/CeNPs après traitement thermique

Dans le cas des catalyseurs à base des CeNTs, nous constatons également une amélioration de l'activité photocatalytique sous irradiation UVC comparée à celle sous irradiation UVA. Alors que le catalyseur à base de platine présente pratiquement la même activité que le support seul, les catalyseurs Ag/CeNTs et Au/CeNTs sont plus actifs et dépassent les 95% de conversion au bout de 180 min ; activités comparables à leurs homologues Ag/CeNPs et Au/CeNPs sous UVC (**figure 7**).

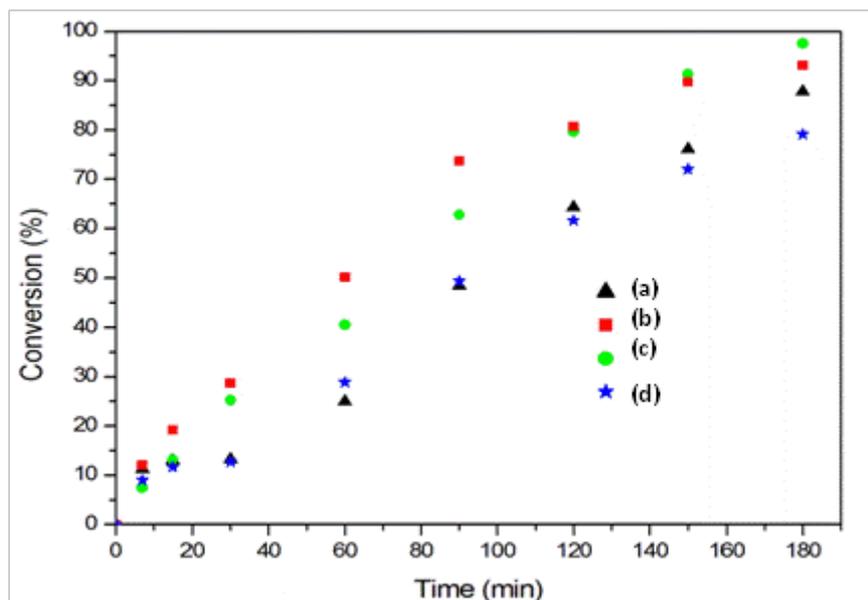


Figure 7. Photodégradation sous des irradiations UVC ($\lambda=245$ nm) du MO sur les catalyseurs : (a) CeNTs, (b) Ag/CeNTs, (c) Au/CeNTs et (d) Pt/CeNTs sans traitement thermique

Nous pouvons résumer cette partie par les points suivants :

- i. Les supports seuls CeNPs et CeNTs présentent à eux seuls une activité photocatalytique non négligeable dans la photodégradation du MO. Alors que les CeNTs sont nettement plus actifs sous irradiation UVA, des activités comparables pour les deux matériaux sont obtenues sous irradiation UVC.
- ii. La présence de nanoparticules d'or (oxydées ou réduites) sur les deux types de supports entraîne une amélioration de l'activité catalytique.
- iii. Les catalyseurs à base d'argent et de platine nécessitent l'activation thermique pour montrer leur activité photocatalytique.

A titre de comparaison, le tableau 3 résume quelques travaux de la littérature employant des matériaux à base de CeO_2 en photocatalyse.

Tableau 3. Quelques résultats de la photo dégradation de polluants organiques par des matériaux à base de CeO₂

Entrée	Matériau	Polluant	Conversion (%)	Conditions	Ref.
1	CeNTs	Benzène	29	$\lambda=254$ nm, C=250 ppm, $m_{\text{cat}}=0,3$ g, T=30°C, t=22h	[14]
2	CeO ₂ -Tb ₂ O ₃ NTs	Bleu de Méthylène	93	Lumière Visible, $m_{\text{cat}}=10$ mg, C=0.3mM, t=75 min.	[15]
3	CeNTs	Méthyl Orange	92,8	Irradiation UV, $m_{\text{cat}}=20$ mg, C=20 ppm, t= 5h	[16]
4	Au ₁ Cu ₉ @CeO ₂ NTs	Benzyl alcool	16 ^a	Lumière Visible ($\lambda>400$ nm), $m_{\text{cat}}=5$ mg, Benzylalcool=1 mL sous O ₂ (1 atm), t=8h	[17]
5	CeO ₂ nanofeuillets	Rhodamine B	83	Lampe de mercure (250 W), $m_{\text{cat}}=20$ mg, C=10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , t=2 h	[18]
6	CeO ₂ nanoparticules		40		
7	CeO ₂ -90kGy	Bleu de Méthylène	70	Lumière visible ($\lambda > 400$ nm), $m_{\text{cat}}=2$ mg, 4-nitrophenol=5 mg/L, Bleu de méthylène=10 mg/L t=5-6 h.	[19]
8		4-nitrophenol	75		
9	Y-CeO ₂ nanorodes	Carmin d'Indigo	58	Lumière Visible, $m_{\text{cat}}=20$ mg, Carmin d'Indigo=15,5 ppm Rhodamine B=5 ppm, t=100 min.	[20]
10		Rhodamine B	35		

