



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : *Chimie Appliquée*

Par :

Mr CHERIF Yassine

Sur le thème

Synthèse de matériaux mésoporeux : Applications photocatalytiques

Soutenue publiquement le 04/03/2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^{me} BEDRANE Sumeya	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
M ^{me} AZZI Hajer	Maitre de Conférences A	Université de Ain Témouchent	Directrice de thèse
Mr PITCHAIMUTHU Sudhagar	Professeur	Université d'Heriot-Watt	Co-Directeur de thèse
M ^{me} HAMACHA Rachida	Professeur	Université d'Es-Sénia Oran	Examinatrice
Mr SASSI Mohamed	Professeur	Université d'Es-Sénia Oran	Examineur
Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

2023/2024

*Laboratoire de Catalyse et synthèse en chimie organique
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا"

(سورة طه (114))

Tout d'abord, je tiens à remercier le Bon Dieu le tout Puissant de m'avoir donné la force et le courage pour mener à bien ce modeste travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

À mes chers grands- parents qui nous ont quittés mais qui sont toujours présents dans nos cœurs, que Dieu le Tout Puissant leur accorde Son infinie Miséricorde et les accueille dans Son vaste Paradis,

À ma chère sœur Amina et à mon cher frère Mohamed pour leurs encouragements permanents et leur soutien moral,

À ma chère fiancée Yousra pour ses encouragements permanents et son soutien moral,

À mes chers neveux Mohamed Ilyes, Lilya et Leila,

À toute ma famille, mes amis et à toute personne qui occupe une place dans mon cœur.

Yassine

Remerciements

La thèse, tel un long voyage est une expérience de plusieurs années avec des hauts et des bas, de riches relations humaines et surtout des moments de satisfaction. À travers ces lignes, je souhaite remercier chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidé pendant l'élaboration de ma thèse.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (L.C.S.C.O) de l'Université de Tlemcen.

Je tiens à remercier vivement les Professeurs N.Choukchou-Braham et C.Ziani-Cherif respectivement ancien et nouveau Directeurs du L.C.S.C.O pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire,

Je remercie vivement Madame K.Bendahou, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir accepté au sein de son équipe,

J'exprime ma profonde gratitude à Madame H.Azzi, Maître de Conférences A à l'Université d'Aïn Témouchent pour son encadrement, son soutien, sa gentillesse, sa grande disponibilité et pour les nombreux conseils qu'elle m'a donnés. Je tiens également à la remercier pour la confiance qu'elle m'a témoignée en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de ce travail. Merci pour tout,

J'exprime également ma profonde gratitude à Monsieur Sudhagar Pitchaimuthu, Professeur à l'Université d'Heriot-Watt (Royaume-Uni) pour avoir codirigé ce travail de thèse, pour m'avoir accueilli très chaleureusement au sein de son équipe durant mon stage, pour ses qualités humaines, pour tout ce qu'il m'a appris, pour sa rigueur scientifique et ses remarques qui ont contribué à la qualité de ce travail. Merci pour tout,

Je suis extrêmement honoré que Madame S.Merad-Bedrane, Professeur à l'Université de Tlemcen, ait accepté de présider le jury de cette thèse,

Je tiens à remercier vivement Madame R.Hamacha et Monsieur M.Sassi, Professeurs à l'Université d'ES-Sénia d'Oran, qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail,

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur B.Benguella, Professeur à l'Université de Tlemcen qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail,

Je tiens également à remercier Madame A. Boudjema, Directrice de la division chimie de l'Environnement au Centre de Recherche en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) pour les caractérisations MEB de certains de mes matériaux au sein de ce centre,

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers pour leurs encouragements qui m'ont accompagné tout au long de ces années. Je suis redevable à ma famille, pour leur soutien moral et matériel, leurs encouragements et pour leur confiance indéfectible dans mes choix,

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
<u>CHAPITRE I : RAPPELS BIBIOGRAPHIQUES</u>	
I.1. Introduction.....	7
I.2. Les micropolluants pharmaceutiques.....	7
I.2.1. Présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.....	8
I.2.2. Classification des médicaments.....	9
I.2.3. Méthodes d'élimination des produits pharmaceutiques.....	10
I.3. Les sources d'énergies.....	12
I.3.1. Les énergies fossiles.....	12
I.3.2. Les énergies renouvelables.....	15
I.4. Le Stockage d'énergie.....	16
I.4.1. Les batteries.....	17
I.4.2. L'Hydrogène vecteur énergétique de l'avenir.....	18
I.5. La Production d'Hydrogène.....	20
I.5.1. Production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles.....	20
I.5.2. Production d'hydrogène à partir de ressources renouvelables.....	23
I.6. Procédés photocatalytiques.....	26
I.6.1. Principe de la photocatalyse.....	26
I.6.2. Influence des paramètres physiques régissant la cinétique de la photocatalyse...27	
I.6.3. Dégradation photocatalytique des micropolluants pharmaceutiques.....	30
I.6.4. La dissociation de l'eau (Water-Splitting) par photocatalyse.....	33
I.7. Les semi-conducteurs.....	37
I.7.1. Le semi-conducteur dioxyde de titane (TiO ₂)	39
I.7.2. Le semi-conducteur le nitrure de carbone graphitique g-C ₃ N ₄	45
I.7.3. Hétérojonction TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	52
I.8. Conclusion.....	55
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	57

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Introduction.....	77
II.2. Synthèse des Matériaux.....	77
II.2.1. Produits utilisés.....	77
II.2.2. Synthèse de l'oxyde de titane mésoporeux.....	78
II.2.3. Synthèse du composite g-C ₃ N ₄ mésoporeux - TiO ₂ mésoporeux.....	78
II.2.4. Dopage des matériaux.....	80
II.3. Les techniques de caractérisation.....	81
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	81
II.3.2. UV-Visible en réflexion diffuse.....	83
II.3.3. Adsorption d'azote.....	84
II.3.4. Microscopie électronique à Balayage.....	88
II.3.5. Microscopie électronique en Transmission.....	89
II.3.6. Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X (XPS : X-RAY Photoelectron Spectroscopy)	90
II.3.7. Spectroscopie Raman.....	91
II.4. Tests photocatalytiques.....	92
II.4.1. Dégradation photocatalytique de micropolluants pharmaceutiques.....	92
II.4.2. Production d'hydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau.....	95
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	97

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES MATERIAUX MESOPOREUX A BASE DE TiO₂ ET DE gC₃N₄

III.1. Introduction.....	98
III.2. Caractérisation des matériaux à base de TiO ₂	98
III.2.1. Caractérisation par Diffraction des rayons X.....	98
III.2.2. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse.....	99
III.2.3. Caractérisation par Microscopie électronique.....	101
III.2.4. Caractérisation par adsorption-désorption d'azote.....	105
III.2.5. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	107

III.2.6. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.....	109
III.3. Caractérisation des matériaux à base de nitrure de carbone graphitique.....	114
III.3.1. Caractérisation par DRX.....	114
III.3.2. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse.....	115
III.3.3. Caractérisation par Adsorption d'azote.....	117
III.4. Conclusion.....	119
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	121

CHAPITRE IV : APPLICATION PHOTOCATALYTIQUES

IV.1. Introduction.....	125
IV.A. Dégradation de polluants Pharmaceutiques.....	125
IV.A.1. Photodégradation du Paracétamol(acétaminophène) sous irradiation solaire sur les catalyseurs à base de TiO ₂ mésoporeux dopé et codopé.....	125
IV.A.2. Photodégradation du Ciprolon(ciprofloxacine) sur les catalyseurs à base de TiO ₂ mésoporeux dopé et codopé.....	130
IV.A.3. Photodégradation du Paracétamol et du Ciprolon sur les catalyseurs à base de g-C ₃ N ₄ sous irradiation LED.....	137
IV.B. Production d'hydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau.....	142
IV.C. Modélisation.....	145
IV.2. Conclusion.....	148
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	151

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	156
---	------------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	159
---	------------

LISTES DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1 : Voies d'introduction des résidus de médicaments humains dans l'environnement aquatique.....	8
Figure I.2 : Les méthodes d'élimination des produits pharmaceutiques.....	11
Figure I.3 : Estimation du temps restant d'utilisation pour le gaz, le pétrole et le charbon par région en 2018.....	14
Figure I.4 : Production mondiale d'électricité par source en 2017.....	16
Figure I.5 : Comparaison des performances des batteries (A) plomb-acide, (B) Ni-Cd, (C) Ni-MH et (D) batteries Li-ion.....	17
Figure I.6 : Illustrations schématiques de diverses techniques de stockage de l'hydrogène.....	20
Figure I.7 : Processus photocatalytique sur TiO_2	27
Figure I.8 : Influence des différents paramètres physiques qui régissent la cinétique de la photocatalyse.	29
Figure I.9 : Cycle de carburant hydrogène durable potentiel basé sur la dissociation photocatalytique de l'eau.....	34
Figure I.10 : (a) Figure montrant les réactions lors de la dissociation photocatalytique de l'eau sur un photocatalyseur semi-conducteur, (b) diagramme d'énergie de dissociation photocatalytique de l'eau basé sur une excitation en une étape.....	35
Figure I.11 : Schéma représentant la théorie des bandes d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant.....	38
Figure I.12 : Positions des bandes de conduction et de valence, les énergies de gap des semi-conducteurs courants et les potentiels redox par rapport à l'ENH de la dissociation de l'eau et de certains radicaux libres à $pH = 0$	39
Figure I.13 : Structures cristallines de TiO_2 : (a) rutile; (b) anatase; (c) brookite.....	41
Figure I.14 : Structures à base de triazine (a) et tri-s-triazine (heptazine) (b) du g- C_3N_4	45
Figure I.15 : (a) Précurseurs de synthèse et température de calcination pour la préparation de g- C_3N_4 ; (b) procédure de synthèse utilisant la cyanamide (dicyanamide), de l'urée, de la thiourée et de la mélamine pour la synthèse de g- C_3N_4	47
Figure I.16 : Transformation de l'urée en mélamine à température élevée	48
Figure I.17 : Schémas représentant les 3 types d'hétérojonctions entre les 2 semi-conducteurs : (a) Type I, (b) Type II, (c) Type III.....	53

CHAPITRE II

Figure II.1 : Protocole de la synthèse de TiO ₂ mésoporeux.....	78
Figure II.2 : Protocole de la synthèse de la SBA-15.....	79
Figure II.3 : Protocole de la synthèse du nitrure de carbone graphitique mésoporeux.....	79
Figure II.4 : Synthèse des matériaux 1%Ag/ matériau mésoporeux par réduction d'AgNO ₃ par le citrate trisodique.....	80
Figure II.5 : Le diffractomètre « Rigaku MiniFlex 600 »	82
Figure II.6 : Les deux composantes de la réflexion : Spéculaire (Rs) et Diffuse (Rd).....	83
Figure II.7 : Détermination de l'énergie de gap.....	84
Figure II.8 : Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	85
Figure II.9 : Les 4 types de boucle d'hystérésis.....	86
Figure II.10 : Appareil NOVA 1000 ^e	88
Figure II.11 : Schéma de différents constituants d'une Microscopie Electronique à Balayage MEB.....	89
Figure II.12 : Schéma simplifié du principe de la MET.....	90
Figure II.13 : Spectre XPS général (a) et spectre haute résolution Ag 3d de 1%Ag/TiO ₂ (b)...	91
Figure II.14 : Structures des molécules du paracétamol(a) et la ciprofloxacine(b).....	93
Figure II.15 : Tests de dégradation photocatalytique du paracétamol sous irradiation solaire naturelle sur TiO ₂ mésoporeux pur, dopé et codopé.....	93
Figure II.16 : Montage du test de photodégradation des micropolluants pharmaceutiques sous irradiation LED.....	94
Figure II.17 : Montage du test de production d'hydrogène par dissociation photocatalytique sous irradiation de la lumière visible (Université Autonome de Barcelone)	96

CHAPITRE III

Figure III.1 : Diffractogrammes des catalyseurs à base de TiO ₂ pur, et de TiO ₂ dopé et codopé.....	99
Figure III.2 : Déterminations des énergies de gap de TiO ₂ pur, et de TiO ₂ dopé et codopé.....	100
Figure III.3 : Images MEB de a) TiO ₂ , b) 1%Ag/TiO ₂ c) 3N/TiO ₂ et d) 1%Ag-3N /TiO ₂	102
Figure III.4 : Images MET à haute résolution de TiO ₂ pur à différentes échelles (a) 50 nm et (b) 10nm.....	103

Figure III.5 : Images MET à haute résolution de 1 %Ag/TiO ₂ à différentes échelles (a) 200 nm, (b) 50 nm, (c, d) 20 nm et (e) 2nm.....	104
Figure III.6 : Cartographie EDX des éléments du catalyseur 1%Ag- 3N /TiO ₂	105
Figure III.7 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de TiO ₂ mésoporeux pur, dopé et codopé.....	106
Figure III.8 : Spectres Raman de TiO ₂ pur et monodopé au lanthane ou à l'azote.....	108
Figure III.9 : Spectres Raman de TiO ₂ pur et dopé à l'argent, et codopé à l'argent et à l'azote.....	108
Figure III.10 : Spectres Raman de a) TiO ₂ dopé à l'argent et b) TiO ₂ codopé à l'argent et à l'azote entre 1000cm ⁻¹ et 1350cm ⁻¹	109
Figure III.11 : Spectres XPS généraux de a) TiO ₂ , b) 1%Ag/TiO ₂ , c) 2%La/TiO ₂ , d) 3N/TiO ₂	109
Figure III.12 : Spectres XPS haute résolution de TiO ₂ a) Ti2p, b) O1s, c) C1s.....	110
Figure III.13 : Spectres XPS haute résolution de 3N/TiO ₂ , a) Ti2p, b) O1s, c) N1s, d) C1s.....	111
Figure III.14 : Spectres XPS haute résolution de 1%Ag/TiO ₂ , a) Ti2p, b) Ag3d, c) O1s, d) C1s.....	112
Figure III.15 : Spectres XPS haute résolution de 2%La/TiO ₂ a) Ti2p, b) La3d, c) O1s, d) C1s.....	113
Figure III.16 : Diffractogrammes de g-C ₃ N ₄ , g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ et 1%Ag/g-C ₃ N ₄ -TiO ₂	115
Figure III.17 : Détermination des énergies de gap de g-C ₃ N ₄ , g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ et 1%Ag/g-C ₃ N ₄ -TiO ₂	116
Figure III.18 : Isothermes d'adsorption désorption de g-C ₃ N ₄ , g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ et 1%Ag/g-C ₃ N ₄ -TiO ₂	118

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : Dégradation du Paracétamol sous irradiation solaire sur les catalyseurs à base de TiO ₂ pur, et de TiO ₂ dopé et codopé.....	127
Figure IV.2 : Spectres UV de la dégradation du Paracétamol sous irradiation solaire sur les catalyseurs à base de TiO ₂ pur, et de TiO ₂ dopé et codopé.....	128
Figure IV.3 : Recyclage de la dégradation photocatalytique du Paracétamol sur 1%Ag/TiO ₂ sous irradiation solaire.....	130
Figure IV.4 : Taux de dégradation du Ciprolon sur TiO ₂ mésoporeux pur, dopé et codopé après 120min d'irradiation LED.....	132
Figure IV.5 : Spectres UV de la dégradation du Ciprolon sur TiO ₂ mésoporeux pur, dopé et codopé sous irradiation LED.....	133

Figure IV.6 : Dégradation du Ciprolon sous irradiation LED et solaire sur le catalyseur le plus performant 1%Ag /3N-TiO ₂	135
Figure IV.7 : Spectres de dégradation du Ciprolon sur 1%Ag-3N/TiO ₂ sous irradiation solaire.....	136
Figure IV.8 : Recyclage de la dégradation photocatalytique du Ciprolon sur 1%Ag-N/TiO ₂ sous irradiation solaire.....	137
Figure IV.9 : Taux de dégradation du Paracétamol sur les catalyseurs à base de g-C ₃ N ₄ après 120 mn d'irradiation LED.....	138
Figure IV.11 : Taux de dégradation du Ciprolon sur les catalyseurs à base de g-C ₃ N ₄ après 120 mn d'irradiation LED.....	138
Figure IV.10 : Spectres UV de la dégradation du Paracétamol sur les catalyseurs à base de g-C ₃ N ₄ après 120 mn d'irradiation LED.....	139
Figure IV.12 : Spectres UV de dégradation du Ciprolon sur les catalyseurs à base de g-C ₃ N ₄ après 120 mn d'irradiation LED.....	139
Figure IV.13 : Production d'hydrogène par dissociation de l'eau sur les catalyseurs à base de TiO ₂ pur, et de TiO ₂ dopé sous irradiation d'un simulateur solaire.....	143
Figure IV.14 : Production d'hydrogène par dissociation de l'eau sur 1% Ag-N /TiO ₂ sous irradiation visible LED.....	145
Figure IV.15 Graphique d'énergie libre de Gibbs en fonction du niveau de Fermi d'anatase TiO ₂ (101) pour les OER à pH 7 dans des conditions d'irradiation (a) sombre et (b) lumineuse.....	146
Figure IV.16 Diagrammes d'énergie libre de Gibbs de (a) TiO ₂ et (b) Ag@TiO ₂ sous irradiation UV.....	147
Figure IV.17 Illustration schématique de la dégradation photocatalytique du paracétamol et la production d'hydrogène gazeux sur le photocatalyseurs 1%Ag/TiO ₂	147

LISTES DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Exemples de classification de certains médicaments.....	10
Tableau I.2 : Caractéristiques de certaines énergies primaires actuellement utilisées.....	13
Tableau I.3 : Quelques caractéristiques de l'hydrogène.....	18
Tableau I.4 : Résumé des technologies de production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles.....	21
Tableau I.5 : Les différentes formes cristallines de TiO ₂	40
Tableau I.6 : Caractéristiques des phases anatase et rutile.....	41
Tableau I.7 : Variation du rapport du nombre carbone sur le nombre d'azote pour différentes structures.....	48

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Produits utilisés et leurs caractéristiques.....	77
Tableau II.2 : Caractéristiques des matériaux déduites des différents types d'isothermes.....	85
Tableau II.3 : Caractéristiques de l'adsorbant associées à la boucle d'hystérésis.....	86

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Energies de gap de TiO ₂ pur, et de TiO ₂ dopé et codopé.....	101
Tableau III.2 : Propriétés texturales de TiO ₂ mésoporeux pur, dopé et codopé.....	107
Tableau III.3 : Energies de gap de g-C ₃ N ₄ , g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ et 1%Ag/g-C ₃ N ₄ -TiO ₂	116
Tableau III.4 : Propriétés texturales de g-C ₃ N ₄ , g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ et 1%Ag/g-C ₃ N ₄ -TiO ₂	118

CHAPITRE IV

Tableau IV.1 : Taux de dégradation du Paracétamol sur TiO ₂ mésoporeux pur, dopé et codopé après 90 mn d'irradiation solaire.....	129
Tableau IV.2 : Taux de dégradation du Ciprolon sur TiO ₂ mésoporeux pur, dopé et codopé après 120 mn d'irradiation LED.....	134
Tableau IV.3 : Taux de dégradation du Paracétamol sur les catalyseurs à base de g-C ₃ N ₄ après 120 mn d'irradiation LED.....	141

Tableau IV.4 : Taux de dégradation du Ciprolon sur les catalyseurs à base de g-C ₃ N ₄ après 120 mn d'irradiation LED.....	141
Tableau IV.5 : Vitesses spécifiques des catalyseurs à base de TiO ₂ pur, et de TiO ₂ dopé dans la production d'hydrogène par dissociation de l'eau.....	144

LISTE DES SCHEMAS

CHAPITRE I

Schéma I.1 : Mécanismes de photodégradation du paracétamol :.....	32
Schéma I.2 : Mécanismes de dégradation proposés dans l'oxydation photocatalytique de la ciprofloxacine (CIP) sur TiO ₂	33
Schéma I.3 : Mécanisme proposé pour la formation de g-C ₃ N ₄ à partir d'urée sur TiO ₂ riche en OH.....	49
Schéma I.4 : Hétérojonction TiO ₂ /gC ₃ N ₄ (type II)	54
Schéma I.5 : Hétérojonctions TiO ₂ /gC ₃ N ₄ (TGCN) basées sur la morphologie et leurs applications photocatalytiques pour la production de H ₂ et la dégradation des polluants.....	54

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la croissance démographique, l'urbanisation, la mondialisation et l'augmentation du nombre d'industries ont entraîné une surexploitation des ressources disponibles, causant des problèmes environnementaux et énergétiques de plus en plus graves.

Le défi énergétique de notre siècle est de fournir suffisamment d'énergie à une population croissante ayant un impact mineur sur l'environnement. Dans le contexte général de la prochaine augmentation de la demande en énergie, de la pénurie des ressources énergétiques et du réchauffement de la planète, l'hydrogène pourrait constituer une partie importante du futur paysage énergétique à condition que les procédés de sa production soient respectueux de l'environnement. L'hydrogène est un vecteur énergétique intéressant en raison de sa grande densité énergétique par unité de masse, 120 MJ/ kg qui est trois fois plus élevée que celle de l'essence[1].

La photocatalyse est devenue une technologie efficace pour résoudre les problèmes environnementaux et énergétiques[2-4]. La photocatalyse, en tant que procédé d'oxydation avancée, peut conduire, à basse température, à la minéralisation complète des polluants organiques en H₂O, CO₂ et substances inorganiques, ou au moins à leur transformation en produits inoffensifs. Ce procédé peut également utiliser l'énergie solaire pour produire de l'hydrogène en tant qu'énergie renouvelable et propre alternative aux combustibles fossiles en utilisant simplement l'eau comme matière première[3], ce qui est considéré comme une stratégie prometteuse pour résoudre les problèmes énergétiques et environnementaux.

Parmi les nombreux semi-conducteurs étudiés le dioxyde de titane est plus attractif pour les applications photocatalytiques en raison de sa grande stabilité chimique, de sa non-toxicité, de son potentiel d'oxydo-réduction élevé et de sa rentabilité[5-7]. Cependant, le dioxyde de titane présente également certains inconvénients tels qu'une large bande interdite (~ 3,2 eV), ce qui se traduit par une très faible efficacité sous irradiation de la lumière solaire, un taux élevé de recombinaison des charges photogénérées, une faible affinité pour les polluants organiques et une faible surface, qui limitent dans une certaine mesure l'application pratique de la technologie photocatalytique à base de TiO₂.

Afin de pallier ces inconvénients, plusieurs stratégies ont été utilisées, telles que la synthèse de photocatalyseurs TiO₂ mésoporeux[8], le dopage métallique et non métallique[9] et le couplage avec un autre semi-conducteur tel que le nitrure de carbone graphitique g-C₃N₄ qui est un candidat de choix en raison de sa bande interdite relativement étroite (~2,7 eV), sa

stabilité thermodynamique, sa résistance à la corrosion, sa préparation simple, son faible coût et sa non-toxicité[10].

Plusieurs études ont rapporté que TiO₂ mésoporeux est plus actif que TiO₂ P25 conventionnel dans la dépollution de l'environnement et la production de H₂ par dissociation photocatalytique de l'eau[2, 11, 12], ce qui est attribué à la structure mésoporeuse bien ordonnée facilitant le transfert de masse, à la surface spécifique élevée qui offre plus de sites actifs et à la stabilité à long terme. Cependant, les photocatalyseurs TiO₂ mésoporeux souffrent d'une faible absorption de la lumière visible. Le dopage de TiO₂ mésoporeux avec les non métaux (C, N, S,...) peut élargir sa bande de valence et réduire sa bande interdite, de sorte que la surface est plus susceptible de produire des électrons et des trous hautement actifs, ce qui rend TiO₂ mésoporeux plus efficace[13-17].

Le dopage de TiO₂ mésoporeux par les métaux (Pd, Au, Ag, Pt, La, etc.) permet également d'améliorer son activité photocatalytique sous irradiation UV et lumière visible[2, 18-22]. Parmi les métaux nobles, l'argent est très adapté aux applications industrielles en raison de son faible coût comparé aux métaux nobles. Des études antérieures effectuées au sein de notre équipe ont montré qu'une meilleure minéralisation du méthylorange et de polluants organiques contenus dans un échantillon d'une eau usée réelle sous UV et simulateur solaire est obtenue après dopage de TiO₂ mésoporeux à l'argent. L'activité photocatalytique accrue de l'oxyde de titane mésoporeux après dopage à l'argent a été attribuée à une forte inhibition de la recombinaison e⁻-h⁺ en raison de la formation de la barrière de Schottky à l'interface Ag/TiO₂ [2].

Le codopage de Ag/TiO₂ peut être utilisé pour améliorer davantage l'activité photocatalytique de Ag/TiO₂ dans le visible par rapport au TiO₂ non dopé ou au TiO₂ monodopé[23]. Le codopage avec un métal aide à transférer les porteurs de charge photogénérés, réduisant la recombinaison, tandis que le codopage avec un non-métal entraîne un décalage vers la région visible[23].

Le transfert de la technologie de la photocatalyse sous irradiation artificielle vers la photocatalyse solaire pour la dépollution de l'eau et la production d'une énergie verte l'hydrogène s'inscrit dans une perspective de développement durable.

L'objectif de ce travail de thèse est de modifier TiO₂ mésoporeux afin d'étendre son activité sous irradiation solaire. Le dopage de TiO₂ mésoporeux par les métaux (Ag, La), un non-métal (N), le codopage (Ag, N) et le couplage de TiO₂ mésoporeux avec g-C₃N₄

mésoporeux ont été adoptés comme stratégies pour inhiber la recombinaison des paires électron-trou et d'étendre l'activité de TiO_2 mésoporeux dans le visible dans la dégradation de 2 micropolluants pharmaceutiques modèles, le paracétamol (antalgique) et la ciprofloxacine (antibiotique), et dans la production d'hydrogène (vecteur énergétique vert) par dissociation de l'eau respectivement sous irradiation solaire naturelle et simulée.

Le paracétamol et la ciprofloxacine ont été largement utilisés lors de la pandémie de COVID-19 ce qui a motivé notre choix pour ces 2 produits pharmaceutiques comme micropolluants modèles. Bien que la COVID-19 soit un virus qui ne peut être traité par des antibiotiques, l'utilisation d'antibiotiques dans le monde a considérablement augmenté tout au long de la pandémie de COVID-19 [24, 25] afin de traiter et empêcher la surinfection bactérienne chez les patients atteints de COVID-19 [26].

Ce travail est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre de cette thèse est dédié aux rappels bibliographiques sur les micropolluants pharmaceutiques, les sources d'énergies, le stockage d'énergie (les batteries et l'hydrogène), la production d'hydrogène, les procédés photocatalytiques (incluant la dégradation photocatalytique des micropolluants pharmaceutiques et la dissociation de l'eau (Water-Splitting)), les semi-conducteurs en particulier l'oxyde de titane, le nitrure de carbone graphitique et l'hétérojonction $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Les synthèses des photocatalyseurs, les différentes techniques utilisées pour leurs caractérisations ainsi que les montages photocatalytiques sont décrits dans le second chapitre.

Le troisième chapitre concerne la caractérisation des matériaux mésoporeux à base de TiO_2 et de $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Le chapitre IV concerne les applications photocatalytiques des catalyseurs synthétisés dans la dégradation de 2 micropolluants pharmaceutiques modèles, le paracétamol et la ciprofloxacine, et dans la production d'hydrogène par dissociation de l'eau respectivement sous irradiation solaire naturelle et LED, et sous irradiation solaire simulée et LED.

Références

- [1] A. Valdes, J. Brilliet, M. Grätzel, H. Gudmundsdottir, H.A. Hansen, H. Jonsson, P. Klüpfel, G.-J. Kroes, F. Le Formal, I.C. Man, Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiment and theory, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 49-70.
- [2] 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.
- [3] Z. Jiao, Y. Zhang, S. Ouyang, H. Yu, G. Lu, J. Ye, Y. Bi, BiAg alloy nanospheres: a new photocatalyst for H₂ evolution from water splitting, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 19488-19493.
- [4] K.R. Davies, Y. Cherif, G.P. Pazhani, S. Anantharaj, H. Azzi, C. Terashima, A. Fujishima, S. Pitchaimuthu, The upsurge of photocatalysts in antibiotic micropollutants treatment: Materials design, recovery, toxicity and bioanalysis, *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 48 (2021) 100437.
- [5] J. Zhang, L. Li, Z. Xiao, D. Liu, S. Wang, J. Zhang, Y. Hao, W. Zhang, Hollow sphere TiO₂-ZrO₂ prepared by self-assembly with polystyrene colloidal template for both photocatalytic degradation and H₂ evolution from water splitting, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (2016) 2037-2046.
- [6] K. Ahmad, H.R. Ghatak, S. Ahuja, A review on photocatalytic remediation of environmental pollutants and H₂ production through water splitting: a sustainable approach, *Environmental Technology & Innovation*, 19 (2020) 100893.
- [7] Y. Cherif, H. Azzi, K. Sridharan, S. Ji, H. Choi, M.G. Allan, S. Benaissa, K. Saidi-Bendahou, L. Dampney, C.S. Ribeiro, Facile Synthesis of Gram-Scale Mesoporous Ag/TiO₂ Photocatalysts for Pharmaceutical Water Pollutant Removal and Green Hydrogen Generation, *ACS omega*, 8 (2022) 1249-1261.
- [8] J. Liu, T. An, G. Li, N. Bao, G. Sheng, J. Fu, Preparation and characterization of highly active mesoporous TiO₂ photocatalysts by hydrothermal synthesis under weak acid conditions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 124 (2009) 197-203.
- [9] J. Moma, J. Baloyi, Modified titanium dioxide for photocatalytic applications, *Photocatalysts-Applications and Attributes*, 18 (2019) 10-5772.
- [10] L. Bai, H. Huang, S. Yu, D. Zhang, H. Huang, Y. Zhang, Role of transition metal oxides in g-C₃N₄-based heterojunctions for photocatalysis and supercapacitors, *Journal of Energy Chemistry*, 64 (2022) 214-235.
- [11] E.-Y. Kim, D.S. Kim, B.-T. Ahn, Synthesis of mesoporous TiO₂ and its application to photocatalytic activation of methylene blue and E. coli, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 30 (2009) 193-196.
- [12] W. Zhang, H. He, Y. Tian, K. Lan, Q. Liu, C. Wang, Y. Liu, A. Elzatahry, R. Che, W. Li, Synthesis of uniform ordered mesoporous TiO₂ microspheres with controllable phase junctions for efficient solar water splitting, *Chemical science*, 10 (2019) 1664-1670.

- [13] E.D. Toe, W. Kurniawan, E.G. Mariquit, H. Hinode, Synthesis of N-doped mesoporous TiO₂ by facile one-step solvothermal process for visible light photocatalytic degradation of organic pollutant, *Journal of environmental chemical engineering*, 6 (2018) 5125-5134.
- [14] S.-H. Liu, H.-R. Syu, One-step fabrication of N-doped mesoporous TiO₂ nanoparticles by self-assembly for photocatalytic water splitting under visible light, *Applied energy*, 100 (2012) 148-154.
- [15] Z.W. Ding, S. Chen, Z.Q. Liu, C.F. Jiang, W. Chu, Mesoporous sulfur-doped TiO₂ microspheres for catalytic degradation of methylene blue under visible light, *Advanced Materials Research*, 1118 (2015) 242-250.
- [16] B. Niu, X. Wang, K. Wu, X. He, R. Zhang, Mesoporous titanium dioxide: Synthesis and applications in photocatalysis, energy and biology, *Materials*, 11 (2018) 1910.
- [17] M.A. Mohamed, W.N.W. Salleh, J. Jaafar, M.S. Rosmi, Z.A.M. Hir, M. Abd Mutalib, A.F. Ismail, M. Tanemura, Carbon as amorphous shell and interstitial dopant in mesoporous rutile TiO₂: Bio-template assisted sol-gel synthesis and photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 393 (2017) 46-59.
- [18] 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.
- [19] M. Shang, H. Hou, F. Gao, L. Wang, W. Yang, Mesoporous Ag@ TiO₂ nanofibers and their photocatalytic activity for hydrogen evolution, *RSC advances*, 7 (2017) 30051-30059.
- [20] X. Lv, F. Gao, Y. Yang, T. Wang, A facile electrochemical approach to form TiO₂/Ag heterostructure films with enhanced photocatalytic activity, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 107-115.
- [21] T.S. Atabaev, M.A. Hossain, D. Lee, H.-K. Kim, Y.-H. Hwang, Pt-coated TiO₂ nanorods for photoelectrochemical water splitting applications, *Results in Physics*, 6 (2016) 373-376.
- [22] Z.-l. Shi, H. Lai, S.-h. Yao, S.-f. Wang, Preparation, characterization and photocatalytic activity of lanthanum doped mesoporous titanium dioxide, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 25 (2012) 96.
- [23] J. He, A. Kumar, M. Khan, I.M. Lo, Critical review of photocatalytic disinfection of bacteria: from noble metals-and carbon nanomaterials-TiO₂ composites to challenges of water characteristics and strategic solutions, *Science of the Total Environment*, 758 (2021) 143953.
- [24] Z. Chen, J. Guo, Y. Jiang, Y. Shao, High concentration and high dose of disinfectants and antibiotics used during the COVID-19 pandemic threaten human health, *Environmental Sciences Europe*, 33 (2021) 1-4.
- [25] W.-j. Guan, Z.-y. Ni, Y. Hu, W.-h. Liang, C.-q. Ou, J.-x. He, L. Liu, H. Shan, C.-l. Lei, D.S. Hui, Clinical characteristics of coronavirus disease 2019 in China, *New England journal of medicine*, 382 (2020) 1708-1720.
- [26] M.A.B. Lucien, M.F. Canarie, P.E. Kilgore, G. Jean-Denis, N. Fénélon, M. Pierre, M. Cerpa, G.A. Joseph, G. Maki, M.J. Zervos, Antibiotics and antimicrobial resistance in the COVID-19 era:

Perspective from resource-limited settings, *International journal of infectious diseases*, 104 (2021) 250-254.

Chapitre I

Rappels bibliographiques

I.1. Introduction :

Les produits chimiques dont les produits pharmaceutiques sont de plus en plus détectables dans le cycle aquatique à un niveau de l'ordre du microgramme par litre (micropolluants). Les micropolluants pharmaceutiques sont fréquemment détectés dans les différents compartiments de l'environnement[1, 2]. L'utilisation croissante de produits pharmaceutiques soulève des questions quant à leur risque potentiel pour l'environnement et la qualité de l'eau en général[3]. L'eau propre et la gestion durable de l'eau sont l'un des objectifs de développement durable des Nations Unies (<https://sdgs.un.org/>).

Dans ce contexte, les micropolluants constituent l'un des principaux défis en matière de traitement de l'eau et des eaux usées. En général, les stations d'épuration conventionnelles ne parviennent pas à éliminer complètement les produits pharmaceutiques de l'eau. C'est pourquoi la recherche et le développement dans le domaine des technologies avancées de traitement de l'eau, telles que les procédés d'oxydation avancés (POA)[4], qui permettent d'éliminer efficacement ces composés, se sont intensifiés.

La photocatalyse hétérogène est l'un des POA prometteur pour l'élimination des produits pharmaceutiques[5]. Ce procédé peut également utiliser l'énergie solaire pour produire de l'hydrogène en tant qu'énergie renouvelable et propre en utilisant simplement l'eau comme matière première[6], ce qui est considéré comme une stratégie prometteuse pour résoudre les problèmes énergétiques et environnementaux.

I.2. Les micropolluants pharmaceutiques

Les médicaments sont des molécules biologiquement actives qui sont utilisés pour soigner l'homme et la faune. Les produits pharmaceutiques constituent donc un large groupe de produits chimiques dont la structure, la fonction, le comportement et l'activité varient considérablement. Ce groupe inclut des médicaments prescrits et non prescrits tels que les antibiotiques, les stéroïdes, les anti-inflammatoires, les analgésiques, antiépileptiques, régulateurs de lipides, antihypertenseurs, antidépresseurs, antiseptiques[7].

I.2.1. Présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique

Les résidus de produits pharmaceutiques à usage humain sont introduits dans l'environnement via différentes sources[8] comme il est montré sur la Figure I.1. Ces

micropolluants ont une biodégradabilité plutôt faible et ils ne sont pas totalement et facilement détruits par les processus conventionnels de traitement des eaux et des eaux usées, ce qui peut conduire à la bioaccumulation de ces composés dans les environnements aquatiques, causant des effets nocifs pour les organismes aquatiques, l'environnement et la santé publique. La présence de produits pharmaceutiques dans l'eau semble être un réel problème, même si ce n'est qu'à l'état de traces, dans de nombreuses sources d'eau recevant des effluents d'eaux usées.

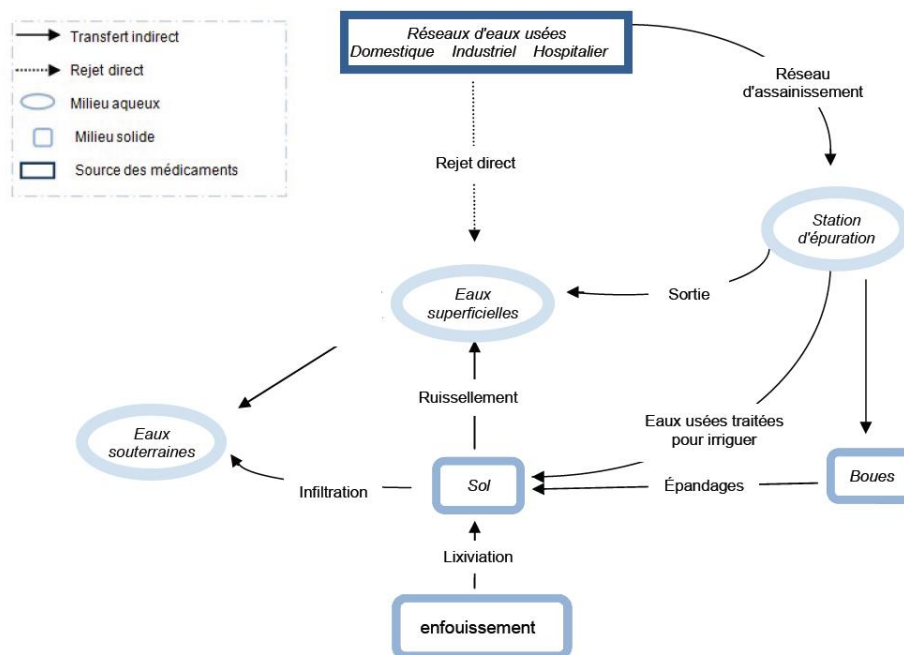


Figure I.1. Voies d'introduction des résidus de médicaments humains dans l'environnement aquatique.[9]

En 2002, T. Heberer[10] a rapporté la présence de produits pharmaceutiques dans les eaux de rivière, les eaux usées et parfois même dans l'eau potable brute; les principales catégories de substances pharmaceutiques trouvées sont :

- Analgésiques, anti-inflammatoires
- Antiépileptiques
- Antibiotiques

- Hormones de synthèse
- Hypocholesterolemians
- Agents de contraste iodés
- β -bloquants
- Cytostatiques

De l'acétaminophène (paracétamol) et de la carbamazépine ont été retrouvés dans les effluents des stations d'épuration, et ont en outre été détectés dans les eaux de surface et les eaux souterraines[11]. En outre, la ciprofloxacine et le sulfaméthoxazole persistaient dans l'eau potable brute (non traitée)[12].

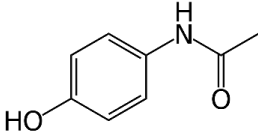
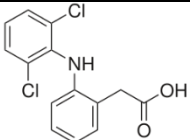
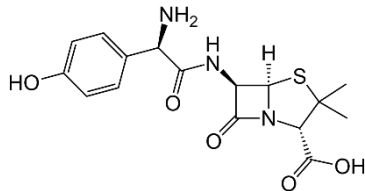
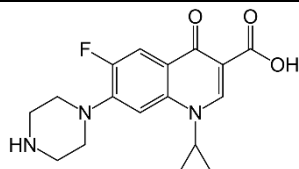
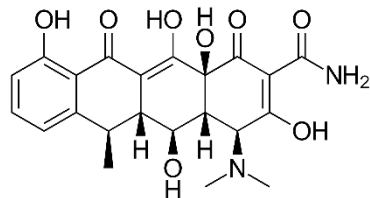
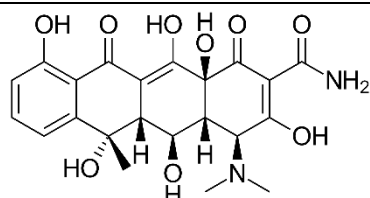
Les eaux souterraines peuvent également être contaminées par des polluants pharmaceutiques. En 2009 Barber et al. ont mesuré les contaminants organiques des eaux usées dans des échantillons prélevés dans des puits de surveillance situés le long d'un transect de 4,5 km d'un panache d'eaux souterraines contaminées par 60 années d'évacuation continue et rapide par infiltration d'effluents de stations d'épuration[13]. 15% des 212 contaminants organiques des eaux usées analysées ont été détectés, dont l'antibiotique sulfaméthoxazole, le produit de dégradation des surfactants non ioniques 4-nonylphénol, le solvant tétrachloroéthène et le désinfectant 1,4-dichlorobenzène.

I.2.2. Classification des médicaments

Les médicaments peuvent être classés selon la nomenclature chimique, la forme galénique et la classe thérapeutique. Les méthodes de classification comprennent celles établies par l'American Association of Health System Pharmacists (AHFS Pharmacology and Therapeutics Classification), l'European Pharmaceutical Market Research Association (EphMRA) et l'Organisation mondiale de la santé (OMS) (Anatomical Therapeutic Chemistry Classification : ATC), cette dernière étant la plus utilisée[14, 15].

Le tableau I.1 présente quelques exemples de formules brutes, de structures chimiques, de classes thérapeutiques et de codes ATC de certains produits pharmaceutiques couramment utilisés.

Tableau I.1 Exemples de classification de certains médicaments

Médicament	Formules brutes	Structures chimiques	Classes thérapeutiques	Code ATC
Acétaminophène	$C_8H_9NO_2$		Analgésique / anti-inflammatoire	N02BE01
Diclofénac	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$		anti-inflammatoire	M01AB05
Amoxicilline	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$		Antibiotique	J01CA04
Ciprofloxacine	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$		Antibiotique	J01MA02
Doxycycline	$C_{22}H_{24}N_2O_8$		Antibiotique	J01AA02
Oxytétracycline	$C_{22}H_{24}N_2O_9$		Antibiotique	J01AA06

I.2.3. Méthodes d'élimination des produits pharmaceutiques

Les stations d'épuration conventionnelles des eaux usées, qui consistent en un prétraitement, la décantation et le traitement biologique par boues activées (**Figure I.2**), ne permettent pas d'éliminer complètement les produits pharmaceutiques[16-19].

I.3. Les sources d'énergies

Les énergies sont parfois classées en fonction de leur source. On peut parler des énergies fossiles - tirées du charbon ou du pétrole, par exemple -, de l'énergie nucléaire - qui provient de réactions nucléaires -, ou encore des énergies renouvelables, qui sont naturellement régénérées comme l'énergie solaire ou l'énergie éolienne. Les sources d'énergies sont directement liées aux ressources géographiques et à l'orientation politique du pays concerné[28]. De ce fait les sources d'énergies dans le monde diffèrent entre pays développés visant à diminuer leurs émissions de CO₂ et des pays en voie de développement qui privilégient l'utilisation du charbon car plus économique malgré des taux d'émission de CO₂ élevés.

I.3.1. Les énergies fossiles

Le tableau I.1 montre les caractéristiques des énergies fossiles (énergies primaires) ; à titre comparatif nous avons rajouté dans ce tableau une autre source d'énergie primaire l'énergie nucléaire.

Les combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz) sont à l'origine d'une pollution atmosphérique (qui contribue au réchauffement et aux changements climatiques) ainsi que d'émissions de particules fines polluantes ; en outre ces sources d'énergie sont non renouvelables et donc épuisables au fil du temps. Quant à l'énergie nucléaire dont les densités énergétiques massiques et volumiques sont bien supérieures à celles des énergies fossiles n'émet que très peu de CO₂ et n'émet ni SO_x, ni NO_x et ni particules fines ; cependant la gestion des déchets nucléaires radioactifs reste un problème non résolu et les catastrophes de Tchernobyl et Fukushima ne semblent pas encourager les grandes puissances à abandonner l'énergie nucléaire.

Tableau I.2 Caractéristiques de certaines énergies primaires actuellement utilisées[28-30]

Source d'énergie	Pétrole	Charbon	Gaz naturel	Nucléaire
Applications	Transport, Pétrochimie (plastiques, peintures, cosmétiques, ...)	Production d'électricité (centrale thermique), Industrie (métallurgie, pharmaceutique,...)	Chauffage, Production d'électricité, Transport	Production d'électricité
Densité énergétique massique* (MJ.kg ⁻¹)	42 - 44	25 - 30	38 - 50	70.000.000 - 90.000.000
Densité énergétique volumique* (MJ.L ⁻¹)	32 - 35	40 - 48	2,7.10 ⁻² – 3,6.10 ⁻²	1.356.000.000 - 1.731.000.000
Principaux rejets	CO ₂ , Soufre, Oxydes d'azote, Particules	CO ₂ , Soufre, Oxydes d'azote, Particules	CO ₂ , Oxydes d'azote	Déchets radioactifs
Avantages	Forte densité énergétique, Facile d'utilisation (liquide)	Encore abondant, Accessible à de nombreux pays, Facile d'utilisation (solide)	Moins émetteur de CO ₂ que le pétrole et le charbon, Bon rendement énergétique	Pas d'émission de CO ₂ , Très forte densité énergétique
Inconvénients	Réserves très localisées, Très polluant (de l'extraction à l'utilisation en passant par le transport)	Très polluant (impuretés et fortement émettrice de CO ₂), Conditions d'extraction difficile (mines)	Difficile à utiliser (gaz), Inodore et inflammable, Emetteur de CO ₂	Déchets à longue durée de vie et sans moyen de traitement efficace, sentiment d'insécurité

* Dépend de la composition ou des ajouts éventuels à la source d'énergie.