^a [mmol.g⁻¹.h⁻¹]

Ce tableau montre clairement, de par les conversions majoritairement entre 30 et 80% malgré des temps de réaction allant jusqu'à 22h, que les performances photocatalytiques des nanostructures à base de CeO₂ restent à améliorer. En effet, seuls les CeNTs (entrée 3) et les CeO₂-Tb₂O₃NTs (entrée 2) dépassent les 90% de conversion. Quand le méthyle orange est utilisé comme polluant à dégrader, les CeNTs de l'entrée 3 donnent une conversion de 92,8% après 5h d'irradiation, alors que les CeNTs de la présente étude donnent 70% de conversion après 3h d'irradiation. Néanmoins, lorsqu'un métal est introduit, particulièrement l'or, la photoactivité est boostée à 98% de conversion au bout de 3h de réaction.

En conclusion de cette partie de l'étude, les catalyseurs à base d'or sont les plus actifs dans la réaction de photodégradation du MO ; plus précisément le catalyseur Au/CeNTs qui a révélé une activité importante dépassant les 98%, malgré l'absence de traitement thermique. Il serait donc intéressant d'optimiser les conditions opératoires de ce catalyseur en étudiant sa stabilité ainsi que l'effet du temps d'équilibre à l'obscurité 'adsorption-désorption'.

3. Optimisation des conditions opératoires pour le catalyseur Au/CeNTs

3.1 Étude de la stabilité

Les résultats catalytiques de l'étude du recyclage du catalyseur Au/CeNTs sont montrés dans **la figure 8**. Nous constatons que le catalyseur reste parfaitement stable sur au moins cinq cycles catalytiques consécutifs. Cette qualité est très importante en vue d'une application industrielle de ce matériau.

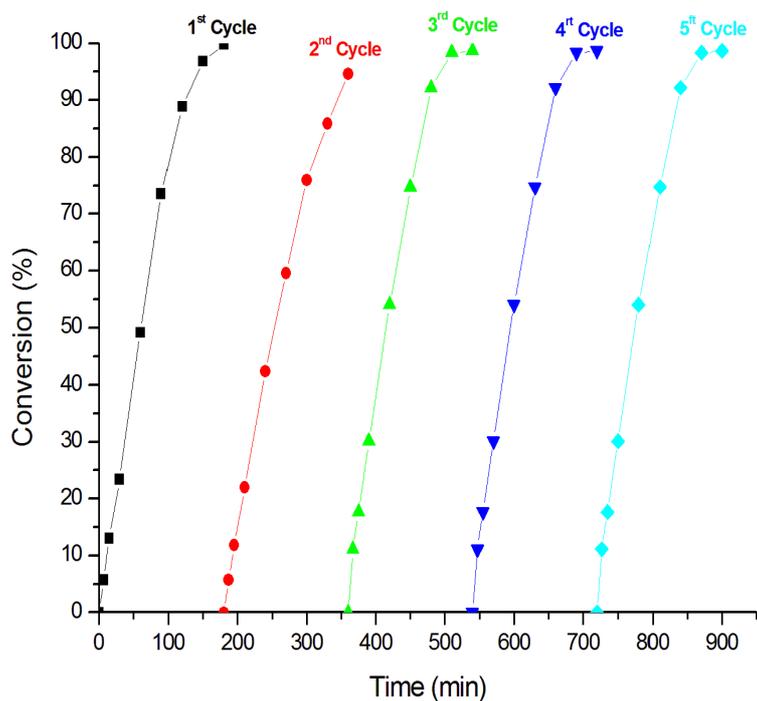


Figure 8. Étude de la stabilité du catalyseur Au/CeNTs

3.2 Étude du phénomène d'adsorption

Cette étude a pour but d'étudier le phénomène d'adsorption du colorant MO sur le catalyseur Au/CeNTs lors du temps d'adsorption-désorption dans l'obscurité et aussi de diminuer le temps de cet équilibre si possible.

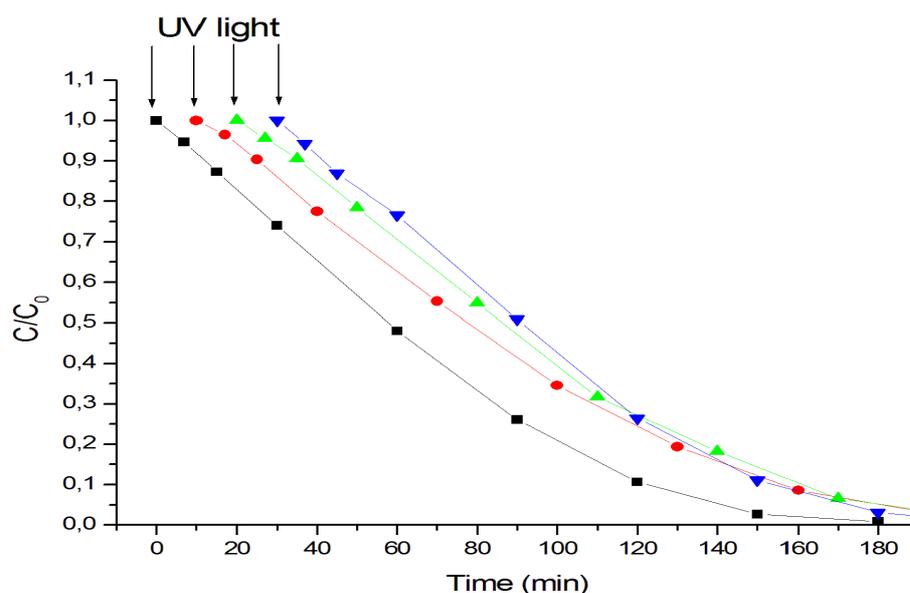


Figure 9. Étude de l'effet de la cinétique de la réaction durant le temps d'équilibre adsorption-désorption pour le catalyseur Au/CeNTs

La **figure 9** montre clairement que lancer la réaction dès le temps 0 sans passer par un temps d'équilibre dans l'obscurité conduit aux mêmes résultats que d'attendre 10, 20 ou 30 min dans l'obscurité. Nous pouvons déduire que l'adsorption des molécules du MO à la surface du catalyseur est négligeable par rapport à la réaction photocatalytique, et par conséquent les résultats des conversions obtenues correspondent définitivement à la photocatalyse.

En conclusion de cette partie nous pouvons dire que le catalyseur Au/CeNTs montre une stabilité importante vis-à-vis la photodégradation du MO et que la réaction peut être lancée dès le temps zéro sans l'obligation d'attendre un temps d'équilibre adsorption-désorption.

4. Discussion des résultats obtenus

En comparant la photodégradation du OM sur CeNPs et CeNTs nous pouvons évoquer la surface spécifique des CeNTs qui est multipliée par deux fois comparativement à la surface des CeNPs (**tableau 6 chapitre 3**). Il est connu que l'activité photocatalytique est améliorée avec l'augmentation de la surface car une plus grande surface peut fournir plus de sites actifs