La figure I.3 représente une estimation du temps restant d'utilisation pour le gaz, le pétrole et le charbon par région en 2018 [31]. Pour le gaz, le Moyen-Orient (109,9 ans) est la région avec le rapport R/P ((R : Réserves, P : Production de l'année 2018) le plus élevé. Le rapport R/P mondial a montré qu'il reste environ 60 années d'utilisation pour le gaz. Pour le pétrole les réserves fin 2018 s'élevaient à 1730 milliards de barils. L'Amérique du Sud et centrale ont le rapport R/P le plus élevé (136 ans) tandis que l'Europe a le plus bas (11 ans). Le rapport R/P mondial a montré qu'il reste environ 50 années d'utilisation pour le pétrole. L'OPEP détient 71,8 % des réserves mondiales. Les premiers pays en termes de réserves sont le Venezuela (17,5% des réserves mondiales), suivi de près par l'Arabie Saoudite (17,2%), puis le Canada (9,7%), l'Iran (9,0%) et l'Irak (8,5%)[31]. Quant au charbon, le rapport R/P mondial a montré qu'il reste 132 années

d'utilisation pour ce combustible, l'Amérique du Nord (342 ans) étant la région ayant le rapport le plus élevé [31].

Les énergies fossiles étant polluantes et épuisables les enjeux énergétiques actuels s'orientent vers le remplacement progressif de ces énergies par des énergies moins polluantes et renouvelables.

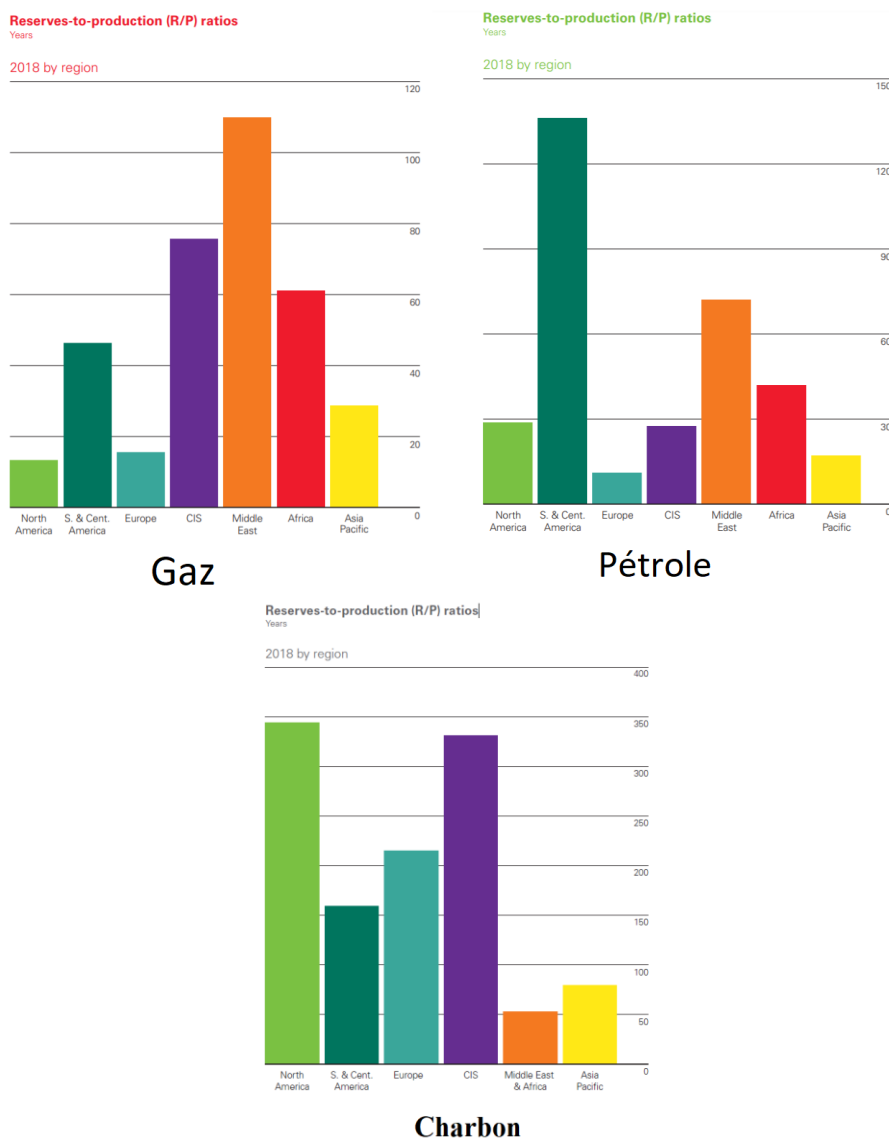


Figure I.3. Estimation du temps restant d'utilisation pour le gaz, le pétrole et le charbon par région en 2018 [31]

I.3.2. Les énergies renouvelables

Les énergies renouvelables s'inscrivent dans la transition énergétique comme la solution privilégiée de substitution aux énergies fossiles épuisables et polluantes. La transition énergétique est essentielle dans les stratégies de développement durable et de lutte contre le réchauffement climatique. Les programmes de transition énergétique varient selon les pays et les contextes, ils visent principalement :

- le remplacement progressif des énergies fossiles (et parfois nucléaires) par les énergies renouvelables,
- la réduction de la consommation,
- la réduction des gaspillages énergétiques.

Les énergies renouvelables comprennent l'énergie solaire, l'énergie éolienne, la biomasse, l'énergie géothermique, l'hydraulique et l'énergie des océans. Elles présentent de nombreux avantages, elles peuvent améliorer la qualité de l'environnement et résoudre les problèmes de précarité énergétique, et sont considérés comme une source d'énergie fiable. Leurs principaux inconvénients sont leurs coûts initiaux élevés et leur dépendance aux conditions météorologiques.

Malgré les petits obstacles à surmonter, les énergies renouvelables sont considérées comme la meilleure option pour répondre à la demande mondiale en énergie, remplacer l'utilisation excessive de combustibles fossiles et satisfaire le 7^{ème} objectif de développement durable (ODD) pour un prix abordable et une énergie propre[32].

La figure I.4 montre qu'en 2017 les énergies fossiles sont la principale source de production mondiale d'électricité (64 %). Il est intéressant de noter que les énergies renouvelables en fournissaient environ 25 % bien plus que l'énergie nucléaire (10,2%). Parmi les énergies renouvelables, l'hydraulique est la première source de production mondiale d'électricité (16,3%).

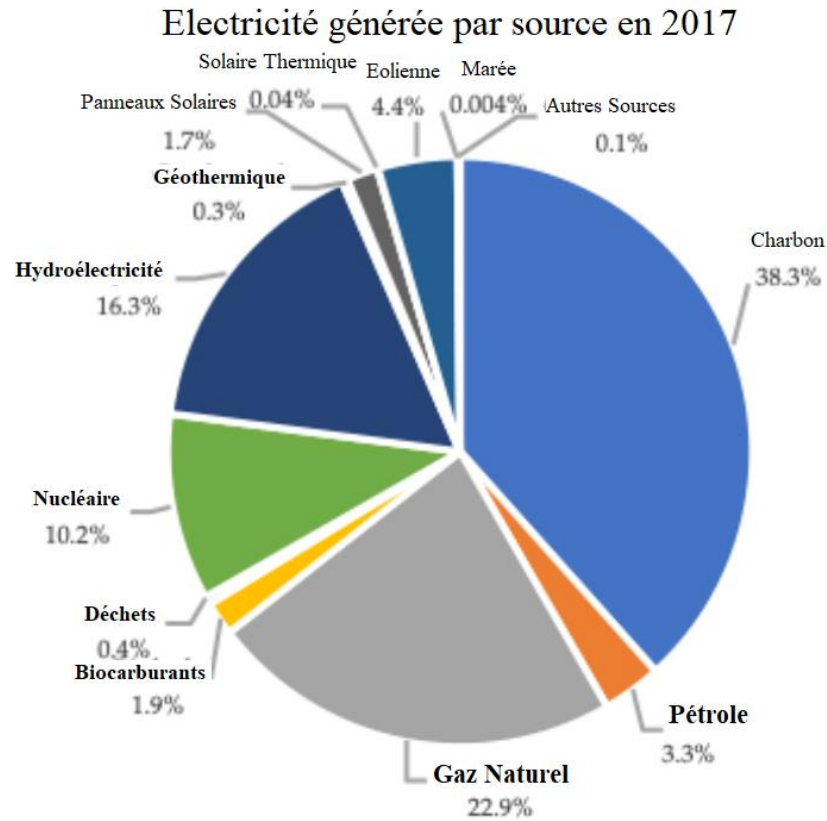


Figure I.4. Production mondiale d'électricité par source en 2017[33]

Bien que le soleil génère une quantité infinie d'énergie, l'utilisation de l'énergie solaire reste très faible seulement 2% en 2017 ; la raison en est liée à son coût car l'installation de panneaux photovoltaïques coûte encore cher bien que le coût ait beaucoup diminué au cours de la dernière décennie. L'intermittence de la production de l'énergie solaire est un inconvénient majeur. Le développement de technologies de stockage de l'énergie est intimement lié au développement de technologies de conversion de l'énergie solaire.

I.4. Le Stockage d'énergie

Il existe deux moyens de stocker l'électricité sous forme chimique les batteries et l'hydrogène.

I.4.1. Les batteries

Les batteries sont des réservoirs d'énergie qui stockent l'électricité via des réactions électrochimiques. Il existe 2 types de batteries primaires et secondaires, la batterie primaire est une batterie non rechargeable et à usage unique alors que la secondaire est rechargeable[34, 35].

Les performances de ces batteries sont influencées par les conditions ambiantes, la nature technologique de ces batteries ainsi que par les sollicitations imposées par le système [34].

Il existe 4 types de batteries rechargeables : batterie au plomb, batteries Ni-Cd, batterie Ni-MH et les Li-ion batteries [36].(MH étant un hydrure métallique).

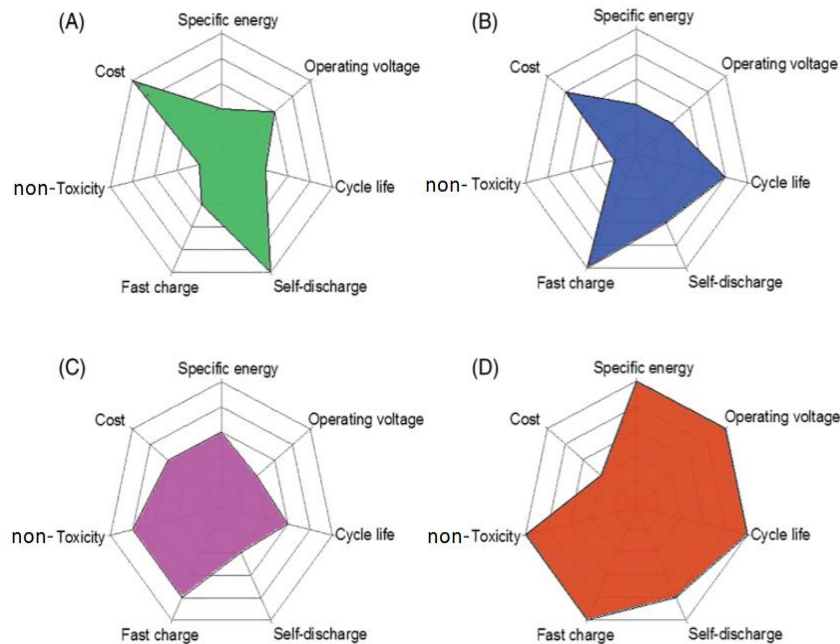


Figure I.5. Comparaison des performances des batteries (A) plomb-acide, (B) Ni-Cd, (C) Ni-MH et (D) batteries Li-ion [36]

La figure 1.5 compare entre les différents types de batteries rechargeables existantes, la batterie Li-ion montre une meilleure énergie spécifique (généralement 2 fois supérieure à celle de Ni-Cd) un bon cycle de vie, un faible taux d'autodécharge, une demande d'entretien nulle et une toxicité inférieure aux batteries compétitives.

Malgré le grand intérêt suscité par ces technologies dans de nombreuses applications, elles possèdent néanmoins de nombreuses limites et contraintes. La densité énergétique massique des batteries est bien plus faible ($0,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$) que celles des principales sources d'énergie actuelles qui sont supérieures à 20 MJ.kg^{-1} limitant ainsi leurs applications particulièrement dans le domaine du transport. Les problèmes que posent ces technologies sont la durée de vie des batteries, les coûts de fabrication, le temps de charge et le recyclage.


I.4.2. L'hydrogène vecteur énergétique de l'avenir

L'hydrogène est un vecteur d'énergie verte considéré comme l'un des carburants les plus prometteurs pour l'avenir en raison de sa forte efficacité énergétique, son respect de l'environnement et sa non-toxicité[37-39]. La densité énergétique massique de L'hydrogène est de 120 MJ.kg^{-1} nettement plus élevée que celles des batteries ($0,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$) et des carburants utilisés actuellement dans les transports (44 MJ.kg^{-1}).

L'hydrogène est associé aux piles à combustible, technologie de substitution du moteur thermique et pourrait remplacer l'option classique que représente le couple hydrocarbures/moteur à combustion puisque la réaction mise en jeu ne produit que de l'eau et de l'énergie électrique.

Dans le Tableau I.3 sont reportées quelques caractéristiques de l'hydrogène[28]

Tableau I.3 Quelques caractéristiques de l'hydrogène[28].

Molécule	Masse molaire	Température de fusion	Température d'ébullition	Solubilité	Densité énergétique Massique	Précaution
H_2	2,01588 g/mol	-259,1°C	-252,76°C	21,4mL dans 1L d'eau	120MJ/kg	

L'hydrogène possède plusieurs avantages :

- Sa forte densité énergétique massique 120 MJ.Kg^{-1} contre 40 MJ.Kg^{-1} pour l'essence[40]
- Sa non-toxicité,
- Son caractère propre et durable,
- Son abondance sur la terre, il n'existe pratiquement pas à l'état pur, c'est un constituant de l'eau ou de composés organiques.

Malgré tous ces atouts l'hydrogène possède certains inconvénients[41]:

- Une faible densité volumique, (il faut 4,6 litres d'hydrogène comprimés à 700 bars pour produire la même quantité d'énergie qu'un litre d'essence),
- Un large domaine d'inflammabilité (5 fois celui du CH₄),
- Une grande vitesse de propagation de flamme,
- Son stockage.

Une des caractéristiques de l'hydrogène est sa légèreté ce qui en fait un élément chimique compliqué à stocker ; le stockage de l'hydrogène le dernier verrou au développement à grande échelle des piles à combustible est donc un défi technologique pour les chercheurs.

La figure I.6 montre les techniques de stockage de l'hydrogène, qui sont classées en quatre types : stockage de l'hydrogène gazeux à haute pression, liquéfaction de l'hydrogène, l'absorption chimique de l'hydrogène et l'adsorption physique[42-44]. A l'heure actuelle, le stockage à haute pression et à basse température est celui qui fait l'objet de nombreuses applications. L'hydrogène peut être industriellement stocké à 700 bars de pression, ou 350 bars pour la mobilité. L'inconvénient de cette technique est le coût élevé et l'entretien des réservoirs haute pression; en outre cette méthode nécessite une quantité d'énergie considérable, et il y a un risque de fuite d'hydrogène à la haute pression de 700 bars[45].

Dans le cas de l'hydrogène liquéfié, une grande quantité d'hydrogène est stockée dans un volume confiné par rapport au stockage à haute pression. Le stockage cryogénique de l'hydrogène à 20 K nécessite un système de refroidissement et une énergie supplémentaire par rapport à la méthode de stockage à haute pression. Cette méthode de stockage a une densité de stockage remarquablement élevée par rapport aux autres méthodes. Cependant, le coût de l'énergie nécessaire pour la liquéfaction est élevé et il y a des pertes d'hydrogène gazeux car il se vaporise à température ambiante[45] ce qui impacte négativement le rendement de ce type de technologie.

Quant à l'absorption chimique elle est utilisée pour stocker l'hydrogène à l'état solide sous forme d'hydrures métalliques[46-48]. Cette technique a été mise en lumière en raison de sa forte densité de stockage, stabilité remarquable et faible encombrement [33–36]. Un certain nombre de récipients à hydrure métallique ont été développés[49-51]. NaAlH₄, LiAlH₄, LiBH₄, NaBH₄, AlH₃ et Mg₂NiH₄ sont utilisés comme matériaux métalliques de stockage d'hydrogène; Mg₂NiH₄

est un candidat prometteur en raison de ses avantages, tels que sa grande capacité de stockage, son faible coût et sa légèreté[52]. Cependant, les principaux inconvénients sont la température élevée nécessaire à la déshydrogénation et la cinétique lente[53].

L'adsorption physique est la plus compétitive en termes de coût puisqu'elle stocke les molécules d'hydrogène à température ambiante et à des pressions relativement basses. En général, les matériaux utilisés pour l'adsorption physique sont poreux en raison de leurs grandes surfaces spécifiques. Les matériaux poreux tels que les zéolithes, les MOFs (metal organic framework) et les matériaux carbonés sont les matériaux les plus étudiés[54].

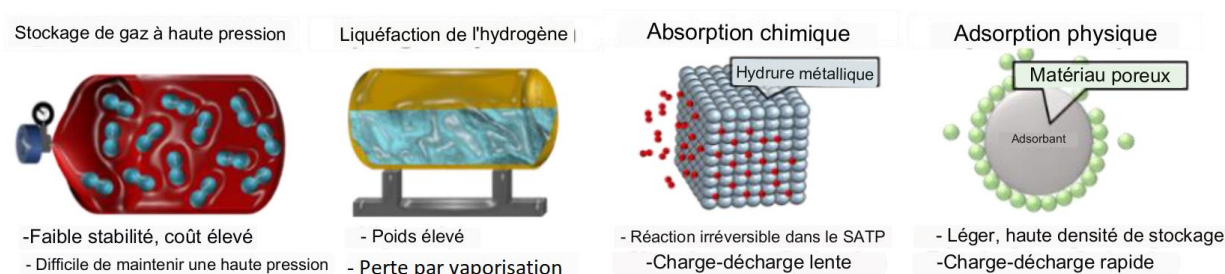


Figure I.6. Illustrations schématiques de diverses techniques de stockage de l'hydrogène[45]

I.5. La Production d'hydrogène

L'hydrogène produit aujourd'hui sert principalement à la production d'ammoniac, au raffinage des produits pétroliers et à la production de méthanol. Il est utilisé également pour d'autres productions chimiques, pour certains processus de l'industrie du verre et pour la fabrication de circuits imprimés électroniques. Dans le domaine spatial, il est utilisé pour la propulsion des fusées.

L'hydrogène sous forme moléculaire peut être obtenu à partir de différentes sources, telles que les combustibles fossiles, la biomasse et l'eau[55]. Il faut cependant noter que les principales sources de production de l'hydrogène sont les énergies fossiles **émettrices des gaz à effet de serre**.

I.5.1. Production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles

L'approvisionnement mondial en hydrogène est issu principalement des combustibles fossiles car les coûts de production sont fortement corrélés aux prix du carburant qui sont maintenus à des niveaux acceptables. Actuellement, plusieurs technologies produisent de l'hydrogène à partir de combustibles fossiles, le reformage d'hydrocarbures et la pyrolyse étant les plus utilisés. En

2015, l'hydrogène a été produit à 48 % à partir de gaz naturel, 30 % à partir de pétrole et 18 % à partir du charbon[56]. Le tableau I.4 résume les principales caractéristiques de chaque technologie basée sur les combustibles fossiles.

Tableau I.4 Résumé des technologies de production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles[57]

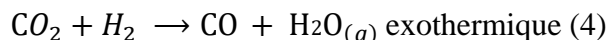
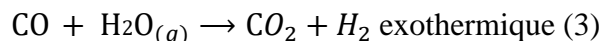
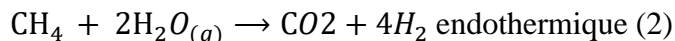
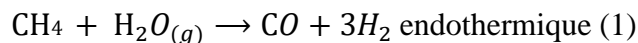
Technologies		Matière première	Conditions de fonctionnement	Maturité
Technologies de reformage	Vaporeformage	Hydrocarbures légers (moins fréquemment à partir du gaz de pétrole liquéfié et du naphta)	800–1000 °C	Commercial
	Oxydation Partielle	Hydrocarbures, fioul lourd et charbon	Température >1000 °C	Commercial
	Reformage Autothermique	Hydrocarbures légers (moins fréquemment à partir du gaz de pétrole liquéfié et du naphta)	Température >1000 °C	Commercial
Pyrolyse		Hydrocarbures	500–800 °C en absence d'oxygène	Commercial
Gazéification		Charbon	700–1200 °C	Commercial

a. Reformage des hydrocarbures fossiles :

a.1 Le vaporeformage :

Le vaporeformage est actuellement l'un des procédés le plus répandu et le moins coûteux pour la production d'hydrogène à partir duquel plus de 90% de l'hydrogène utilisé est produit[58]. Son avantage vient de la grande efficacité de son fonctionnement et de son faible coût de production. Les matières premières les plus utilisées sont le gaz naturel et les hydrocarbures légers[59]. Le procédé est effectué en présence d'un catalyseur (généralement à base de nickel), à température élevée (800°C -1000°C) et à pression moyenne (20 à 30 bars).

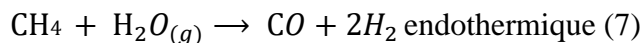
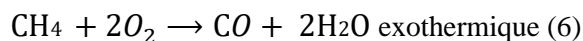
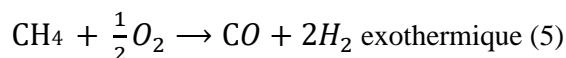
Les réactions mises en jeu lors du vaporeformage du méthane sont[60] :



a.2 L'Oxydation partielle

Un autre procédé relativement répandu de production d'hydrogène et du gaz de synthèse est l'oxydation partielle des hydrocarbures. Les matières premières utilisées sont le méthane, le biogaz et principalement les coupes pétrolières lourdes[61].

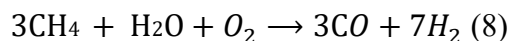
Les réactions mises en jeu dans l'oxydation partielle du méthane sont[60]:



a.3 Le Reformage autotherme :

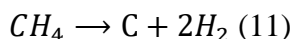
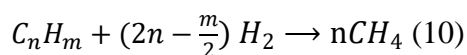
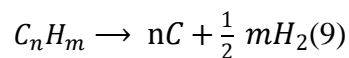
La combinaison du vaporeformage et de l'oxydation partielle donne le reformage autotherme. L'intérêt de ce procédé est que l'exothermicité de l'oxydation partielle compense l'endothermicité du vaporeformage il faut donc chauffer seulement au démarrage du procédé.

Le reformage autotherme du méthane est donné par l'équation ci-dessous[60]:



b. Pyrolyse des hydrocarbures fossiles

La pyrolyse est un processus de décomposition thermique se produisant en l'absence d'oxygène[62] qui convertit différents hydrocarbures liquides légers en carbone élémentaire et hydrogène, selon :



Pour ce procédé, différents catalyseurs ont été rapportés, allant des catalyseurs métalliques aux catalyseurs carbonés. Les catalyseurs à base de nickel ont été largement utilisés comme catalyseurs métalliques en raison de leur activité et de leur capacité à produire du carbone

filamenteux à des températures modérées; le charbon actif et le noir de carbone ont été utilisés comme catalyseurs carbonés[63].

b.1 Gazéification du charbon

La gazéification du charbon est définie comme le processus de conversion thermochimique au cours duquel le charbon est transformé en produits gazeux, notamment en hydrogène et en monoxyde de carbone[64-66]. Ce processus est une alternative à la combustion du charbon afin de réduire les émissions nocives et d'augmenter la densité énergétique du combustible[67]. En pratique, le charbon est transformé en gaz de synthèse en présence de vapeur et d'oxygène ou d'air à des températures et des pressions élevées[68-70].

Le principal problème lié à la production d'hydrogène par gazéification du charbon plutôt que par d'autres technologies utilisant des matières premières différentes est lié aux émissions de CO₂ plus élevées en raison de la forte teneur en carbone. C'est pourquoi des avantages sont développés en associant la gazéification du charbon à des technologies basées sur la capture du carbone. D'un point de vue économique, la gazéification du charbon se distingue des autres technologies utilisant des combustibles fossiles en raison des coûts moins élevés des matières premières ; toutefois, les coûts d'investissement de l'unité sont plus élevés[71].

I.5.2. Production d'hydrogène à partir de ressources renouvelables.

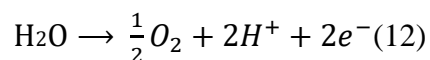
Bien que l'hydrogène soit aujourd'hui produit principalement à partir d'hydrocarbures, les ressources renouvelables ont attiré l'attention pour produire de l'hydrogène vert[72]. L'hydrogène à faible empreinte carbone peut réduire de manière significative les émissions de CO₂ liées à l'énergie et contribuer à limiter l'augmentation de la température mondiale à 2°C[56]. L'hydrogène vert peut être produit à partir de l'eau ou de la biomasse.

a. Production d'hydrogène à partir de l'eau :

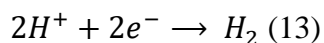
a.1 L'électrolyse

L'électrolyse de l'eau consiste à dissocier la molécule d'eau en H₂ et O₂ lors d'une réaction d'oxydo-réduction quand une tension est appliquée entre deux électrodes plongées dans l'eau, les demi réactions se produisant à chaque électrode (anode et cathode) sont :

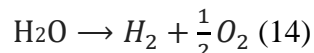
A l'anode:



A la cathode :



La réaction globale est :



Différentes technologies sont disponibles pour l'électrolyse de l'eau, l'électrolyse alcaline, l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (solid oxide electrolysis) et l'électrolyse à membrane échangeuse de protons[73, 74]. L'électrolyse alcaline nécessite un séparateur de gaz afin d'éviter le mélange des produits gazeux. Elle utilise de la soude comme électrolyte et des électrodes à base de métaux non nobles (par exemple, le nickel). L'électrolyse à membrane échangeuse de protons utilise des membranes polymères humidifiées comme électrolyte et des métaux nobles comme électrocatalyseurs, tels que le platine ou l'oxyde d'iridium. La température de fonctionnement est comprise entre 50 et 80 °C, et les pressions de fonctionnement peuvent être réglées jusqu'à 30 bars pour les deux technologies. À l'inverse, l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (700-900 °C), nécessite un apport d'énergie thermique considérable. L'électrolyse alcaline et l'électrolyse à membrane échangeuse de protons sont donc des technologies plus prometteuses pour une mise en œuvre à grande échelle, compte tenu du coût d'investissement plus faible et de la durée de vie plus longue de l'unité [74].

a.2 La Thermolyse

La thermolyse est la dissociation thermochimique de l'eau en hydrogène et en oxygène par chauffage à des températures supérieures à 2500 °C[75, 76]. Le processus de thermolyse est réversible, et l'un des principaux défis de l'application est la séparation de l'hydrogène et de l'oxygène produits car leur recombinaison peut provoquer un mélange explosif[77]. L'autre défi est la disponibilité de matériaux capables de supporter des températures aussi élevées.

Contrairement à la thermolyse, les cycles thermochimiques de dissociation de l'eau se déroulent à des températures maximales de fonctionnement plus basses (généralement inférieures à 1000 °C) et produisent à la fois du H₂ et du O₂ dans des étapes séparées ce qui permet d'éviter

leur recombinaison et de contourner la nécessité d'une séparation en aval des gaz à haute température fort coûteuse[75].

a.3 La Biophotolyse

La biophotolyse est un processus biochimique photonique pour la production d'hydrogène à partir de l'eau[78]. Dans la biophotolyse directe, une molécule d'eau est dissociée en oxygène et en ions hydrogène par photosynthèse en utilisant comme biocatalyseur l'enzyme hydrogénase dans des conditions anaérobies de micro-organismes[79], comme les microalgues vertes ou les cyanobactéries[80, 81]. L'un des avantages de ce processus est que l'hydrogène peut être produit dans des conditions ambiantes. Actuellement, compte tenu du faible rendement en hydrogène, cette technologie nécessite une surface importante pour recueillir suffisamment de lumière solaire[76, 82].

Au contraire, dans la biophotolyse indirecte, les carbohydrates s'accumulent pendant l'étape de fixation du dioxyde de carbone, produisant de l'oxygène. L'hydrogène est produit dans l'étape suivante, où les substrats produits dans les premières étapes sont utilisés comme source de carbone[79] diminuant ainsi la nécessité d'ajouter des nutriments au milieu.

b. Production d'hydrogène à partir de la biomasse

Il a été rapporté que la biomasse couvrirait la demande d'énergie de plus de 25 % d'ici à 2050[72]. Contrairement aux combustibles fossiles, la biomasse participe à la lutte contre les émissions de gaz à effet de serre étant donné que le CO₂ dégagé par la combustion des bioénergies est compensé par le CO₂ absorbé par les végétaux lors de leur croissance.

Il existe deux procédés principaux pour convertir la biomasse en hydrogène : le procédé biologique et le procédé thermochimique. Le procédé thermochimique est généralement beaucoup plus rapide que le procédé biologique et offre un rendement en hydrogène plus élevé[81].

L'hydrogène peut être produit à partir de matières premières renouvelables via des procédés de conversion thermochimique tels que la pyrolyse, la gazéification, la gazéification à la vapeur et le reformage à la vapeur d'huiles biologiques. La gazéification est un procédé très intéressant en raison de son efficacité et de son faible coût[83, 84]. Ce procédé repose sur l'oxydation partielle de la biomasse pour donner de l'hydrogène et des impuretés telles que CH₄, CO, CO₂ et N₂[28].

Pour les méthodes biologiques, le procédé fréquemment utilisé pour la production d'hydrogène est la fermentation en utilisant des bactéries (dark fermentation) [85, 86].

I.6. Procédés photocatalytiques

I.6.1. Principe de la photocatalyse

C'est avec les travaux de Doerffler et Hauffe en 1964 sur l'oxydation de CO sur ZnO qu'apparaît pour la première fois le terme « photocatalyse »[87]. Le photocatalyseur est un semi-conducteur (SC) capable d'absorber des photons ayant une énergie supérieure ou égale à son gap. La photo-excitation du semi-conducteur génère des paires électron/trou (e^-/h^+). Les trous (h^+) dans la bande de valence (BV) sont engendrés par le départ des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (BC). Les électrons et les trous photogénérés peuvent se recombiner en volume ou en surface du semi-conducteur en un temps très court, libérant de l'énergie sous forme de chaleur ou de photons. Les électrons et les trous qui migrent à la surface du semi-conducteur sans recombinaison peuvent respectivement réduire et oxyder les réactifs adsorbés par le semi-conducteur (**Figure I.7**). Les réactions de réduction et d'oxydation sont les mécanismes de base respectivement de production photocatalytique d'hydrogène et purification photocatalytique eau / air.

Le procédé photocatalytique est constitué de 5 étapes[88] :

1. Transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du semi-conducteur,
2. Adsorption d'au moins un réactif sur la surface du catalyseur,
3. Réaction en phase adsorbée,
4. Désorption des produits,
5. Transfert des produits vers la phase liquide.

La seule différence avec la catalyse conventionnelle est le mode d'activation du catalyseur dans lequel l'activation thermique est remplacée par une activation photonique.

L'étape 3 inclut tous les processus photo-électroniques et peut être décomposée comme suit:

3.1 Absorption des photons par le solide (semi-conducteur) et non par les réactifs. Il n'y a pas de photochimie dans la phase adsorbée.

3.2 Création de paires électron-trou qui se dissocient en électrons (BC) et trous (BV)

3.3 Transfert des électrons et des trous

3.4 Réaction d'oxydo-réduction à la surface du semi-conducteur.

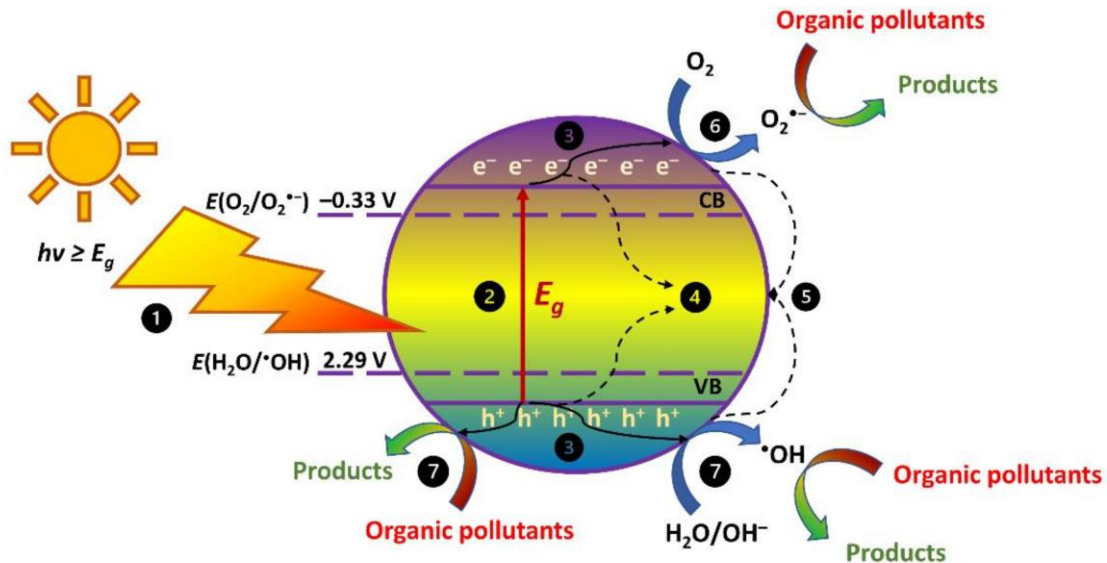


Figure I.7. Processus photocatalytique sur TiO_2 : (1) Absorption de photons ; (2) Génération et séparation des paires électron-trou (e^- et h^+); (3) Transport des électrons et des trous vers la surface du photocatalyseur; (4) Recombinaison des électrons et des trous en volume; (5) Recombinaison des électrons et des trous à la surface; (6) Réaction de réduction à la surface de TiO_2 ; (7) Réactions d'oxydation à la surface de TiO_2 [89].

I.6.2. Influence des paramètres physiques régissant la cinétique de la photocatalyse :

L'influence des paramètres physiques régissant la cinétique de la photocatalyse sont résumés dans les cinq diagrammes de la figure I.8[90].

a- Masse du photocatalyseur :

Les vitesses initiales sont directement proportionnelles à la masse m de catalyseur (**Figure I.8a**) ; ceci indique un régime catalytique hétérogène vraie. Cependant, au-dessus d'une certaine valeur de m , la vitesse de réaction devient constante et indépendante de m . La masse maximale dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photoréacteur. Au-delà de cette masse un effet écran des particules en excès se produit, qui masque une partie de la surface photosensible[90].

b-Longueur d'onde :

Les variations de la vitesse de réaction en fonction de la longueur d'onde suivent le spectre d'absorption du catalyseur (**Figure I.8b**), avec un seuil correspondant à son énergie de bande interdite. Il faut irradier le semi-conducteur avec des photons d'une énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite, soit $\lambda < 400$ nm pour TiO₂.

En outre, il faut vérifier que les réactifs n'absorbent pas la lumière pour conserver la photoactivation exclusive du catalyseur pour un pur régime catalytique hétérogène (non homogène ou de photochimie en phase adsorbée)[90].

c- Concentration initiale en réactif

La cinétique suit généralement le mécanisme de Langmuir-Hinselwood confirmant le caractère catalytique hétérogène du système ; la vitesse r est proportionnelle au taux de recouvrement Θ :

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

k : constante de vitesse vraie ,

K : coefficient d'adsorption

C : concentration instantanée

Pour les solutions diluées ($C < 10^{-3}M$), KC devient $\ll 1$ et la réaction est d'ordre apparent égal à 1 tandis que pour des concentrations $> 10^{-3}M$, KC devient $\gg 1$ et la vitesse de réaction est maximale et d'ordre apparent égal à 0 (**Figure I.8c**)[90].

Dans le cas de l'adsorption dissociative du réactif l'équation de vitesse s'écrit :

$$r = k(K^{1/2}C^{1/2}/1 + K^{1/2}C^{1/2})$$

C'est le cas de la production photocatalytique de H₂ à partir des alcools[91].

Dans la dégradation photocatalytique des trois isomères de l'acide chlorobenzoïque[92], un ordre de réaction nul a été trouvé même à de faibles concentrations. Ceci est dû à une forte adsorption sur l'oxyde de titane avec saturation des sites hydroxyles.

d- Température

En raison de l'activation photonique les systèmes photocatalytiques ne nécessitent pas de chauffage et fonctionnent à température ambiante. L'énergie d'activation vraie E_t relative à la constante de vitesse vraie ($k=k_0e^{-E_t/RT}$) est nulle tandis que l'énergie d'activation apparente E_a est souvent très faible dans la gamme de température moyenne ($20^\circ\text{C} \leq T \leq 80^\circ\text{C}$). Cependant, à très basse température ($-40^\circ\text{C} \leq T \leq 0^\circ\text{C}$) l'activité décroît et l'énergie d'activation E_a devient positive (**Figure I.8d**). Par contre à des températures élevées $T \geq 70^\circ\text{C}$ - 80°C l'activité décroît et l'énergie d'activation E_a devient négative (**Figure I.8d**) [90].

e-Flux photonique

Il a été montré pour tous les types de réactions photocatalytiques que la vitesse de réaction r est proportionnelle au flux de photons Φ (**Figure I.8e**) ce qui confirme que le processus photocatalytique est purement photoinduit. Cependant, au-delà d'une certaine valeur, estimée à environ 25 mW/cm^2 dans des expériences en laboratoire, la vitesse de réaction r devient proportionnelle à $\Phi^{1/2}$ [90].

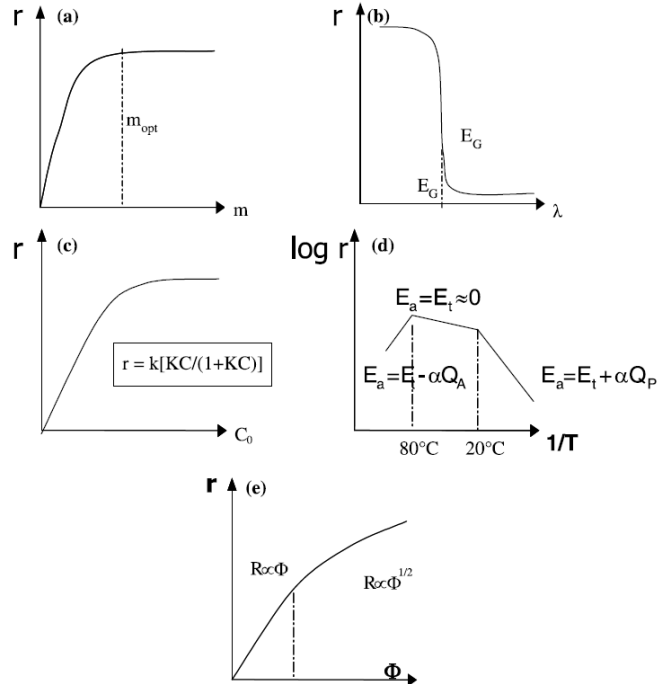


Figure I.8. Influence des différents paramètres physiques qui régissent la cinétique de la photocatalyse : vitesse de réaction r ; (a) : masse du catalyseur m ; (b) : longueur d'onde λ ; (c) : concentration initiale c du réactif ; (d) température T ; (e) flux photonique Φ [90].

I.6.3. Dégradation photocatalytique des micropolluants pharmaceutiques

Au cours de la dernière décennie, une large gamme de photocatalyseurs a été synthétisée et utilisée pour la dégradation de différents composés pharmaceutiques.

La plupart des données de recherche rapportées sont basées sur les nanocomposites à base de TiO_2 [93-98], les nanocomposites à base de ZnO [99-102], AgCO_3 [103], Biochar- TiO_2 [104], chitosane- TiO_2 - ZnO /graphène[105]. TiO_2 est très utilisé dans la dégradation des produits pharmaceutiques parce qu'il est très photostable, non toxique, peu coûteux, photoréactif et chimiquement et biologiquement inerte[106, 107].

a-Conditions opératoires :

a-1 pH de la solution

La plupart des études précédentes ont rapporté que le pH optimal de la solution variait de 2,85 à 7 pour la photodégradation de produits pharmaceutiques [108-111]. Ceci suggère que la dégradation de la plupart des produits pharmaceutiques par les différents nanocomposites est favorable en milieu neutre et acide.

a-2 Concentration du photocatalyseur et du polluant

Une étude antérieure a rapporté que la concentration de catalyseur utilisée dans les processus de dégradation variait de 0,02 à 1 g/L [112]. En général, une augmentation de la concentration du catalyseur entraîne une augmentation des sites actifs disponibles sur la surface photocatalytique augmentant par la suite le rendement en radicaux $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ qui accélèrent la dégradation des produits pharmaceutiques jusqu'à ce que la concentration optimale soit atteinte. Cependant, au-delà de la concentration optimale, la vitesse de dégradation diminue en raison de la diffusion de la lumière [112]. Un excès de photocatalyseur entraîne une augmentation de la turbidité, une pénétration limitée de la lumière, une diffusion de la lumière plus élevée, une faible génération de paires électron-trou, et une augmentation de l'agglomération des particules [113].

La concentration du photocatalyseur est liée à la concentration du polluant. Les concentrations élevées de polluants exigent plus de radicaux $\cdot\text{OH}$ pour éviter la production de grandes quantités de composés intermédiaires qui entreraient en compétition pour les radicaux $\cdot\text{OH}$ et réduiraient l'efficacité de la dégradation photocatalytique [114, 115]. À mesure que la

concentration en produits pharmaceutiques augmente, davantage de molécules sont adsorbées à la surface du photocatalyseur, réduisant ainsi la disponibilité des sites actifs pour faciliter l'absorption de la lumière pour la dégradation. En outre, les photons générés sont absorbés par les polluants avant d'atteindre la surface du catalyseur, ce qui se traduit par une désactivation facile du catalyseur [116].

b-Mécanismes de photodégradation de produits pharmaceutiques

Seule une ou deux espèces actives peuvent dominer le processus de dégradation dans certains cas, les autres jouant un rôle mineur [100].

Les espèces actives agissent différemment dans la façon dont elles dégradent les polluants. Par exemple, les radicaux hydroxyles attaquent le noyau benzénique du produit pharmaceutique [117], tandis que les trous peuvent oxyder directement le polluant [118].

Les mécanismes de photodégradation des deux micropolluants pharmaceutiques modèles choisis dans cette étude le paracétamol et la ciprofloxacine sont décrits ci-dessous.

b1- Mécanismes de photodégradation du paracétamol

En ce qui concerne le(s) mécanisme(s) de dégradation plausible(s) du paracétamol, deux d'entre eux sont reconnus dans la littérature [119,120] et sont résumés dans le schéma I.1. Ce schéma montre que les deux voies les plus courantes impliquent soit l'élimination du groupe -NH-CO-CH₃, suivie de la formation d'hydroquinone, du 1,2,4-trihydroxybenzène puis d'acides carboxyliques (voie a)¹²⁰, soit l'élimination du groupe COCH₃ suivie de la formation de 4-aminophénol et de 4 nitrophénol, avant la formation d'hydroquinone et de 1,2,4 trihydroxybenzène et d'acides carboxyliques (voie b)¹¹⁹.

Selon la littérature, la voie a est plus lente et moins probable que la voie b [121].