et favoriser la séparation rapide des paires trou/électron (e^-/h^+) dans les réactions photocatalytiques [21]. La structure tubulaire des CeNTs a plusieurs avantages vis-à-vis des réactions photocatalytiques en les comparant avec les CeNPs, et ceci grâce à la structure 1D qui offre un mouvement rapide à longue distance des électrons. Cette dernière est aussi importante pour l'absorption et la diffusion de la lumière. Les CeNTs ont révélé une activité importante lors de la photodégradation du phénol ; leur activité et leur stabilité sont bien plus importantes que celles obtenues avec le TiO_2 P25, référence en la matière grâce à son grand pouvoir d'absorption de lumière. L'intérêt des CeNTs réside dans leur morphologie tubulaire (longueur, diamètres interne et externe), la taille des particules qui y sont confinées et la durée de vie des paires (e^-/h^+) photogénérées [14]. A.R. Tang et al. [14] ont réalisé la photodégradation du benzène par des CeNTs en employant des irradiations UVC ($\lambda=245$ nm). En comparant les CeNTs avec les CeNPs et TiO_2 (P25, commercial), les auteurs ont constaté que les nanotubes montraient une activité importante durant plus de 20 h de réaction avec des conversions de l'ordre de 5%. Ces nanotubes ont un pouvoir oxydant important générant des espèces radicales OH^\bullet et superoxydes $O_2^{\bullet-}$ mieux que les deux autres catalyseurs employés. M. Khan et al. [19] ont étudié la dégradation du bleu de méthylène BM et le 4-nonylphénol 4-NP sur la cérine ayant un réseau modifié avec des irradiations par faisceau d'électrons à différentes intensités (30 et 90 kGy). Les chercheurs trouvent que le meilleur catalyseur était CeO_2 -90kGy qui montrait un taux de dégradation de l'ordre de 70-75% au bout de 5 à 6 h de réaction pour les polluants BM et 4-NP, respectivement. Cette bonne activité était liée à la présence des lacunes oxygénées, aux espèces Ce^{3+} ainsi qu'à la surface spécifique élevée des matériaux traités (49,63 ; 42,04 et 40,84 $m^2.g^{-1}$ pour les catalyseurs traités à 90kGy, 30kGy et la cérine commerciale).

Les particules de CeO_2 se comportent différemment avec les éléments métalliques. Ceci peut être lié à son pouvoir important à stocker l'oxygène. Il peut y avoir un transfert d'oxygène de la cérine vers les autres métaux à basses températures comme il est le cas avec le Pt et le Rh, alors qu'elle retire l'oxygène du Mn et Ag à hautes températures [22]. Khan et al. ont reporté une photodégradation du MO de l'ordre de 80 à 95% mais avec un temps très important par rapport au temps pris avec nos matériaux [19]. Cependant, la photodégradation du bleu de méthylène sur les catalyseurs Ag/ CeO_2 a montré des rendements de l'ordre de 95,33 et 80% [23]. D'autres travaux ont montré un taux de dégradation d'environ 97% [24].

Le mécanisme de dégradation du MO à la surface du catalyseur est proposé comme suit : quand le catalyseur est irradié avec la lumière, l'électron est excité de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB), ce qui entraîne la création d'un trou noté h^+ (équation 1). Le h^+ et l'anion radical superoxyde, qui combiné avec l'eau forme le radical OH^\bullet (équation 2 et 5). Les électrons dans la bande de conduction réagissent avec l'oxygène de l'atmosphère afin de former les anions radicalaires superoxydes (équation 4). Cependant, les ions OH^- dans le milieu réactionnel sont adsorbées par les trous h^+ dans la bande de valence et les radicaux OH^\bullet facilitent la photodégradation des polluants organiques dans la solution (équation 3). Enfin, le MO peut être décomposé ou dégradé sous forme d'espèces oxydées suivant l'équation 6.



Il est à noter que la différence de l'activité photocatalytique observée entre les différents photocatalyseurs métallisés peut être liée à la capacité d'adsorption de lumière pour chaque photocatalyseur (**figure 10**). Lorsque l'énergie de Fermi des nanoparticules métalliques est supérieure à celle des supports oxydes [25], cela conduit à un transfert d'électrons du niveau de Fermi du métal (Au, Ag ou Pt) vers le niveau de Fermi du support (CeNPs ou CeNTs) jusqu'à ce que les deux niveaux atteignent l'équilibre et forment un niveau d'énergie de Fermi équilibré [24]. Les niveaux d'énergie de Fermi des métaux et du support sont ajustés vers de nouvelles valeurs lors de la formation de photocatalyseurs M/CeNPs ou M/CeNTs [26]. Pendant l'irradiation, les électrons équilibrés du niveau de Fermi sont injectés rapidement dans la bande de conduction du support selon le mécanisme SPR [27-29]. Ces électrons réduisent l'oxygène moléculaire en présence d'eau pour générer des anions

radicalaires superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) et des radicaux hydroxyles (HO^{\bullet}) ces espèces pourraient être responsables de la minéralisation des polluants organiques [26]. Le métal en surface du support facilite la séparation des paires e^-/h^+ et conduit à la formation de radicaux hydroxyles.

De plus, l'activité photocatalytique a une corrélation positive avec le taux de formation de radicaux réactifs, c'est-à-dire la formation plus rapide des radicaux conduit à une activité photocatalytique plus élevée du catalyseur [26].