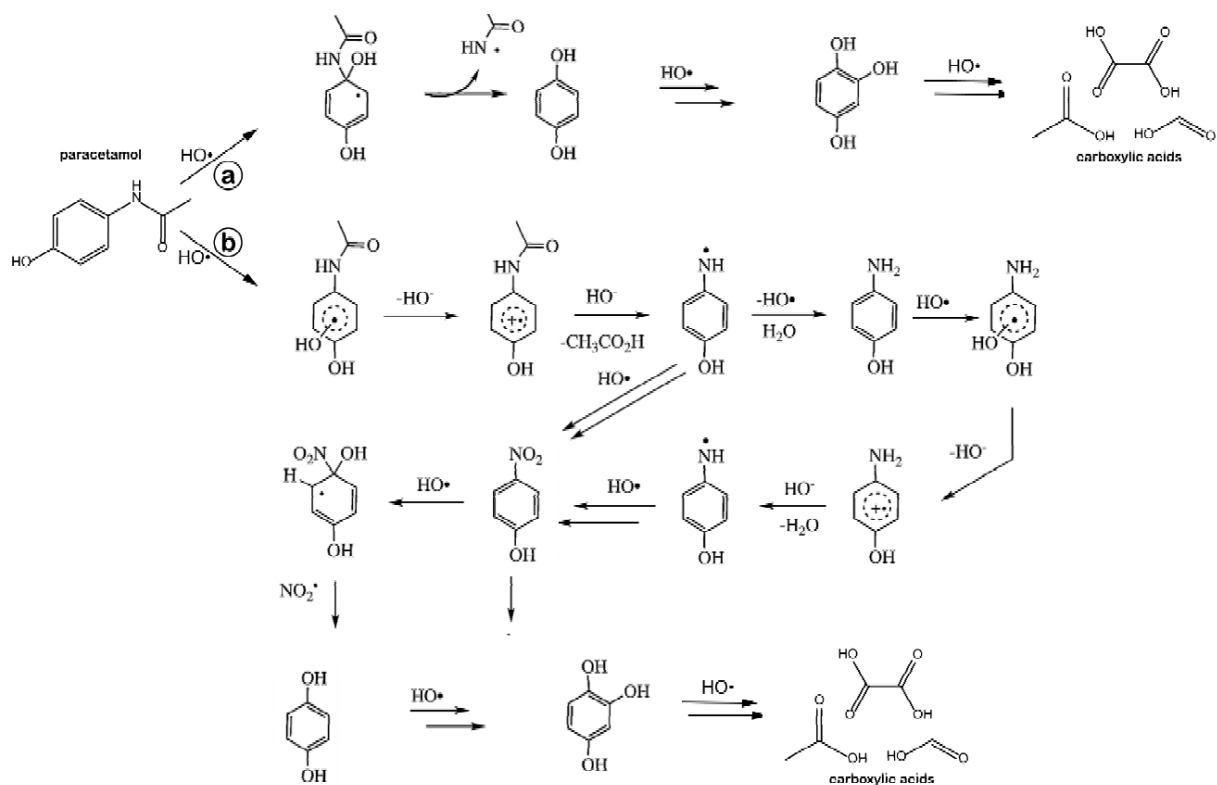


Schéma I.1 Mécanismes de photodégradation du paracétamol : a[120], b[119]

b2- Mécanismes de photodégradation de la ciprofloxacine (CIP)

Les mécanismes de photodégradation de la ciprofloxacine sur les matériaux à base de TiO₂ ont été étudiés par de nombreux groupes de recherche : Wang et al.[122], Sarafraz et al.[123], Manasa et al. [124], Karim et Shriwastav [125], Huerta Aguilar et al.[126], Li et Hu[127], et Calza et al.[128]. Les photoproduits obtenus varient considérablement et sont résumés dans la revue de Hu et al.[129].

Dans la photodégradation de la ciprofloxacine, quatre principales réactions de transformation peuvent être décrites : clivage du cycle pipérazine, défluoration, décarboxylation et oxydation du groupe cyclopropyle. Les Photoproduits possibles dans le processus de dégradation de la CIP sont présentés dans le schéma I.2 (les produits sont nommés P suivi de la masse correspondante du composé).

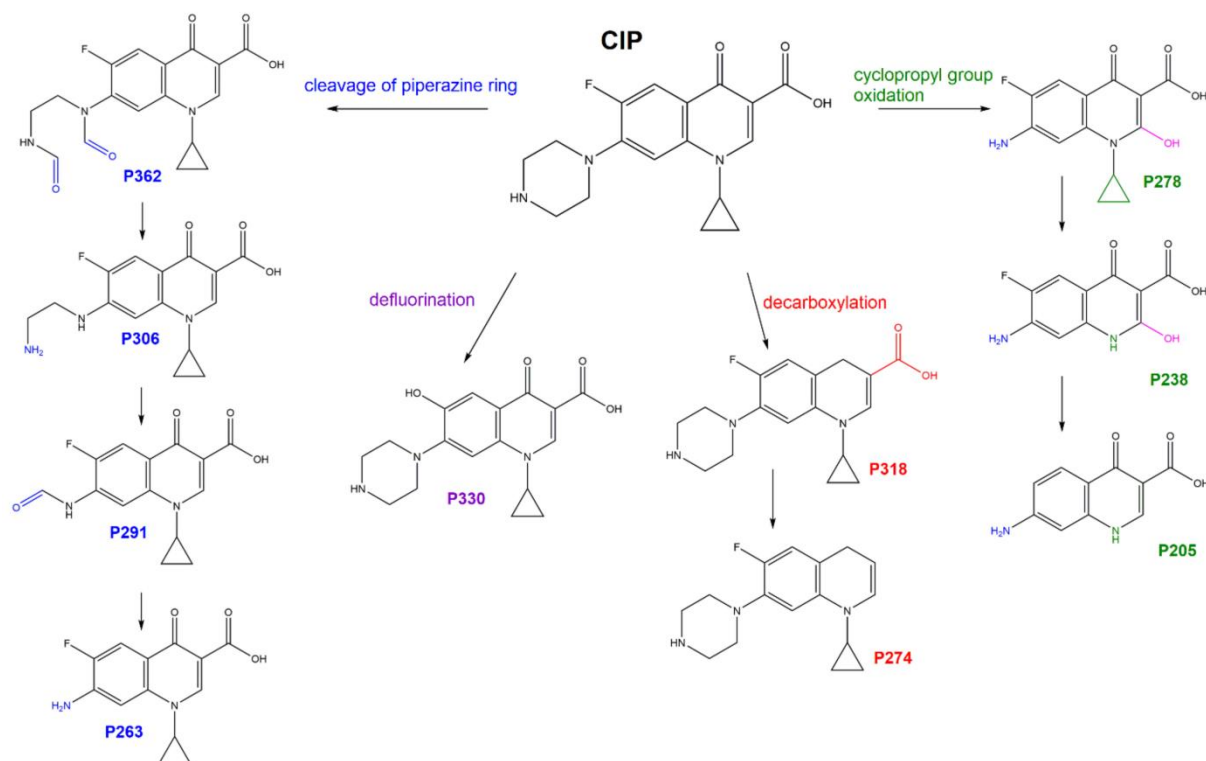


Schéma I. 2 Mécanismes de dégradation proposés dans l'oxydation photocatalytique de la ciprofloxacine sur TiO_2 [89].

I.6.4. La dissociation de l'eau (Water-Splitting) par photocatalyse

La dissociation photocatalytique de l'eau (**Water-Splitting**) est une technique simple qui a pour principale application la production d'hydrogène en utilisant un semi-conducteur (photocatalyseur) et une source lumineuse ; c'est un procédé écologique qui n'a pas d'impact néfaste sur l'environnement (**Figure I.9**).

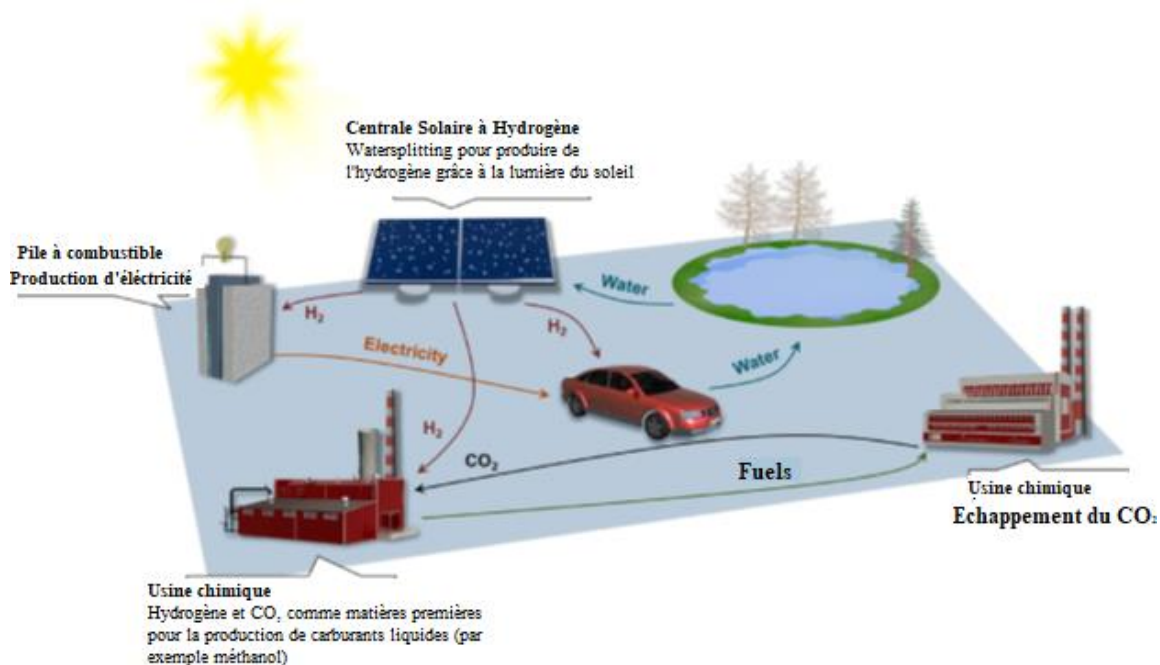
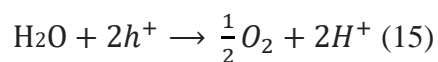


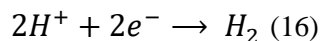
Figure I.9 Cycle de carburant hydrogène durable potentiel basé sur la dissociation photocatalytique de l'eau[130].

En milieu aqueux, la dissociation de l'eau se fait selon deux demi-réactions électrochimiques (**Figure I.10**) [130]:

1- Les trous photo-générés oxydent l'eau :



2- Les e⁻ photo-générés réduisent les protons :



Le choix du photocatalyseur est d'une grande importance pour que ces réactions puissent se produire, il faut que (**Figure I.10b**) :

- Le potentiel électrochimique de sa BC soit **inférieur** à celui de du couple Red/Ox H⁺/H₂
- Le potentiel électrochimique de sa BV doit être **supérieur** à celui de du couple Red/Ox O₂/H₂O

En outre le photocatalyseur doit avoir un gap lui permettant d'être photoactif sous irradiation solaire pour tirer profit de cette importante source d'énergie renouvelable et présenter également une excellente stabilité physico-chimique en présence de processus de photocorrosion oxydatifs et/ou réducteurs.

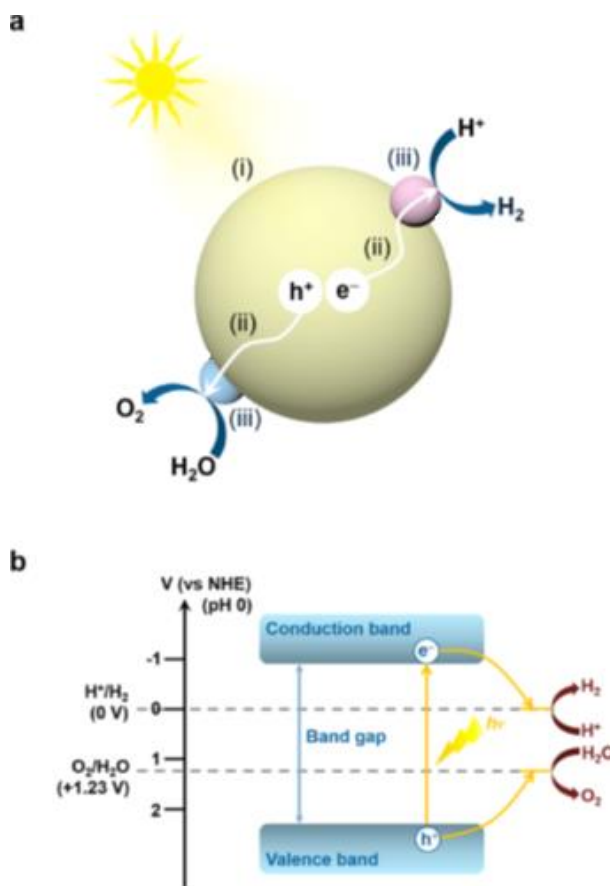
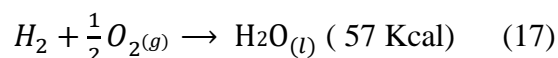


Figure I.10 (a) Figure montrant les réactions lors de la dissociation photocatalytique de l'eau sur un photocatalyseur semi-conducteur : (i) absorption de la lumière, (ii) séparation et transport de charge, et (iii) réactions redox. (b) diagramme d'énergie de dissociation photocatalytique de l'eau basé sur une excitation en une étape[130].

Les principales limitations du procédé photocatalytique sont[131, 132] :

1. La recombinaison rapide des porteurs de charges photo-générées, les électrons peuvent se recombiner avec les trous très rapidement et libérer de l'énergie sous forme de chaleur ou de photons ;
2. La réaction inverse est thermodynamiquement favorable.:

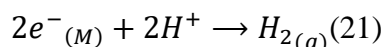
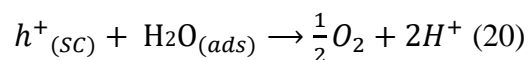
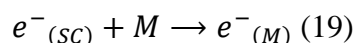
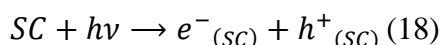


3. Certains semi-conducteurs sont photoactifs sous irradiation UV seulement ce qui représente moyennement 5% du spectre solaire.

De nombreuses approches ont été utilisées pour remédier à certaines de ces limitations telles que :

a) Le dépôt de nanoparticules de métal :

Les nanoparticules métalliques agissent comme des pièges à électrons favorisant le transfert de charge interfacial réduisant ainsi la recombinaison des charges[133]. Les nanoparticules métalliques(M) peuvent également jouer le rôle de co-catalyseur en réduisant les protons[134]selon le mécanisme ci-dessous :



b) L'utilisation d'agent sacrificiel :

Un agent sacrificiel permet de limiter ou bloquer une des deux demi-réactions mises en jeu dans la dissociation photocatalytique de l'eau.

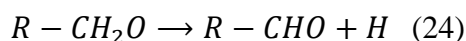
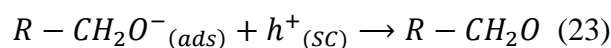
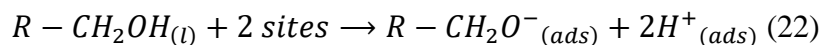
Pour la production exclusive de H₂ on met en œuvre des agents sacrificiels réducteurs (donneurs d'électrons), l'agent réducteur est oxydé irréversiblement par les trous photogénérés à la place de l'eau (réaction thermodynamiquement plus rapide que celle de l'eau) limitant ou même bloquant la formation d'O₂, ce qui va augmenter la production d'H₂ et limiter la réaction inverse.

Par contre pour la production exclusive d'O₂ des agents sacrificiels oxydants (accepteurs d'électrons) sont ajoutés au milieu réactionnel, l'agent oxydant est réduit par les électrons photogénérés limitant ou même bloquant la production d'H₂ et exaltant la production d'O₂.

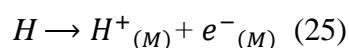
Le méthanol et la triéthanolamine sont généralement utilisés comme agents réducteurs[135, 136] et le nitrate d'argent comme agent oxydant[137].

Si l'agent sacrificiel est un alcool le mécanisme devient[138] :

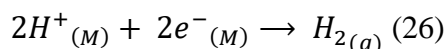
-Chimisorption dissociative de l'alcool à la surface du semi-conducteur



-Oxydation de l'atome d'hydrogène à la surface du métal



-Réduction des protons en $H_{2(gaz)}$



c) *Synthèse de photocatalyseurs à bande interdite plus faible :*

La production d'hydrogène par dissociation de l'eau sur des photocatalyseurs sans avoir recours aux agents sacrificiels est un des défis de la recherche actuelle. Les chercheurs orientent leurs travaux vers le développement de semi-conducteurs photoactifs dans le domaine du visible vis-à-vis de chaque demi-réaction.

I.7. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui ont les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lesquels la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique est suffisamment importante. La conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants.

La structure électrique des semi-conducteurs est modélisée à l'aide de la théorie des bandes d'énergie (**Figure I.11**). Les bandes d'énergie correspondent aux niveaux d'énergie qui sont permis ou interdits aux électrons des éléments ou des composés formant le matériau solide. La dernière bande remplie est appelée bande de valence (BV), la bande immédiatement supérieure bande de conduction (BC). La bande d'énergie comprise entre ces deux bandes est appelée bande interdite ou plus simplement "gap". C'est la valeur de l'énergie de cette bande qui va fixer les propriétés électriques du matériau.

Pour les conducteurs, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent, les électrons peuvent donc passer directement dans la bande de conduction et circuler dans tout le solide. Pour les isolants, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap de l'ordre de 6 eV. Cette valeur est trop élevée pour que les électrons passent dans la bande de conduction.

Pour les semi-conducteurs, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap plus faible. Si on apporte cette énergie aux électrons, certains pourront passer dans la bande de conduction et circuler dans le matériau. L'apport d'énergie peut se faire par chauffage, par application d'un champ électromagnétique ou par illumination.

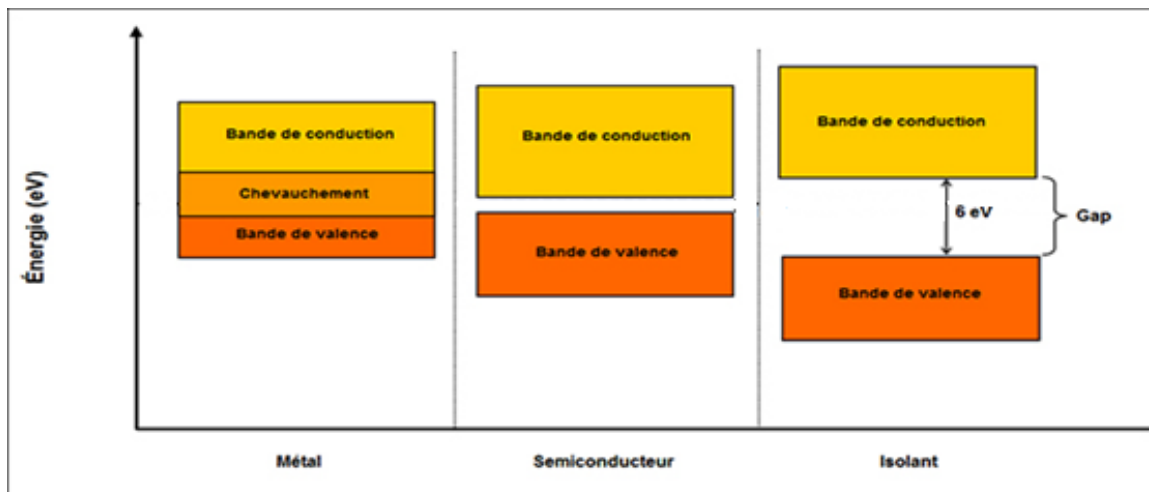


Figure I.11 Schéma représentant la théorie des bandes d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant.

Un semi-conducteur absorbe une radiation de longueur d'onde λ (nm) donnée par la relation:

$$\lambda_{(nm)} = \frac{1240}{E_g} (eV)$$

où E_g est l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur.

Le figure I.12 donne les positions des bandes de valence et de conduction ainsi que les énergies de gap des semiconducteurs courants[139].

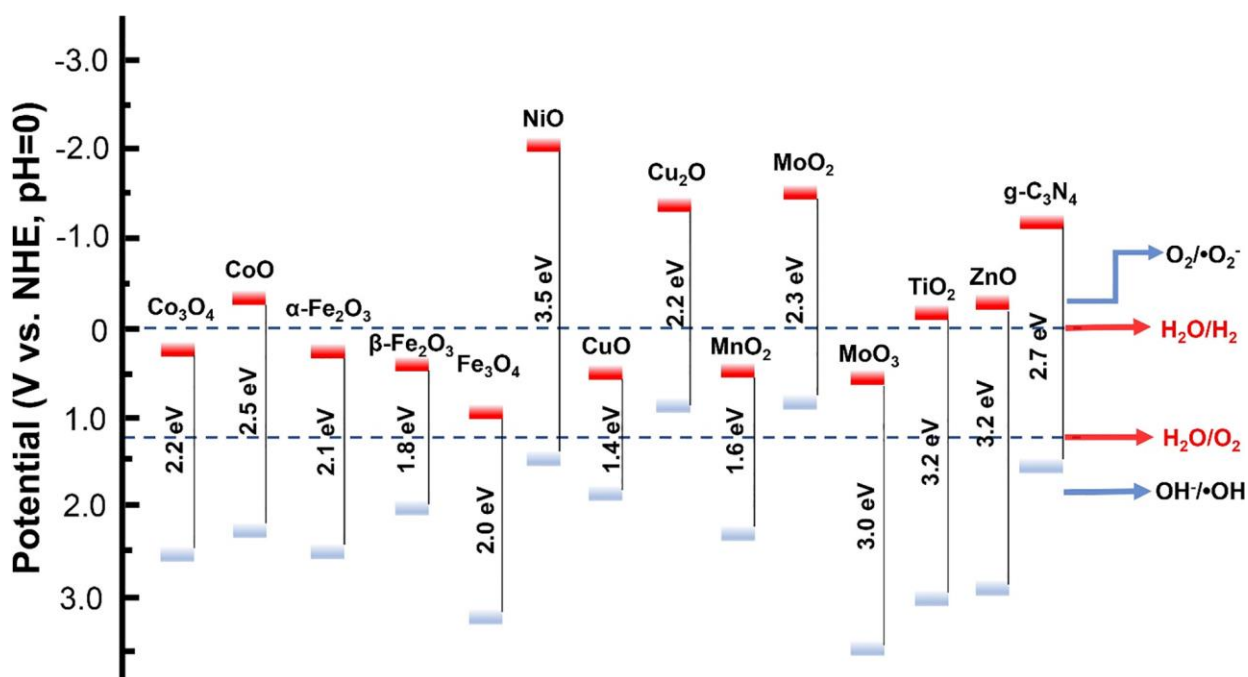


Figure I.12 Positions des bandes de conduction (carrés rouges) et de valence (carrés bleus) , les énergies de gap des semi-conducteurs courants et les potentiels redox par rapport à l'ENH de la dissociation de l'eau et de certains radicaux libres à pH = 0[139].

I.7.1. Le semi-conducteur dioxyde de titane (TiO₂)

TiO₂ est très utilisé dans l'industrie, on le retrouve dans des centaines de produits du quotidien. Le dioxyde de titane est également très utilisé dans le domaine de la photoactivité : dissociation photocatalytique de l'eau[140] et dans le traitement de la pollution de l'eau et de l'air[141, 142]. Parmi les nombreux semi-conducteurs étudiés, TiO₂ est plus attractif en tant que photocatalyseur en raison de sa stabilité chimique élevée, de sa non-toxicité, de son potentiel d'oxydo-réduction élevé et de son faible coût [143, 144].

a- Les variétés allotropiques du dioxyde de titane

Dans la nature le dioxyde de titane peut se trouver sous différentes formes cristallines (Tableau I.5), l'anatase et le rutile étant les plus répandus et les plus étudiés, et seulement ces deux phases jouent un rôle dans les applications de TiO₂.

Tableau I.5 Les différentes formes cristallines de TiO₂[145]

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO ₂		
Masse molaire g.mol ⁻¹	79,890		
Apparence	Solide blanc		
Phase Cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe	P4 ₂ /mm	I4 ₁ /amd	Pbca
a(Å)	4,5845	3,7842	9,184
b(Å)	-	-	5,447
c(Å)	2,9533	9,5146	5,145
Densité	4,27	3,89	4,12
Volume d'espace par unité TiO ₂ (Å ³)	31,0	34,1	32,2

La figure I.13 représente les structures cristallines de 3 polymorphes de TiO₂. Dans l'anatase, les ions O²⁻ forment un empilement cubique compact déformé tandis que dans le rutile ils forment un empilement hexagonal compact déformé. Les octaèdres TiO₆ s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. Dans le rutile, La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969[146]. Tandis que dans l'anatase elle est de 1,93Å[147]. La brookite cristallise dans le système cristallin orthorhombique, les octaèdres partagent à la fois des arêtes et des coins [148]. L'anatase et la brookite sont métastables à l'état massique (bulk) et se transforment facilement en rutile lorsqu'elles sont chauffées[149]. Cependant, à l'échelle nanométrique, l'anatase et la brookite sont stables en raison de leur plus faible énergie de surface[150] et ne se transforment en phase rutile qu'après avoir atteint une certaine taille de nanoparticules (plus de 14 nm) [151].

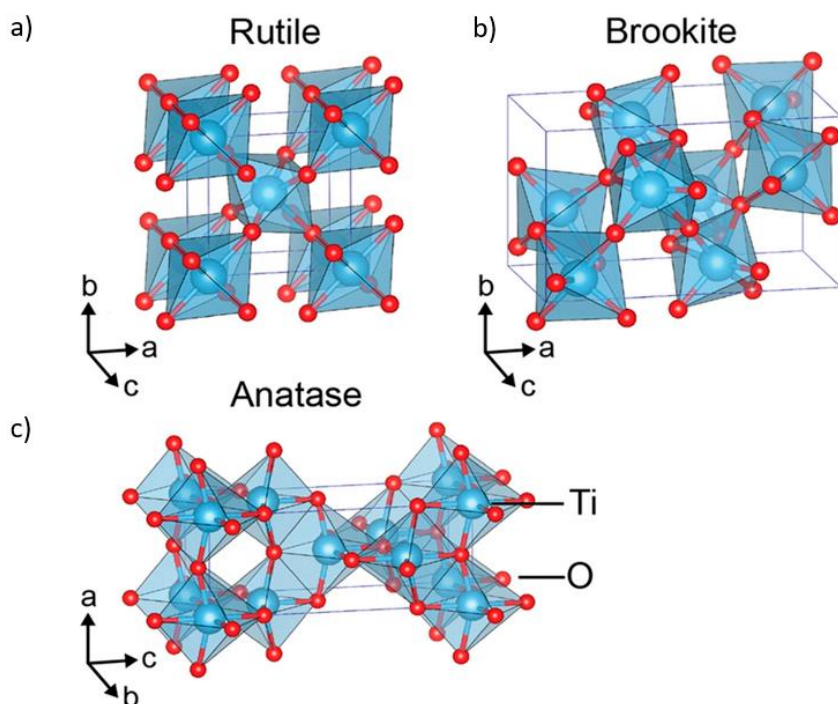


Figure I.13 Structures cristallines de TiO₂: (a) rutile; (b) anatase; (c) brookite[152].

Le Tableau I.6 récapitule les caractéristiques des phases anatase et rutile.

Tableau I.6 Caractéristiques des phases anatase et rutile[145]

Anatase	Métastable thermodynamiquement*	Rutile	Stable thermodynamiquement*
	Faible énergie de surface (si nanocristallin)		Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
	Élaboré à basse température		Élaboré à haute température
	Grande vitesse de nucléation		Transformation de l'anatase facile à T > 600°C et si anatase nanostructuré
	Nano-structuré		Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
	Grande surface spécifique		Surface spécifique plus faible
	Porteurs de charge plus mobiles		Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
	Largeur de la bande interdite, E _g = 3,2 eV		E _g = 3,0 eV
	Photoconductivité élevée		Photoconductivité faible
	Plus actif en photocatalyse		Moins actif en photocatalyse

L'anatase et le rutile présentent des propriétés différentes (Tableau I.6) et par conséquent, des performances photocatalytiques différentes [153, 154]. En général, de nombreuses études ont indiqué que l'anatase a la meilleure activité photocatalytique [155]. Cependant, la raison de la différence d'activité photocatalytique entre ces phases est encore débattue [153, 156, 157]. Notons que dans certains cas, le rutile est plus actif en tant que photocatalyseur [158]. Le mélange binaire de polymorphes de TiO_2 a montré une augmentation significative de l'activité catalytique pour plusieurs réactions. Parmi ces phases, la phase binaire d'anatase et de rutile est la phase la plus étudiée [159, 160].

Bien que TiO_2 possède beaucoup d'avantages, il présente également certains inconvénients tels qu'une large bande interdite ($\sim 3,2$ eV), entraînant une très faible efficacité sous irradiation solaire, un taux de recombinaison de charge élevé, une faible affinité envers les polluants organiques et une faible surface, qui limitent dans une certaine mesure l'application pratique de la technologie photocatalytique à base de TiO_2 . Pour pallier ces inconvénients plusieurs stratégies ont été utilisées telles que la synthèse de photocatalyseurs TiO_2 mésoporeux [161], dopage par les métaux et les non métaux, modification de surface etc. [162].

b- TiO_2 mésoporeux

En 1995, TiO_2 mésoporeux a été synthétisé pour la première fois par Antonelli et Ying avec la méthode sol-gel modifiée (3). Depuis lors, TiO_2 mésoporeux a suscité de plus en plus d'intérêt en raison de ses grands avantages, notamment :

- Une structure mésoporeuse bien ordonnée facilitant le transfert de masse,
- Une surface spécifique élevée offrant plus de sites actifs,
- Une stabilité à long terme.

Les méthodes de synthèse couramment utilisées comprennent les méthodes sol-gel, hydrothermales et solvothermiques, et les méthodes templates. Différentes approches de synthèse donnent lieu à différentes morphologies, mésostructures, tailles de pores et cristallisation de matériaux TiO_2 mésoporeux. Ces caractéristiques sont importantes pour les applications. Dans cette partie nous décrivons les méthodes templates.

b1- Les méthodes templates

Les méthodes templates sont généralement utilisées pour synthétiser TiO₂ mésoporeux ordonné car elles permettent de contrôler la taille, la morphologie et la structure des nanomatériaux synthétisés. Les méthodes templates incluent la méthode soft template et hard template.

-Soft template

Les tensioactifs utilisés pour la synthèse de TiO₂ mésoporeux par la méthode soft template sont les tensioactifs non ioniques (tels que Pluronic P123, F127) et les tensioactifs ioniques (tels que CTAB)[161, 163-170].

La synthèse de TiO₂ mésoporeux en utilisant le tensioactif non ionique le tri-bloc copolymère le P123 (Poly(oxyde d'éthylène)₂₀ poly(oxyde de propylène)₇₀ poly(oxyde d'éthylène)₂₀) a été rapportée pour la première fois par Stucky, et al. en 1998[170]. La synthèse a été effectuée en utilisant comme précurseur TiCl₄ en milieu alcoolique à une température de 40°C et une calcination à 400°C pendant 5h. TiO₂ mésoporeux obtenu est de structure anatase et possède une surface spécifique de 205 m²/g. TiO₂ mésoporeux a été synthétisé en milieu alcoolique acide en utilisant comme sel précurseur des alcoxydes de titane et comme agent structurant des tensioactifs non-ioniques; les matériaux obtenus présentent une mésophase de type vermiculaire et dont la surface spécifique ne dépasse pas 250 m²/g[171, 172].

Liu et al.[161] ont rapporté la synthèse de TiO₂ mésoporeux en milieu faiblement acide en utilisant le butoxyde de titane et le P123. La réaction d'hydrolyse du sel précurseur a été contrôlée en utilisant une solution aqueuse d'acide acétique à faible concentration utilisée à la fois comme retardatrice d'hydrolyse et catalyseur acide en raison du fort effet chélatant et de l'acidité de l'acide acétique. TiO₂ mésoporeux obtenu présente une structure mésoporeuse uniforme. La phase cristalline et la structure poreuse de TiO₂ mésoporeux obtenu dépendent des conditions de synthèse, telles que la concentration en acide acétique, la température de calcination et le temps de traitement hydrothermal.

-hard template (nanomoulage)

TiO₂ anatase mésoporeux de structure unidimensionnel (1D) a été synthétisé avec succès en utilisant des nanotubes de carbone (NTC) comme template. Le matériau obtenu a une surface de

102 m²/g et une taille des pores de 12 nm [173, 174]. TiO₂ mésoporeux a également été synthétisé en utilisant la SBA-15 comme agent structurant [175].

b2- Dopage de TiO₂ mésoporeux

Le dopage est l'une des voies les plus prometteuses pour améliorer les performances du TiO₂ mésoporeux. Non seulement l'énergie de la bande interdite de TiO₂ peut être réduite, mais également la recombinaison de la paire électron-trou est inhibée par cette stratégie [176, 177]. Le dopage comprend le dopage par les non métaux, le dopage par les métaux et le co-dopage.

Le dopage de TiO₂ mésoporeux par les non métaux (C, N, S, etc.) peut élargir sa bande de valence et réduire la bande interdite afin que la surface soit plus susceptible de générer des électrons et des trous hautement actifs ce qui rend le photocatalyseur TiO₂ plus efficace [178-184]. Pendant le processus de dopage, les anions non métalliques remplacent les anions oxygène du réseau dans TiO₂ et se présenteront sous forme d'atomes isolés.

Erlandy Dwinanto Toe et al. [178] ont rapporté que TiO₂ mésoporeux dopé à l'azote est plus actif que TiO₂ P25 et TiO₂ Wako pur-anatase dans la dégradation du bleu de méthylène (MB) et du méthylorange (MO) sous irradiation de la lumière visible. Le MB et le MO sont complètement dégradés en substances inoffensives en un temps relativement court. TiO₂ mésoporeux dopé à l'azote est également plus actif que TiO₂ conventionnel dans la production d'hydrogène par dissociation de l'eau sous irradiation de la lumière visible [185].

Le dopage de TiO₂ mésoporeux par les métaux (Pd, Au, Ag, Pt, La, etc.) a également amélioré son activité photocatalytique sous irradiation UV et lumière visible [186-192].

Parmi les métaux nobles, l'argent est très adapté aux applications industrielles en raison de son faible coût. TiO₂ mésoporeux dopé à l'argent a montré une meilleure minéralisation du MO et des eaux usées réelles sous UV et simulateur solaire que TiO₂ mésoporeux pur, le pourcentage massique d'argent optimal était de 0,5%. L'activité photocatalytique accrue de l'oxyde de titane mésoporeux dopé à l'argent par rapport à l'oxyde de titane non dopé a été attribuée à une forte inhibition de la recombinaison e⁻-h⁺ en raison de la formation de la barrière de Schottky à l'interface Ag/TiO₂. Xiong et al. ont rapporté que la recombinaison e⁻-h⁺ était inhibée à faible teneur en argent et augmentait à forte teneur [193]. Shang et al. ont rapporté que l'incorporation de nanoparticules d'argent dans des nanofibres de TiO₂ anatase mésoporeux améliorerait considérablement leur efficacité photocatalytique pour la production d'hydrogène [188].

Des études ont rapporté que le dopage au lanthane augmentait la capacité d'adsorption des composés organiques et inhibait la recombinaison e^-h^+ au cours de la réaction photocatalytique[191, 194]. TiO_2 mésoporeux dopé au La a montré une dégradation photocatalytique du phénol plus élevée que TiO_2 mésoporeux pur sous irradiation UV et de la lumière visible[191].

Le co-dopage de Ag/TiO_2 peut être utilisé pour améliorer davantage l'activité photocatalytique de Ag/TiO_2 dans le visible par rapport au TiO_2 non dopé ou au TiO_2 monodopé[195].

Le co-dopage avec un métal aide à transférer les porteurs de charge photogénérés, réduisant la recombinaison, tandis que le co-dopage avec un non-métal entraîne un décalage vers la région visible[195]. C. Gaidau et al.[196] ont rapporté que le dépôt d'Ag sur TiO_2/N améliore la dégradation photocatalytique du colorant orange II sous irradiation de la lumière visible ce qui est attribué à l'argent et l'azote qui déplacent l'absorbance du domaine UV au domaine visible.

I.7.2. Le semi-conducteur le nitrure de carbone graphitique $g-C_3N_4$

Comme illustré sur la figure I.14, les deux structures proposées pour le $g-C_3N_4$ sont composées par la répétition sous forme d'un polymère bidimensionnel de cycles triazines (**Figure I.14a**) ou heptazines (**Figure I.14 b**)[197], la structure à base d'heptazine étant la plus stable[198, 199].

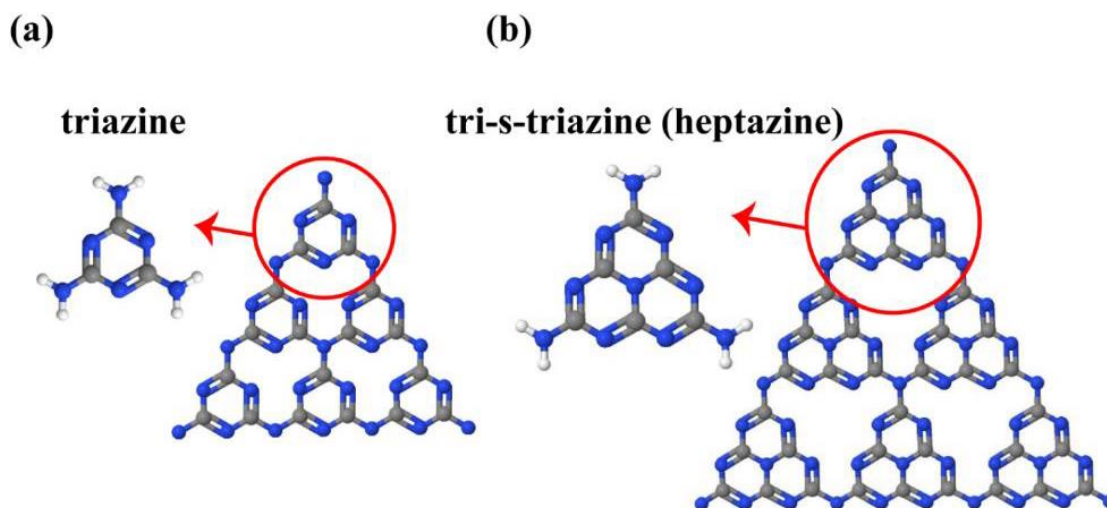


Figure I.14 Structures à base de triazine (a) et tri-s-triazine (heptazine) (b) du $g-C_3N_4$ (les boules grises, bleues et blanches sont respectivement du carbone, de l'azote et de l'hydrogène)[197].

a- Synthèses de g-C₃N₄

Plusieurs précurseurs organiques contenant de l'azote tels que l'urée, la thiourée, la mélamine, la cyanamide et le dicyanamide sont utilisés pour la synthèse de g-C₃N₄(**Figure I.15a**). La procédure est représentée sur la Figure I.15b[197, 200-204].

La température de synthèse lors de la polycondensation thermique est un facteur déterminant en ce qui concerne la structure du g-C₃N₄. Praus et al. ont utilisé la mélamine (1,3,5-triazine-2,4,6-triamine, formule brute : C₃H₆N₆) comme précurseur pour synthétiser le g-C₃N₄ sous air[205].

Les résultats ATG ont montré qu'en chauffant la mélamine à 400 °C du melon (une triaminoheptazine) se forme ; la raison principale de la perte de poids à cette température est l'élimination de l'ammonium. En chauffant encore jusqu'à 600°C, le melon est obtenu par polymérisation du melon[206]. Le tableau I.7 donne le rapport du nombre de carbone sur le nombre d'azote C/N du g-C₃N₄, du melon et du melon. La principale différence dans la valeur C/N du g-C₃N₄ synthétisé par rapport à la valeur théorique de 0,75 pour le g-C₃N₄ est due à la condensation incomplète des groupes amino du melon et au faible degré de polymérisation. L'atmosphère de réaction est un autre facteur affectant les caractéristiques du g-C₃N₄. Par exemple, sous atmosphère d'hydrogène, par condensation thermique du dicyanamide, davantage de lacunes d'azote se sont formées [34]. Les surfaces spécifiques BET ont été estimées à environ 38, 74 et 66 m²/g pour le g-C₃N₄ synthétisé respectivement à la température de synthèse de 450°C, 550°C et 650 °C. En outre, la température de synthèse affecte également le gap du g-C₃N₄. ; le gap est plus étroit lorsque la synthèse est effectuée à 550 °C (gap :2,72eV) qu'à 450°C (gap :2,76eV) et 650 °C (gap :2,85eV)[207], donc la structure préparée à 550°C absorbe plus de lumière visible, ce qui peut conduire à une meilleure photoactivité.

La synthèse du g-C₃N₄ en utilisant la cyanamide comme précurseur peut être effectuée soit sous atmosphère inerte (par exemple, N₂, Ar) soit sous air, sans changements significatifs dans la masse de la structure, mais peut conduire à des différences dans le rendement du produit, le degré de condensation et surtout les propriétés de surface[208]. Afin de favoriser le processus de condensation et de réduire la température de condensation, la synthèse est effectuée en milieu basique. Le g-C₃N₄ pur est obtenu à environ 500 °C lorsque la cyanamide est prétraitée avec une solution aqueuse de NaOH; la présence d'ions hydroxyles facilite la transformation de la cyanamide en g-C₃N₄, probablement en favorisant le processus de condensation en réagissant avec les atomes

d'hydrogène sur les arêtes de l'intermédiaire. La réduction de la température de condensation favorise certaines propriétés, comme la surface du matériau, en raison de moins d'agrégation[208]. Cependant, la cyanamide est chère et explosive[209, 210] et la solubilité de ses dérivés (dicyanamide ou mélamine) est faible, donc la synthèse de g-C₃N₄ avec les structures désirées (par exemple, les poreuses), utilisant ces précurseurs, est soit coûteuse soit difficile à effectuer.

Dong et al. ont rapporté que le chauffage de l'urée dans un four à moufle dans l'intervalle de température 450–600 °C pendant 2 h, avec une vitesse de chauffe de 15 °C min⁻¹ conduit à la formation du g-C₃N₄[211]. En particulier, les auteurs rapportent que la température de chauffage affecte significativement l'épaisseur et la surface du matériau obtenu; l'épaisseur de la couche diminue de 30 nm à 20 nm et la surface spécifique passe de 12 m²/g à 83 m²/g, pour les matériaux g-C₃N₄ synthétisés respectivement à 450°C et 575 °C. Ceci est intéressant car le g-C₃N₄ à grande surface (jusqu'à environ 97 m²/g) peut être obtenu par polycondensation directe sans utiliser de structurant. La transformation de l'urée en mélamine est représentée sur la figure I.16[197].

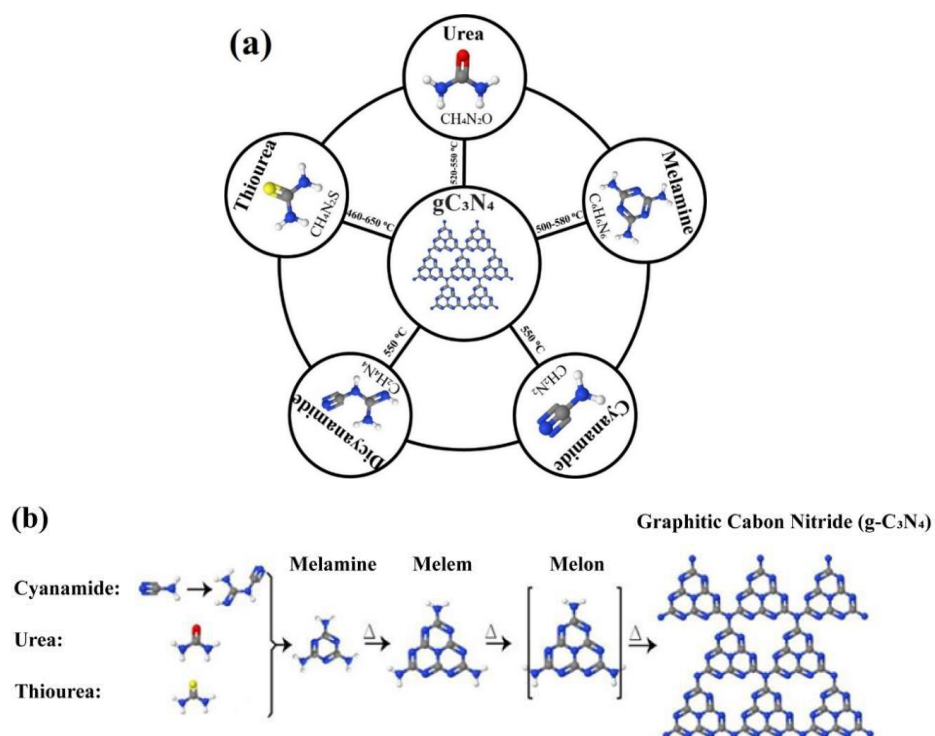
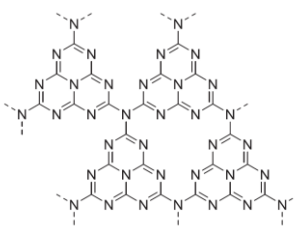
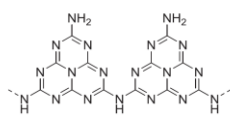
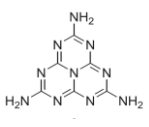


Figure I.15 (a) Précurseurs de synthèse et température de calcination pour la préparation de g-C₃N₄ ; (b) procédure de synthèse utilisant la cyanamide (dicyanamide), de l'urée, de la thiourée et de la mélamine pour la synthèse de g-C₃N₄ (les boules grises, bleues, rouges, jaunes et blanches sont respectivement des atomes de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre et d'hydrogène [196,199-203]).