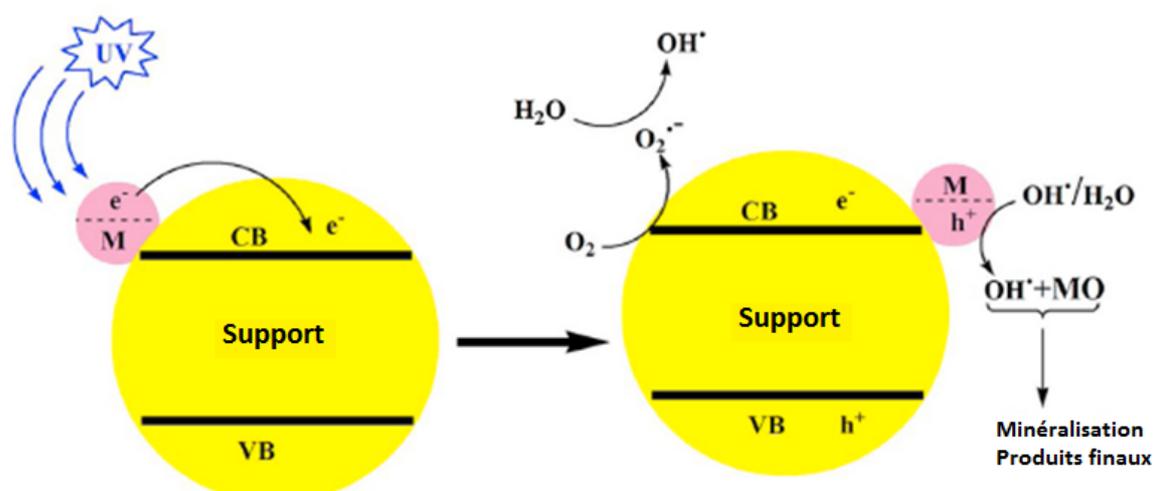


Figure 10. Mécanisme proposé pour la photodégradation du MO en présence de catalyseurs métalliques supportés (M = Au, Ag, Pt)

5. Conclusions

- Nous avons étudié la photodégradation du MO en utilisant différents types de supports (TiNPs, CeNPs et CeNTs). L'activité photocatalytique a été évaluée sous différentes irradiations ultraviolettes (UVA et UVC).
- Les catalyseurs M/support (M= Au, Ag et Pt) ont été utilisés pour la dégradation du MO.
- La présence de métaux nobles (Au, Ag et Pt) entraîne une amélioration de l'activité photocatalytique quelque soit le support utilisé.
- Le catalyseur 2%Pt/TiNPs présente la meilleure activité photocatalytique sous des irradiations UVC avec une élimination totale du MO au bout de seulement 30 min de réaction et un taux de minéralisation de 70 %.
- Les performances des catalyseurs M/CeNTs (M= Au, Ag ou Pt) dans la photodégradation du MO sous UVC ou UVA révèlent que le photocatalyseur Au/CeNTs est le plus actif dépassant 98% de conversion après 180 min de réaction.
- Ce catalyseur Au/CeNTs ne nécessite pas un temps d'absorption-désorption dans l'obscurité et présente une stabilité parfaite même après cinq utilisations consécutives.

References

- [1] M. Anpo, M. Takeuchi, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 505-516.
- [2] N. Sahu, K.M. Parida, Photocatalytic activity of Au/TiO₂ nanocomposite for azo-dyes degradation, *Kinetics and Catalysis*, 53 (2012) 197-205.
- [3] X. You, F. Chen, J. Zhang, M. Anpo, A novel deposition precipitation method for preparation of Ag-loaded titanium dioxide, *Catalysis Letters*, 102 (2005) 247-250.
- [4] J.-J. Chen, J.C.S. Wu, P.C. Wu, D.P. Tsai, Improved Photocatalytic Activity of Shell-Isolated Plasmonic Photocatalyst Au@SiO₂/TiO₂ by Promoted LSPR, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 26535-26542.
- [5] F.B. Li, X.Z. Li, The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst, *Chemosphere*, 48 (2002) 1103-1111.
- [6] W. Shi, Y. Song, X. Zhang, D. Duan, H. Wang, Z. Sun, Nanoporous Pt/TiO₂ nanocomposites with greatly enhanced photocatalytic performance, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 65 (2018) 1286-1292.
- [7] Z.-D. Meng, L. Zhu, J.-G. Choi, M.-L. Chen, W.-C. Oh, Effect of Pt treated fullerene/TiO₂ on the photocatalytic degradation of MO under visible light, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 7596-7603.
- [8] X. Zhang, H. Yang, F. Zhang, K.-Y. Chan, Preparation and characterization of Pt-TiO₂-SiO₂ mesoporous materials and visible-light photocatalytic performance, *Materials Letters*, 61 (2007) 2231-2234.
- [9] Y. Bai, W. Li, C. Liu, Z. Yang, X. Feng, X. Lu, K.-Y. Chan, Stability of Pt nanoparticles and enhanced photocatalytic performance in mesoporous Pt-(anatase/TiO₂(B)) nanoarchitecture, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 7055-7061.
- [10] M.M. Kondo, W.F. Jardim, Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst, *Water Research*, 25 (1991) 823-827.
- [11] S. Oros-Ruiz, J.A. Pedraza-Avella, C. Guzmán, M. Quintana, E. Moctezuma, G. del Angel, R. Gómez, E. Pérez, Effect of Gold Particle Size and Deposition Method on the Photodegradation of 4-Chlorophenol by Au/TiO₂, *Topics in Catalysis*, 54 (2011) 519-526.
- [12] A. Sclafani, J.-M. Herrmann, Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113 (1998) 181-188.
- [13] N. Ameer, R. Bachir, Study of 1D Titanate-Based Materials-New Modification of the Synthesis Procedure and Surface Properties-Recent Applications, *ChemistrySelect*, 5 (2020) 1164-1185.
- [14] Z.-R. Tang, Y. Zhang, Y.-J. Xu, A facile and high-yield approach to synthesize one-dimensional CeO₂ nanotubes with well-shaped hollow interior as a photocatalyst for degradation of toxic pollutants, *RSC Advances*, 1 (2011) 1772-1777.
- [15] N.S. Arul, D. Mangalaraj, T.W. Kim, Photocatalytic degradation mechanisms of CeO₂/Tb₂O₃ nanotubes, *Applied Surface Science*, 349 (2015) 459-464.
- [16] M. Xu, S. Xie, X.-H. Lu, Z.-Q. Liu, Y. Huang, Y. Zhao, J. Ye, Y.-X. Tong, Controllable Electrochemical Synthesis and Photocatalytic Activity of CeO₂ Octahedra and Nanotubes, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011) E41.
- [17] B. Chen, X. Li, R. Zheng, R. Chen, X. Sun, Bimetallic (Au-Cu core)@(ceria shell) nanotubes for photocatalytic oxidation of benzyl alcohol: improved reactivity by Cu, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 13382-13391.
- [18] Y. Yu, Y. Zhu, M. Meng, Preparation, formation mechanism and photocatalysis of ultrathin mesoporous single-crystal-like CeO₂ nanosheets, *Dalton Transactions*, 42 (2013) 12087-12092.

- [19] M.M. Khan, S.A. Ansari, D. Pradhan, D.H. Han, J. Lee, M.H. Cho, Defect-Induced Band Gap Narrowed CeO₂ Nanostructures for Visible Light Activities, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 9754-9763.
- [20] A.D. Liyanage, S.D. Perera, K. Tan, Y. Chabal, K.J. Balkus, Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Y-Doped CeO₂ Nanorods, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 577-584.
- [21] M. Xu, S. Xie, X.-H. Lu, Z.-Q. Liu, Y. Huang, Y. Zhao, J. Ye, Y.-X. Tong, Controllable electrochemical synthesis and photocatalytic activity of CeO₂ octahedra and nanotubes, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011) E41-E44.
- [22] S. Imamura, H. Yamada, K. Utani, Combustion activity of Ag/CeO₂ composite catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 192 (2000) 221-226.
- [23] M.M. Khan, S.A. Ansari, M.I. Amal, J. Lee, M.H. Cho, Highly visible light active Ag@TiO₂ nanocomposites synthesized using an electrochemically active biofilm: a novel biogenic approach, *Nanoscale*, 5 (2013) 4427-4435.
- [24] M.M. Khan, S.A. Ansari, M.O. Ansari, B.K. Min, J. Lee, M.H. Cho, Biogenic Fabrication of Au@CeO₂ Nanocomposite with Enhanced Visible Light Activity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 9477-9484.
- [25] C. Sun, H. Li, L. Chen, Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 8475-8505.
- [26] P. Sangpour, F. Hashemi, A.Z. Moshfegh, Photoenhanced Degradation of Methylene Blue on Cosputtered M:TiO₂ (M = Au, Ag, Cu) Nanocomposite Systems: A Comparative Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 13955-13961.
- [27] S. Khaoulani, H. Chaker, C. Cadet, E. Bychkov, L. Cherif, A. Bengueddach, S. Fourmentin, Wastewater treatment by cyclodextrin polymers and noble metal/mesoporous TiO₂ photocatalysts, *Comptes Rendus Chimie*, 18 (2015) 23-31.
- [28] H. Chaker, L. Chérif-Aouali, S. Khaoulani, A. Bengueddach, S. Fourmentin, Photocatalytic degradation of methyl orange and real wastewater by silver doped mesoporous TiO₂ catalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 318 (2016) 142-149.
- [29] N. Ameer, G. Ferouani, Z. Belkadi, R. Bachir, J.J. Calvino, A. Hakkoum, A novel approach for the preparation of silver nanoparticles supported on titanate nanotubes and bentonite-application in the synthesis of heterocyclic compound derivatives, *Materials Research Express*, 6 (2019) 125051.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la protection de l'environnement par la dépollution de l'eau, a eu pour but d'étudier le procédé de traitement photocatalytique en milieu hétérogène. Cette technologie de choix parmi les procédés d'oxydation avancés présente de nombreux avantages aussi bien du point de vue économique que celui de la facilité de sa mise en œuvre.