Tableau 1.7 Variation du rapport du nombre carbone sur le nombre d'azote pour différentes structures[212]

	g-C₃N₄	Melon	Melem
			
Rapport C/N	0,75	0,67	0,60

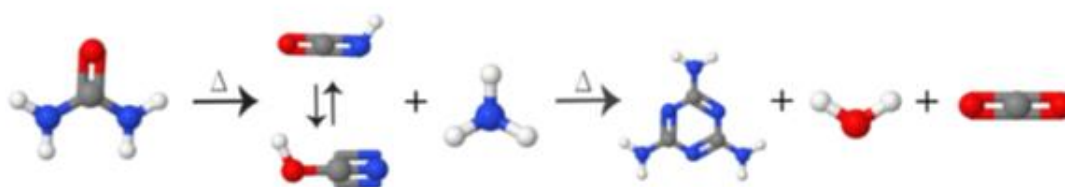


Figure I.16 Transformation de l'urée en mélamine à température élevée (les boules grises, bleues, rouges, jaunes et blanches sont respectivement des atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène) [197].

La température de formation de g-C₃N₄ en utilisant l'urée comme précurseur, peut être abaissée à 300 °C lorsque la synthèse est réalisée sur des sphères mésoporeuses de TiO₂ riches en OH[213]. Cet abaissement de la température est due à la présence de groupes –OH, et un mécanisme concernant le rôle de ces groupes dans le processus de synthèse est proposé, comme illustré dans le schéma I.3 [208], où des groupes titanol (Ti–OH) sont utilisés pour attaquer le carbonyle de l'acide isocyanique (eq 41), pour former des groupements Ti–NH₂ qui réagissent ensuite avec l'acide cyanique pour générer la cyanamide (eq 42) et enfin donner g-C₃N₄ (eq 43).

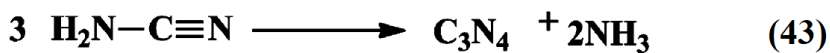
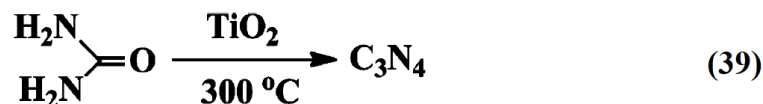


Schéma I.3 Mécanisme proposé pour la formation de g-C₃N₄ à partir d'urée sur TiO₂ riche en OH[208, 213]

La surface spécifique du g-C₃N₄ préparé par polycondensation directe de précurseurs organiques contenant l'azote est faible[214] ce qui limite son champ d'applications notamment en catalyse hétérogène. L'exfoliation, employée avec succès pour la synthèse de graphène, permet d'exalter la surface spécifique de g-C₃N₄ ; une surface de 384 m²/g a été atteinte par sonication du g-C₃N₄ dans l'isopropanol, donnant des feuillets de 2 nm d'épaisseur[215].

Pour augmenter la surface, le g-C₃N₄ peut être déposé sur un matériau de grande surface, comme la SBA-15[216]. Wang et al. ont rapporté la synthèse Fe-g-C₃N₄/SBA-15 par imprégnation de la SBA-15 avec du dicyandiamide et FeCl₃ suivie d'une copolymérisation à 600°C. La surface spécifique est passée de 8 à 506 m²/g respectivement pour Fe-g-C₃N₄ et Fe-g-C₃N₄/SBA-15[217]. Dans l'oxydation photocatalytique du benzène en phénol utilisant H₂O₂ comme oxydant, la fréquence de rotation (TOF : turnover frequency) est passée de 0,43 à 14,84 h⁻¹ respectivement pour Fe-g-C₃N₄ et Fe-g-C₃N₄/SBA-15 en raison de l'augmentation de la surface (et donc des sites actifs) et éventuellement de la modification de la morphologie de surface.

Une autre stratégie, plus efficace pour améliorer la surface, est de synthétiser g-C₃N₄ à structure poreuse à l'aide des approches soft et hard template ; le choix du structurant est crucial pour le contrôle de la structure, la porosité, la taille. g-C₃N₄ poreux avec une surface améliorée a été préparé en utilisant la silice Ludox HS40 comme moule (hard template), la surface et le volume

poreux total de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ peuvent être contrôlés en ajustant simplement le rapport massique précurseur /silice[218]. Les matériaux $g\text{-C}_3\text{N}_4$ avec diverses structures et morphologies de surface peuvent être synthétisés en raison de leurs propriétés polymères, lorsque des structurants appropriés sont utilisés[219, 220]. Jun et al. ont rapporté que le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 2D peut être répliqué à partir de la silice mésoporeuse ordonnée SBA-15[221].

Le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ poreux peut également être synthétisé à l'aide de tensioactifs (par exemple, Triton X-100, P123, Brij 58) ou des liquides ioniques comme structurants (soft template) par un mécanisme d'auto-assemblage[222, 223]. Cependant, le produit final peut être contaminé par du carbone résiduel provenant du structurant. La synthèse réussie du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en utilisant différents structurants permet de synthétiser des matériaux avec les structures poreuses et les morphologies de surface souhaitées pour des applications spécifiques.

Outre les méthodes mentionnées ci-dessus, il existe de nombreuses autres procédures décrites pour la synthèse de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ avec différentes morphologies de surface et textures[224-226].

b- Propriétés et applications du $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ présente une stabilité thermique élevée ; les analyses thermogravimétriques sous différentes atmosphères (N_2 , air et O_2) montrent une perte de masse aux environs de $600\text{ }^\circ\text{C}$; cette perte de masse est due à la décomposition thermique du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et non à son oxydation. En effet aucune trace d'oxydes n'est observée dans les produits de décomposition qui contiennent principalement C N H, NH_3 et C_2N_2 [208]. Cette grande stabilité thermique et chimique du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en fait un candidat potentiel pour des réactions à haute température sous atmosphères oxydante. La stabilité du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ est plus élevée sous atmosphère d'ammoniac que sous système ouvert, principalement en raison de l'inhibition de la désamination sous atmosphère d'ammoniac[197]. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ montre également une bonne stabilité chimique dans une variété de solvants conventionnels, y compris l'eau, les alcools, le diméthyl formamide, le tétrahydrofurane, l'éther diéthylique et le toluène, ce qui en fait un excellent matériau, non seulement pour les réactions en phase gazeuse effectuées à des températures élevées (comme mentionné ci-dessus), mais également pour les réactions en phase liquide, réalisées dans divers solvants[208].

Contrairement au TiO_2 , le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ absorbe la lumière visible en raison de sa bande interdite relativement étroite ($\sim 2,7\text{ eV}$) avec une bande de conduction très négative (CB) d'environ $-1,23\text{ eV}$ [227-229]. En raison de sa structure de bande d'énergie favorable, sa stabilité thermodynamique,

sa résistance à la corrosion, sa préparation simple, son faible coût et sa non-toxicité, g-C₃N₄ est un candidat potentiel pour la réduction du CO₂, la synthèse organique, la dissociation de l'eau, la dégradation de polluants organiques sous irradiation de la lumière visible[230-235] et le stockage d'énergie[236-238].

En raison de ses groupements basiques et sa grande stabilité thermique g-C₃N₄ est un support intéressant pour la synthèse et le dépôt de nanoparticules métalliques même sous air[239]. Son gap modéré et les positions énergétiques de ses bandes de valence et conduction idéalement placées par rapport au potentiel redox de l'eau en font de g-C₃N₄ un candidat intéressant pour la production de H₂ par dissociation photocatalytique de l'eau sous irradiation solaire.

Malheureusement, le semi-conducteur g-C₃N₄ pur présente également certains inconvénients, tels qu'une recombinaison rapide des paires électron-trou photogénérées et une absorption insuffisante de la lumière visible. Afin d'y remédier diverses stratégies de modification, telles que le dopage[240, 241] et la construction de structures nanocomposites avec d'autres semi-conducteurs[242] sont adoptés pour améliorer l'activité photocatalytique du g-C₃N₄.

c- Dopage

Le dopage par les métaux tels que Pd, Fe, Cu, W, Zr, etc. a été largement appliqué pour modifier les propriétés optiques et électroniques du g-C₃N₄[243-247]. Le dopage métallique peut augmenter efficacement l'absorption de la lumière, réduire la bande interdite, accélérer la séparation et le transfert des charges photogénérées ce qui entraîne une activité accrue [248, 249]. Parmi les métaux nobles Ag est largement utilisé en raison de son coût relativement faible. Zhu et al.[250] ont synthétisé Ag/g-C₃N₄ mésoporeux et l'ont évalué dans la dégradation du Bisphenol A (BPA) en présence de peroxymonosulfate, l'effet synergique de l'argent et du g-C₃N₄ mésoporeux a amélioré de manière significative la dégradation du BPA. Yang et al.[251] ont préparé Ag/g-C₃N₄ par une méthode de polymérisation-photodéposition en utilisant l'urée comme précurseur. L'activité photocatalytique de Ag/g-C₃N₄ a été évalué dans la dégradation du méthyl orange (MO) et du p-nitrophénol (PNP) sous irradiation de la lumière visible. L'amélioration de l'activité photocatalytique de Ag/g-C₃N₄ comparativement au g-C₃N₄ est attribuée à l'augmentation de la réponse photocatalytique du composite dans le domaine du visible en raison de l'absorption RPS (Résonance de Plasmons de Surface) des nanoparticules d'argent accélérant ainsi la génération, la séparation et le transfert des charges photogénérées. Fu Ding et al.[252] ont rapporté

que comparativement à $g\text{-C}_3\text{N}_4$ le composite $\text{Ag}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ a montré des performances photocatalytiques sous irradiation de la lumière visible grandement améliorées à la fois dans la dégradation du méthylorange (MO) et dans la production de H_2 par dissociation de l'eau. L'effet de résonance plasmonique de surface des nanoparticules d'Ag et le transfert de charge entre les deux composants du photocatalyseur favorisent fortement la génération de porteurs de charge photoinduits tout en supprimant leur recombinaison. Ces facteurs sont responsables de l'amélioration des performances photocatalytiques sous irradiation de la lumière visible en présence de $\text{Ag}/g\text{-C}_3\text{N}_4$.

I.7.3. Hétérojonction $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$

Le couplage de deux matériaux semi-conducteurs entraîne la formation d'hétérojonction et modifie donc la structure de surface et les propriétés de transfert de charge, qui permet la large absorption spectrale du système photocatalytique résultant[253].

En fonction des structures de bandes des deux semi-conducteurs (A et B), l'hétérojonction résultante peut être divisée en trois catégories : type I, type II et type III (**Figure I.17**). Dans l'hétérojonction de type I, la BV du semiconducteur A est plus positive et la BC est plus négative respectivement que la BV et la BC du semiconducteur B, donc, les électrons et les trous photogénérés vont avoir tendance à s'accumuler dans le semiconducteur B. Dans de telle hétérojonction, les porteurs de charge photogénérés s'accumulent sur l'un des matériaux semi-conducteurs. Cette configuration favorise la recombinaison des charges ce qui n'est pas favorable à l'activité photocatalytique.

Dans l'hétérojonction de type II, la BC du semi-conducteur A est plus négative que la BC du semi-conducteur B tandis que la BV du semi-conducteur B est plus positive que la BV du semi-conducteur A. Par conséquent, les électrons sont transférés de la BC (A) à la BC (B) avec transfert simultané des trous de la BV (B) à la BV (A) ce qui se traduit par la séparation efficace des charges pendant le processus photocatalytique.

Dans l'hétérojonction de type III, il n'y a pas de recouvrement entre les potentiels des bandes des 2 semiconducteurs et par conséquent sous irradiation de la lumière il ne peut pas y avoir de transfert de charge entre les 2 semiconducteurs.

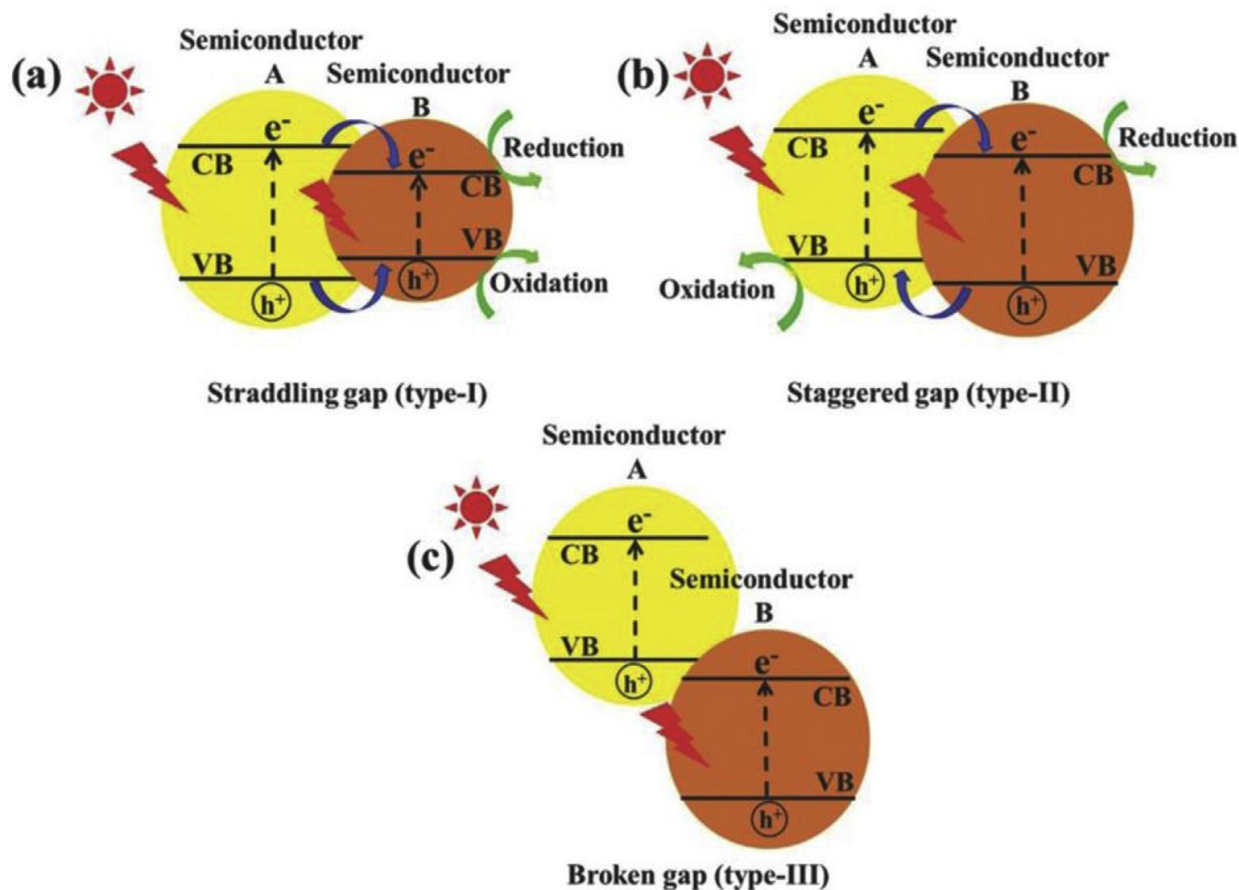


Figure I.17 Schémas représentant les 3 types d'hétérojonctions entre les 2 semi-conducteurs : (a) Type I, (b) Type II, (c) Type III[254]

La combinaison de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et TiO_2 forme une hétérojonction de type II (schéma I.4) ; sous irradiation UV les trous vont s'accumuler dans la BV du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et les électrons dans la bande de conduction de TiO_2 ce qui conduit à une meilleure séparation des charges photogénérés. Sous irradiation de la lumière visible $g\text{-C}_3\text{N}_4$ va sensibiliser TiO_2 par injection d' e^- dans sa bande de conduction. Sous irradiation solaire, il y a superposition des 2 phénomènes.

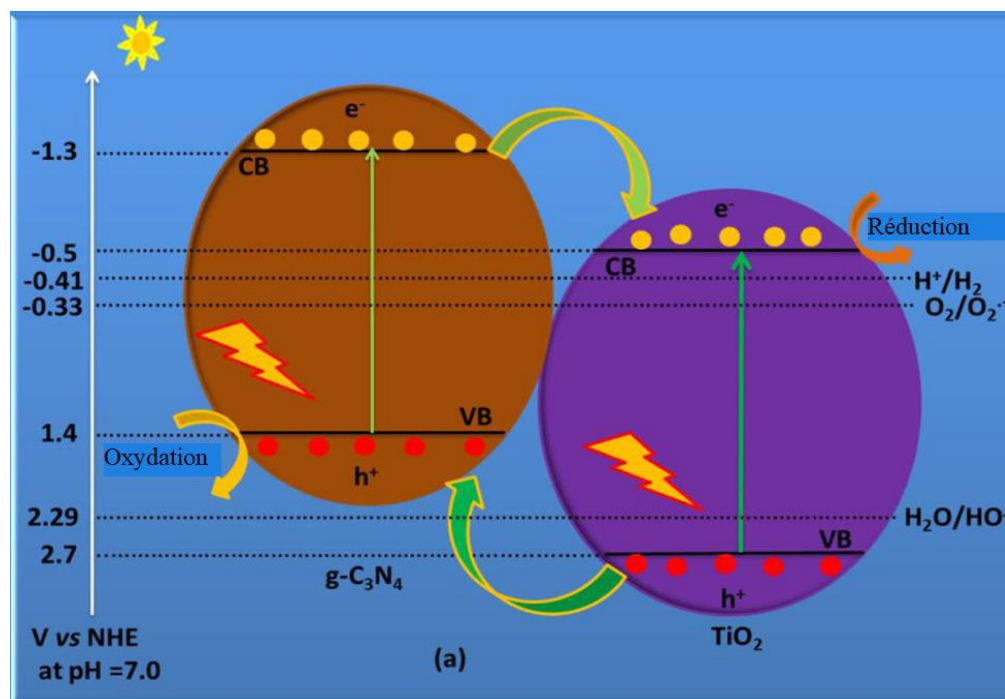


Schéma 1.4 Hétérojonction $TiO_2/g-C_3N_4$ (type II)[255]

Pour obtenir un contact interfacial intime, la construction de diverses hétérojonctions $TiO_2/g-C_3N_4$ basées sur la morphologie a été rapportée(Schéma I.5)[255].

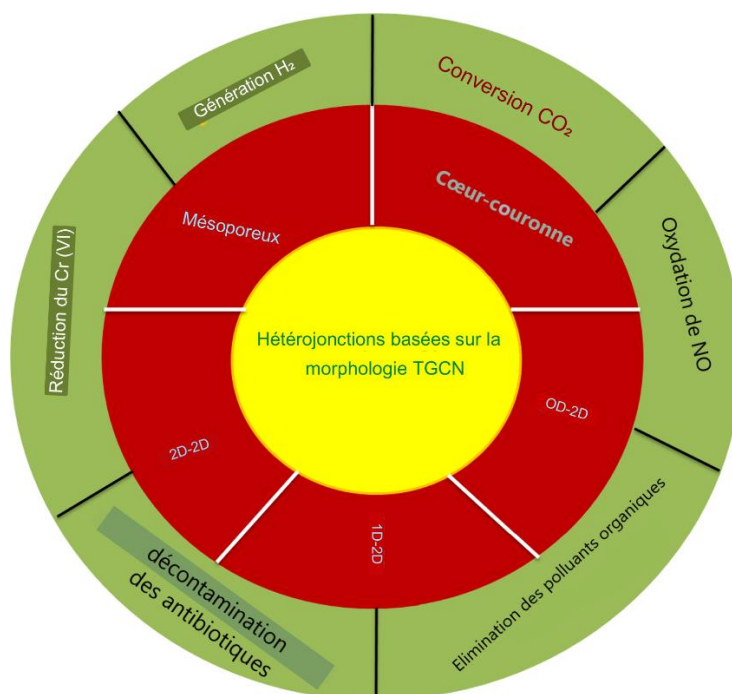


Schéma 1.5 Hétérojonctions $TiO_2/g-C_3N_4$ (TGCN) basées sur la morphologie et leurs applications photocatalytiques pour la production de H_2 et la dégradation des polluants[255]

Li et al. ont rapporté que l'hétérojonction TiO₂ brookite/ g-C₃N₄ a montré une activité supérieure à celles de TiO₂ et g-C₃N₄ dans la production d'hydrogène par dissociation de l'eau sous irradiation de la lumière visible [256]. Le composite TiO₂/g-C₃N₄ a montré une activité photocatalytique plus élevée que celles de TiO₂, g-C₃N₄ et de leur mélange mécanique vis-à-vis de la dégradation de la rhodamine B sous irradiation de la lumière UV et visible en raison de l'effet synergique entre TiO₂ et g-C₃N₄ et d'un éventuel dopage de TiO₂ par l'azote[257]. ·O²⁻ et h⁺ sont considérés comme les principales espèces réactives dans l'hétérojonction TiO₂/g-C₃N₄ pour la dégradation des polluants. Cependant, les espèces ·OH peuvent participer dans une moindre mesure au processus de dégradation des contaminants lorsque ceux-ci sont formés par la réaction de h⁺ présent sur la BV de TiO₂ avec OH⁻ ou H₂O[258].

L'applicabilité pratique d'un système photocatalytique dépend de sa stabilité et réutilisabilité. Les essais de recyclage pour la production d'hydrogène et la dégradation des polluants fournissent des informations pour évaluer la stabilité de TiO₂ / g-C₃N₄. Li et al. ont montré que l'hétérojonction TiO₂/g-C₃N₄ est stable après cinq cycles dans la production de H₂ par dissociation de l'eau[259]. Hao et al.[260] ont rapporté que les structures chimiques de photocatalyseurs à hétérostructure ne subissaient aucun changement après 4 cycles de photodégradation de la Rhodamine B.

I.8. Conclusion

Il ressort de cette étude bibliographique que les traitements conventionnels de l'eau ne permettent pas d'abattre complètement les micropolluants tels que les produits pharmaceutiques. La photocatalyse, en tant que procédé d'oxydation avancée, peut conduire, à basse température, à la minéralisation de nombreux micropolluants organiques. Ce procédé peut également utiliser l'énergie solaire pour produire de l'hydrogène en tant qu'énergie renouvelable et propre en utilisant simplement l'eau. Le développement de photocatalyseurs actifs sous irradiation solaire pour la remédiation environnementale et pour la production d'hydrogène par dissociation de l'eau s'inscrit dans une perspective de développement durable et constitue un défi majeur pour la communauté scientifique. En vue d'applications à l'échelle industrielle de la photocatalyse solaire le matériau doit être actif dans le domaine du visible, stable et à faible coût. TiO₂ est un candidat potentiel, cependant son efficacité est limitée par deux problèmes majeurs : la recombinaison de charges et

l'activation seulement sous irradiation UV. Afin d'y remédier plusieurs stratégies ont été utilisées telles que la synthèse de photocatalyseurs TiO₂ nanostructuré, le dopage et la construction d'hétérojonction avec un autre semi-conducteur ; ce sont les stratégies que nous avons adoptées pour étendre l'activité de TiO₂ dans le visible dans la dégradation de 2 micropolluants pharmaceutiques le paracétamol et la ciprofloxacine, et dans la production d'hydrogène par dissociation de l'eau.

Références

- [1] T. Rastogi, W. Mahmoud, K. Kümmerer, Human and veterinary drugs in the environment, *Encyclopedia of the Anthropocene*, 5 (2018) 263-268.
- [2] T. aus der Beek, F.A. Weber, A. Bergmann, S. Hickmann, I. Ebert, A. Hein, A. Küster, Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives, *Environmental toxicology and chemistry*, 35 (2016) 823-835.
- [3] K. Kümmerer, Pharmaceuticals in the environment, *Annual review of environment and resources*, 35 (2010) 57-75.
- [4] P. Verlicchi, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barceló, Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options, *Journal of hydrology*, 389 (2010) 416-428.
- [5] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment, *Environmental chemistry letters*, 12 (2014) 27-47.
- [6] Z. Jiao, Y. Zhang, S. Ouyang, H. Yu, G. Lu, J. Ye, Y. Bi, BiAg alloy nanospheres: a new photocatalyst for H₂ evolution from water splitting, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 19488-19493.
- [7] C.G. Daughton, T.A. Ternes, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environmental health perspectives*, 107 (1999) 907-938.
- [8] B. Björlenius, M. Ripszám, P. Haglund, R.H. Lindberg, M. Tysklind, J. Fick, Pharmaceutical residues are widespread in Baltic Sea coastal and offshore waters—Screening for pharmaceuticals and modelling of environmental concentrations of carbamazepine, *Science of the Total Environment*, 633 (2018) 1496-1509.
- [9] N.A. Castro, Occurrence et produits de transformation des résidus de médicaments dans l'environnement aquatique (milieu et organismes) par approche ciblée et non-ciblée en spectrométrie de masse, in, Université Montpellier, 2019.
- [10] T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology letters*, 131 (2002) 5-17.
- [11] N.H. Tran, J. Li, J. Hu, S.L. Ong, Occurrence and suitability of pharmaceuticals and personal care products as molecular markers for raw wastewater contamination in surface water and groundwater, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 4727-4740.
- [12] B. Morasch, F. Bonvin, H. Reiser, D. Grandjean, L.F. De Alencastro, C. Perazzolo, N. Chèvre, T. Kohn, Occurrence and fate of micropollutants in the Vidy Bay of Lake Geneva, Switzerland. Part II: micropollutant removal between wastewater and raw drinking water, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29 (2010) 1658-1668.

- [13] L.B. Barber, S.H. Keefe, D.R. LeBlanc, P.M. Bradley, F.H. Chapelle, M.T. Meyer, K.A. Loftin, D.W. Kolpin, F. Rubio, Fate of sulfamethoxazole, 4-nonylphenol, and 17 β -estradiol in groundwater contaminated by wastewater treatment plant effluent, *Environmental science & technology*, 43 (2009) 4843-4850.
- [14] C. Tollier, I. Fusier, M.-C. Husson, Classifications ATC et EphMRA: évolution entre 1996 et 2003 et analyse comparative, *Thérapies*, 60 (2005) 47-56.
- [15] B. Abou-Atmé, J. Lupien, J.-F. Bussièrès, D.J. Thirion, Applicabilité du système de classification anatomique, thérapeutique et chimique et dose définie journalière aux établissements de santé québécois pour mesurer l'utilisation des médicaments, *Pharmactuel*, 39 (2006).
- [16] P. Schröder, B. Helmreich, B. Škrbić, M. Carballa, M. Papa, C. Pastore, Z. Emre, A. Oehmen, A. Langenhoff, M. Molinos, Status of hormones and painkillers in wastewater effluents across several European states—considerations for the EU watch list concerning estradiols and diclofenac, *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (2016) 12835-12866.
- [17] A.E.B. Kermia, D. Fouial-Djebbar, M. Trari, Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers, *Comptes Rendus Chimie*, 19 (2016) 963-970.
- [18] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of the total environment*, 473 (2014) 619-641.
- [19] T. Zhang, B. Li, Occurrence, transformation, and fate of antibiotics in municipal wastewater treatment plants, *Critical reviews in environmental science and technology*, 41 (2011) 951-998.
- [20] R.I. Eggen, J. Hollender, A. Joss, M. Schärer, C. Stamm, Reducing the discharge of micropollutants in the aquatic environment: the benefits of upgrading wastewater treatment plants, in, ACS Publications, 2014.
- [21] C. Grandclément, I. Seyssiecq, A. Piram, P. Wong-Wah-Chung, G. Vanot, N. Tiliacos, N. Roche, P. Doumenq, From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review, *Water research*, 111 (2017) 297-317.
- [22] N.M. Mahmoodi, M. Bashiri, S.J. Moeen, Synthesis of nickel–zinc ferrite magnetic nanoparticle and dye degradation using photocatalytic ozonation, *Materials Research Bulletin*, 47 (2012) 4403-4408.
- [23] Y.S. Wildhaber, H. Mestankova, M. Schärer, K. Schirmer, E. Salhi, U. Von Gunten, Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone, *Water Research*, 75 (2015) 324-335.
- [24] S. Hrudey, J. Charrois, Disinfection By-Products (DBPs) as a public health issue, *Disinfection by-products and human health*, (2012) 1-10.
- [25] C. Philippopoulos, M. Nikolaki, Photocatalytic processes on the oxidation of organic compounds in water, in: *New trends in technologies*, IntechOpen, 2010.

- [26] M. Bartolomeu, M. Neves, M. Faustino, A. Almeida, Wastewater chemical contaminants: Remediation by advanced oxidation processes, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 17 (2018) 1573-1598.
- [27] D.T. Ruziwa, A.E. Oluwalana, M. Mupa, L. Meili, R. Selvasembian, M.M. Nindi, M. Sillanpaa, W. Gwenzi, N. Chaukura, Pharmaceuticals in wastewater and their photocatalytic degradation using nano-enabled photocatalysts, *Journal of Water Process Engineering*, 54 (2023) 103880.
- [28] J. Rodriguez, Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible, in, Université de Grenoble, 2013.
- [29] Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), Mémento sur l'énergie, *Energy Handbook*, (2012).
- [30] C.g.a.d. durable, Chiffres clés de l'énergie édition 2012 Service de l'observation et des statistiques, 1 (2012) 1-40.
- [31] B. Petroleum, BP Statistical Review of World Energy Report, BP: London, UK, (2019).
- [32] P.A. Owusu, S. Asumadu-Sarkodie, A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation, *Cogent Engineering*, 3 (2016) 1167990.
- [33] G.E. Halkos, E.-C. Gkampoura, Reviewing usage, potentials, and limitations of renewable energy sources, *Energies*, 13 (2020) 2906.
- [34] M. Armand, J.-M. Tarascon, Building better batteries, *nature*, 451 (2008) 652-657.
- [35] R.J. Brodd, K.R. Bullock, R.A. Leising, R.L. Middaugh, J.R. Miller, E. Takeuchi, Batteries, 1977 to 2002, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2004) K1-K11.
- [36] Y. Liang, C.Z. Zhao, H. Yuan, Y. Chen, W. Zhang, J.Q. Huang, D. Yu, Y. Liu, M.M. Titirici, Y.L. Chueh, A review of rechargeable batteries for portable electronic devices, *InfoMat*, 1 (2019) 6-32.
- [37] F. Ueckerdt, C. Bauer, A. Dirnaichner, J. Everall, R. Sacchi, G. Luderer, Potential and risks of hydrogen-based e-fuels in climate change mitigation, *Nature Climate Change*, 11 (2021) 384-393.
- [38] M.D. Allendorf, Z. Hulvey, T. Gennett, A. Ahmed, T. Autrey, J. Camp, E.S. Cho, H. Furukawa, M. Haranczyk, M. Head-Gordon, An assessment of strategies for the development of solid-state adsorbents for vehicular hydrogen storage, *Energy & Environmental Science*, 11 (2018) 2784-2812.
- [39] I. Staffell, D. Scamman, A.V. Abad, P. Balcombe, P.E. Dodds, P. Ekins, N. Shah, K.R. Ward, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, *Energy & Environmental Science*, 12 (2019) 463-491.
- [40] A. Valdes, J. Brillet, M. Grätzel, H. Gudmundsdottir, H.A. Hansen, H. Jonsson, P. Klüpfel, G.-J. Kroes, F. Le Formal, I.C. Man, Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiment and theory, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 49-70.
- [41] S. Thomas, M. Zalowitz, Fuel Cells: Green Power, Publication No, in, LA-UR-99-3231, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 2000.

- [42] A.W. Thornton, C.M. Simon, J. Kim, O. Kwon, K.S. Deeg, K. Konstas, S.J. Pas, M.R. Hill, D.A. Winkler, M. Haranczyk, Materials genome in action: identifying the performance limits of physical hydrogen storage, *Chemistry of Materials*, 29 (2017) 2844-2854.
- [43] L. Zhou, Progress and problems in hydrogen storage methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9 (2005) 395-408.
- [44] P. Ramirez-Vidal, R.L. Canevesi, G. Sdanghi, S. Schaefer, G. Maranzana, A. Celzard, V. Fierro, A step forward in understanding the hydrogen adsorption and compression on activated carbons, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (2021) 12562-12574.
- [45] S.-Y. Lee, J.-H. Lee, Y.-H. Kim, J.-W. Kim, K.-J. Lee, S.-J. Park, Recent progress using solid-state materials for hydrogen storage: a short review, *Processes*, 10 (2022) 304.
- [46] M. Lotoskyy, R. Denys, V.A. Yartys, J. Eriksen, J. Goh, S.N. Nyamsi, C. Sita, F. Cummings, An outstanding effect of graphite in nano-MgH₂-TiH₂ on hydrogen storage performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 10740-10754.
- [47] S. Gao, H. Liu, L. Xu, S. Li, X. Wang, M. Yan, Hydrogen storage properties of nano-CoB/CNTs catalyzed MgH₂, *Journal of Alloys and Compounds*, 735 (2018) 635-642.
- [48] X.-S. Bai, W.-W. Yang, X.-Y. Tang, F.-S. Yang, Y.-H. Jiao, Y. Yang, Optimization of tree-shaped fin structures towards enhanced absorption performance of metal hydride hydrogen storage device: A numerical study, *Energy*, 220 (2021) 119738.
- [49] X. Lin, W. Xie, Q. Zhu, H. Yang, Q. Li, Rational optimization of metal hydride tank with LaNi₄Al₁₀ as hydrogen storage medium, *Chemical Engineering Journal*, 421 (2021) 127844.
- [50] Z. Hang, Z. Hu, X. Xiao, R. Jiang, M. Zhang, Enhancing hydrogen storage kinetics and cycling properties of MgH₂ by 2d transition metal carbide MXene Ti₃C₂, *Processes*, 9 (2021) 1690.
- [51] H.Q. Nguyen, B. Shabani, Review of metal hydride hydrogen storage thermal management for use in the fuel cell systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021) 31699-31726.
- [52] P. Rizo-Acosta, F. Cuevas, M. Latroche, Hydrides of early transition metals as catalysts and grain growth inhibitors for enhanced reversible hydrogen storage in nanostructured magnesium, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (2019) 23064-23075.
- [53] H. Wang, G. Wu, H. Cao, C. Pistidda, A.L. Chaudhary, S. Garroni, M. Dornheim, P. Chen, Near ambient condition hydrogen storage in a synergized tricomponent hydride system, *Advanced Energy Materials*, 7 (2017) 1602456.
- [54] Y. Sun, R.F. DeJaco, Z. Li, D. Tang, S. Glante, D.S. Sholl, C.M. Colina, R.Q. Snurr, M. Thommes, M. Hartmann, Fingerprinting diverse nanoporous materials for optimal hydrogen storage conditions using meta-learning, *Science Advances*, 7 (2021) eabg3983.
- [55] J. Leaver, International Energy Agency (IEA) strategic initiatives and activities for hydrogen, (2019).

- [56] A. Körner, C. Tam, S. Bennett, J. Gagné, Technology roadmap-hydrogen and fuel cells, International Energy Agency (IEA): Paris, France, (2015).
- [57] P.J. Megía, A.J. Vizcaíno, J.A. Calles, A. Carrero, Hydrogen production technologies: From fossil fuels toward renewable sources. A mini review, *Energy & Fuels*, 35 (2021) 16403-16415.
- [58] J.M. Ogden, M.M. Steinbugler, T.G. Kreutz, A comparison of hydrogen, methanol and gasoline as fuels for fuel cell vehicles: implications for vehicle design and infrastructure development, *Journal of power sources*, 79 (1999) 143-168.
- [59] M. Onozaki, K. Watanabe, T. Hashimoto, H. Saegusa, Y. Katayama, Hydrogen production by the partial oxidation and steam reforming of tar from hot coke oven gas, *Fuel*, 85 (2006) 143-149.
- [60] O. Bičáková, P. Straka, Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness, *International journal of hydrogen energy*, 37 (2012) 11563-11578.
- [61] A. Holmen, Direct conversion of methane to fuels and chemicals, *Catalysis today*, 142 (2009) 2-8.
- [62] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review, *Progress in energy and combustion science*, 62 (2017) 33-86.
- [63] H.F. Abbas, W.W. Daud, Hydrogen production by methane decomposition: a review, *International journal of hydrogen energy*, 35 (2010) 1160-1190.
- [64] L.E. Taba, M.F. Irfan, W.A.M.W. Daud, M.H. Chakrabarti, The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and CO-gasification: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 5584-5596.
- [65] T. Sutardi, L. Wang, N. Karimi, M.C. Paul, Utilization of H₂O and CO₂ in coal particle gasification with an impact of temperature and particle size, *Energy & Fuels*, 34 (2020) 12841-12852.
- [66] K. Stańczyk, K. Kapusta, M. Wiatowski, J. Świądrowski, A. Smoliński, J. Rogut, A. Kotyrba, Experimental simulation of hard coal underground gasification for hydrogen production, *Fuel*, 91 (2012) 40-50.
- [67] S. Seyitoglu, I. Dincer, A. Kilicarslan, Energy and exergy analyses of hydrogen production by coal gasification, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 2592-2600.
- [68] I. Dincer, C. Acar, Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, *International journal of hydrogen energy*, 40 (2015) 11094-11111.
- [69] J. Mularski, H. Pawlak-Kruczek, N. Modlinski, A review of recent studies of the CFD modelling of coal gasification in entrained flow gasifiers, covering devolatilization, gas-phase reactions, surface reactions, models and kinetics, *Fuel*, 271 (2020) 117620.
- [70] G.J. Stiegel, M. Ramezan, Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future, *International journal of coal geology*, 65 (2006) 173-190.
- [71] C. Acar, I. Dincer, Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources, *International journal of hydrogen energy*, 39 (2014) 1-12.

- [72] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57 (2016) 850-866.
- [73] J. Chi, H. Yu, Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production, *Chinese Journal of Catalysis*, 39 (2018) 390-394.
- [74] J. Brauns, T. Turek, Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review, *Processes*, 8 (2020) 248.
- [75] S. Abanades, Metal oxides applied to thermochemical water-splitting for hydrogen production using concentrated solar energy, *ChemEngineering*, 3 (2019) 63.
- [76] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis today*, 139 (2009) 244-260.
- [77] C. Acar, Y. Bicer, M.E. Demir, I. Dincer, Transition to a new era with light-based hydrogen production for a carbon-free society: An overview, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 25347-25364.
- [78] I. Dincer, Green methods for hydrogen production, *International journal of hydrogen energy*, 37 (2012) 1954-1971.
- [79] N. Akhlaghi, G. Najafpour-Darzi, A comprehensive review on biological hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020) 22492-22512.
- [80] I. Dincer, C. Zamfirescu, Sustainable hydrogen production options and the role of IAHE, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 16266-16286.
- [81] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, K.R. Khalilpour, Hydrogen as an energy vector, *Renewable and sustainable energy reviews*, 120 (2020) 109620.
- [82] V. Franzitta, D. Curto, D. Rao, A. Viola, Hydrogen production from sea wave for alternative energy vehicles for public transport in Trapani (Italy), *Energies*, 9 (2016) 850.
- [83] H. Balat, E. Kırtay, Hydrogen from biomass—present scenario and future prospects, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 7416-7426.
- [84] T.Y. Ahmed, M.M. Ahmad, S. Yusup, A. Inayat, Z. Khan, Mathematical and computational approaches for design of biomass gasification for hydrogen production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 2304-2315.
- [85] K.L. Kovács, G. Maróti, G. Rákhely, A novel approach for biohydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1460-1468.
- [86] S.M. Kotay, D. Das, Biohydrogen as a renewable energy resource—prospects and potentials, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 258-263.

- [87] W. Doerffler, K. Hauffe, Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces, *Journal of Catalysis*, 3 (1964) 156-170.
- [88] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill), *Topics in catalysis*, 34 (2005) 49-65.
- [89] A. Kutuzova, T. Dontsova, W. Kwapinski, Application of TiO₂-based photocatalysts to antibiotics degradation: cases of sulfamethoxazole, trimethoprim and ciprofloxacin, *Catalysts*, 11 (2021) 728.
- [90] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill), *Topics in catalysis*, 34 (2005) 49-65.
- [91] P. Pichat, J.-M. Herrmann, J. Disdier, M.-N. Mozzanega, H. Courbon, Modification of the TiO₂ electron density by ion doping or metal deposit and consequences for photoassisted reactions, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1984, pp. 319-326.
- [92] H. Tahiri, Y.A. Ichou, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation of chlorobenzoic isomers in aqueous suspensions of neat and modified titania, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 114 (1998) 219-226.
- [93] O. Linnik, N. Chorna, N. Smirnova, Non-porous iron titanate thin films doped with nitrogen: optical, structural, and photocatalytic properties, *Nanoscale Research Letters*, 12 (2017) 1-10.
- [94] W.L. da Silva, M.A. Lansarin, J.H.Z. Dos Santos, F. Silveira, Photocatalytic degradation of rhodamine B, paracetamol and diclofenac sodium by supported titania-based catalysts from petrochemical residue: effect of doping with magnesium, *Water Science and Technology*, 74 (2016) 2370-2383.
- [95] A. Alzamly, F. Hamed, T. Ramachandran, M. Bakiro, S.H. Ahmed, S. Mansour, S. Salem, K. Abdul al, N.S. Al Kaabi, M. Meetani, Tunable band gap of Bi³⁺-doped anatase TiO₂ for enhanced photocatalytic removal of acetaminophen under UV-visible light irradiation, *Journal of Water Reuse and Desalination*, 9 (2019) 31-46.
- [96] W. Buda, B. Czech, Preparation and characterization of C, N-codoped TiO₂ photocatalyst for the degradation of diclofenac from wastewater, *Water science and technology*, 68 (2013) 1322-1328.
- [97] N. Ahmadpour, M.H. Sayadi, S. Sobhani, M. Hajiani, Photocatalytic degradation of model pharmaceutical pollutant by novel magnetic TiO₂@ ZnFe₂O₄/Pd nanocomposite with enhanced photocatalytic activity and stability under solar light irradiation, *Journal of environmental management*, 271 (2020) 110964.
- [98] C. Martínez, M. Fernández, J. Santaballa, J. Faria, Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials, *Applied Catalysis B: Environmental*, 107 (2011) 110-118.

- [99] N. Wu, P. Bai, T. Yang, H. Li, J. Zhang, Z. Chai, X. Wang, Complementary behavior of doping and loading in Ag/C-ZnTa₂O₆ for efficient visible-light photocatalytic redox towards broad wastewater remediation, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 19 (2020) 1042-1053.
- [100] S. Kumar, V. Sharma, K. Bhattacharyya, V. Krishnan, N-doped ZnO–MoS₂ binary heterojunctions: the dual role of 2D MoS₂ in the enhancement of photostability and photocatalytic activity under visible light irradiation for tetracycline degradation, *Materials Chemistry Frontiers*, 1 (2017) 1093-1106.
- [101] M. Kumar, R. Goswami, A.K. Patel, M. Srivastava, N. Das, Scenario, perspectives and mechanism of arsenic and fluoride co-occurrence in the groundwater: a review, *Chemosphere*, 249 (2020) 126126.
- [102] E.S. Behineh, A.R.S. Nazar, M. Farhadian, M. Moghadam, Photocatalytic degradation of cefixime using visible light-driven Z-scheme ZnO nanorod/Zn₂TiO₄/GO heterostructure, *Journal of Environmental Management*, 316 (2022) 115195.
- [103] A. Petala, A. Nasiou, D. Mantzavinos, Z. Frontistis, Photocatalytic evaluation of Ag₂CO₃ for ethylparaben degradation in different water matrices, *Water*, 12 (2020) 1180.
- [104] C.P. Silva, D. Pereira, V. Calisto, M.A. Martins, M. Otero, V.I. Esteves, D.L. Lima, Biochar-TiO₂ magnetic nanocomposites for photocatalytic solar-driven removal of antibiotics from aquaculture effluents, *Journal of Environmental Management*, 294 (2021) 112937.
- [105] H. Asadzadeh Patehkor, M. Fattahi, M. Khosravi-Nikou, Synthesis and characterization of ternary chitosan–TiO₂–ZnO over graphene for photocatalytic degradation of tetracycline from pharmaceutical wastewater, *Scientific reports*, 11 (2021) 24177.
- [106] E.K. Tetteh, S. Rathilal, D. Asante-Sackey, M.N. Chollom, Prospects of synthesized magnetic TiO₂-based membranes for wastewater treatment: A review, *Materials*, 14 (2021) 3524.
- [107] D. Kanakaraju, F.D. anak Kutiang, Y.C. Lim, P.S. Goh, Recent progress of Ag/TiO₂ photocatalyst for wastewater treatment: Doping, co-doping, and green materials functionalization, *Applied Materials Today*, 27 (2022) 101500.
- [108] E. Yilmaz, S. Salem, G. Sarp, S. Aydin, K. Sahin, I. Korkmaz, D. Yuvali, TiO₂ nanoparticles and C-Nanofibers modified magnetic Fe₃O₄ nanospheres (TiO₂@ Fe₃O₄@ C–NF): a multifunctional hybrid material for magnetic solid-phase extraction of ibuprofen and photocatalytic degradation of drug molecules and azo dye, *Talanta*, 213 (2020) 120813.
- [109] S.K. Maeng, K. Cho, B. Jeong, J. Lee, Y. Lee, C. Lee, K.J. Choi, S.W. Hong, Substrate-immobilized electrospun TiO₂ nanofibers for photocatalytic degradation of pharmaceuticals: The effects of pH and dissolved organic matter characteristics, *Water Research*, 86 (2015) 25-34.
- [110] M. Berkani, A. Smaali, Y. Kadmi, F. Almomani, Y. Vasseghian, N. Lakhdari, M. Alyane, Photocatalytic degradation of Penicillin G in aqueous solutions: Kinetic, degradation pathway, and microbioassays assessment, *Journal of Hazardous Materials*, 421 (2022) 126719.