L'objectif de cette thèse était de préparer des catalyseurs innovants à base métaux nobles supportés afin de les appliquer dans le traitement d'une eau usée contaminée par des colorants chimiques.

En utilisant différentes techniques de caractérisation, nous avons étudié l'évolution structurale et texturale de chaque support (TiO_2 et CeO_2) en fonction de la nature du métal (Au, Ag et Pt). De même, l'activité photocatalytique a été évaluée pour tous les matériaux préparés dans la photodégradation du méthyle orange sous irradiations ultraviolettes (UVA et/ou UVC). Les résultats que nous avons obtenus montrent que,

D'une part :

- L'oxyde de titane est sous forme de nanoparticules d'environ 7 nm et présente trois phases cristallographiques : anatase, rutile et brookite.
- L'introduction des métaux nobles (Pt, Au) entraîne une légère diminution de la surface spécifique du support mais améliore l'absorption des matériaux dans la région du visible.
- Les particules métalliques à la surface des TiNPs sont majoritairement à l'état réduit M^0 avec présence minoritaire de Au^{3+} , Pt^{2+} et Pt^{4+} .
- Ces espèces sont responsables d'une exaltation de l'activité photocatalytique du TiO_2 .
- Les meilleures performances ont été obtenues avec le catalyseur 2%Pt/TiNPs qui élimine totalement le MO sous UVC au bout de seulement 30 min de réaction avec un taux de minéralisation de 70%.

D'autre part :

- Les CeNPs et CeNTs ont une seule phase cristallographique qui est la fluorite cubique, les CeNTs ayant une structure 1D de la cérine.
- L'apparition des bandes de résonance plasmon dans la zone visible est attribuée à la présence de nanoparticules d'Ag et d'Ag.

Conclusion Générale

- L'introduction de métaux nobles (Au, Ag et Pt) sur CeNPs et CeNTs conduit à une réduction de la bande interdite (modification de leurs niveaux d'énergies) et une amélioration de l'absorption dans la région du visible.
- Le traitement thermique améliore l'activité catalytique pour l'ensemble des catalyseurs à base de CeNPs. Alors que les catalyseurs à base de CeNTs n'ont pas été traités thermiquement de crainte de destruction de leur structure tubulaire.
- Les CeNPs et CeNTs nus présentent des activités remarquables dans la photodégradation du méthyle orange et leur activité est influencée par l'intensité de l'irradiation.
- Sur les deux types de support, la présence de nanoparticules d'or améliore l'activité photocatalytique.
- Le catalyseur Au/CeNTs a révélé les meilleures performances catalytiques pour cette série de matériaux avec une dégradation de 98% du méthyle orange au bout de 180 min. Il montre aussi une parfaite stabilité sur au moins 5 cycles de réaction.

Le travail réalisé durant cette thèse met en perspective de nombreux points fondamentaux. Les résultats obtenus pour les matériaux Pt/TiNPs et Au/CeNTs dans la dégradation du méthyle orange, sont très encourageants et nous laissent envisager de les tester pour la dégradation d'autres polluants organiques ou bactériologiques pour une application industrielle.