- [111] M. Alsaïdi, F.A. Azeez, L. Al-Hajji, A.A. Ismail, Impact of reaction parameters for photodegradation pharmaceuticals in wastewater over gold/titania photocatalyst synthesized by pyrolysis of NH₂-MIL-125 (Ti), *Journal of Environmental Management*, 314 (2022) 115047.
- [112] N. Jallouli, L.M. Pastrana-Martínez, A.R. Ribeiro, N.F. Moreira, J.L. Faria, O. Hentati, A.M. Silva, M. Ksibi, Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system, *Chemical Engineering Journal*, 334 (2018) 976-984.
- [113] R. Sabouni, H. Goma, Photocatalytic degradation of pharmaceutical micro-pollutants using ZnO, *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (2019) 5372-5380.
- [114] E. Mugunthan, M. Saidutta, P. Jagadeeshbabu, Photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂-SnO₂ mixed oxide catalysts, *Environmental technology*, 40 (2019) 929-941.
- [115] M. Dehghani, S. Nasser, M. Ahmadi, M.R. Samaei, A. Anushiravani, Removal of penicillin G from aqueous phase by Fe⁺ 3-TiO₂/UV-A process, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12 (2014) 1-7.
- [116] A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghghat, L. Yerushalmi, Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation: a review, *Sustainable cities and society*, 27 (2016) 407-418.
- [117] K. Kovács, Á. Simon, T. Tóth, L. Wojnárovits, Free radical chemistry of atenolol and propranolol investigated by pulse and gamma radiolysis, *Radiation Physics and Chemistry*, 196 (2022) 110141.
- [118] J. Zhu, Z. Zhu, H. Zhang, H. Lu, W. Zhang, Y. Qiu, L. Zhu, S. Küppers, Calcined layered double hydroxides/reduced graphene oxide composites with improved photocatalytic degradation of paracetamol and efficient oxidation-adsorption of As (III), *Applied Catalysis B: Environmental*, 225 (2018) 550-562.
- [119] E. Moctezuma, E. Leyva, C.A. Aguilar, R.A. Luna, C. Montalvo, Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism, *Journal of hazardous materials*, 243 (2012) 130-138.
- [120] D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano, M. d'Ischia, Advanced Oxidation Chemistry of Paracetamol. UV/H₂O₂-Induced Hydroxylation/Degradation Pathways and 15N-Aided Inventory of Nitrogenous Breakdown Products, *The Journal of organic chemistry*, 67 (2002) 6143-6151.
- [121] N. Blangetti, F.S. Freyria, M.C. Calviello, N. Ditaranto, S. Guastella, B. Bonelli, Photocatalytic Degradation of Paracetamol under Simulated Sunlight by Four TiO₂ Commercial Powders: An Insight into the Performance of Two Sub-Micrometric Anatase and Rutile Powders and a Nanometric Brookite Powder, *Catalysts*, 13 (2023) 434.
- [122] F. Wang, X. Yu, M. Ge, S. Wu, One-step synthesis of TiO₂/γ-Fe₂O₃/GO nanocomposites for visible light-driven degradation of ciprofloxacin, *Chemical Engineering Journal*, 384 (2020) 123381.
- [123] M. Sarafraz, M. Sadeghi, A. Yazdanbakhsh, M.M. Amini, M. Sadani, A. Eslami, Enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin by black Ti³⁺/N-TiO₂ under visible LED light irradiation:

Kinetic, energy consumption, degradation pathway, and toxicity assessment, *Process Safety and Environmental Protection*, 137 (2020) 261-272.

[124] M. Manasa, P.R. Chandewar, H. Mahalingam, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin & norfloxacin and disinfection studies under solar light using boron & cerium doped TiO₂ catalysts synthesized by green EDTA-citrate method, *Catalysis today*, 375 (2021) 522-536.

[125] A.V. Karim, A. Shriwastav, Degradation of ciprofloxacin using photo, sono, and sonophotocatalytic oxidation with visible light and low-frequency ultrasound: Degradation kinetics and pathways, *Chemical Engineering Journal*, 392 (2020) 124853.

[126] C.A. Huerta-Aguilar, Y.S.G. Gutiérrez, P. Thangarasu, Crystal plane directed interaction of TiO₂ [1 0 1] with AgNPs [1 1 1] silver nanoparticles enhancing solar light induced photo-catalytic oxidation of ciprofloxacin: Experimental and theoretical studies, *Chemical Engineering Journal*, 394 (2020) 124286.

[127] S. Li, J. Hu, Transformation products formation of ciprofloxacin in UVA/LED and UVA/LED/TiO₂ systems: Impact of natural organic matter characteristics, *Water research*, 132 (2018) 320-330.

[128] P. Calza, C. Medana, F. Carbone, V. Giancotti, C. Baiocchi, Characterization of intermediate compounds formed upon photoinduced degradation of quinolones by high-performance liquid chromatography/high-resolution multiple-stage mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry: An International Journal Devoted to the Rapid Dissemination of Up-to-the-Minute Research in Mass Spectrometry*, 22 (2008) 1533-1552.

[129] X. Hu, X. Hu, Q. Peng, L. Zhou, X. Tan, L. Jiang, C. Tang, H. Wang, S. Liu, Y. Wang, Mechanisms underlying the photocatalytic degradation pathway of ciprofloxacin with heterogeneous TiO₂, *Chemical Engineering Journal*, 380 (2020) 122366.

[130] Q. Wang, K. Domen, Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: mechanisms, challenges, and design strategies, *Chemical Reviews*, 120 (2019) 919-985.

[131] S.N.A. Sulaiman, M. Zaky Noh, N. Nadia Adnan, N. Bidin, S.N. Ab Razak, Effects of photocatalytic activity of metal and non-metal doped TiO₂ for hydrogen production enhancement-a review, in: *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2018, pp. 012006.

[132] M. Ni, M.K. Leung, D.Y. 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.

[133] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 4943-4950.

[134] S.S. Rayalu, D. Jose, M.V. Joshi, P.A. Mangrulkar, K. Shrestha, K. Klabunde, Photocatalytic water splitting on Au/TiO₂ nanocomposites synthesized through various routes: enhancement in photocatalytic activity due to SPR effect, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142 (2013) 684-693.

- [135] S. Trasatti, The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986), *Pure and Applied Chemistry*, 58 (1986) 955-966.
- [136] J. Nowotny, T. Bak, M. Nowotny, L. Sheppard, Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties, *International journal of hydrogen energy*, 32 (2007) 2609-2629.
- [137] D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, P. Jiang, Photocatalytic water splitting for O₂ production under visible-light irradiation on BiVO₄ nanoparticles in different sacrificial reagent solutions, *Applied Catalysis A: General*, 350 (2008) 111-117.
- [138] J. Herrmann, From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis, *Topics in Catalysis*, 39 (2006) 3-10.
- [139] L. Bai, H. Huang, S. Yu, D. Zhang, H. Huang, Y. Zhang, Role of transition metal oxides in g-C₃N₄-based heterojunctions for photocatalysis and supercapacitors, *Journal of Energy Chemistry*, 64 (2022) 214-235.
- [140] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chemical reviews*, 110 (2010) 6503-6570.
- [141] A. Alonso-Tellez, R. Masson, D. Robert, N. Keller, V. Keller, Comparison of Hombikat UV100 and P25 TiO₂ performance in gas-phase photocatalytic oxidation reactions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 250 (2012) 58-65.
- [142] Y. Yamin, N. Keller, V. Keller, WO₃-modified TiO₂ nanotubes for photocatalytic elimination of methylethylketone under UVA and solar light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 245 (2012) 43-57.
- [143] J. Zhang, L. Li, Z. Xiao, D. Liu, S. Wang, J. Zhang, Y. Hao, W. Zhang, Hollow sphere TiO₂-ZrO₂ prepared by self-assembly with polystyrene colloidal template for both photocatalytic degradation and H₂ evolution from water splitting, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (2016) 2037-2046.
- [144] K. Ahmad, H.R. Ghatak, S. Ahuja, A review on photocatalytic remediation of environmental pollutants and H₂ production through water splitting: a sustainable approach, *Environmental Technology & Innovation*, 19 (2020) 100893.
- [145] C. Sarantopoulos, Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, in, 2007.
- [146] S. Andersson, A. Wadsley, Crystallographic shear and diffusion paths in certain higher oxides of niobium, tungsten, molybdenum and titanium, *Nature*, 211 (1966) 581-583.
- [147] D.T. Cromer, K. Herrington, The structures of anatase and rutile, *Journal of the American Chemical Society*, 77 (1955) 4708-4709.

- [148] Y. Zhang, Z. Jiang, J. Huang, L.Y. Lim, W. Li, J. Deng, D. Gong, Y. Tang, Y. Lai, Z. Chen, Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review, *RSC advances*, 5 (2015) 79479-79510.
- [149] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst, *Catalysts*, 3 (2013) 36-73.
- [150] S. Cassaignon, C. Colbeau, Nanomaterials: a danger or a promise? A Chemical and Biological perspective, in, Springer Verlag, London, 2013.
- [151] D.A. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Materials science*, 46 (2011) 855-874.
- [152] M. Benčina, A. Iglič, M. Mozetič, I. Junkar, Crystallized TiO₂ nanosurfaces in biomedical applications, *Nanomaterials*, 10 (2020) 1121.
- [153] D.R. Eddy, M.D. Permana, L.K. Sakti, G.A.N. Sheha, Solihudin, S. Hidayat, T. Takei, N. Kumada, I. Rahayu, Heterophase polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for efficient photocatalyst: fabrication and activity, *Nanomaterials*, 13 (2023) 704.
- [154] F. Dacheville, P. Simons, R. Roy, Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO₂-II, *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 53 (1968) 1929-1939.
- [155] 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.
- [156] A. Sclafani, J. Herrmann, Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 13655-13661.
- [157] W. Kim, T. Tachikawa, G.h. Moon, T. Majima, W. Choi, Molecular-level understanding of the photocatalytic activity difference between anatase and rutile Nanoparticles, *Angewandte Chemie*, 126 (2014) 14260-14265.
- [158] J. Sun, L. Gao, Q. Zhang, Synthesizing and comparing the photocatalytic properties of high surface area rutile and anatase titania nanoparticles, *Journal of the American Ceramic Society*, 86 (2003) 1677-1682.
- [159] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile?-Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Scientific reports*, 4 (2014) 4043.
- [160] K. Maver, I. Arčon, M. Fanetti, S. Emin, M. Valant, U.L. Štangar, Improved photocatalytic activity of anatase-rutile nanocomposites induced by low-temperature sol-gel Sn-modification of TiO₂, *Catalysis Today*, 361 (2021) 124-129.
- [161] J. Liu, T. An, G. Li, N. Bao, G. Sheng, J. Fu, Preparation and characterization of highly active mesoporous TiO₂ photocatalysts by hydrothermal synthesis under weak acid conditions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 124 (2009) 197-203.

- [162] J. Moma, J. Baloyi, Modified titanium dioxide for photocatalytic applications, *Photocatalysts-Applications and Attributes*, 18 (2019) 10-5772.
- [163] S. Madhugiri, B. Sun, P.G. Smirniotis, J.P. Ferraris, K.J. Balkus Jr, Electrospun mesoporous titanium dioxide fibers, *Microporous and Mesoporous Materials*, 69 (2004) 77-83.
- [164] W. Sun, S. Zhou, B. You, L. Wu, Facile fabrication and high photoelectric properties of hierarchically ordered porous TiO₂, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 3800-3810.
- [165] L. Mao, J. Liu, S. Zhu, D. Zhang, Z. Chen, C. Chen, Sonochemical fabrication of mesoporous TiO₂ inside diatom frustules for photocatalyst, *Ultrasonics sonochemistry*, 21 (2014) 527-534.
- [166] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, I. Bannat, M. Wark, Gold nanoparticles on mesoporous interparticle networks of titanium dioxide nanocrystals for enhanced photonic efficiencies, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 7429-7435.
- [167] J.C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, J. Zhao, Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 2280-2286.
- [168] A. Mitra, A. Bhaumik, B.K. Paul, Synthesis and characterization of mesoporous titanium dioxide using self-assembly of sodium dodecyl sulfate and benzyl alcohol systems as templates, *Microporous and Mesoporous Materials*, 109 (2008) 66-72.
- [169] L. Mahoney, R.T. Koodali, Versatility of evaporation-induced self-assembly (EISA) method for preparation of mesoporous TiO₂ for energy and environmental applications, *Materials*, 7 (2014) 2697-2746.
- [170] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks, *Nature*, 396 (1998) 152-155.
- [171] G.J. de AA Soler-Illia, C. Sanchez, Interactions between poly (ethylene oxide)-based surfactants and transition metal alkoxides: their role in the templated construction of mesostructured hybrid organic-inorganic composites, *New Journal of Chemistry*, 24 (2000) 493-499.
- [172] G.J. de AA Soler-Illia, E. Sclan, A. Louis, P.-A. Albouy, C. Sanchez, Design of meso-structured titanium oxo based hybrid organic-inorganic networks, *New Journal of Chemistry*, 25 (2001) 156-165.
- [173] B. Niu, X. Wang, K. Wu, X. He, R. Zhang, Mesoporous titanium dioxide: Synthesis and applications in photocatalysis, energy and biology, *Materials*, 11 (2018) 1910.
- [174] Q. Tian, Z. Zhang, L. Yang, S.-i. Hirano, Facile fabrication of one-dimensional mesoporous titanium dioxide composed of nanocrystals for lithium storage, *Electrochimica Acta*, 138 (2014) 155-162.
- [175] L. Zhao, J. Yu, B. Cheng, Preparation and characterization of SiO₂/TiO₂ composite microspheres with microporous SiO₂ core/mesoporous TiO₂ shell, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 1818-1824.
- [176] R. Zhang, A.A. Elzatahry, S.S. Al-Deyab, D. Zhao, Mesoporous titania: From synthesis to application, *Nano Today*, 7 (2012) 344-366.

- [177] M. Sharon, F. Modi, M. Sharon, Titania based nanocomposites as a photocatalyst: A review, *Mater. Sci*, 3 (2016) 1236-1254.
- [178] E.D. Toe, W. Kurniawan, E.G. Mariquit, H. Hinode, Synthesis of N-doped mesoporous TiO₂ by facile one-step solvothermal process for visible light photocatalytic degradation of organic pollutant, *Journal of environmental chemical engineering*, 6 (2018) 5125-5134.
- [179] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 69 (2007) 138-144.
- [180] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *science*, 293 (2001) 269-271.
- [181] M.A. Mohamed, W.N.W. Salleh, J. Jaafar, M.S. Rosmi, Z.A.M. Hir, M. Abd Mutalib, A.F. Ismail, M. Tanemura, Carbon as amorphous shell and interstitial dopant in mesoporous rutile TiO₂: Bio-template assisted sol-gel synthesis and photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 393 (2017) 46-59.
- [182] F. Venditti, F. Cuomo, A. Ceglie, P. Avino, M.V. Russo, F. Lopez, Visible light caffeic acid degradation by carbon-doped titanium dioxide, *Langmuir*, 31 (2015) 3627-3634.
- [183] F. Dong, H. Wang, Z. Wu, One-step “green” synthetic approach for mesoporous C-doped titanium dioxide with efficient visible light photocatalytic activity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 16717-16723.
- [184] S. Sakthivel, H. Kisch, Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide, *Angewandte Chemie International Edition*, 42 (2003) 4908-4911.
- [185] S.-H. Liu, H.-R. Syu, One-step fabrication of N-doped mesoporous TiO₂ nanoparticles by self-assembly for photocatalytic water splitting under visible light, *Applied energy*, 100 (2012) 148-154.
- [186] Y. Cherif, H. Azzi, K. Sridharan, S. Ji, H. Choi, M.G. Allan, S. Benaissa, K. Saidi-Bendahou, L. Dampney, C.S. Ribeiro, Facile Synthesis of Gram-Scale Mesoporous Ag/TiO₂ Photocatalysts for Pharmaceutical Water Pollutant Removal and Green Hydrogen Generation, *ACS omega*, 8 (2022) 1249-1261.
- [187] 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.
- [188] M. Shang, H. Hou, F. Gao, L. Wang, W. Yang, Mesoporous Ag@ TiO₂ nanofibers and their photocatalytic activity for hydrogen evolution, *RSC advances*, 7 (2017) 30051-30059.
- [189] X. Lv, F. Gao, Y. Yang, T. Wang, A facile electrochemical approach to form TiO₂/Ag heterostructure films with enhanced photocatalytic activity, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 107-115.

- [190] T.S. Atabaev, M.A. Hossain, D. Lee, H.-K. Kim, Y.-H. Hwang, Pt-coated TiO₂ nanorods for photoelectrochemical water splitting applications, *Results in Physics*, 6 (2016) 373-376.
- [191] Z.-l. Shi, H. Lai, S.-h. Yao, S.-f. Wang, Preparation, characterization and photocatalytic activity of lanthanum doped mesoporous titanium dioxide, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 25 (2012) 96.
- [192] 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.
- [193] Z. Xiong, J. Ma, W.J. Ng, T.D. Waite, X. Zhao, Silver-modified mesoporous TiO₂ photocatalyst for water purification, *Water research*, 45 (2011) 2095-2103.
- [194] K. Dai, T. Peng, H. Chen, J. Liu, L. Zan, Photocatalytic degradation of commercial phoxim over La-doped TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension, *Environmental science & technology*, 43 (2009) 1540-1545.
- [195] J. He, A. Kumar, M. Khan, I.M. Lo, Critical review of photocatalytic disinfection of bacteria: from noble metals-and carbon nanomaterials-TiO₂ composites to challenges of water characteristics and strategic solutions, *Science of the Total Environment*, 758 (2021) 143953.
- [196] C. Gaidau, A. Petica, M. Ignat, O. Iordache, L.-M. Ditu, M. Ionescu, Enhanced photocatalysts based on Ag-TiO₂ and Ag-N-TiO₂ nanoparticles for multifunctional leather surface coating, *Open Chemistry*, 14 (2016) 383-392.
- [197] A. Alaghmandfard, K. Ghandi, A comprehensive review of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)–metal oxide-based nanocomposites: Potential for photocatalysis and sensing, *Nanomaterials*, 12 (2022) 294.
- [198] J. Sehnert, K. Baerwinkel, J. Senker, Ab initio calculation of solid-state NMR spectra for different triazine and heptazine based structure proposals of g-C₃N₄, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (2007) 10671-10680.
- [199] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A.D. Norman, Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures, *New Journal of Chemistry*, 26 (2002) 508-512.
- [200] Y. Hong, E. Liu, J. Shi, X. Lin, L. Sheng, M. Zhang, L. Wang, J. Chen, A direct one-step synthesis of ultrathin g-C₃N₄ nanosheets from thiourea for boosting solar photocatalytic H₂ evolution, *international journal of hydrogen energy*, 44 (2019) 7194-7204.
- [201] J. Cao, H. Fan, C. Wang, J. Ma, G. Dong, M. Zhang, Facile synthesis of carbon self-doped g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic hydrogen evolution, *Ceramics International*, 46 (2020) 7888-7895.
- [202] L. Liang, Y. Cong, F. Wang, L. Yao, L. Shi, Hydrothermal pre-treatment induced cyanamide to prepare porous g-C₃N₄ with boosted photocatalytic performance, *Diamond and Related Materials*, 98 (2019) 107499.

- [203] C. Hu, Y.-C. Chu, Y.-R. Lin, H.-C. Yang, K.-H. Wang, Photocatalytic dye and Cr (VI) degradation using a metal-free polymeric g-C₃N₄ synthesized from solvent-treated urea, *Polymers*, 11 (2019) 182.
- [204] L. Muniandy, F. Adam, A.R. Mohamed, A. Iqbal, N.R.A. Rahman, Cu²⁺ coordinated graphitic carbon nitride (Cu-g-C₃N₄) nanosheets from melamine for the liquid phase hydroxylation of benzene and VOCs, *Applied Surface Science*, 398 (2017) 43-55.
- [205] P. Praus, L. Svoboda, M. Ritz, I. Troppová, M. Šihor, K. Kočí, Graphitic carbon nitride: Synthesis, characterization and photocatalytic decomposition of nitrous oxide, *Materials Chemistry and Physics*, 193 (2017) 438-446.
- [206] T. Giannakopoulou, I. Papailias, N. Todorova, N. Boukos, Y. Liu, J. Yu, C. Trapalis, Tailoring the energy band gap and edges' potentials of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalysts for NO_x removal, *Chemical Engineering Journal*, 310 (2017) 571-580.
- [207] D.R. Paul, R. Sharma, S. Nehra, A. Sharma, Effect of calcination temperature, pH and catalyst loading on photodegradation efficiency of urea derived graphitic carbon nitride towards methylene blue dye solution, *RSC advances*, 9 (2019) 15381-15391.
- [208] J. Zhu, P. Xiao, H. Li, S.A. Carabineiro, Graphitic carbon nitride: synthesis, properties, and applications in catalysis, *ACS applied materials & interfaces*, 6 (2014) 16449-16465.
- [209] J. Xu, H.-T. Wu, X. Wang, B. Xue, Y.-X. Li, Y. Cao, A new and environmentally benign precursor for the synthesis of mesoporous gC₃N₄ with tunable surface area, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 4510-4517.
- [210] K.-D. Wehrstedt, W. Wildner, T. GÜthner, K. Holzrichter, B. Mertschenk, A. Ulrich, Safe transport of cyanamide, *Journal of hazardous materials*, 170 (2009) 829-835.
- [211] F. Dong, L. Wu, Y. Sun, M. Fu, Z. Wu, S. Lee, Efficient synthesis of polymeric gC₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 15171-15174.
- [212] A. Zambon, Modèles chimiques du nitrure de carbone graphitique: lien structure-propriétés, in, *Université Grenoble Alpes (ComUE)*, 2015.
- [213] X.-X. Zou, G.-D. Li, Y.-N. Wang, J. Zhao, C. Yan, M.-Y. Guo, L. Li, J.-S. Chen, Direct conversion of urea into graphitic carbon nitride over mesoporous TiO₂ spheres under mild condition, *Chemical Communications*, 47 (2011) 1066-1068.
- [214] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nature materials*, 8 (2009) 76-80.
- [215] S. Yang, Y. Gong, J. Zhang, L. Zhan, L. Ma, Z. Fang, R. Vajtai, X. Wang, P.M. Ajayan, Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light, *Advanced materials*, 25 (2013) 2452-2456.

- [216] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *science*, 279 (1998) 548-552.
- [217] X. Chen, J. Zhang, X. Fu, M. Antonietti, X. Wang, Fe-g-C₃N₄-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 11658-11659.
- [218] X. Wang, K. Maeda, X. Chen, K. Takanebe, K. Domen, Y. Hou, X. Fu, M. Antonietti, Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 1680-1681.
- [219] K. Kailasam, J.D. Epping, A. Thomas, S. Losse, H. Junge, Mesoporous carbon nitride–silica composites by a combined sol–gel/thermal condensation approach and their application as photocatalysts, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 4668-4674.
- [220] A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, Hard templates for soft materials: creating nanostructured organic materials, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 738-755.
- [221] Y.S. Jun, W.H. Hong, M. Antonietti, A. Thomas, Mesoporous, 2D hexagonal carbon nitride and titanium nitride/carbon composites, *Advanced Materials*, 21 (2009) 4270-4274.
- [222] W. Shen, L. Ren, H. Zhou, S. Zhang, W. Fan, Facile one-pot synthesis of bimodal mesoporous carbon nitride and its function as a lipase immobilization support, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 3890-3894.
- [223] Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, Y. Zhang, Facile one-pot synthesis of nanoporous carbon nitride solids by using soft templates, *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 3 (2010) 435-439.
- [224] B.V. Lotsch, W. Schnick, From triazines to heptazines: novel nonmetal tricyanomelaminates as precursors for graphitic carbon nitride materials, *Chemistry of materials*, 18 (2006) 1891-1900.
- [225] B.V. Lotsch, W. Schnick, Thermal conversion of guanylurea dicyanamide into graphitic carbon nitride via prototype CN_x precursors, *Chemistry of materials*, 17 (2005) 3976-3982.
- [226] H. Dai, X. Gao, E. Liu, Y. Yang, W. Hou, L. Kang, J. Fan, X. Hu, Synthesis and characterization of graphitic carbon nitride sub-microspheres using microwave method under mild condition, *Diamond and Related Materials*, 38 (2013) 109-117.
- [227] N. Tian, Y. Zhang, X. Li, K. Xiao, X. Du, F. Dong, G.I. Waterhouse, T. Zhang, H. Huang, Precursor-reforming protocol to 3D mesoporous g-C₃N₄ established by ultrathin self-doped nanosheets for superior hydrogen evolution, *Nano Energy*, 38 (2017) 72-81.
- [228] H. Huang, K. Xiao, N. Tian, F. Dong, T. Zhang, X. Du, Y. Zhang, Template-free precursor-surface-etching route to porous, thin gC₃N₄ nanosheets for enhancing photocatalytic reduction and oxidation activity, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 17452-17463.

- [229] B. Zhu, L. Zhang, B. Cheng, J. Yu, First-principle calculation study of tri-s-triazine-based g-C₃N₄: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 224 (2018) 983-999.
- [230] A. Rana, A. Sudhaik, P. Raizada, V.-H. Nguyen, C. Xia, A.A.P. Khan, S. Thakur, P. Nguyen-Tri, C.C. Nguyen, S.Y. Kim, Graphitic carbon nitride based immobilized and non-immobilized floating photocatalysts for environmental remediation, *Chemosphere*, 297 (2022) 134229.
- [231] A. Kumar, S. Kashyap, M. Sharma, V. Krishnan, Tuning the surface and optical properties of graphitic carbon nitride by incorporation of alkali metals (Na, K, Cs and Rb): effect on photocatalytic removal of organic pollutants, *Chemosphere*, 287 (2022) 131988.
- [232] Q. Dong, Z. Chen, B. Zhao, Y. Zhang, Z. Lu, X. Wang, J. Li, W. Chen, In situ fabrication of niobium pentoxide/graphitic carbon nitride type-II heterojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen evolution reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 608 (2022) 1951-1959.
- [233] C.E. Choong, C.M. Park, Y.-Y. Chang, J.-k. Yang, J.R. Kim, S.-E. Oh, B.-H. Jeon, E.H. Choi, Y. Yoon, M. Jang, Interfacial coupling perovskite CeFeO₃ on layered graphitic carbon nitride as a multifunctional Z-scheme photocatalyst for boosting nitrogen fixation and organic pollutants demineralization, *Chemical Engineering Journal*, 427 (2022) 131406.
- [234] O. Altan, E. Altintas, S. Alemdar, Ö. Metin, The rational design of a graphitic carbon nitride-based dual S-scheme heterojunction with energy storage ability as a day/night photocatalyst for formic acid dehydrogenation, *Chemical Engineering Journal*, 441 (2022) 136047.
- [235] G. Zhang, G. Li, T. Heil, S. Zafeiratos, F. Lai, A. Savateev, M. Antonietti, X. Wang, Tailoring the grain boundary chemistry of polymeric carbon nitride for enhanced solar hydrogen production and CO₂ reduction, *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (2019) 3433-3437.
- [236] Y. Yoon, M. Lee, S.K. Kim, G. Bae, W. Song, S. Myung, J. Lim, S.S. Lee, T. Zyung, K.S. An, A strategy for synthesis of carbon nitride induced chemically doped 2D MXene for high-performance supercapacitor electrodes, *Advanced Energy Materials*, 8 (2018) 1703173.
- [237] J. Xu, F. Xu, M. Qian, F. Xu, Z. Hong, F. Huang, Conductive carbon nitride for excellent energy storage, *Advanced Materials*, 29 (2017) 1701674.
- [238] P. Glatzel, A. Mirone, S.G. Eeckhout, M. Sikora, G. Giuli, Orbital hybridization and spin polarization in the resonant 1 s photoexcitations of α -Fe₂O₃, *Physical Review B*, 77 (2008) 115133.
- [239] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka, Interface effects in sunlight-driven Ag/g-C₃N₄ composite catalysts: study of the toluene photodegradation quantum efficiency, *ACS applied materials & interfaces*, 8 (2016) 2617-2627.
- [240] S. Chu, Y. Wang, Y. Guo, J. Feng, C. Wang, W. Luo, X. Fan, Z. Zou, Band structure engineering of carbon nitride: in search of a polymer photocatalyst with high photooxidation property, *Acs Catalysis*, 3 (2013) 912-919.
- [241] Y. Zhou, L. Zhang, J. Liu, X. Fan, B. Wang, M. Wang, W. Ren, J. Wang, M. Li, J. Shi, Brand new P-doped gC₃N₄: enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution and Rhodamine B degradation under visible light, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 3862-3867.

- [242] Y. He, L. Zhang, B. Teng, M. Fan, New application of Z-scheme Ag₃PO₄/g-C₃N₄ composite in converting CO₂ to fuel, *Environmental science & technology*, 49 (2015) 649-656.
- [243] S. Hu, L. Yang, Y. Tian, X. Wei, J. Ding, J. Zhong, P. Chu, Simultaneous nanostructure and heterojunction engineering of graphitic carbon nitride via in situ Ag doping for enhanced photoelectrochemical activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163 (2015) 611-622.
- [244] Y. Wang, Y. Wang, Y. Li, H. Shi, Y. Xu, H. Qin, X. Li, Y. Zuo, S. Kang, L. Cui, Simple synthesis of Zr-doped graphitic carbon nitride towards enhanced photocatalytic performance under simulated solar light irradiation, *Catalysis Communications*, 72 (2015) 24-28.
- [245] J. Ding, L. Wang, Q. Liu, Y. Chai, X. Liu, W.-L. Dai, Remarkable enhancement in visible-light absorption and electron transfer of carbon nitride nanosheets with 1% tungstate dopant, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176 (2015) 91-98.
- [246] Z. Li, C. Kong, G. Lu, Visible photocatalytic water splitting and photocatalytic two-electron oxygen formation over Cu-and Fe-doped g-C₃N₄, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 56-63.
- [247] S. Tonda, S. Kumar, S. Kandula, V. Shanker, Fe-doped and-mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 6772-6780.
- [248] Y. Wang, Y. Li, X. Bai, Q. Cai, C. Liu, Y. Zuo, S. Kang, L. Cui, Facile synthesis of Y-doped graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance, *Catalysis Communications*, 84 (2016) 179-182.
- [249] W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y.H. Ng, S.-T. Yong, S.-P. Chai, Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?, *Chemical reviews*, 116 (2016) 7159-7329.
- [250] Y. Wang, X. Zhao, D. Cao, Y. Wang, Y. Zhu, Peroxymonosulfate enhanced visible light photocatalytic degradation bisphenol A by single-atom dispersed Ag mesoporous g-C₃N₄ hybrid, *Applied Catalysis B: Environmental*, 211 (2017) 79-88.
- [251] Y. Yang, Y. Guo, F. Liu, X. Yuan, Y. Guo, S. Zhang, W. Guo, M. Huo, Preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity of silver deposited graphitic carbon nitride plasmonic photocatalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142 (2013) 828-837.
- [252] F. Ding, T. Ming, H. Zhang, Y. Gao, V. Dragutan, Y. Sun, I. Dragutan, Z. Xu, Plasmonic Ag nanoparticles decorated g-C₃N₄ for enhanced visible-light driven photocatalytic degradation and H₂ production, *Resources Chemicals and Materials*, 1 (2022) 1-7.
- [253] S. Kumar, A. Kumar, A. Kumar, V. Krishnan, Nanoscale zinc oxide based heterojunctions as visible light active photocatalysts for hydrogen energy and environmental remediation, *Catalysis Reviews*, 62 (2020) 346-405.

- [254] A. Hayat, A.G. Al-Sehemi, K.S. El-Nasser, T. Taha, A.A. Al-Ghamdi, J.A.S. Syed, M.A. Amin, T. Ali, T. Bashir, A. Palamanit, Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based semiconductor as a beneficial candidate in photocatalysis diversity, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (2022) 5142-5191.
- [255] R. Acharya, K. Parida, A review on TiO₂/g-C₃N₄ visible-light-responsive photocatalysts for sustainable energy generation and environmental remediation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 103896.
- [256] Y. Zang, L. Li, Y. Xu, Y. Zuo, G. Li, Hybridization of brookite TiO₂ with g-C₃N₄: a visible-light-driven photocatalyst for As³⁺ oxidation, MO degradation and water splitting for hydrogen evolution, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 15774-15780.
- [257] X. Chen, J. Wei, R. Hou, Y. Liang, Z. Xie, Y. Zhu, X. Zhang, H. Wang, Growth of g-C₃N₄ on mesoporous TiO₂ spheres with high photocatalytic activity under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 188 (2016) 342-350.
- [258] S. Meng, X. Ning, T. Zhang, S.-F. Chen, X. Fu, What is the transfer mechanism of photogenerated carriers for the nanocomposite photocatalyst Ag₃PO₄/g-C₃N₄, band-band transfer or a direct Z-scheme?, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 11577-11585.
- [259] C. Li, Z. Lou, Y. Yang, Y. Wang, Y. Lu, Z. Ye, L. Zhu, Hollowsphere nanoheterojunction of g-C₃N₄@ TiO₂ with high visible light photocatalytic property, *Langmuir*, 35 (2019) 779-786.
- [260] R. Hao, G. Wang, H. Tang, L. Sun, C. Xu, D. Han, Template-free preparation of macro/mesoporous g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 187 (2016) 47-58.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1. Introduction

La synthèse des matériaux, les techniques utilisées pour les caractériser ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la dégradation photocatalytique des micropolluants et la dissociation photocatalytique de l'eau sont décrits dans ce chapitre.

II.2. Synthèse des Matériaux

II.2.1. Produits utilisés

Les produits utilisés au cours de ce travail sont mentionnés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 Produits utilisés et leurs caractéristiques

Produits	Fournisseurs	Pureté	Caractéristiques
Butoxyde de titane	Aldrich	97%	M=340,35 g/mol
Acide acétique	Sigma-Aldrich	≥99%	M= 60,05 g/mol
Ethanol	Biochem	96%	M=46,07 g/mol
Acide chlorhydrique	Sigma-Aldrich	36,5 – 38%	M= 36,46 g/mol
TEOS	Aldrich	98%	M=208,33 g/mol
Hydroxyde de sodium	Sigma-Aldrich	97%	M=40 g/mol
Urée	Riedel-de Haen	95%	M=60g/mol
Citrate trisodique	Fluka	99,0%	M=294,1 g/mol
Pluronic (P123)	Aldrich	/	d=1,018
Nitrate d'argent	Fluka	99,8%	M=169,87 g/mol
Doliprane (DCI: Paracétamol) DCI: Dénomination commune internationale	Sanofi	/	/
Ciproxon (DCI: Ciprofloxacine)	Hikma	/	/

II.2.2. Synthèse de l'oxyde de titane mésoporeux

L'oxyde de titane mésoporeux a été synthétisé via la méthode soft-template rapportée par J. Liu et al.[1] et dont le protocole est décrit sur la figure II.1. L'agent structurant neutre utilisé dans cette synthèse est le Pluronic 123 et dont la formule est :

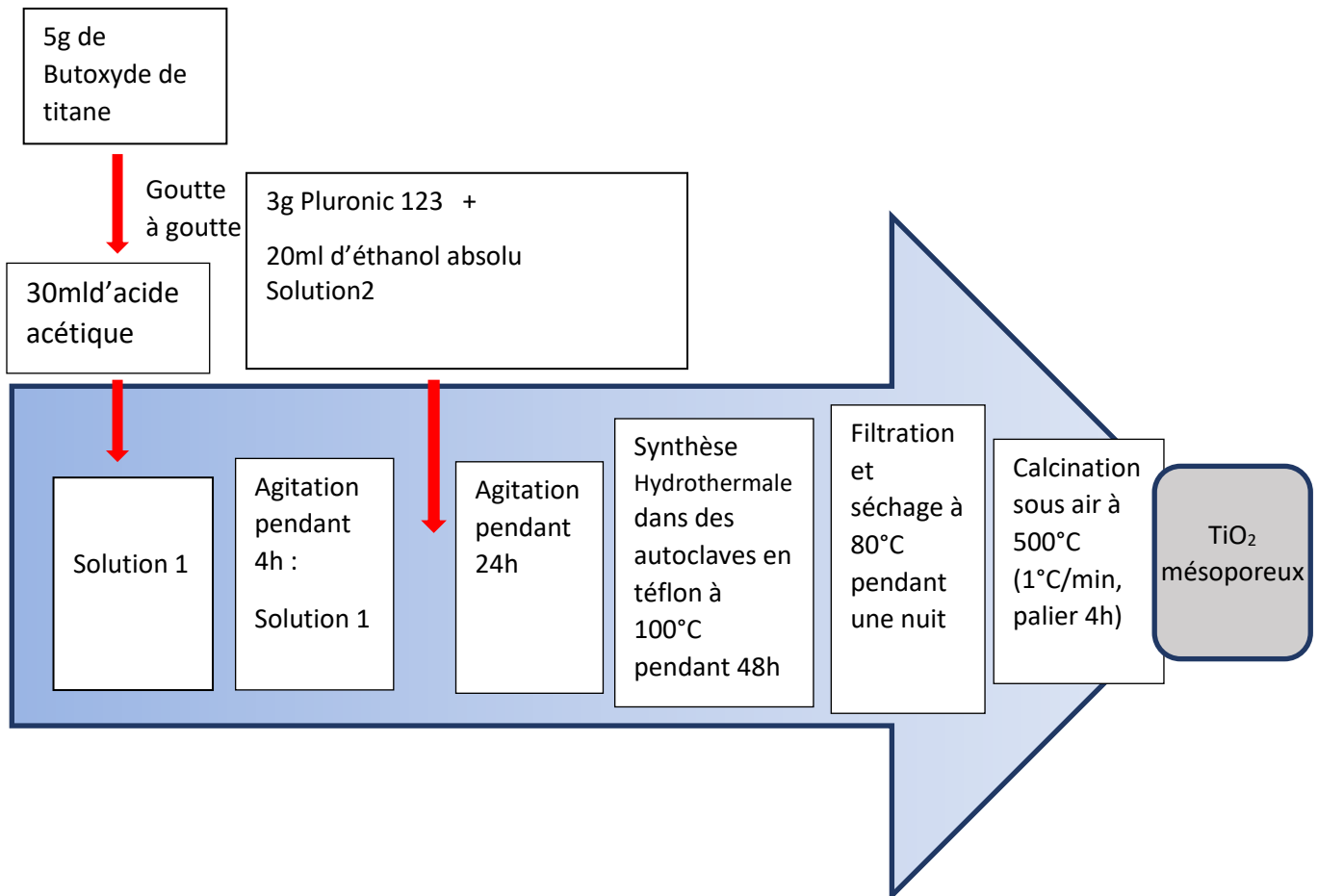


Figure II.1 Protocole de la synthèse de TiO₂ mésoporeux [1]

II.2.3. Synthèse du composite g-C₃N₄ mésoporeux-TiO₂ mésoporeux

a-Synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15

La silice mésoporeuse SBA-15 a été synthétisée via la méthode soft-template rapportée par Zhao et al.[2] et dont le protocole est représenté sur la figure II.2.

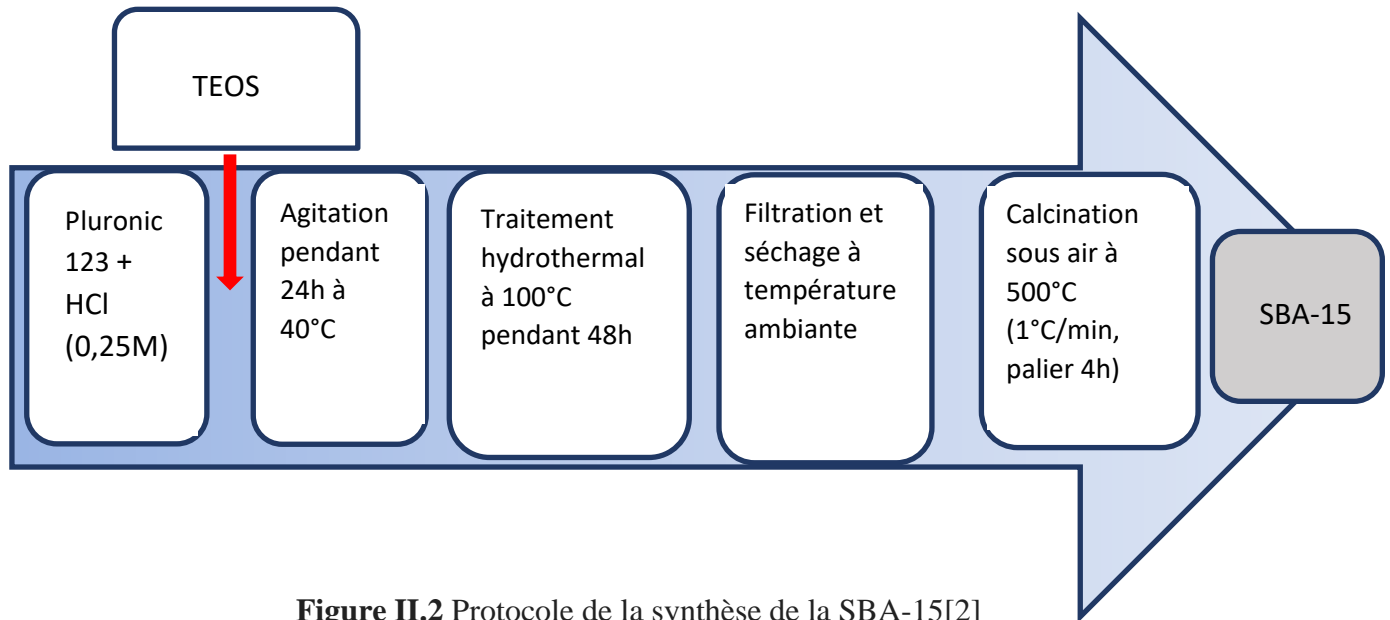


Figure II.2 Protocole de la synthèse de la SBA-15[2]

b-Synthèse de g-C₃N₄ mésoporeux

Le nitrure de carbone graphitique a été synthétisé via la méthode hard-template rapportée par W. Yue et W. Zhou[3] et dont le protocole est décrit sur la figure II.3.

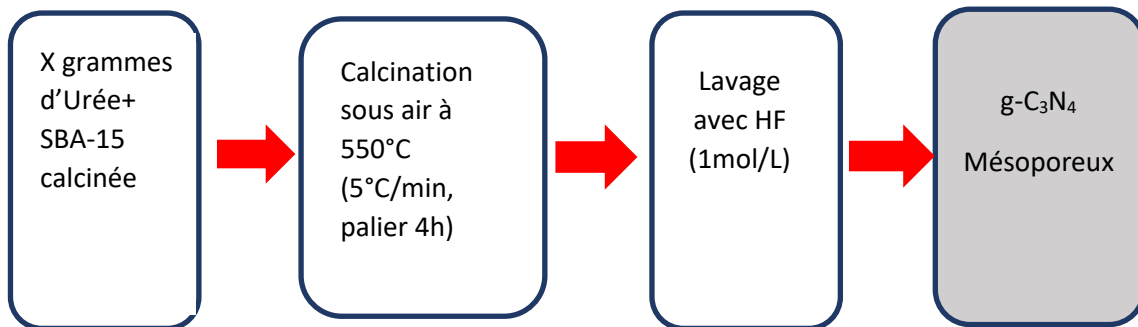


Figure II.3 Protocole de la synthèse du nitrure de carbone graphitique mésoporeux[3]

c- Synthèse du composite g-C₃N₄ mésoporeux-TiO₂ mésoporeux

La synthèse du composite g-C₃N₄ mésoporeux-TiO₂ mésoporeux a été effectuée par mélange mécanique de TiO₂ mésoporeux calciné avec g-C₃N₄ mésoporeux fraîchement préparé. Le mélange a été ensuite calciné à 550°C pendant 4h avec un pas de 5°/min.

II.2.4. Dopage des matériaux

a- Dopage à l'argent par imprégnation et réduction au citrate trisodique (IRC)

La synthèse des nanoparticules d'Ag dispersées sur les matériaux mésoporeux a été effectuée via un procédé chimique simple rapporté par B.Naik et al.[4] et dont le protocole est décrit sur la figure II.4 :

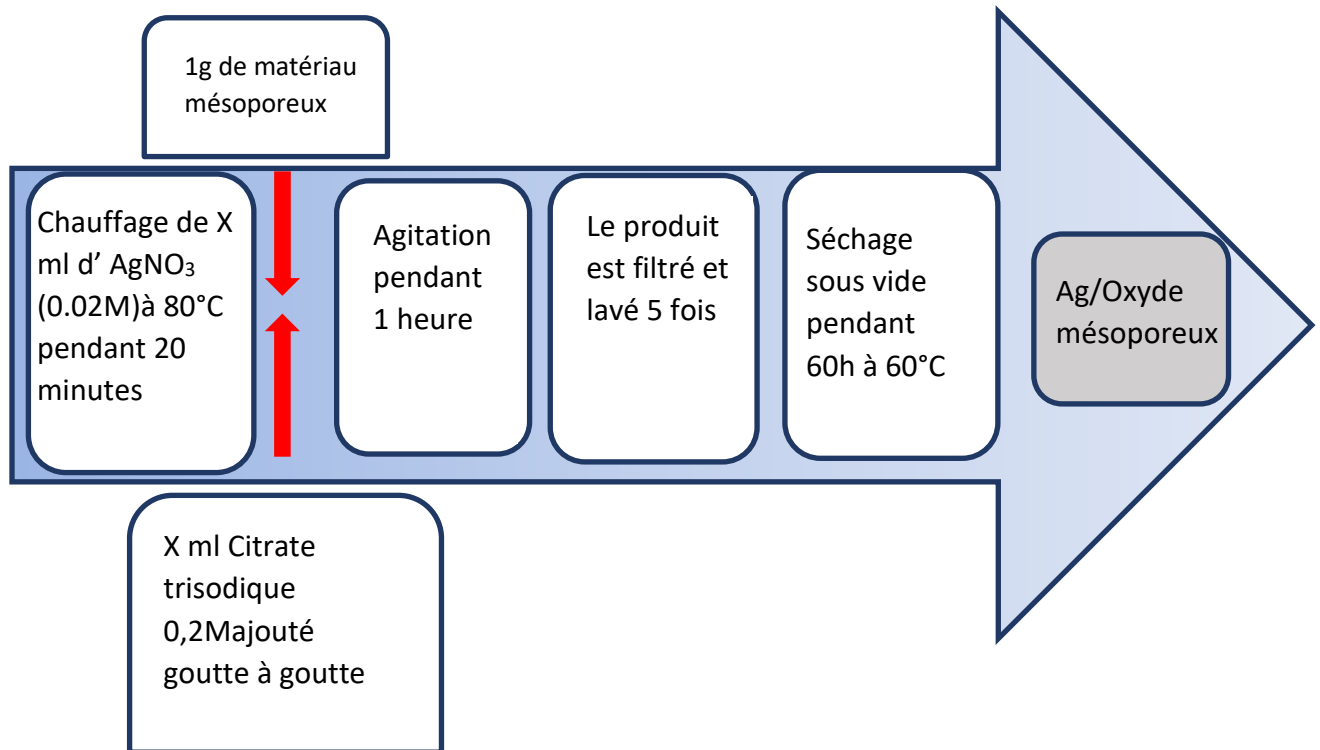


Figure II.4 Synthèse des matériaux Ag/ matériau mésoporeux par réduction d'AgNO₃ par le citrate trisodique [4].

b- Dopage à l'azote

Le TiO₂ mésoporeux dopé à l'azote avec un rapport molaire N/TiO₂ égal à 3 a été préparé comme indiqué par Jian et al.[5], dans lequel de l'urée a été utilisée comme source d'azote et mélangée avec du TiO₂ dans un mortier d'agate. Le mélange résultant a été calciné à 500 °C (10 °C/min) pendant 1 h afin d'obtenir le 3N/TiO₂.

c- Dopage au lanthane

TiO₂ mésoporeux calciné a été imprégné par 2 % en poids de lanthane par la technique d'imprégnation à humidité naissante (wetness impregnation) en utilisant le nitrate de lanthane comme source de La. TiO₂ a été mélangé à la solution aqueuse 0,002 M de nitrate de lanthane dans un évaporateur rotatif à 60 °C et une vitesse d'agitation de 120 tours/min. Ensuite, la poudre imprégnée a été séchée à 100 °C pendant une nuit et calcinée à l'air à 500 °C pendant 4 h (vitesse de chauffage : 1 °C/min).

d- Codopage à l'azote et à l'argent de TiO₂ mésoporeux

1%Ag-3N/TiO₂ a été synthétisé en dopant TiO₂ par l'azote suivi par le dopage à l'argent selon les protocoles décrits ci-dessus.

II.3. Les techniques de caractérisation

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par les techniques suivantes :

- ✓ Diffraction des rayons X
- ✓ UV-visible en réflexion diffuse
- ✓ Adsorption d'azote
- ✓ Microscopie Electronique à Balayage et cartographie EDX
- ✓ Microscopie électronique à transmission
- ✓ Spectroscopie photoélectronique par rayons X
- ✓ Spectroscopie Raman

II.3.1. Diffraction des rayons X(DRX)

a- Principe

La DRX est une technique qui permet d'identifier rapidement les phases cristallines présentes dans le solide analysé et d'évaluer leur proportion. En outre elle permet d'évaluer la taille moyenne des cristallites pour chacune des phases présentes.

Un faisceau monochromatique de rayons X est envoyé par une source fixe sur l'échantillon en poudre placé sur un porte-échantillon en verre mobile autour de son axe support. Le rayon diffracté par chaque microcristal formant un angle 2θ avec le rayon incident vérifie la loi de Bragg[6]

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

- ✓ n: ordre de diffraction (nombre entier)
- ✓ $\lambda(\text{Å})$: Longueur d'onde du faisceau de rayons X
- ✓ $d_{hkl}(\text{Å})$: distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l),
- ✓ $\theta(^{\circ})$: angle de diffraction appelé angle de Bragg

b- Analyse

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par DRX en utilisant le diffractomètre Rigaku MiniFlex 600 (**Figure II.5**) équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie K_{α} d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ Å}$. L'analyse a été réalisée à température ambiante dans un domaine angulaire 2θ allant de 10° à 80° avec un pas de 0,02 et un temps d'acquisition de 2s.



Figure II.5 Le diffractomètre « Rigaku MiniFlex 600 »

II.3.2. UV-Visible en réflexion diffuse

La spectroscopie électronique correspond à des transitions des électrons de valence d'un niveau électronique à un autre. L'absorption des molécules dans les régions UV (190-400 nm) ou visible (400-800 nm) permet d'obtenir des informations sur leur structure électronique. La technique de réflexion diffuse a été appliquée aux matériaux que nous avons synthétisés.

Il existe deux types de réflexion de la lumière : spéculaire ou diffuse, suivant la nature du matériau et de l'interface (**Figure II.6**).

La réflexion est dite spéculaire lorsque le rayon incident donne naissance à un rayon réfléchi unique. Idéalement, l'énergie du rayon incident se retrouve totalement dans le rayon réfléchi.

La réflexion est dite diffuse lorsque la lumière est réfléchie dans un grand nombre de directions et l'énergie du rayon incident est redistribuée dans une multitude de rayons réfléchis.

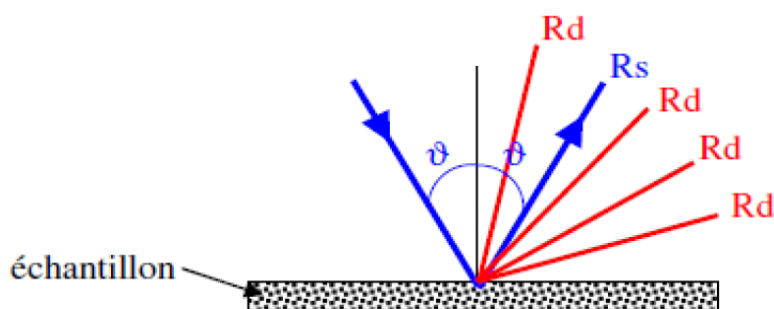


Figure II.6 Les deux composantes de la réflexion : Spéculaire (Rs) et Diffuse (Rd).

a- La réflexion diffuse

La spectroscopie en réflexion diffuse mesure la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide, le pourcentage de réflectance (%R). Les valeurs de la réflectance sont reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk dont la relation est donnée ci-dessous :

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

Où α est le coefficient d'absorption. Pour un semi-conducteur à gap indirect tel que le TiO₂ anatase la valeur du gap (E_g) peut être obtenu en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$; $E(\text{eV}) = h\nu = 1240/\lambda$

(λ en nm) ; L'extrapolation de la ligne droite à $\alpha = 0$ permet de déterminer l'énergie de la bande interdite[7] (**Figure II.7**).

Pour un semi-conducteur à gap direct, le gap est déduit en traçant $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ et en extrapolant la ligne droite à $\alpha = 0$.

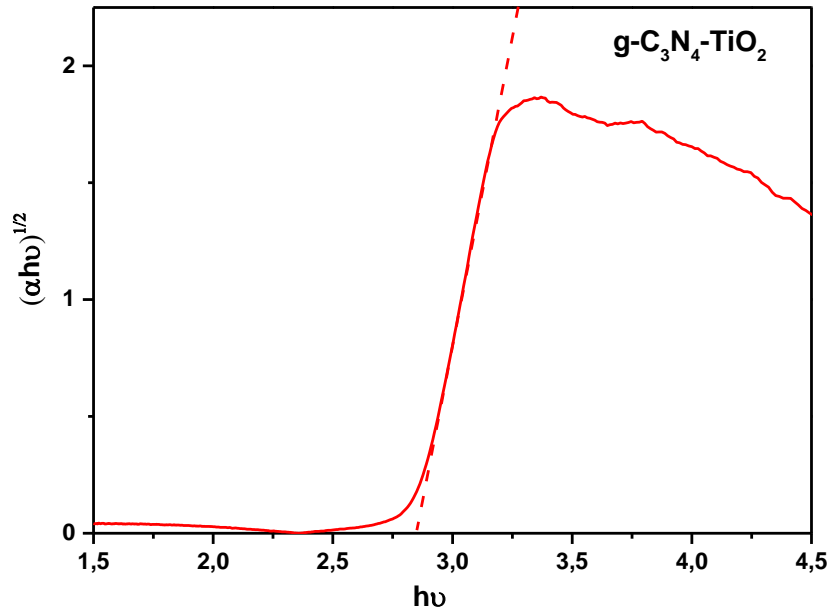


Figure II.7 Détermination de l'énergie de gap

b- Analyse

Les échantillons foncés et clairs sont analysés respectivement sous forme de pastille et de poudre à l'aide de l'appareil Perkin Elmer Lambda 950.

II.3.3. Adsorption d'azote

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

a- Les différents types d'isothermes d'adsorption désorption

Les isothermes d'adsorption-désorption représentent la quantité d'azote adsorbée/désorbée en fonction de la pression d'équilibre du gaz à température constante.

Il existe 6 types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC[8], ces isothermes et les caractéristiques des matériaux qui en sont déduites sont respectivement représentées sur la figures II.8 et reportées dans le tableau II.2.

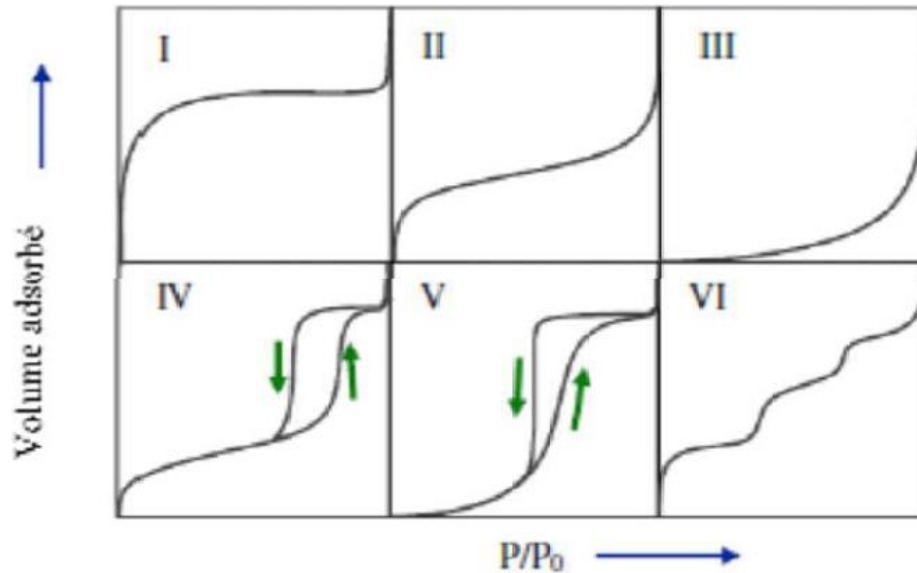


Figure II.8 Les différents types d'isothermes d'adsorption[8]

Tableau II.2 Caractéristiques des matériaux déduites des différents types d'isothermes

Type d'isotherme	Type de matériaux	Taille des pores
I	Microporeux	<2nm
II	Macroporeux ou non poreux	>50nm
Le type III est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle.	Macroporeux ou non poreux	>50nm
IV	Mésoporeux	2nm<d<50nm
Le type V est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle.	Mésoporeux	2nm<d<50nm
VI (très rare)	Matériaux à surface très homogène tels que les noirs de carbone graphités	

Par ailleurs l'IUPAC a classé les boucles d'hystérésis en 4 types [8] (**Figure II.9, Tableau II.3**).

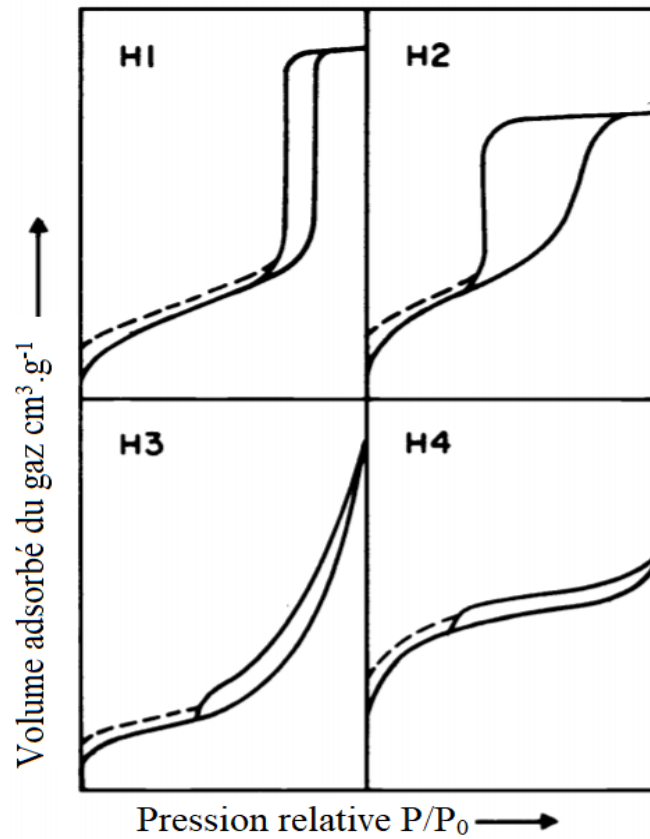


Figure II.9 Les 4 types de boucle d'hystérésis [8]

Tableau II.3 caractéristiques de l'adsorbant associé à la boucle d'hystérésis

Types	Caractéristiques de l'adsorbant
H1	Empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme.
H2	Distribution des pores et celle des tailles de particules ne sont pas uniformes
H3	Pores en fentes de tailles non uniformes
H4	Pores en fentes de tailles uniformes

b- Mesure des surfaces spécifiques

Le volume de gaz adsorbé à la monocouche est déterminé par l'équation linéarisée de BET dans le domaine $0,005 < P/P_0 < 0,35$ et dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$\frac{P}{[V(P_0 - P)]} = \left[\frac{1}{V_m \times C} \right] + \frac{P}{P_0} \left[\frac{C - 1}{V_m \times C} \right]$$

Avec :

- ✓ **P** : pression d'équilibre,
- ✓ **P₀** : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de la mesure,
- ✓ **V** : volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression p,
- ✓ **V_m** : volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant,
- ✓ **C** : constante caractéristique du système gaz/ solide étudié.

Le tracé de $P/[V(P-P_0)] = f(P/P_0)$ donne une droite dont la pente $\alpha = (C - 1)/(V_m.C)$ et l'ordonnée à l'origine $\beta = 1/V_m.C$ permettent de déterminer $V_m = 1/(\alpha + \beta)$ et par conséquent la surface spécifique qui est donnée par l'équation ci-dessous :

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

Avec :

- ✓ **N** : nombre d'Avogadro
- ✓ **A** : aire occupée par une molécule d'azote en Å² (16,2Å² pour N₂)
- ✓ **m** : masse du solide
- ✓ **V_M** : volume molaire 22414 cm³/mol.

c- Appareil utilisé

Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux préparés ont été réalisées à l'aide d'un appareil NOVA 1000e (Qantachrome instrument) (**Figure II.10**) au niveau du laboratoire LCSCO.



Figure II.10 Appareil Micromeritics 3Flex.

II.3.4. Microscopie Electronique à Balayage

a- Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer et de caractériser la surface des matériaux solides à l'échelle du micromètre au nanomètre.

Le principe repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons primaires pour balayer la surface d'un échantillon et détecter les électrons secondaires (analyse topographique), les électrons rétrodiffusés (imagerie avec contraste de phase) ou les rayons X (analyse EDX de la composition chimique). La figure II.11 présente un schéma de différents constituants d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB).

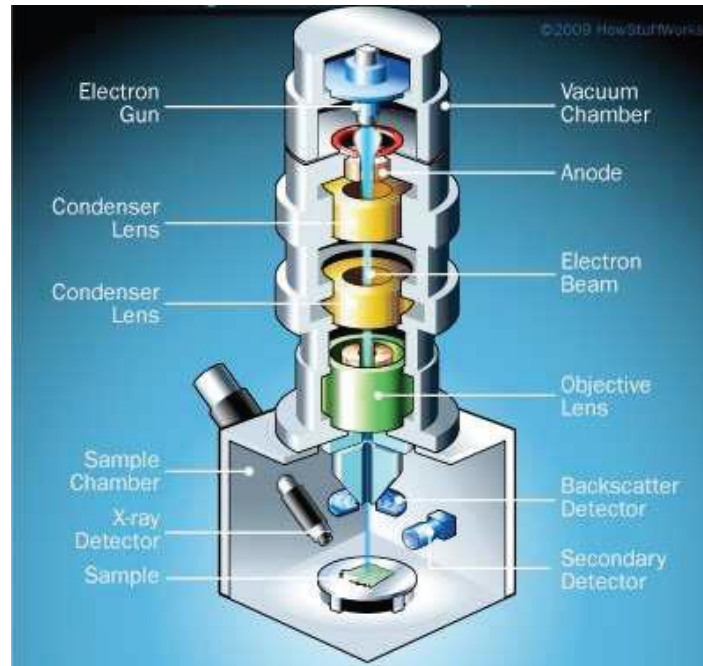


Figure II.11 Schéma de différents constituants d'une Microscopie Electronique à Balayage MEB [9].

b- Appareillage

L'ensemble des images MEB a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage Hitachi S4800. Les images en cartographies élémentaires permettant de voir la distribution des éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon ont été réalisées à l'Université d'Herriot-Watt d'Édimbourg à l'aide d'un microscope électronique à balayage « FE-SEM Quanta 200 F ,FEI » couplé à un système de microanalyse élémentaire EDX (spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie).

II.3.5. Microscopie électronique en transmission

a- Principe

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) est une technique très fiable pour obtenir des images à très haute résolution de la nanostructure des matériaux. Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons, et à utiliser un système de lentilles électromagnétiques pour projeter l'image électronique de l'échantillon sur un écran fluorescent qui la transforme en image optique. Pour les échantillons cristallins, un autre mode d'utilisation consiste à visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon.

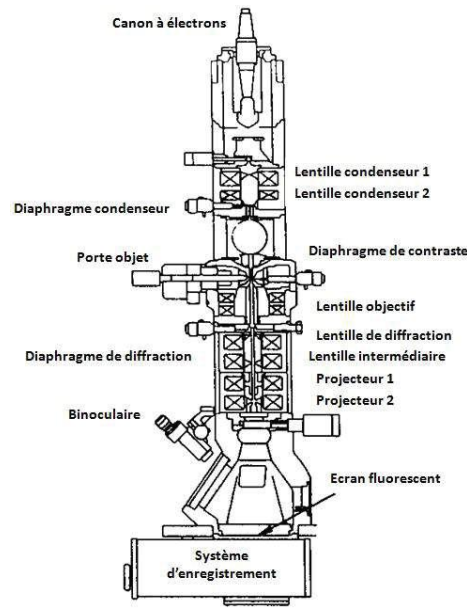


Figure II.12 Schéma simplifié du principe de la MET.

b- Appareillage

La morphologie des échantillons en poudre a été caractérisée par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM, JEM2000EX) à l'Université de Swansea (Royaume Uni).

La tailles moyenne des particules (d) a été calculée par la relation :

$$d = \frac{\sum(n_i \times d_i)}{\sum n_i}$$

n_i : nombre des particule

d_i : diamètre des particules

II.3.6. Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X (XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

a- Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une technique utilisée pour caractériser la couche superficielle d'un matériau solide, avec une profondeur d'analyse inférieure à 10 nanomètres. Dans cette technique, un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon, ce qui provoque l'éjection d'électrons de cœur des éléments chimiques en présence. Ces électrons sont ensuite analysés en termes d'énergie (aspect qualitatif) et de nombre (aspect quantitatif). Si le

photon incident possède une énergie supérieure à l'énergie de liaison (EL) d'un électron dans le matériau, cet électron est éjecté avec une certaine énergie cinétique (EC) qui est égal à :

$$E_c = h\nu - EL - W$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, W est le travail de sortie des électrons, ce qui permet donc de calculer EL. Les valeurs des énergies de liaison 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.

Les informations obtenues grâce à la caractérisation par XPS permettent d'identifier tous les éléments à l'exception de l'hydrogène (H) et de l'hélium (He).

La figure II.12 montre le spectre XPS d'un échantillon de TiO_2 dopé à l'argent. Le spectre général nous permet d'identifier les atomes présents dans l'échantillon tandis que le spectre dans une plage d'énergie permet l'identification des états d'oxydation et la quantification des atomes.

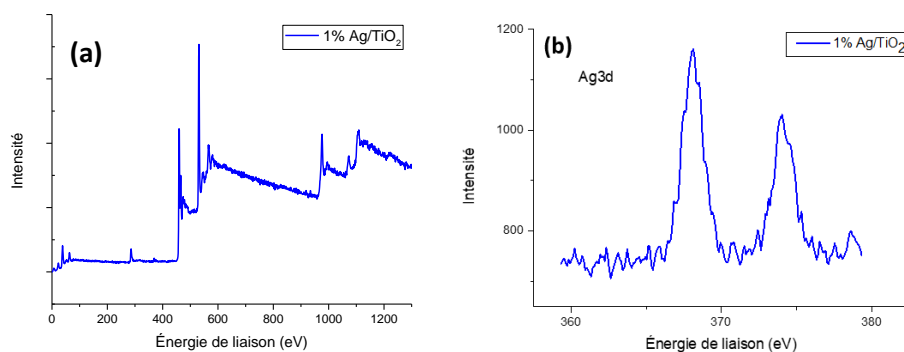


Figure II.12 Spectre XPS général (a) et spectre haute résolution Ag 3d de 1% Ag/TiO₂ (b)

b- Appareillage

Les spectres XPS ont été réalisés avec un spectromètre Kratos XSAM 800 doté d'une source de rayons X à double anode à l'Université de Swansea.

II.3.7. Spectroscopie Raman

a- Principe

Dans cette technique, un faisceau laser illumine l'échantillon en incidence normale. Dans l'interaction lumière/matière, une partie des photons est diffusée par l'échantillon. La diffusion de la lumière, comprend à la fois la diffusion élastique (diffusion Rayleigh) à la même longueur d'onde

que la lumière incidente, et la diffusion inélastique (diffusion **Raman**) à différentes longueurs d'onde, c'est-à-dire que l'énergie est différente de l'énergie du faisceau incident. Le déplacement Raman est la différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière diffusée ; il est caractéristique d'une vibration donnée pour un matériau.

Cette technique est plus efficace dans l'identification des phases cristallines, mais elle est aussi sensible, dans une moindre mesure, aux liaisons dans les matériaux amorphes.

b - Appareillage

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre Raman à résonance (spectromètre Horiba LabRAM HR Evolution Raman), avec un laser émettant une longueur d'onde de 633 nm.

II.4. Tests photocatalytiques

II.4.1. Dégradation photocatalytique de micropolluants pharmaceutiques

a- Sous irradiation solaire

La photoactivité du TiO₂ mésoporeux non dopé et dopé a été testée dans la dégradation de 2 micropolluants pharmaceutiques (**Figure II.13**) le doliprane (Dénomination Commune Internationale DCI : paracétamol) et le ciprolon (DCI : ciprofloxacine) sous irradiation solaire naturelle (latitude : 34°52'41,99"N ; longitude : -1°18'54,00"W) de 12h à 14 h (**Figure II.14**). La température extérieure et celle à l'intérieur des solutions étaient respectivement 28 °C et 36 °C pour le paracétamol, et 31°C et 39°C pour le ciprolon. 100 mg de catalyseur sont ajoutés à 100mL d'une solution 10ppm de micropolluant pharmaceutique. Les suspensions sont mises sous agitation dans l'obscurité pendant 30 minutes, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption. Une fois l'équilibre d'adsorption/ désorption atteint sous obscurité un échantillon a été prélevé de chaque suspension puis juste après les suspensions sont mises sous irradiation du soleil. Le temps dénoté t_0 est le temps de la mise sous irradiation des suspensions. Des prélèvements de 1ml ont été effectués à des intervalles réguliers pendant la première heure ensuite chaque 30minutes; les prélèvements sont centrifugés (4 500 tr/min pendant 10 min) pour éliminer le catalyseur. La concentration du micropolluant résiduel dans le filtrat a été déterminée en mesurant

son absorbance à $\lambda = 244$ nm et $\lambda = 274$ nm respectivement pour le paracétamol et le ciprofon, avec un spectromètre UV-VIS (SPECORD 200 PLUS).

L'analyse du carbone organique total (COT) a été réalisée pour le catalyseur le plus actif avec un analyseur Analytik Jena multi N/C 3100.

Le taux d'abattement du carbone organique total est calculé par la relation suivante :

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

C₀ : la concentration initiale à l'instant t₀.

C_t : la concentration finale à l'instant t.

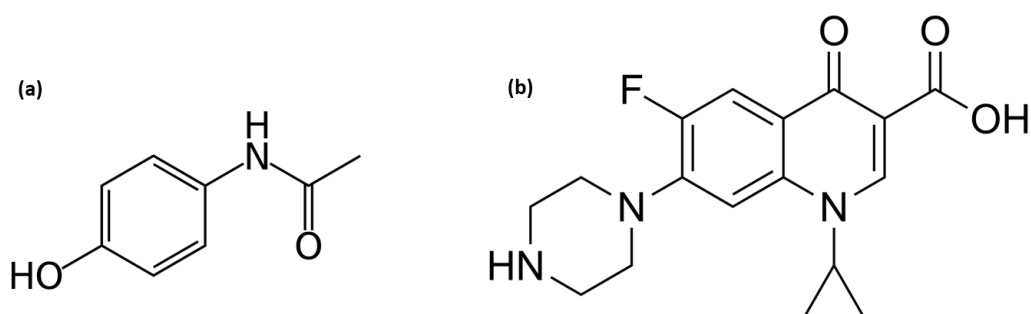


Figure II.13 Structures des molécules du paracétamol(a) et la ciprofloxacin(b)



Figure II.14 Tests de dégradation photocatalytique du paracétamol sous irradiation solaire naturelle sur TiO₂ mésoporeux pur, dopé et codopé

b- Sous irradiation LED

Les tests de photodégradation des polluants pharmaceutiques sous irradiation visible d'une lampe LED de 30W($\lambda=450\text{nm}$) ont été effectués en suivant le même protocole que sous irradiation solaire en utilisant un réacteur à double parois recouvert d'aluminium pour maintenir la température constante grâce à un système de refroidissement et éviter toute perte de flux lumineux) (Figure II.15).

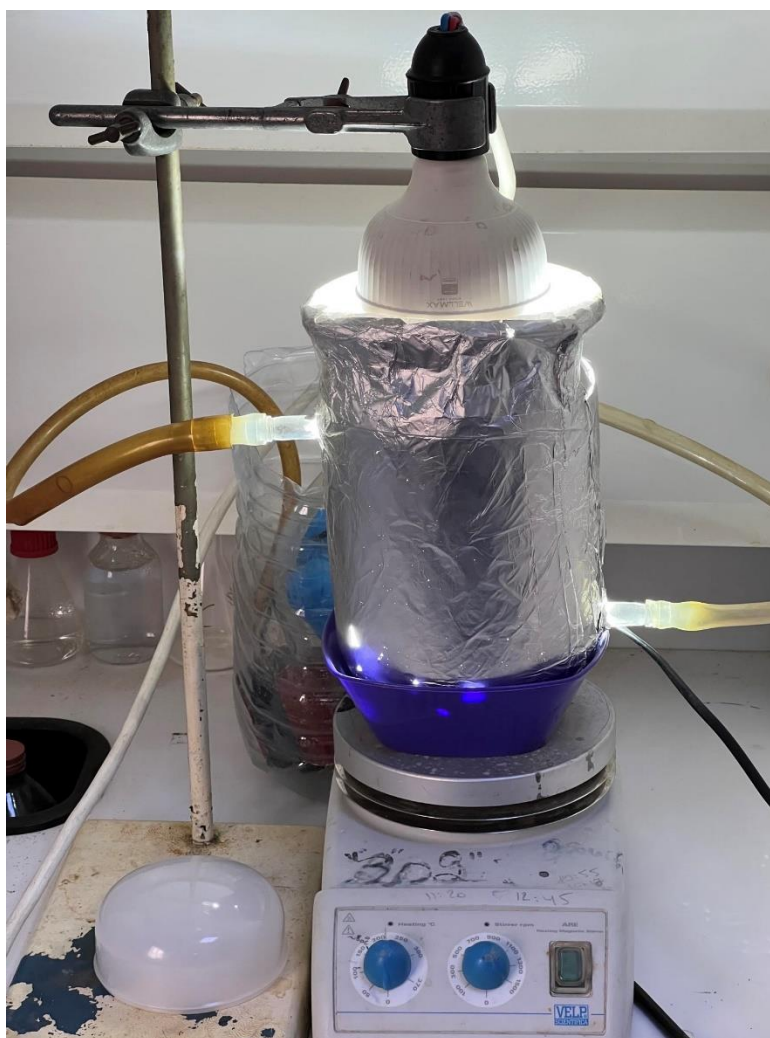


Figure II.15 Montage du test de photodégradation des micropolluants pharmaceutiques sous irradiation LED

II.4.2. Production d'hydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau

Les catalyseurs à base de TiO₂ mésoporeux dopé à l'argent, à l'azote ou au lanthane ont été testés sous irradiation d'un simulateur solaire à l'Université de Swansea au Royaume Uni ; le catalyseur codopé à l'azote et à l'argent a été testé sous irradiation visible à « l'Institute of Materials Science of Barcelona ».

a- Sous irradiation d'un simulateur solaire

La poudre de TiO₂ (5 mg) a été transférée dans un flacon d'échantillon en verre de type Chromacol 10-SV de Fisher dans lequel a été ajoutée une solution de pH égal à 7,0 contenant 3 ml de triéthanolamine (TEOA) 0,1 M ; la TEOA a été utilisée comme agent sacrificiel pour suivre exclusivement l'évolution de H₂. Les échantillons sont mis sous agitation dans un bain à ultrasons pendant 20 minutes puis placés dans un bain-marie en quartz maintenu à une température de 25 °C sous agitation à une vitesse de 800 tr/min. Avant de démarrer l'illumination le système est purgé par un flux d'azote pendant 10 minutes afin d'éliminer l'oxygène résiduel dans la solution, l'oxygène étant un produit de la réaction, la purge est donc une étape importante. Après la purge, le simulateur solaire est allumé ; le simulateur solaire est de type Thermo Oriel 92194-1000) équipé d'un filtre AM 1,5G (Newport). L'ensemble de dispositif est sous flux continu d'azote (4 mL/min) afin d'évacuer les produits de la réaction. La détection et la quantification de H₂ ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe de type Shimadzu Nexis GC-2030 équipé d'un détecteur d'ionisation à décharge à barrière (BID) et d'une colonne de tamis moléculaire (colonne capillaire 5A PLOT, 30 m × 0,53 mm, 50 µm, maintenue à 140 °C).

La vitesse de production de H₂ est donnée par la relation suivante

$$v (\mu\text{moles} \times \text{h}^{-1}) = [\text{H}_2] \times dN$$

[H₂] en µmoles L⁻¹

dN est le débit d'azote 0,24 L h⁻¹

Lors de l'acquisition chromatographique la concentration de H₂ est donnée en ppmv (µL/L)

[H₂] en µmoles L⁻¹ = [H₂] en ppmv/volume molaire

Volume molaire = 22,4L mol⁻¹ à 0°C et 1atm et à 24L mol⁻¹ à 20°C

La vitesse spécifique en **µmoles h⁻¹ g⁻¹** est égale à **v/m** où m est la masse du catalyseur.

b- Sous irradiation visible LED

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur en Pyrex cylindrique à double paroi d'un volume de 200 ml, réfrigéré et équipé d'une entrée et d'une sortie de gaz (**Figure II.16**). Les suspensions aqueuses des catalyseurs ont été agitées magnétiquement. La phase gazeuse du réacteur est remise en circulation à l'aide d'une pompe à membrane étanche au gaz (Enamoto CM-15-6). Une vanne à six ports avec une boucle de 2 ml a été placée dans le circuit de recirculation pour permettre l'injection d'un échantillon de gaz dans un chromatographe en phase gazeuse. 3 lampes LED visibles de 15 W placées autour du réacteur ont été utilisées pour fournir un flux de photons constant. Dans une expérience typique 50 ml de solution aqueuse de glycerol (0,2 M) contenant 0,035 g de catalyseur ont été placés dans le réacteur, le glycerol a été utilisé comme agent sacrificiel. Le volume résiduel de la phase gazeuse a ensuite été pompé et remplacé par N₂ pur (15 min de barbotage). Après la purge les lampes ont été allumées et des échantillons de gaz ont été périodiquement prélevés pour analyse.

La détection et la quantification de H₂ ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe Shimadzu GC-2014 équipé d'une colonne garnie (phase stationnaire Carboxen 1000) et d'un détecteur TCD. Du N₂ pur a été utilisé comme gaz vecteur.



Figure II.16 Montage du test de production d'hydrogène par dissociation photocatalytique sous irradiation de la lumière visible (Université Autonome de Barcelone)

Références

- [1] J. Liu, T. An, G. Li, N. Bao, G. Sheng, J. Fu, Preparation and characterization of highly active mesoporous TiO₂ photocatalysts by hydrothermal synthesis under weak acid conditions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 124 (2009) 197-203.
- [2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *science*, 279 (1998) 548-552.
- [3] W. Yue, W. Zhou, Synthesis of porous single crystals of metal oxides via a solid– liquid route, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 2359-2363.
- [4] B. Naik, V. Prasad, N.N. Ghosh, A simple aqueous solution based chemical methodology for synthesis of Ag nanoparticles dispersed on mesoporous silicate matrix, *Powder Technology*, 199 (2010) 197-201.
- [5] J. Yuan, M. Chen, J. Shi, W. Shangguan, Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO₂ from urea and titanium tetrachloride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1326-1331.
- [6] J. Eberhart, *Analyse structurale et chimiques des matériaux [Structural and chemical analysis of materials]*, Paris: Dunod, (1989).
- [7] A. Hegazy, E. Prouzet, Room temperature synthesis and thermal evolution of porous nanocrystalline TiO₂ anatase, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 245-254.
- [8] J. Iupac, *Colloid interface chem*, *Pure Appl Chem*, 31 (1972) 578.
- [9] N. Fessi, Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering, in, Université de Lyon; Université de Gabès (Tunisie), 2018.

Chapitre III

Caractérisation des matériaux mésoporeux à base de TiO_2 et de g- C_3N_4

III.1. Introduction

La première partie de ce chapitre concerne les caractérisations des matériaux à base de TiO_2 mésoporeux. A l'aide de plusieurs techniques (DRX, MET, MEB, MEB-EDX, XPS, UV-Vis en RD, adsorption d'azote et spectroscopie Raman) nous avons étudié l'influence du dopage métallique (Ag, La), du dopage non métallique (N), du co-dopage métallique-non métallique (Ag, N) sur les propriétés structurales, texturales et optiques de TiO_2 .

La deuxième partie traite des caractérisations des matériaux à base de $g\text{-C}_3\text{N}_4$; nous avons étudié l'influence du couplage de TiO_2 et de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (hétérojonction) et du dopage par Ag de l'hétérostructure sur les propriétés structurales, texturales et optiques de $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

III.2. Caractérisation des matériaux à base de TiO_2

III.2.1. Caractérisation par Diffractions des rayons X

Les diffractogrammes de TiO_2 pur et ceux de TiO_2 monodopé à l'argent, au lanthane ou à l'azote et codopé à l'azote et à l'argent (**Figure III.1**) montrent des pics de diffraction à 2θ de 25,5, 37,8, 48,0, 53,9, 55,1, 62,7, 68,8, 70,3 et 75. 0° correspondant respectivement aux réflexions des plans cristallins (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) et (215) de la phase anatase tétragonale de TiO_2 (JCPDS n° 21-1217) avec des paramètres de maille $a = 3,785 \text{ \AA}$ et $c = 9,513 \text{ \AA}$ [1]. La comparaison de ces diffractogrammes montre que la structure de TiO_2 est conservée après dopage à l'azote, au lanthane et codopage à l'azote et à l'argent. Il est important de noter qu'après dopage aucun déplacement significatif des pics de diffraction n'a été observé indiquant que quelle que soit la nature du dopant il ne s'insère pas dans le réseau de TiO_2 . Notons également que les diffractogrammes de 1% Ag/ TiO_2 et 2% La/ TiO_2 ne présentent aucun pic de diffraction attribué à l'argent métallique, l'oxyde d'argent ou au La_2O_3 massif, ce qui indique que ces espèces sont soit bien dispersées à la surface de TiO_2 et /ou sont présentes en quantité trop faible pour être observées. Ceci dit il se peut qu'il y ai un chevauchement entre le pic intense des nanoparticule d'argent ($38,15^\circ$) [2] et du TiO_2 à $37,8^\circ$ car ce dernier est large et contient 3 pic caractéristique du TiO_2 anatase. Il faut cependant noter une légère diminution de l'intensité des raies de diffraction sur le spectre de 2% La/ TiO_2 ce qui pourrait être attribué à une légère baisse de la cristallinité et/ou à l'absorption partielle des rayons X par les espèces de La comme observé dans les matériaux VSBA-15 et GaMCM-41 [3, 4].

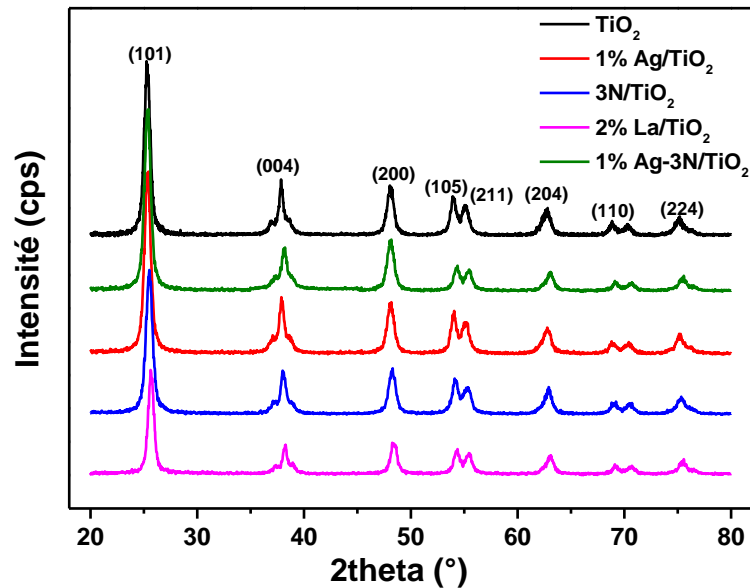


Figure III.1 Diffractogrammes des catalyseurs à base de TiO_2 pur, et de TiO_2 dopé et codopé.

III.2.2. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse

Les énergies de gap de TiO_2 mésoporeux pur, et de TiO_2 mésoporeux dopé et codopé ont été déterminées à partir des valeurs de la réflectance en utilisant la fonction Kubelka-Munk (Cf. chapitre II)[5]. Dans la figure III.2 sont reportés les graphes $((\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu))$ permettant par extrapolation de la ligne droite à $\alpha = 0$ de déterminer les énergies de gap de ces matériaux (Tableau III.1). Il a été reporté que TiO_2 rutile a une bande interdite directe de 3,06 eV et une indirecte de 3,10 eV et que l'anatase a seulement une bande interdite de 3,23 eV[6, 7].

Comme le montre le tableau III.1, Le classement des énergies de gap des catalyseurs à base de TiO_2 suit le classement décroissant suivant :

$$TiO_2 > 2\% La/TiO_2 > 3N/TiO_2 > 1\% Ag/TiO_2 > 1\% Ag-3N/TiO_2$$

Le monodopage par les métaux (Ag, La) et par un non métal (N) ainsi que le codopage par Ag et N ont entraîné un rétrécissement de l'énergie de gap de TiO_2 mésoporeux pur ; la plus faible valeur a été obtenue pour le matériau codopé, l'énergie de gap est passée de 3,11 à 2,62 eV respectivement pour TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux codopé par Ag et N ce qui est attribué à l'effet de synergie entre N et Ag. La diminution des énergies de gap après dopage à l'argent s'explique par le fait que les nanoparticules d'argent introduisent des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite de TiO_2 [1] et par suite les électrons de la bande de valence de TiO_2 sont excités à des longueurs d'onde plus élevées. Le dopage à l'azote réduit l'énergie de la bande interdite

en formant un nouveau niveau de bande de valence dans TiO_2 sans affecter la bande de conduction[8-10]. Notons que le dopage au lanthane entraîne un plus faible rétrécissement de l'énergie de gap. Le dopage par La^{3+} produit une déformation du réseau et forme une lacune, ce qui entraîne probablement un état d'impureté dans la bande interdite de l'oxyde de titane ce qui peut réduire l'énergie de gap[11].

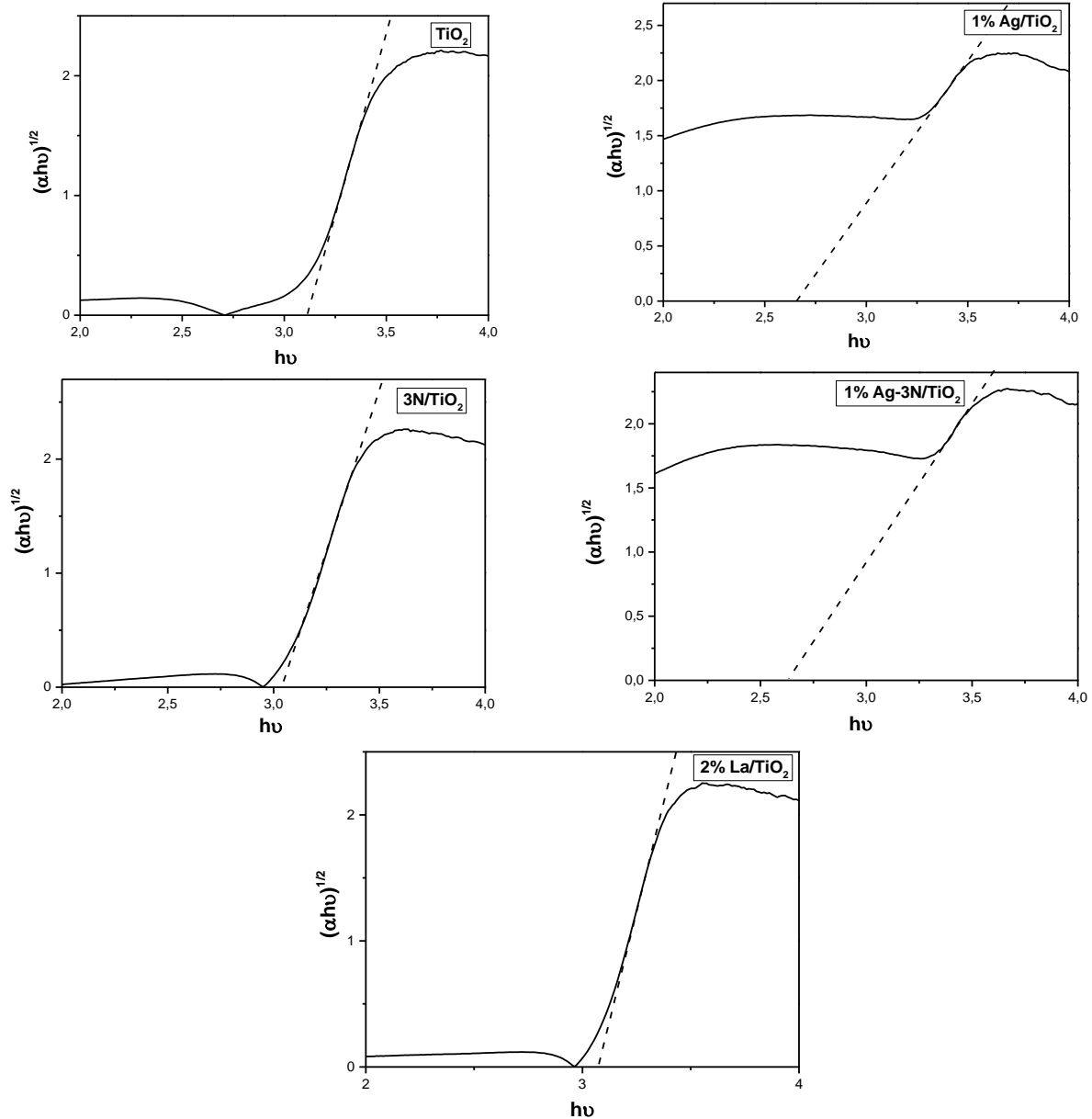


Figure III.2 Déterminations des énergies de gap de TiO_2 pur, et de TiO_2 dopé et codopé

Tableau III.1 Energies de gap de TiO_2 pur, et de TiO_2 dopé et codopé

Matériaux	Energie de gap(eV)
TiO_2	3,10
3N/TiO_2	3,03
1% Ag/TiO_2	2,65
1% Ag-3N/TiO_2	2,62
2%La/TiO_2	3,06

III.2.3. Caractérisation par Microscopie électronique

Les images MEB de l'oxyde de titane mésoporeux non dopé, dopé et codopé (**Figure III.3**) montrent des microparticules polydispersées de forme irrégulière où les grandes particules sont décorées par de plus petites.