D'un point de vue fondamental, l'étude continuera dans le sens de la compréhension du fonctionnement de ces photocatalyseurs. L'objectif dans le domaine de la dépollution de l'eau et non seulement l'élimination totale du polluant (conversion = 100%) mais aussi une minéralisation totale du polluant (en CO₂, H₂O, N₂) pour éviter toute formation de sous-produits pouvant être aussi néfastes que le polluant de départ. Une optimisation de nos meilleurs matériaux Pt/TiNPs et Au/CeNTs est donc requise et cette optimisation passe nécessairement par l'établissement d'une relation claire entre les propriétés physico-chimiques et les performances photocatalytiques.

Enfin, comme perspectives, nous envisageons également d'étudier les nanotubes de cérium d'une façon plus approfondie afin de développer leur domaine d'applications. En réalité, dans la littérature, très peu de travaux concernent les nanotubes d'oxyde de cérium pour des applications photocatalytiques.

Résumé :

Cette thèse a pour but d'étudier la réaction de la dépollution de l'eau en appliquant un traitement photocatalytique en milieu hétérogène. Notre objectif était la synthèse de deux types de supports TiO_2 et CeO_2 dopés par les métaux nobles (Au, Ag et Pt). Cette étude montre que les propriétés structurales et texturales de ces matériaux synthétisés dépendent de la nature du support mais aussi du métal dopant.

Ces matériaux catalytiques ont été mis en œuvre dans la photodégradation du méthyle orange. L'activité photocatalytique a été évaluée sous irradiation UV. Les résultats obtenus montrent que la dégradation du méthyle orange dépend de la nature du support mais aussi du métal dopant ; la meilleure activité photocatalytique fut obtenue par Pt/TiNPs avec une élimination totale de la pollution en à peine 30 min. Le catalyseur Au/CeNTs a révélé lui aussi une activité importante dépassant 98% pour la dégradation du méthyle orange sous irradiation UV. De plus, ce catalyseur est très stable après cinq cycles de réutilisation ce qui en fait un candidat potentiel pour la dépollution des eaux usées réelles.

Mots clés : TiO_2 , CeO_2 , métaux nobles, photocatalyse, méthyle orange.

Abstract:

The aim of this thesis is to study the water pollution removal upon a photocatalytic treatment in a heterogeneous environment. The objective was the synthesis of two types of supports TiO_2 and CeO_2 doped by noble metals (Au, Ag and Pt). The results showed that the structural and textural properties of these synthesized materials depend on the nature of the support but also on the doping metal.

These catalytic materials have been used in the photodegradation of methyl orange. The photocatalytic activity was evaluated under UV irradiation. The results obtained showed that the degradation of methyl orange depends on the nature of the support but also on the doping metal; the highest photocatalytic activity was obtained by Pt/TiNPs with a total removal of the pollution within 30 min. The catalyst Au/CeNTs also revealed a significant activity exceeding 98% for the degradation of methyl orange under UV irradiation. In addition, this catalyst is very stable after five cycles of reuse which makes it a potential candidate for the remediation of real wastewater.

Keywords: TiO_2 , CeO_2 , noble metals, photocatalysis, methyl orange.

المخلص:

الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة تفاعل التحكم في تلوث المياه من خلال تطبيق النشاط التحفيزي الضوئي في وسط غير متجانس. هدفنا هو إعداد نوعين من المحملات ثاني أكسيد التيتانيوم وثاني أكسيد السيريوم ثم تحميلها على المعادن النبيلة (الذهب، الفضة والبلاتين). هذه الدراسة توضح الخصائص التركيبية لهذه المحفزات المعتمدة على المعادن النبيلة. ثم استعمالها في دراسة تدهور جزئي لملون الميثيل البرتقالي تحت تأثير الأشعة فوق بنفسجية .

اظهرت النتائج ان وجود المعادن النبيلة على التيتانيوم أو السيريوم تسمح له بالنشاط التحفيزي في المنطقة الضوئية و ان القدرات التحفيزية تتعلق بطبيعة المعدن والمحفز و على نسبه الاشعاعات .

الكلمات المفتاحية: المعادن النبيلة - ثاني أكسيد التيتانيوم - ثاني أكسيد السيريوم - الميثيل البرتقالي