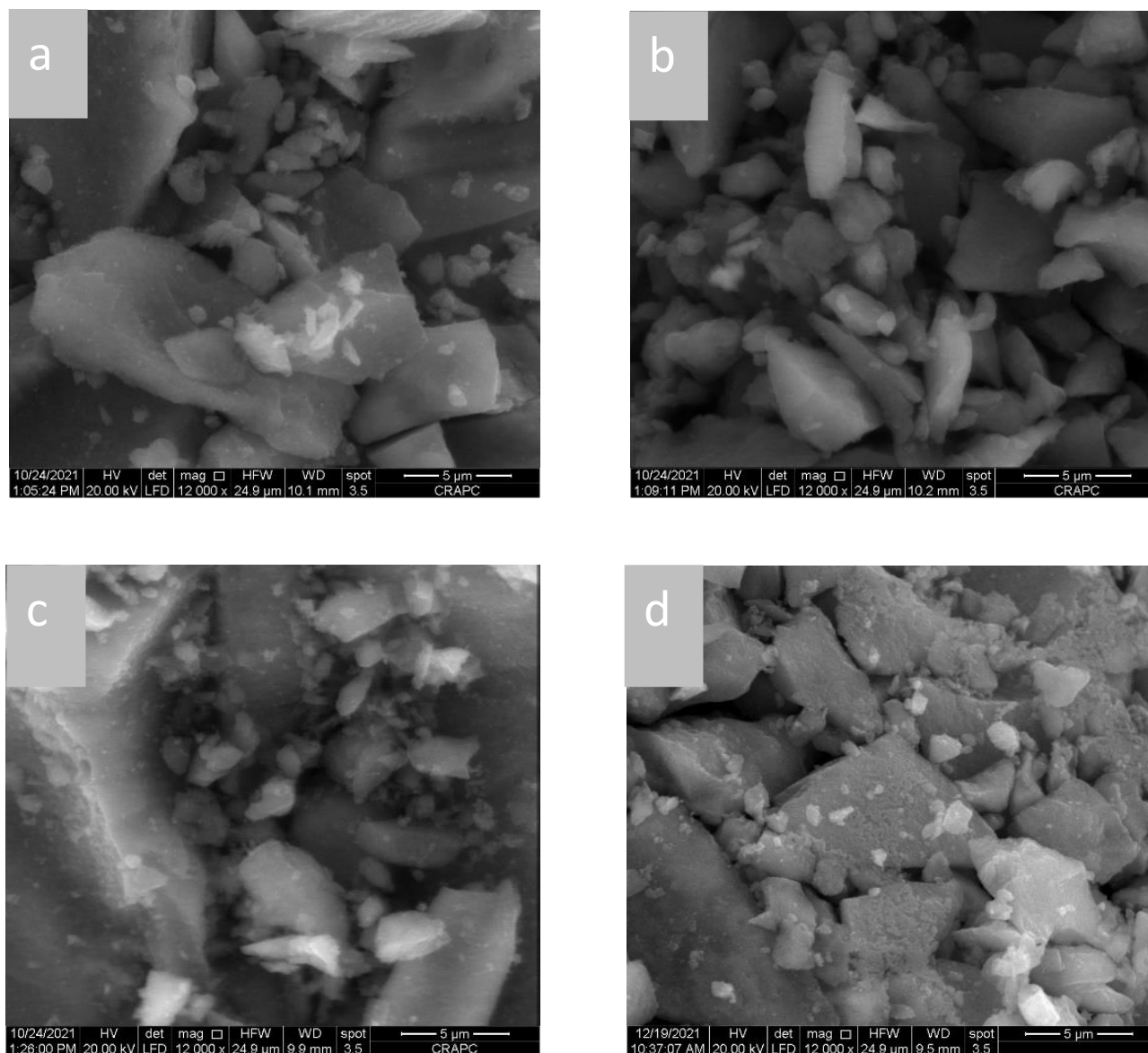


Figure III.3 Images MEB de a) TiO_2 , b) 1% Ag/ TiO_2 c) 3N/ TiO_2 et d) 1% Ag-3N / TiO_2

La morphologie et la microstructure du TiO_2 mésoporeux pur et dopé à l'argent, ont été analysées à l'aide d'images MET à haute résolution. Les images MET de TiO_2 pur (**Figure III.4**) montrent que les particules de TiO_2 ont une taille comprise entre 10 et 15 nm et que ces particules semblent être agglomérées ce qui est attribué à leur nature poreuse, ce qui est confirmé par la micrographie MET à haute résolution présentée sur la figure III.4 a. En outre, le réseau qui apparaît indique clairement la nature cristalline des particules avec un espacement de 3,5 Å, qui correspond à la distance caractéristique d du plan (101) de TiO_2 anatase (**Figure III.4.b**).

Étonnamment, les nanoparticules d'Ag déposées sur TiO_2 ont considérablement modifié la taille et la forme des particules de TiO_2 (**Figure III.5a**). L'augmentation de la taille des particules de TiO_2 de 10-15 à 80-100 nm pourrait être attribuée à la présence de résidus de produits inorganiques dans la solution de nanoparticules d'Ag. Ce sont principalement les traces de citrate trisodique qui pourraient influencer la croissance des particules de TiO_2 . Cependant, l'origine de l'augmentation de la taille des particules de TiO_2 n'est pas claire.

Les images MET de la figure III.5 confirment le dépôt de nanoparticules d'Ag (points noirs) à la surface de TiO_2 ce qui les rend plus accessibles aux irradiations lumineuses pour les réactions photocatalytiques. Notons que les nanoparticules d'argent de forme sphérique uniforme sont dispersées de manière homogène à la surface de TiO_2 et que la taille des particules est principalement de l'ordre de 6 nm. En plus des petites particules d'Ag, des agglomérats d'Ag métallique sont également observés à la surface de TiO_2 .

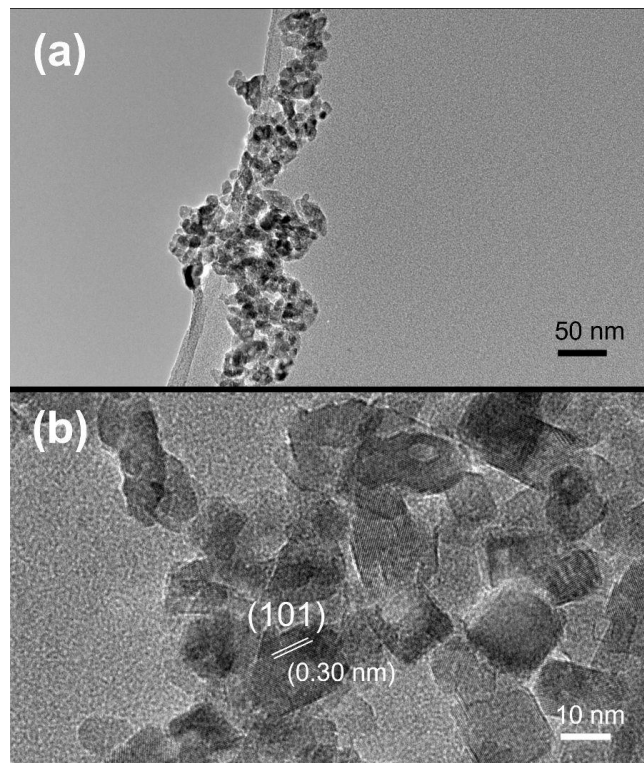


Figure III.4 Images MET à haute résolution de TiO_2 pur à différentes échelles (a) 50 nm et (b) 10nm.

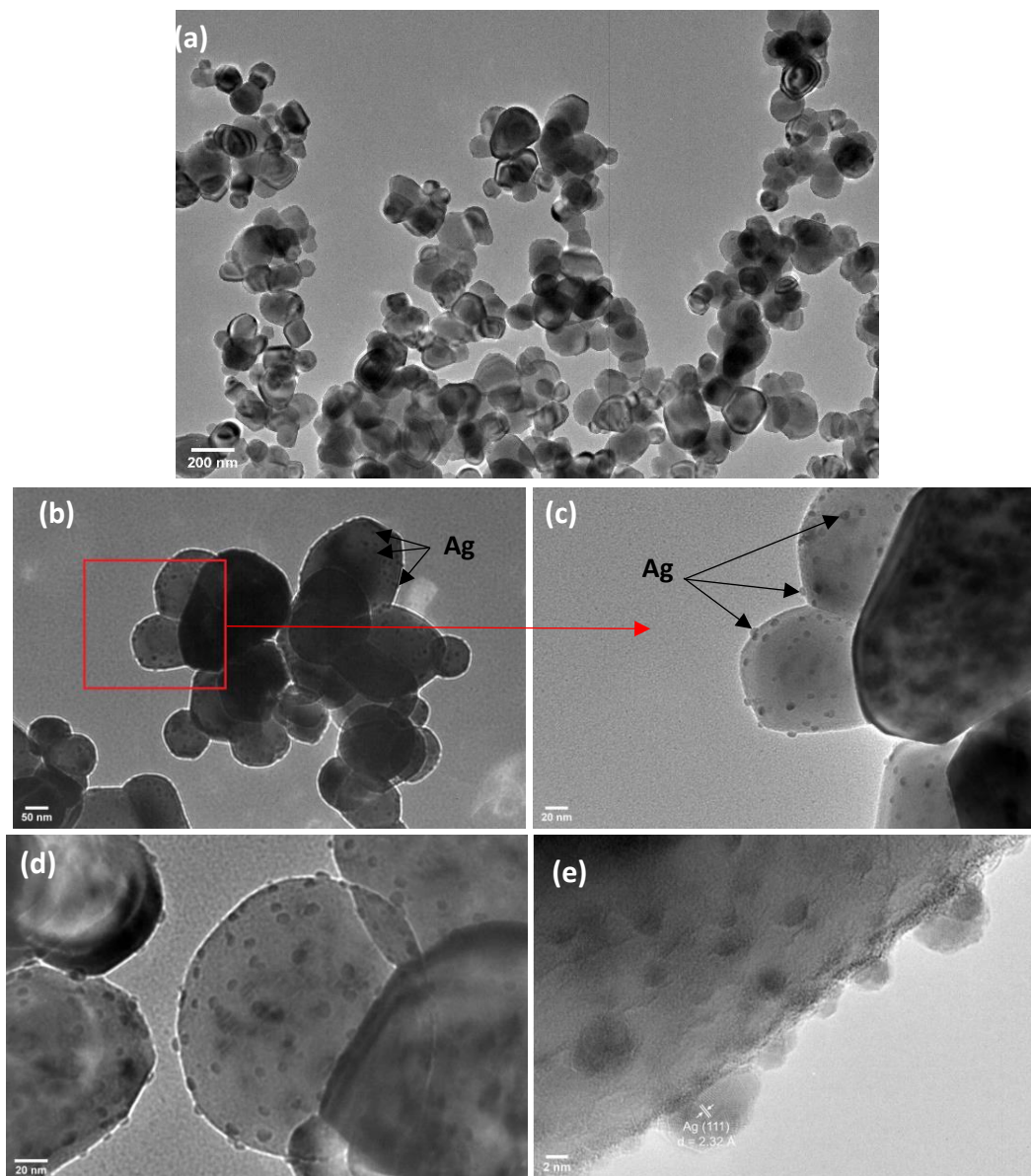


Figure III.5 Images MET à haute résolution de 1 % Ag/ TiO_2 à différentes échelles

(a) 200 nm, (b) 50 nm, (c, d) 20 nm et (e) 2nm

(b)

L'analyse par étude cartographique du catalyseur 1%Ag- 3N / TiO_2 (**Figure III.6**) met en évidence la présence d'Ag et N dans ce catalyseur, Ag est réparti de façon homogène par rapport aux particules cartographiées. La présence du carbone est attribuée à l'élimination incomplète du P123 lors de la synthèse de TiO_2 mésoporeux.

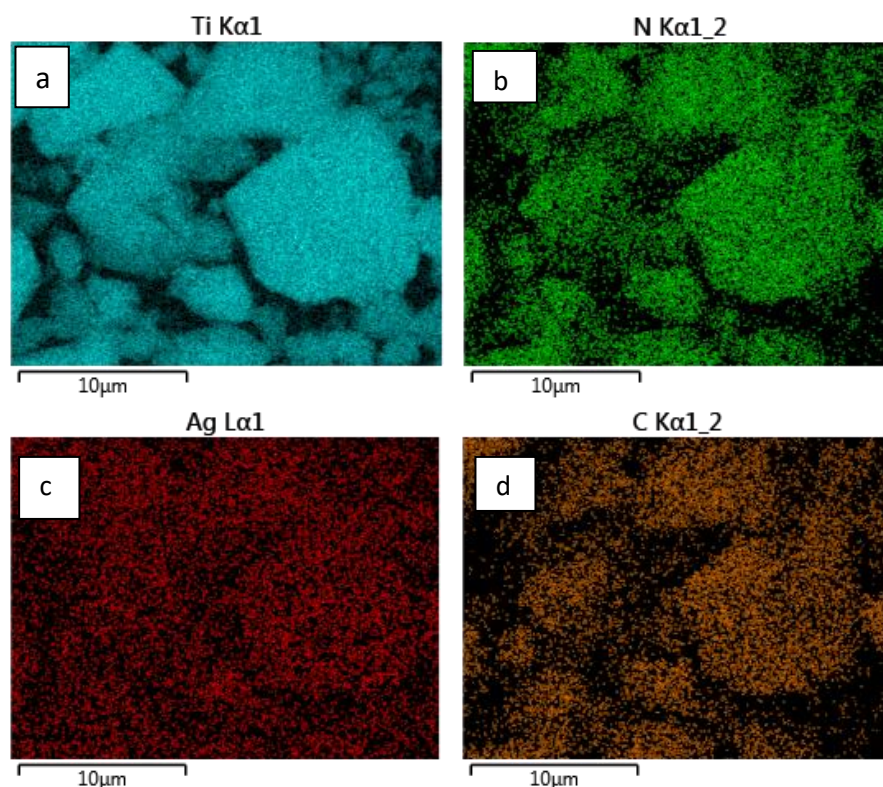


Figure III.6 Cartographie EDX des éléments du catalyseur 1%Ag- 3N /TiO₂

III.2.4. Caractérisation par adsorption-désorption d'azote

La figure III.7 montre des isothermes d'adsorption-désorption de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux avec une boucle d'hystérésis de type H1[12] pour TiO₂ pur, TiO₂ monodopé à l'argent, au lanthane ou à l'azote et codopé à l'azote et à l'argent.

La surface spécifique et le volume poreux de ces matériaux sont présentés dans le tableau III.2. Notons que TiO₂ mésoporeux présente une surface spécifique élevée de 102 m²/g, soit 2,5 fois plus élevée que celle de TiO₂ P25 commercial (41m²/g) [1],; il en résulte un volume de pores (0,325cm³/g) significativement plus élevé que celui de TiO₂ P25 (0,02cm³/g)[13]. Les tensioactifs P123 ont induit une structure mésoporeuse, ce qui explique l'augmentation de la surface spécifique par rapport à celle de TiO₂ P25. Comme le montre le tableau III.2, les propriétés texturales de TiO₂ mésoporeux pur sont conservées après dopage et codopage. La diminution de la surface spécifique après dopage à l'Ag et plus particulièrement après codopage est attribuée à l'obstruction partielle

des mésopores de TiO_2 par les particules d'argent ce qui les rend partiellement inaccessibles pour l'adsorption d'azote[14].

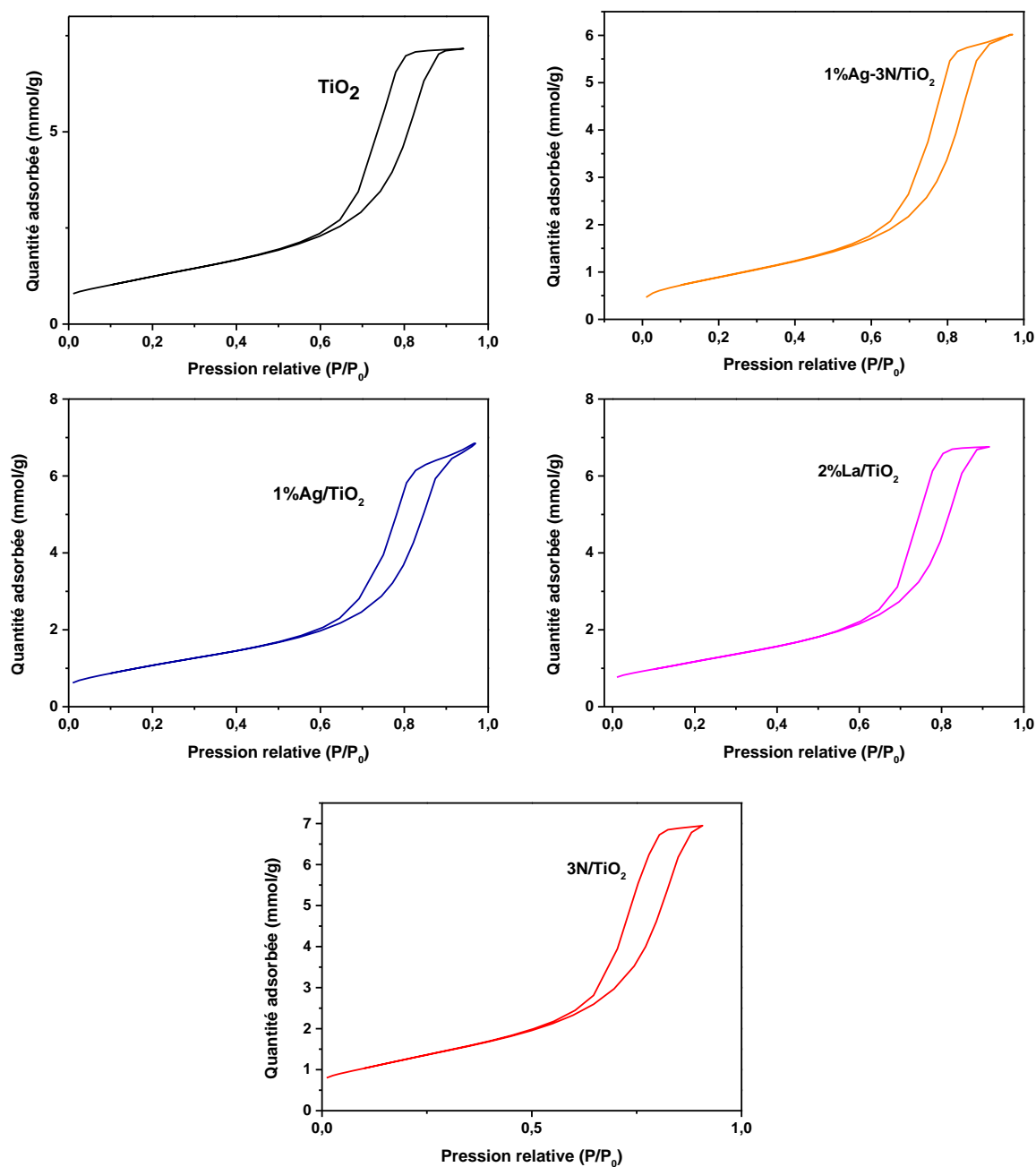


Figure III.7 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de TiO_2 mésoporeux pur, dopé et codopé

Tableau III.2 Propriétés texturales de TiO_2 mésoporeux pur, dopé et codopé

Catalyseurs	$S_{BET}(m^2/g)$	Taille des Pores (nm)	Volume Poreux (cm^3/g)
TiO_2	102	11,01	0,325
1%Ag/ TiO_2	90	13,08	0,335
2%La/ TiO_2	96	11,36	0,312
3N/ TiO_2	103	10,73	0,320
1%Ag-3N / TiO_2	75	11,18	0,300

III.2.5. Caractérisation par spectroscopie Raman

Les spectres Raman de TiO_2 mésoporeux pur, dopé et codopé sont présentés dans les figures III.8 et III.9. Le spectre de TiO_2 pur montre une bande Raman de forte intensité à 149 cm^{-1} et quatre autres bandes Raman à 201 , 401 , 519 et 643 cm^{-1} , qui pourraient être attribuées respectivement aux modes Raman E g, E g, B 1g, A 1g (B 1g) et E g de TiO_2 anatase[15]. Ce résultat est en bon accord avec les caractérisations DRX et MET. Les spectres Raman de 2%La/ TiO_2 et 3N/ TiO_2 sont identiques à ceux de TiO_2 pur. Pour TiO_2 dopé à l'argent et codopé à l'argent et à l'azote (Figure III.9), les bandes correspondant au mode Eg de TiO_2 sont déplacées de 149 cm^{-1} à 150 cm^{-1} , et de 201 cm^{-1} à 202 cm^{-1} , ce qui pourrait être attribué à l'interaction métal-support, ce qui est en accord avec la caractérisation XPS (Cf § III.2.6). D'autre part, une bande Raman de faible intensité est observée à 1210 cm^{-1} (**Figure III.10**), qui pourrait être attribuée à la vibration de déformation du groupe carboxylate, $\delta(\text{COO})$ de l'agent réducteur, le citrate trisodique[16], probablement adsorbé sur les nanoparticules d'argent.

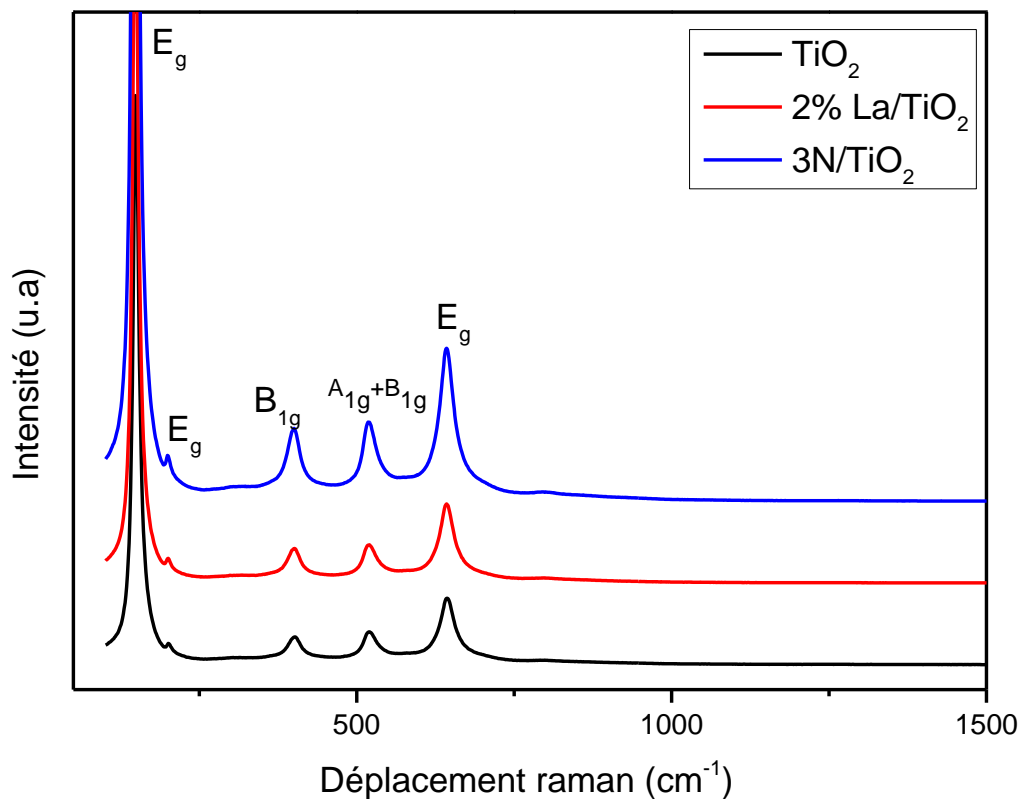


Figure III.8 Spectres Raman de TiO_2 pur et monodopé au lanthane ou à l'azote

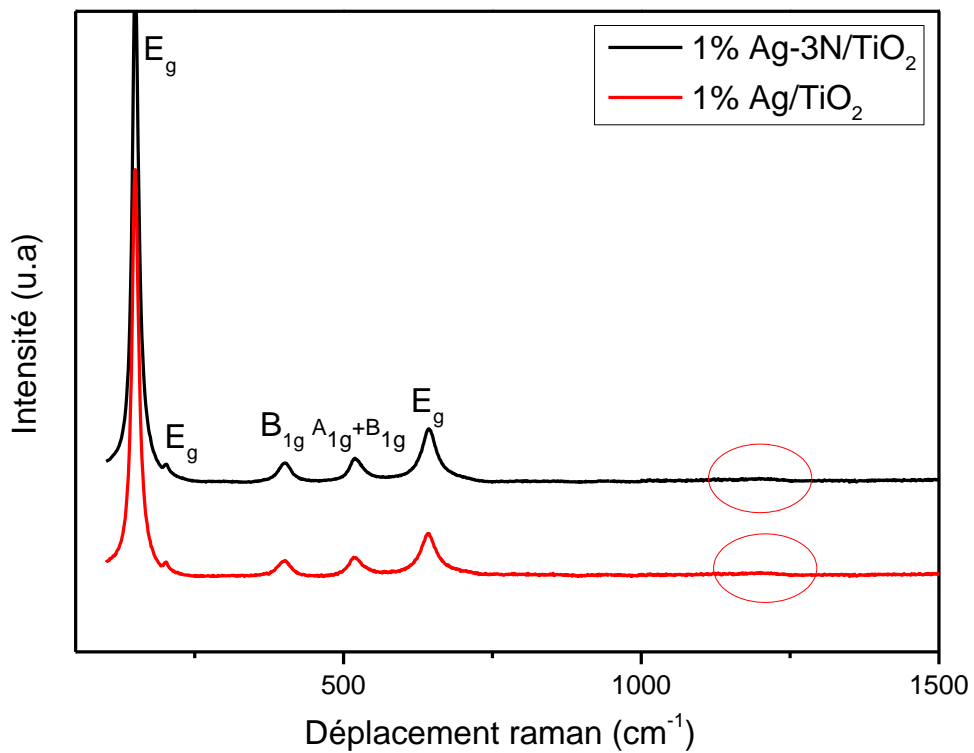


Figure III.9 Spectres Raman de TiO_2 dopé à l'argent, et codopé à l'argent et à l'azote

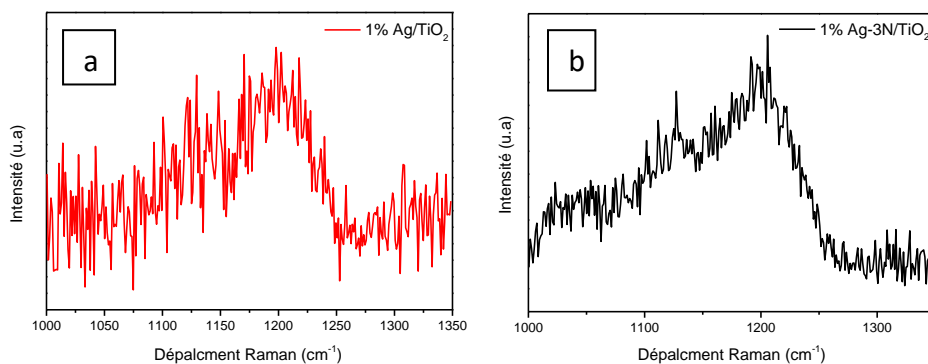


Figure III.10 Spectres Raman de a) TiO_2 dopé à l'argent et b) TiO_2 codopé à l'argent et à l'azote entre $1000cm^{-1}$ et $1350cm^{-1}$

III.2.6. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Les spectres XPS généraux de TiO_2 pur et dopé (**Figure III.11**) montrent des pics intenses de Ti et de O ainsi que des pics moins intenses de La3d et de C1s ; le pic C1s est dû à la combustion incomplète de l'agent structurant P123 ce qui est en accord avec l'analyse par étude cartographique.

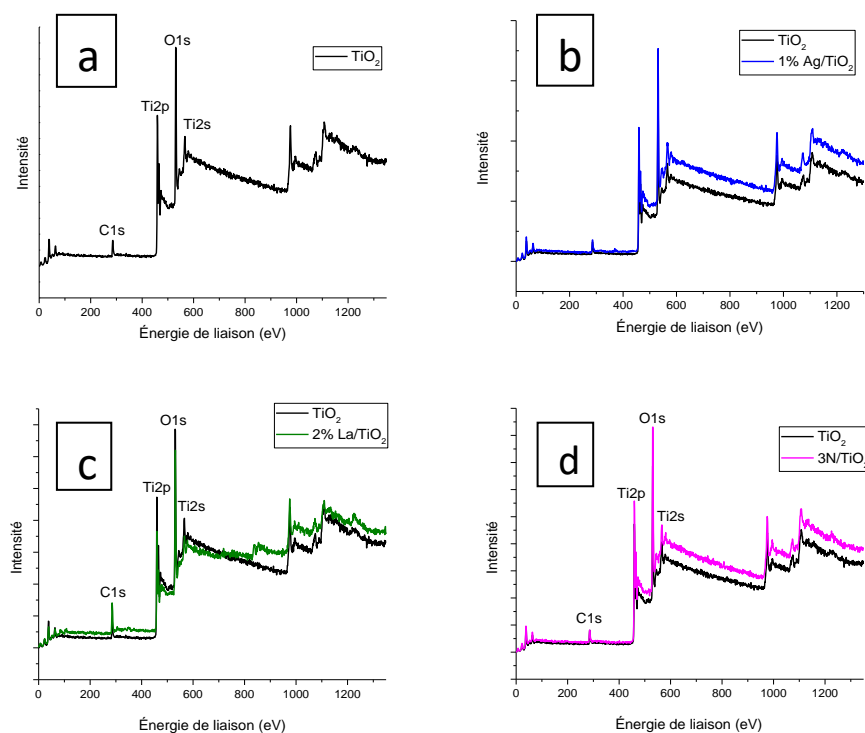


Figure III.11 Spectres XPS généraux de a) TiO_2 , b) 1% Ag/ TiO_2 , c) 2% La/ TiO_2 , d) 3N/ TiO_2

La figure III.12 montre les spectres XPS des régions Ti2P, C1S et O 1S de TiO_2 mésoporeux pur. Les pics Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$ sont observés respectivement aux énergies de liaison de 458,7 eV et 464,5 eV. La différence entre ces énergies de liaison est de 5,8 eV, ce qui correspond à l'état de valence +4 de Ti[17-19] dans TiO_2 mésoporeux. Le pic O1S à 530eV est parfaitement symétrique sans aucun épaulement à une énergie de liaison plus élevée, ce qui suggère l'absence de différentes espèces d'oxygène dans TiO_2 mésoporeux. Les énergies de liaison des pics Ti $2p_{3/2}$, Ti $2p_{1/2}$ et O 1s sont conformes à celles rapportées pour TiO_2 anatase [20], ce qui est en bon accord avec les résultats de DRX , MET et Raman.

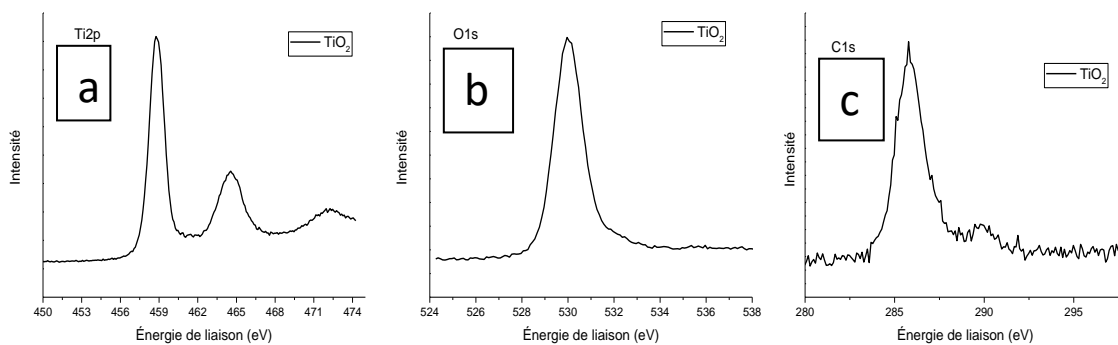


Figure III.12 Spectres XPS haute résolution de TiO_2 a) Ti2p, b) O1s, c) C1s

La Figure III.13 montre les spectres XPS des régions Ti 2p, O 1s, N 1s et C 1s de TiO_2 mésoporeux dopé à l'azote. Les pics situés aux énergies de liaison de 400 eV et 396 eV dans le spectre N1s sont attribués respectivement à l'azote moléculaire chimisorbé et à l'azote inséré dans le réseau de TiO_2 [21]. Comme le montre ce spectre, l'intensité du pic de l'azote moléculaire chimisorbé est plus élevée que celle du pic de l'azote inséré. L'analyse XPS est en accord avec les résultats DRX ; en effet, les résultats XRD ont montré que le dopage à l'azote n'entraîne pas de changement de la structure cristalline du TiO_2 , ce qui est donc attribué à la très faible quantité d'azote inséré. T.jia et al.[22] ont rapporté que les énergies de liaison de Ti 2p de TiO_2 diminuaient après dopage à l'azote, ce qui est attribué à une substitution partielle de O^{2-} par N^{3-} conduisant à la formation de liaisons Ti-N qui augmentent la densité électronique sur les ions Ti en raison de l'électronégativité plus faible des ions N[23, 24]. Suite à la réduction partielle des ions Ti^{4+} en ions Ti^{3+} , les énergies de liaison de Ti 2p devraient diminuer en conséquence. Ces auteurs ont également signalé que le pic O 1s se déplaçait vers des énergies de liaison plus faibles après le dopage à l'azote. Comme le montrent les spectres de Ti 2p et de O 1s, les énergies de liaison de Ti 2p et de

O 1s n'ont pas diminué après le dopage à l'azote, ce qui confirme la très faible quantité d'azote insérée dans le réseau de TiO_2 .

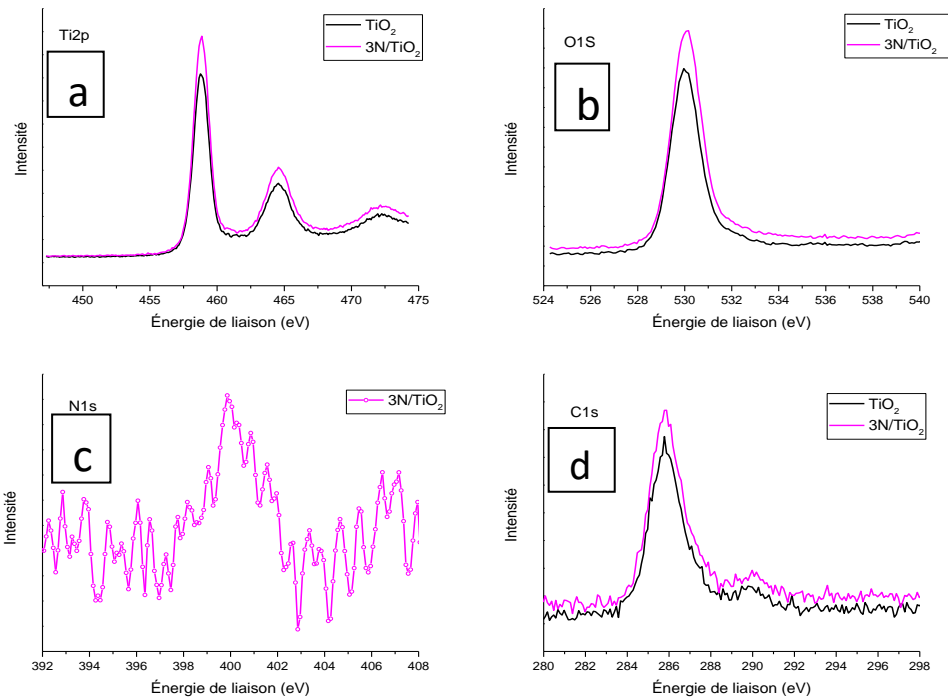


Figure III.13 Spectres XPS haute résolution de $3N/TiO_2$, a) $Ti2p$, b) $O1s$, c) $N1s$, d) $C1s$

Le spectre XPS de la région Ag 3d de TiO_2 mésoporeux dopé à l'argent est représenté sur la Figure III.14.b. Les énergies de liaison des pics Ag $3d_{5/2}$ et Ag $3d_{3/2}$ observés à 368,1 et 374 eV sont attribués à Ag^0 [25, 26]. Il est à noter que ces 2 pics sont larges et pourraient envelopper les pics attribués à Ag_2O et à l'interaction électronique entre le métal et le support. Pour Ag_2O , les énergies de liaison des pics Ag $3d_{5/2}$ et Ag $3d_{3/2}$ sont observées à 367,73 et 373,71 eV [27]. Devipriya Gogoi et al.[28] ont attribué les énergies de liaison plus faibles de Ag $3d_{5/2}$ (366,45 eV) et Ag $3d_{3/2}$ (372,5 eV) à l'interaction électronique entre le métal et le support par transfert de charge à l'interface métal-support.

La figure III.14.a montre le déplacement du spectre de la région Ti 2p vers des énergies de liaison plus élevées après le dopage à l'argent ce qui est attribué à l'augmentation de la charge positive effective de Ti en raison de la redistribution électronique causée par le dopant, entraînant une diminution de la densité électronique externe de Ti, une réduction de l'effet d'écran et une augmentation de l'énergie de liaison des électrons[29, 30]. Ces effets sont positifs pour l'amélioration de l'activité photocatalytique.

Le spectre O1s (**Figure III.14.c**) montre l'apparition d'un épaulement situé à une énergie de liaison de 532,2 eV après dopage à l'argent, qui est attribué aux groupes OH superficiels[31]. Les groupes hydroxyles à la surface du catalyseur affectent positivement l'activité photocatalytique. Un groupe hydroxyle à la surface du catalyseur peut capter la lumière et produire un radical libre $\cdot\text{OH}$ hautement oxydant. En augmentant la teneur en hydroxyle à la surface de TiO_2 , la surface devient plus susceptible de générer des radicaux libres $\cdot\text{OH}$, améliorant ainsi l'activité photocatalytique de TiO_2 [29]. D'autre part, l'augmentation de la teneur en -OH de la surface pourrait favoriser la séparation électron-trou, ce qui augmenterait l'activité photocatalytique [32, 33].

Le spectre C1s de la figure III.14.d montre l'augmentation de l'intensité du pic à une énergie de liaison de 289,7 eV après dopage à l'argent, ce qui pourrait être attribué à la présence du citrate trisodique (agent réducteur) probablement adsorbé sur les nanoparticules d'argent, ce qui est en bon accord avec les résultats de la caractérisation Raman.

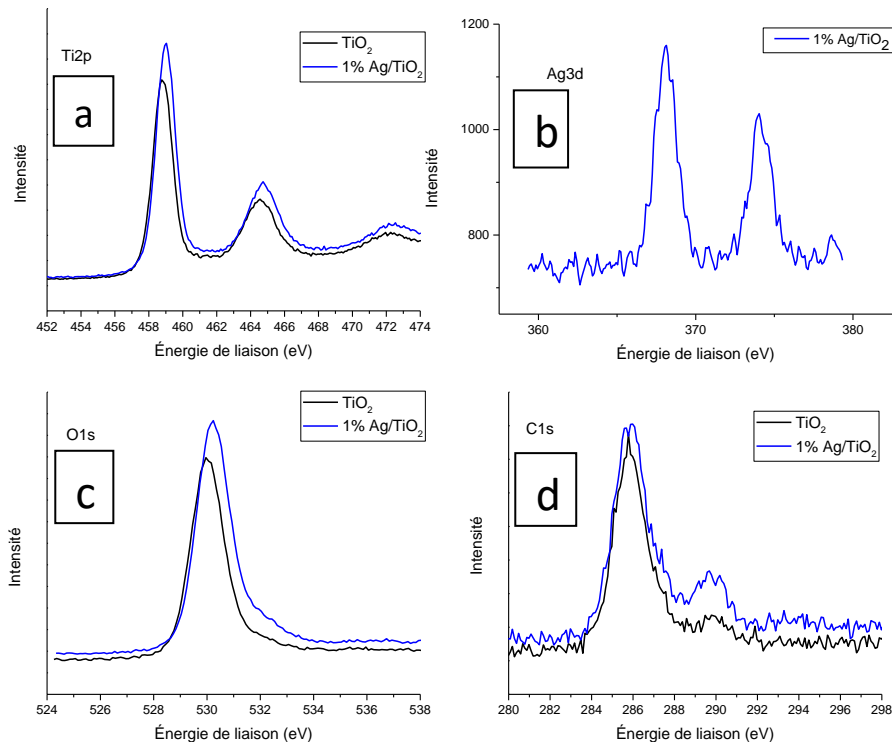


Figure III.14 Spectres XPS haute résolution de 1% Ag/ TiO_2 , a) Ti2p, b) Ag3d, c) O1s, d) C1s

Le spectre XPS de la région La 3d de 2% La/ TiO_2 mésoporeux est présenté sur la figure III.15, deux pics larges centrés à 838 eV et 854,1 eV peuvent être observés, et qui sont attribués respectivement aux énergies de liaison de La $3d_{5/2}$ et de La $3d_{3/2}$. En comparaison avec les valeurs de 834,9 eV et 851,8 eV rapportées dans la littérature[34] , les énergies de liaison de La $3d_{5/2}$ et La $3d_{3/2}$ sont déplacées vers des d'énergies plus élevées en raison de la formation de la liaison Ti-O-La. L'ion La^{3+} n'a pas remplacé l'ion Ti^{4+} dans le réseau de TiO_2 (résultats DRX) parce que le rayon ionique de l'ion La^{3+} (0,115 nm) est plus grand que celui de l'ion Ti^{4+} (0,068 nm) alors que les ions Ti^{4+} peuvent s'insérer dans le réseau de La_2O_3 conduisant à la formation d'une liaison Ti-O-La à l'interface. L'électronégativité du titane étant supérieure à celle du lanthane, la densité électronique du La dans la liaison Ti-O-La diminue induisant le déplacement de l'énergie de liaison de La 3d [11, 35, 36].

L'augmentation de l'intensité du pic à une énergie de liaison de 286ev après le dopage au La (spectre C1s de la figure III.15d) reste inexplicquée.

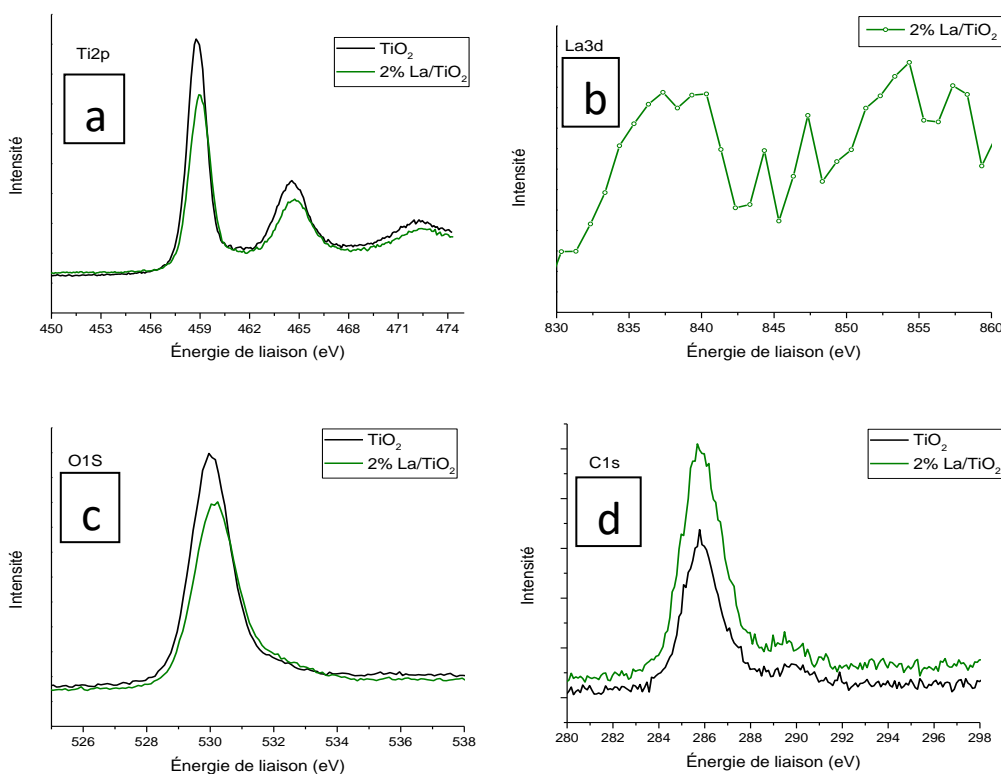


Figure III.15 Spectres XPS haute résolution de 2%La/ TiO_2 a) Ti2p, b) La3d, c) O1s,d) C1s

III.3. Caractérisation des Matériaux à base de nitrure de carbone graphitique

III.3.1. Caractérisation par DRX

La figure III.16 montre les diffractogrammes des matériaux à base de nitrure de carbone graphitique $g-C_3N_4$. La figure III.16a montre 2 pics distincts à $2\theta = 13,10^\circ$ (indexé 100) et $2\theta = 27,4^\circ$ (indexé 002) caractéristiques du nitrure de carbone graphitique ; Le pic à $2\theta = 13,2^\circ$ correspond à l'unité de répétition heptazine au sein d'un feuillet et le pic plus intense à $2\theta = 27,4^\circ$ correspond à la distance inter feuillets entre deux plans[37].

Les figures III.16b et III.16c montrent des pics de diffraction à 2θ de 25,5 , 37,8 , 48,0 , 53,9 , 55,1 , $62,7^\circ$ correspondant respectivement aux réflexions des plans cristallins (101), (004), (200), (105), (211), (204) de la phase anatase tétragonale de TiO_2 (JCPDS n° 21-1217) [1]. En outre, les 2 pics de diffraction à $2\theta = 13,10^\circ$ et $2\theta = 27,4^\circ$ caractéristiques du nitrure de carbone graphitique sont clairement visibles sur ce spectre. Ces résultats montrent clairement la coexistence de TiO_2 et $g-C_3N_4$. Notons que par rapport à $g-C_3N_4$ pur et TiO_2 pur il n'y a pas de déplacement de pics sur les diffractogrammes de III.16b et III.16c. Par contre TiO_2 est légèrement moins bien cristallisé dans le composite $g-C_3N_4-TiO_2$. Après dopage à l'argent la raie 101 devient plus intense (Figure III.16c), cela suggère que les espèces d'argent catalysent la recristallisation de TiO_2 dans le composite pendant le processus de dopage. Hosseini[38] a également observé une amélioration de la cristallinité de TiO_2 après le dépôt d'or et/ou de palladium.

Le diffractogramme de 1% Ag/ $g-C_3N_4-TiO_2$ (**Figure III.16c**) ne présente aucun pic de diffraction attribué à l'Ag métallique ou à l'oxyde d'argent, ce qui indique que ces espèces sont soit bien dispersées à la surface de TiO_2 et /ou sont présentes en quantité trop faible pour être observées.

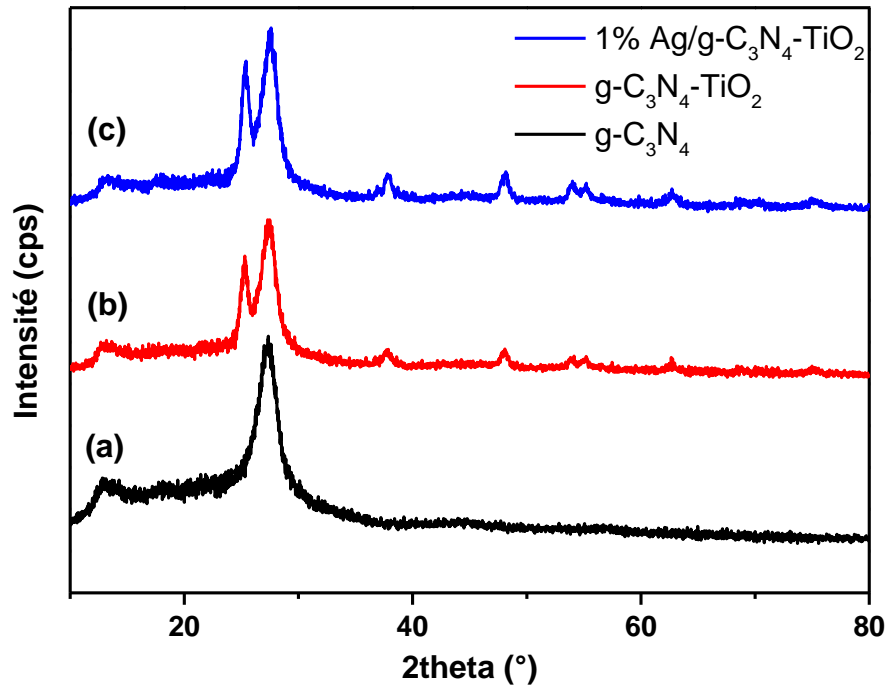


Figure III.16 Diffractogrammes de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ et $1\% \text{Ag/g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$

III.3.2. Caractérisation par UV- Visible en réflexion diffuse

Les énergies de gap de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ et $1\% \text{Ag/g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ ont été déterminées à partir des valeurs de la réflectance en utilisant la fonction Kubelka-Munk (Cf. chapitre II) [5]. Dans la figure III.17 sont reportés les graphes $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ permettant par extrapolation de la ligne droite à $\alpha = 0$ de déterminer les énergies de gap de ces matériaux (Tableau III.3). L'énergie de gap de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ est de 2,67 eV ce qui est légèrement inférieur à la valeur rapportée dans la littérature et qui est de 2,7 eV [39-41]. L'énergie de gap du composite $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ (2,85 eV) est intermédiaire entre celle de TiO_2 (3,1 eV) et de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (2,67 eV) en accord avec les résultats de la littérature [42]. L'énergie de gap du composite $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ lui permet d'absorber dans le visible ; le couplage de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ et TiO_2 permet de sensibiliser TiO_2 dans le domaine du visible ; en outre ce couplage forme une hétérojonction de type II (Cf chapitre I, § I.7.3) ce qui va inhiber la recombinaison des paires électron-trou.

Le dopage à l'argent a diminué de façon significative l'énergie de gap du composite $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ qui est passée de 2,85 eV à 2,57 eV ce qui est attribué aux propriétés plasmoniques des

nanoparticules d'argent[43]. En outre les nanoparticules d'argent jouent le rôle de trappes à électrons limitant la recombinaison des paires électron-trou et jouent également le rôle de co-catalyseur dans la dissociation photocatalytique de l'eau[28].

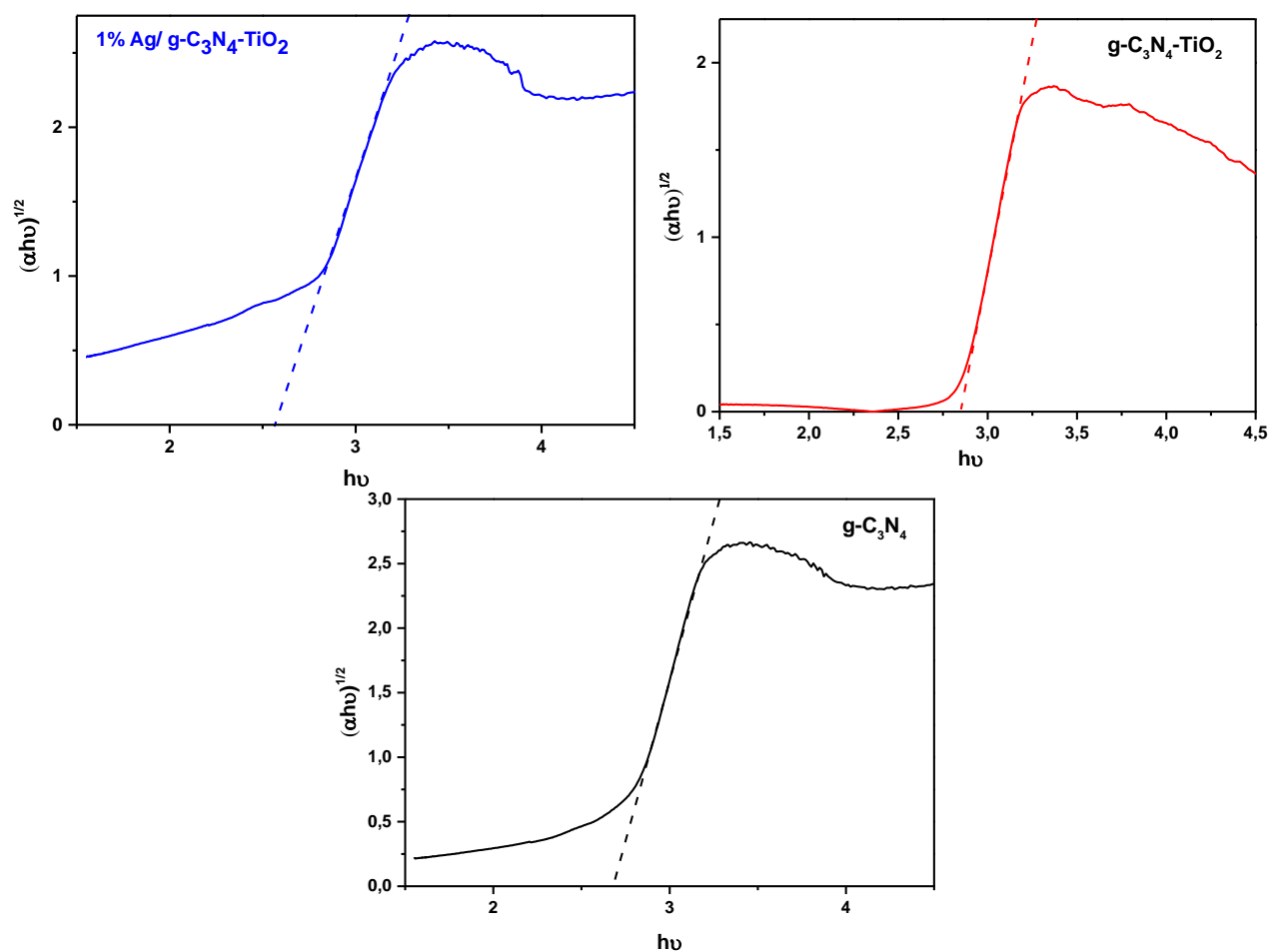


Figure III.17. Déterminations des énergies de gap de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ et $1\% \text{Ag/g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$

Tableau.III.3 Energies de gap de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ et $1\% \text{Ag/g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$

Matériaux	Energie de Gap (eV)
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	2,67
$\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$	2,85
$1\% \text{Ag/g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$	2,57

III.3.3. Caractérisation par Adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des matériaux $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ et $1\% \text{Ag/g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ sont représentés sur la figure III.18. Ces matériaux présentent des isothermes d'adsorption-désorption de type IV avec une boucle d'hystérésis H3, ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux confirmant la structure mésoporeuse des matériaux synthétisés. Les propriétés texturales de ces matériaux sont présentées dans le tableau III.4.

Le $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mésoporeux synthétisé dans ce travail en utilisant la SBA15 comme template a une surface spécifique de $30\text{m}^2/\text{g}$ plus élevée que celle de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ massique qui est généralement au-dessous de $10\text{m}^2/\text{g}$ [39, 44, 45]. Il faut cependant noter que la surface spécifique de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mésoporeux rapportée dans la littérature est bien plus importante pouvant atteindre $248\text{m}^2/\text{g}$ en faisant varier le rapport massique entre le dicyanamide et la SBA-15, la surface spécifique de $248\text{m}^2/\text{g}$ a été obtenue pour un rapport 1:0,5[46]. La différence entre les valeurs de la surface spécifique rapportées dans la littérature et celle obtenue dans ce travail pourrait s'expliquer par le fait que le template SBA-15 n'a pas été complètement éliminé lors du lavage par HF, mais également par la nature différente du précurseur (urée au lieu du dicyanamide) et le rapport massique différent entre l'urée et la SBA-15 qui est de 1 :1 au lieu de 1 :0,5.

La surface spécifique du composite $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ est doublée comparativement à celle de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ pur ce qui s'explique par le fait que la surface spécifique du composite est la somme pondérée des surfaces spécifiques de TiO_2 et $\text{g-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 ayant une surface spécifique de $102\text{m}^2/\text{g}$. Le volume poreux du composite $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ ($0,387\text{cm}^3/\text{g}$) est entre celui de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ pur ($0,404\text{cm}^3/\text{g}$) et celui de TiO_2 pur ($0,325\text{cm}^3/\text{g}$) en accord avec Alcludia-Ramos et al.[42] qui ont également rapporté que les volumes poreux des composites sont entre celui de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ pur et celui de TiO_2 pur ; La taille des pores du composite ($26,02\text{nm}$) est également entre celle de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ pur ($39,98\text{nm}$) et celle de TiO_2 pur ($11,01\text{nm}$). Par contre, ces auteurs ont rapporté que les tailles des pores des composites sont plus élevées que celles de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ pur et TiO_2 pur. Le tableau III.4 montre que les propriétés texturales du composite $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ sont dans l'ensemble préservées après dopage à l'argent à l'exception de la taille des pores qui a sensiblement augmenté.

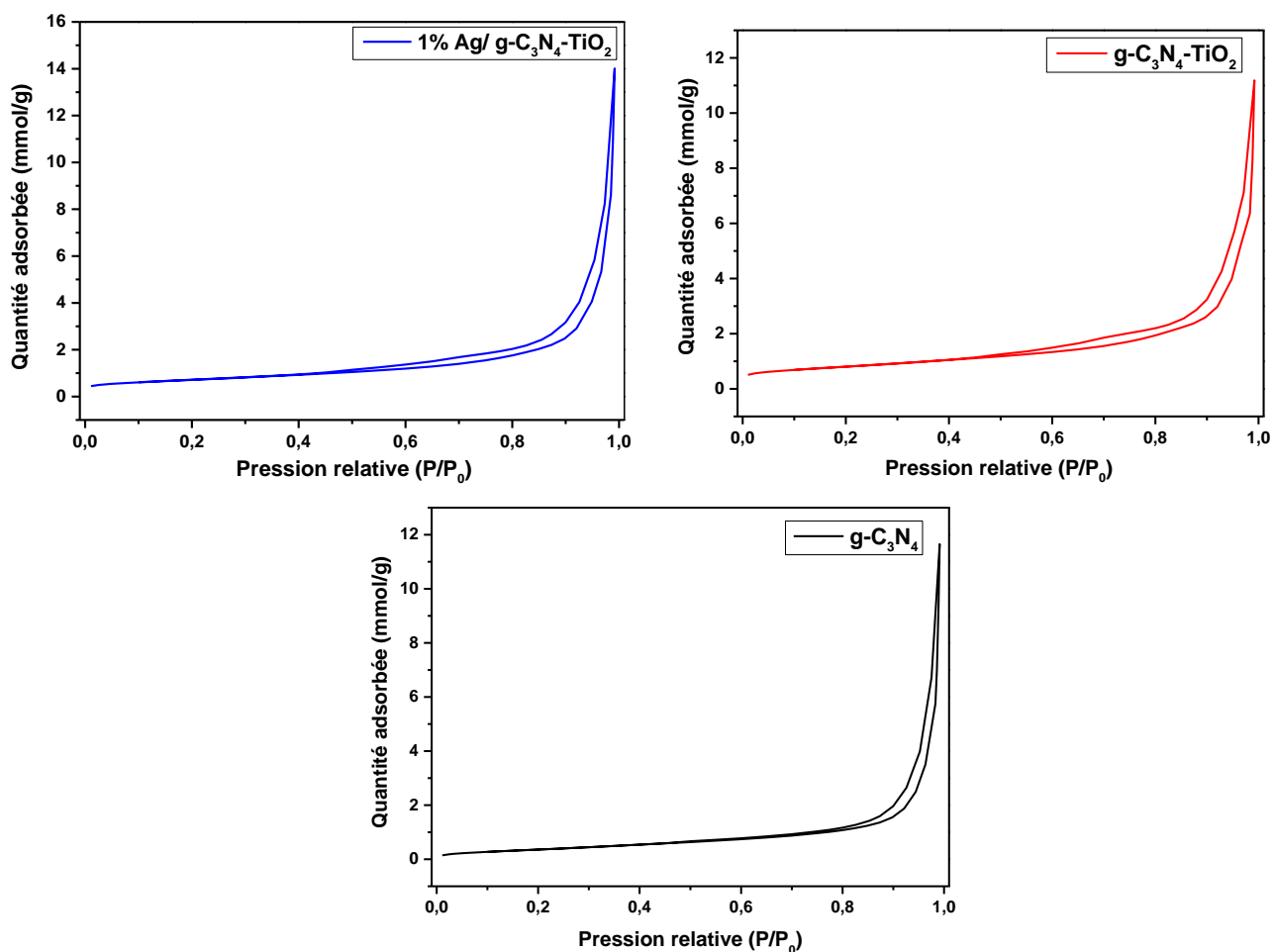


Figure III.18 Isothermes d'adsorption-désorption de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ et $1\% \text{Ag/g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$

Tableau III.4 Propriétés texturales de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ et $1\% \text{Ag/g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$

Catalyseurs	SBET(m^2/g)	Taille des pores (nm)	Volume poreux (cm^3/g)
TiO_2	102	11,01	0,325
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	30	39,98	0,404
$\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$	63	26,02	0,387
$1\% \text{Ag/g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$	57	29,94	0,486

III.4. Conclusion

Le dopage de TiO_2 mésoporeux par les métaux (Ag, La), par un non-métal (N), et le co-dopage (Ag, N), la synthèse de l'hétérojonction TiO_2 mésoporeux/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mésoporeux et le dopage par Ag du composite TiO_2 mésoporeux/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mésoporeux ont été adoptés comme stratégies pour inhiber la recombinaison des paires électron-trou et d'étendre l'activité de TiO_2 dans le visible. La caractérisation de ces matériaux a fait l'objet de ce troisième chapitre. A l'aide de plusieurs techniques (DRX, MET, MEB, MEB-EDX, XPS, UV-Vis en RD, adsorption d'azote et spectroscopie Raman) nous avons étudié dans la première partie l'influence du dopage métallique (Ag, La), du dopage non métallique(N), du co-dopage métallique-non métallique (Ag, N) sur les propriétés structurales, texturales et optiques de TiO_2 .

Les résultats exposés dans cette première partie ont montré que :

- TiO_2 synthétisé dans ce travail est sous forme anatase et est mésoporeux,
- la structure et la texture de TiO_2 mésoporeux ne sont pas altérées après monodopage par les métaux (Ag, La), par un non-métal (N), et après co-dopage (Ag,N) ,
- le dépôt de nanoparticules d'Ag à la surface de TiO_2 est bien mis en évidence, ceci les rend plus accessibles aux irradiations lumineuses pour les réactions photocatalytiques. Les nanoparticules d'argent de forme sphérique uniforme sont dispersées de manière homogène à la surface de TiO_2 et la taille des particules est principalement de l'ordre de 6 nm,
- pour le matériau 2% La/ TiO_2 il y a formation d'une liaison Ti-O-La à l'interface suite à l'insertion de Ti^{4+} dans le réseau de La_2O_3 ,
- pour le matériau 3N/ TiO_2 , l'azote est principalement chimisorbé à la surface de TiO_2
- le codopage de TiO_2 par (Ag, N) est mis en évidence par cartographie EDX des éléments du catalyseur 1%Ag- 3N / TiO_2 ,
- l'énergie de gap de TiO_2 mésoporeux a diminué après monodopage et co-dopage, la plus faible valeur a été obtenue pour le matériau codopé , l'énergie de gap est passée de 3,11 à 2,62 eV respectivement pour TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux codopé par Ag et N ce qui est attribué à l'effet de synergie entre N et Ag.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons montré que :

- le nitrure de carbone graphitique synthétisé dans ce travail est bien mésoporeux,
- la surface spécifique de $g-C_3N_4$ mésoporeux est supérieure à celle de $g-C_3N_4$ massique,
- la formation du composite mésoporeux $g-C_3N_4-TiO_2$ est bien mise en évidence,
- la surface spécifique du composite mésoporeux $g-C_3N_4-TiO_2$ est intermédiaire entre celles de $g-C_3N_4$ mésoporeux pur et TiO_2 mésoporeux pur,
- L'énergie de gap du composite $g-C_3N_4-TiO_2$ mésoporeux (2,85eV) est intermédiaire entre celle de TiO_2 mésoporeux (3,1eV) et de $g-C_3N_4$ mésoporeux (2,67eV); le couplage de $g-C_3N_4$ et TiO_2 permet de sensibiliser TiO_2 dans le domaine du visible; en outre ce couplage forme une hétérojonction de type II ce qui va inhiber la recombinaison des paires électron-trou,
- Le dopage à l'argent a diminué de façon significative l'énergie de gap du composite mésoporeux $g-C_3N_4-TiO_2$ qui est passée de 2,85eV à 2,57eV ce qui est attribué aux propriétés plasmoniques des nanoparticules d'argent.

Références

- [1] H. Chaker, L. Chérif-Aouali, S. Khaoulani, A. Bengueddach, S. Fourmentin, Photocatalytic degradation of methyl orange and real wastewater by silver doped mesoporous TiO_2 catalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 318 (2016) 142-149.
- [2] N. Agasti, N. Kaushik, One pot synthesis of crystalline silver nanoparticles, *Am. J. Nanomater*, 2 (2014) 4-7.
- [3] Y.-M. Liu, Y. Cao, N. Yi, W.-L. Feng, W.-L. Dai, S.-R. Yan, H.-Y. He, K.-N. Fan, Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane, *Journal of Catalysis*, 224 (2004) 417-428.
- [4] W. Zhang, C.I. Ratcliffe, I.L. Moudrakovski, S.T. John, C.-Y. Mou, J.A. Ripmeester, Characterization of the location and interfacial states of gallium in gallium/MCM-41 composites, *Microporous and mesoporous materials*, 79 (2005) 195-203.
- [5] A. Hegazy, E. Prouzet, Room temperature synthesis and thermal evolution of porous nanocrystalline TiO_2 anatase, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 245-254.
- [6] D. Monllor-Satoca, R. Gómez, M. González-Hidalgo, P. Salvador, The “Direct–Indirect” model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface, *Catalysis Today*, 129 (2007) 247-255.
- [7] A. Welte, C. Waldauf, C. Brabec, P.J. Wellmann, Application of optical absorbance for the investigation of electronic and structural properties of sol–gel processed TiO_2 films, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 7256-7259.
- [8] M.P. Kumar, R. Jagannathan, S. Ravichandran, Photoelectrochemical system for unassisted high-efficiency water-splitting reactions using N-doped TiO_2 nanotubes, *Energy & Fuels*, 34 (2020) 9030-9036.
- [9] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *science*, 293 (2001) 269-271.
- [10] Z. Xiong, J. Ma, W.J. Ng, T.D. Waite, X. Zhao, Silver-modified mesoporous TiO_2 photocatalyst for water purification, *Water research*, 45 (2011) 2095-2103.
- [11] Y. Cong, B. Tian, J. Zhang, Improving the thermal stability and photocatalytic activity of nanosized titanium dioxide via La^{3+} and N co-doping, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 376-381.
- [12] K.S. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and applied chemistry*, 57 (1985) 603-619.

- [13] K. Raj, B. Viswanathan, Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile, (2009).
- [14] K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H. Tidahy, H. Benaïssa, A. Aboukais, The effect of the use of lanthanum-doped mesoporous SBA-15 on the performance of Pt/SBA-15 and Pd/SBA-15 catalysts for total oxidation of toluene, *Applied Catalysis A: General*, 351 (2008) 82-87.
- [15] W. Zhou, F. Sun, K. Pan, G. Tian, B. Jiang, Z. Ren, C. Tian, H. Fu, Well-ordered large-pore mesoporous anatase TiO₂ with remarkably high thermal stability and improved crystallinity: preparation, characterization, and photocatalytic performance, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 1922-1930.
- [16] O. Pandoli, R. Martins, E. Romani, S. Paciornik, M. Maurício, H. Alves, F. Pereira-Meirelles, E. Luz, S. Koller, H. Valiente, Colloidal silver nanoparticles: an effective nano-filler material to prevent fungal proliferation in bamboo, *RSC advances*, 6 (2016) 98325-98336.
- [17] 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.
- [18] B. Bharti, S. Kumar, H.-N. Lee, R. Kumar, Formation of oxygen vacancies and Ti 3+ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Scientific reports*, 6 (2016) 1-12.
- [19] R. Jaiswal, N. Patel, D. Kothari, A. Miotello, Improved visible light photocatalytic activity of TiO₂ co-doped with Vanadium and Nitrogen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 126 (2012) 47-54.
- [20] T.H.M. Wint, M.F. Smith, N. Chanlek, F. Chen, T.Z. Oo, P. Songsiriritthigul, Physical origin of diminishing photocatalytic efficiency for recycled TiO₂ nanotubes and Ag-loaded TiO₂ nanotubes in organic aqueous solution, *Catalysts*, 10 (2020) 737.
- [21] J. Yuan, M. Chen, J. Shi, W. Shangguan, Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO₂ from urea and titanium tetrachloride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1326-1331.
- [22] T. Jia, F. Fu, D. Yu, J. Cao, G. Sun, Facile synthesis and characterization of N-doped TiO₂/C nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic performance, *Applied Surface Science*, 430 (2018) 438-447.
- [23] V. Etacheri, M.K. Seery, S.J. Hinder, S.C. Pillai, Highly visible light active TiO₂-x N x heterojunction photocatalysts, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 3843-3853.
- [24] M. Xing, J. Zhang, F. Chen, New approaches to prepare nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts and study on their photocatalytic activities in visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 563-569.

- [25] J. Thiel, L. Pakstis, S. Buzby, M. Raffi, C. Ni, D.e.J. Pochan, S.I. Shah, Antibacterial properties of silver-doped titania, *Small*, 3 (2007) 799-803.
- [26] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis, J. Moulder, In *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Muilenberg, GE, Ed, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, (1979) 38.
- [27] A.Y. Vasil'kov, R.I. Dovnar, S.M. Smotryn, N.N. Iaskevich, A.V. Naumkin, Plasmon resonance of silver nanoparticles as a method of increasing their antibacterial action, *Antibiotics*, 7 (2018) 80.
- [28] D. Gogoi, A. Namdeo, A.K. Golder, N.R. Peela, Ag-doped TiO₂ photocatalysts with effective charge transfer for highly efficient hydrogen production through water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020) 2729-2744.
- [29] W. Guan, F. Ji, Z. Xie, R. Li, N. Mei, Preparation and photocatalytic performance of nano-TiO₂ codoped with iron III and lanthanum III, *Journal of Nanomaterials*, 2015 (2015).
- [30] A.T. Dal'Toé, G.L. Colpani, N. Padoin, M.A. Fiori, C. Soares, Lanthanum doped titania decorated with silver plasmonic nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under UV-visible light, *Applied Surface Science*, 441 (2018) 1057-1071.
- [31] J. Guo, X. Cai, Y. Li, R. Zhai, S. Zhou, P. Na, The preparation and characterization of a three-dimensional titanium dioxide nanostructure with high surface hydroxyl group density and high performance in water treatment, *Chemical engineering journal*, 221 (2013) 342-352.
- [32] B. Wang, G. Zhang, Z. Sun, S. Zheng, R.L. Frost, A comparative study about the influence of metal ions (Ce, La and V) doping on the solar-light-induced photodegradation toward rhodamine B, *Journal of environmental chemical engineering*, 3 (2015) 1444-1451.
- [33] X. Lei, C. Chen, X. Li, X. Xue, H. Yang, Characterization and photocatalytic performance of La and C co-doped anatase TiO₂ for photocatalytic reduction of Cr (VI), *Separation and Purification Technology*, 161 (2016) 8-15.
- [34] B.M. Reddy, P.M. Srekanth, E.P. Reddy, Y. Yamada, Q. Xu, H. Sakurai, T. Kobayashi, Surface Characterization of La₂O₃- TiO₂ and V₂O₅/La₂O₃- TiO₂ Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 5695-5700.
- [35] H. Fallah Moafi, Photocatalytic self-cleaning properties of lanthanum and silver co-doped TiO₂ nanocomposite on polymeric fibers, *Iranian Journal of Catalysis*, 6 (2016) 281-292.
- [36] K. Parida, N. Sahu, Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 287 (2008) 151-158.
- [37] G. Camino, L. Operti, L. Trossarelli, Mechanism of thermal degradation of urea-formaldehyde polycondensates, *Polymer Degradation and Stability*, 5 (1983) 161-172.

- [38] M. Hosseini, Etude de catalyseurs Pd/Au déposés sur oxydes poreux, TiO₂ et TiO₂-ZrO₂, hautement structurés vis-à-vis de l'oxydation des Composés Organiques Volatils (COV), in, Littoral, 2008.
- [39] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nature materials*, 8 (2009) 76-80.
- [40] Z. Wang, Y. Huo, Y. Fan, R. Wu, H. Wu, F. Wang, X. Xu, Facile synthesis of carbon-rich g-C₃N₄ by copolymerization of urea and tetracyanoethylene for photocatalytic degradation of Orange II, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 358 (2018) 61-69.
- [41] H. Li, X. Wu, S. Yin, K. Katsumata, Y. Wang, Effect of rutile TiO₂ on the photocatalytic performance of g-C₃N₄/brookite-TiO₂-xNy photocatalyst for NO decomposition, *Applied Surface Science*, 392 (2017) 531-539.
- [42] M. Alcuía-Ramos, M. Fuentez-Torres, F. Ortiz-Chi, C. Espinosa-González, N. Hernández-Como, D. García-Zaleta, M. Kesarla, J. Torres-Torres, V. Collins-Martínez, S. Godavarthi, Fabrication of g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction composite for enhanced photocatalytic hydrogen production, *Ceramics International*, 46 (2020) 38-45.
- [43] R. Geng, J. Yin, J. Zhou, T. Jiao, Y. Feng, L. Zhang, Y. Chen, Z. Bai, Q. Peng, In situ construction of Ag/TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction nanocomposite based on hierarchical co-assembly with sustainable hydrogen evolution, *Nanomaterials*, 10 (2019) 1.
- [44] F. Dong, Z. Zhao, T. Xiong, Z. Ni, W. Zhang, Y. Sun, W.-K. Ho, In situ construction of g-C₃N₄/g-C₃N₄ metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis, *ACS applied materials & interfaces*, 5 (2013) 11392-11401.
- [45] S. Yan, Z. Li, Z. Zou, Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine, *Langmuir*, 25 (2009) 10397-10401.
- [46] H. Liu, H. Wu, J. Lv, G. Xu, X. Chen, X. Zhang, Y. Wu, SBA-15 templated mesoporous graphitic C₃N₄ for remarkably enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light, *Nano*, 14 (2019) 1950136.

Chapitre IV

Applications Photocatalytiques :

- Dégradation des micropolluants pharmaceutiques**
- Production de H₂ par dissociation de l'eau**

IV.1. Introduction

Ce chapitre traite des applications photocatalytiques des catalyseurs synthétisés dans ce travail. La première partie concerne la photodégradation de 2 micropolluants pharmaceutiques le paracétamol (antalgique) et la ciprofloxacine (antibiotique). L'activité photocatalytique des catalyseurs a été évaluée sous irradiation solaire et sous irradiation de la lumière visible (LED).

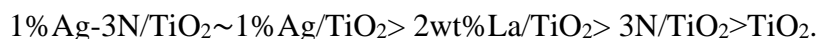
La deuxième partie concerne la production d'hydrogène par dissociation de l'eau sous irradiation d'un simulateur solaire sur TiO₂ mésoporeux monodopé et sous irradiation de la lumière visible (LED) sur TiO₂ mésoporeux codopé à l'azote et à l'argent.

IV.A. Dégradation de polluants Pharmaceutiques

IV.A.1. Photodégradation du Paracétamol(acétaminophène) sous irradiation solaire sur les catalyseurs à base de TiO₂ mésoporeux dopé et codopé

L'activité photocatalytique des catalyseurs à base de TiO₂ mésoporeux dopé et codopé dans la dégradation du paracétamol sous irradiation solaire est reportée sur la figure IV.I. Notons que l'adsorption du paracétamol sur TiO₂ est négligeable en raison de la neutralité du paracétamol.

La figure IV.I montre que la photolyse (sans catalyseur) est négligeable et que quel que soit le dopant la photoactivité est améliorée par rapport à celle de l'oxyde de titane mésoporeux pur. L'activité photocatalytique des catalyseurs sous irradiation solaire varie selon l'ordre décroissant suivant :



1%Ag-3N/TiO₂, 1%Ag/TiO₂ et 2wt%La/TiO₂ présentent des vitesses de dégradation du paracétamol similaires les 30 premières minutes ; au-delà de 30mn la vitesse de dégradation du paracétamol devient plus rapide sur 1%Ag-3N/TiO₂ et 1%Ag/TiO₂.

Sur les meilleurs catalyseurs 1%Ag-3N/TiO₂ et 1%Ag/TiO₂, 100% de dégradation du paracétamol sont obtenus après seulement 90 minutes de réaction sous irradiation de la lumière solaire naturelle tandis que O.Nasr et al.[1] ont obtenu 95% de dégradation de l'acétaminophène

après 180 minutes de réaction sur 1% Ag/TiO₂ P25 sous lumière solaire simulée ce qui pourrait être attribué à la surface spécifique plus élevée du TiO₂ mésoporeux (102m²/g contre 40m²/g pour TiO₂ P25)[2]. La surface plus élevée du TiO₂ mésoporeux conduit à une forte interaction métal-support, qui peut également être responsable d'une activité photocatalytique plus élevée. Il est important de noter que le **taux d'abattement du carbone organique total (COT) de 98%** a été atteint après 300 minutes de réaction sur le catalyseur **1%Ag/TiO₂**. L'activité accrue de TiO₂ mésoporeux après dopage à l'argent peut être attribuée à une forte inhibition de la recombinaison e⁻- h⁺ en raison de la formation d'une barrière de Schottky à l'interface Ag/ TiO₂[3], les nanoparticules d'Ag agissent comme un piège pour les électrons photogénérés, libérant ainsi des trous pour le processus de photo-oxydation. Des nanoparticules d'Ag hautement dispersées dans 1%Ag/TiO₂, une forte interaction métal-support, peuvent également être responsables de sa plus grande activité photocatalytique.

Il est surprenant de noter que le codopage de 1%Ag/TiO₂ par l'azote n'a pas amélioré sa photoactivité vis-à-vis de la dégradation du paracétamol contrairement à ce qui a été rapporté par M. Khan et al.[4] dans la dégradation du bleu de méthylène où TiO₂ codopé par Ag et N est plus actif que TiO₂ monodopé ce qui a été attribué à un effet de synergie entre Ag et N. Dans ce travail 1%Ag-3N/TiO₂ n'a pas été testé dans la dégradation du paracétamol le même jour que les autres catalyseurs ; bien que la température externe ait été sensiblement égale (T= 31°C) à celle du jour (T=28°C) où ont été testés les autres catalyseurs, l'indice UV pouvait être différent étant donné qu'il ne dépend pas de la température ce qui rend difficile la comparaison de la photoactivité de 1%Ag-3N/TiO₂ avec celles des autres catalyseurs vis-à-vis de la dégradation du paracétamol. En revanche cet effet de synergie entre Ag et N a été constaté dans la dégradation de la ciprofloxacine sous irradiation visible d'une lampe LED (Cf.§IV.A.2. a).

Le 2%La/TiO₂ mésoporeux est plus actif que La-TiO₂ préparé par synthèse directe en utilisant La₂O₃ comme source de lanthane[5]; sur le catalyseur 2%La/TiO₂ mésoporeux, 95,5% du polluant pharmaceutique ont été dégradés après 120 minutes d'irradiation solaire, tandis que sur La-TiO₂, 94% du colorant (bleu de méthylène) ont été dégradés après 180 minutes d'irradiation solaire. Des études ont rapporté que le dopage au lanthane augmentait la capacité d'adsorption des composés organiques et inhibait la recombinaison e⁻-h⁺ au cours de la réaction photocatalytique[6, 7]

Dans le cas de TiO_2 dopé à l'azote, l'amélioration de l'activité photocatalytique par rapport à celle de TiO_2 pur est attribuée à la diminution de l'énergie de gap (passant de 3,1 pour TiO_2 à 3,03eV pour 3N/ TiO_2), ce qui indique que davantage d'électrons et de trous photogénérés peuvent participer aux réactions photocatalytiques sous irradiation de la lumière visible[8-10]. L'amélioration de l'absorption de la lumière visible après dopage à l'azote peut être attribuée au rétrécissement de la bande interdite, à la création d'un niveau d'énergie d'impureté au-dessus de la bande de valence par les atomes d'azote ou même à des lacunes d'oxygène[11, 12].

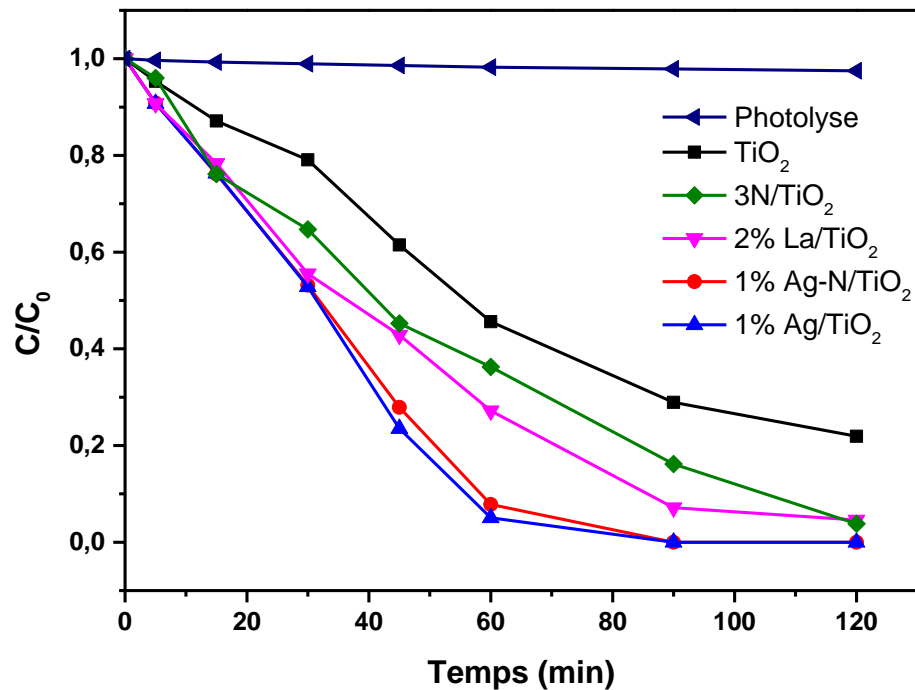


Figure IV.1 Dégradation du paracétamol sous irradiation solaire sur les catalyseurs à base de TiO_2 pur, et de TiO_2 dopé et codopé

La figure IV.2 montre les spectres UV de la photodégradation du paracétamol sur les catalyseurs à base de TiO_2 pur, et de TiO_2 dopé et codopé. Le paracétamol présente une bande caractéristique avec λ_{max} à 244 nm attribuée à la transition $n-\pi^*$ du groupe $\text{C}=\text{O}$. Après irradiation solaire, cette bande diminue progressivement lorsque le temps d'irradiation augmente et disparaît après 90 minutes d'irradiation pour les catalyseurs les plus performants 1%Ag/ TiO_2 et 1%Ag-N/ TiO_2 mettant en évidence l'oxydation du paracétamol. L'oxydation du paracétamol conduit à certains composés organiques intermédiaires tels que la benzoquinone, l'hydroquinone et le

benzène-triol[13]. La figure IV.2 ne montre aucune bande caractéristique de ces composés organiques intermédiaires. E.Moctuzuma et al.[13] ont rapporté la photodégradation du paracétamol sur TiO_2 sous irradiation UV; ces auteurs ont rapporté que les spectres UV de la photodégradation du paracétamol ont montré une autre bande avec λ_{max} à 320nm qui a été attribuée au p-nitrophénol[13, 14].

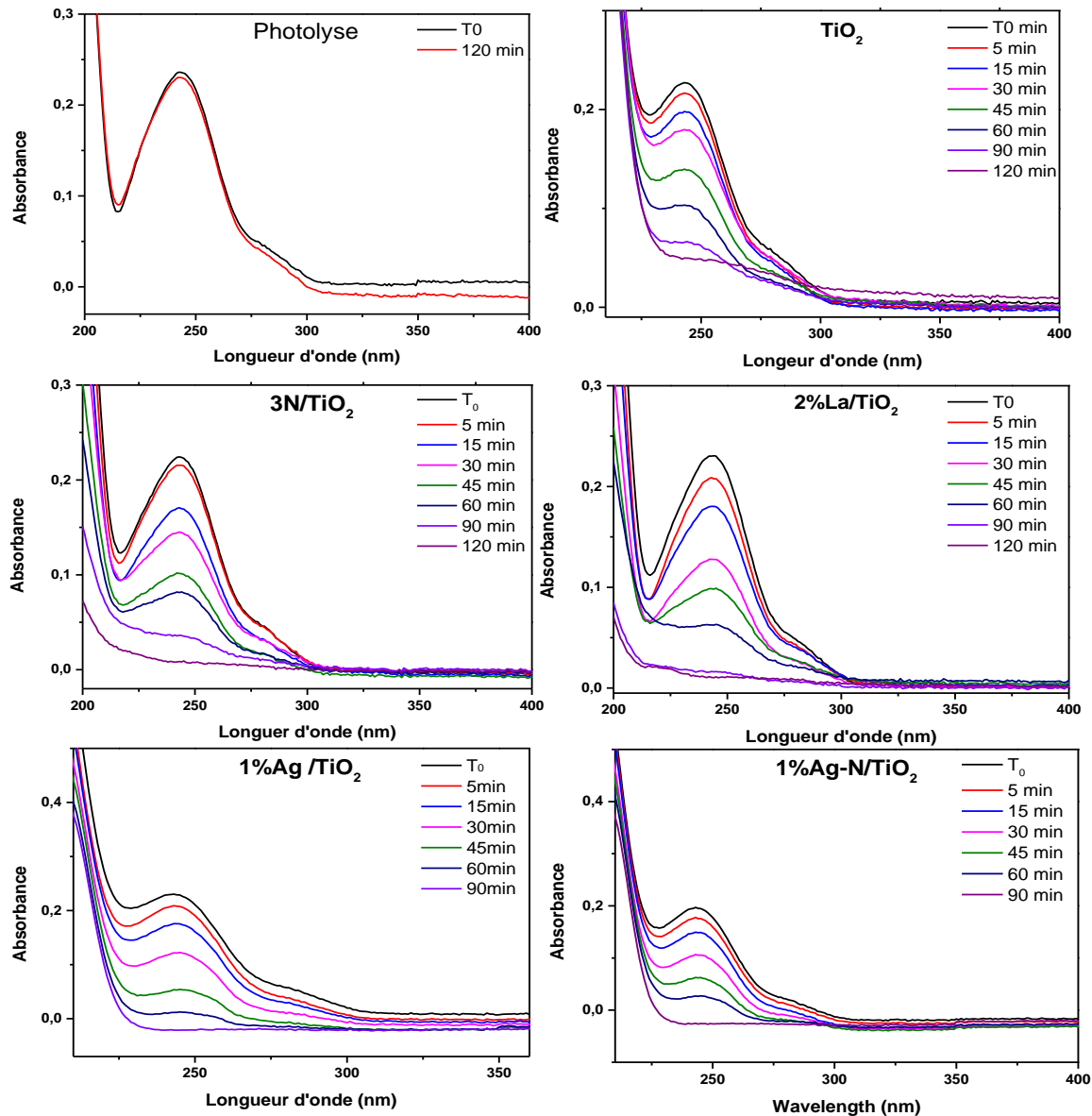


Figure IV.2 Spectres UV de la dégradation du paracétamol sous irradiation solaire sur les catalyseurs à base de TiO_2 pur, et de TiO_2 dopé et codopé

Le Tableau IV.1 montre d'une part que la photoactivité des matériaux testés le même jour dans la dégradation du paracétamol n'est pas corrélée à la surface spécifique et d'autre part que bien que le photocatalyseur le plus performant possède la plus faible énergie de gap, la photoactivité de ces matériaux n'est pas corrélée à l'énergie de gap ; en effet 3N/TiO₂ avec une énergie de gap plus faible que celle de 2%La/TiO₂ est moins actif.

Il est connu que l'activité photocatalytique de TiO₂ dopé augmente généralement avec un degré de cristallisation plus élevé, une taille de cristallite plus faible et une énergie de gap plus faible[15]. 2%La/TiO₂ a une énergie de gap plus élevée et est moins bien cristallisé que 3N/TiO₂. L'activité plus élevée de 2%La/TiO₂ comparativement à celle de 3N/TiO₂ pourrait donc être attribuée à la taille des cristallites, la caractérisation par MET de ces 2 catalyseurs est nécessaire pour pouvoir le confirmer.

Tableau IV.1 Taux de dégradation du paracétamol sur TiO₂ mésoporeux pur, dopé et codopé après 90 mn d'irradiation solaire

Matériaux	X (%)	Energie de gap(eV)	S _{BET} (m ² /g)
TiO ₂	70	3,10	102
2%La/TiO ₂	93	3,06	96
3N/TiO ₂	84	3,03	103
1% Ag/TiO ₂	100	2,65	90
1% Ag-N/TiO ₂	100	2.62	75

En plus d'une activité photocatalytique plus élevée du photocatalyseur le plus performant, sa stabilité vis-à-vis de la photocorrosion est un facteur crucial qui est généralement pris en compte pour décider de son employabilité pour les applications industrielles. Par conséquent, pour étudier l'effet de la photocorrosion sur le catalyseur le plus performant 1%Ag/TiO₂, la dégradation photocatalytique du paracétamol a été effectuée au cours des trois cycles successifs. Après chaque cycle, le catalyseur a été séparé par centrifugation du mélange réactionnel, lavé et séché à 60°C avant d'être réutilisé. Comme la montre la figure IV.3, l'activité

photocatalytique est pratiquement inchangée après les deux premiers cycles et diminue légèrement après le troisième cycle, ce qui montre une grande stabilité de ce catalyseur. La légère diminution de l'activité après le troisième cycle pourrait s'expliquer par la faible perte de catalyseur après les centrifugations et rinçages après chaque cycle.

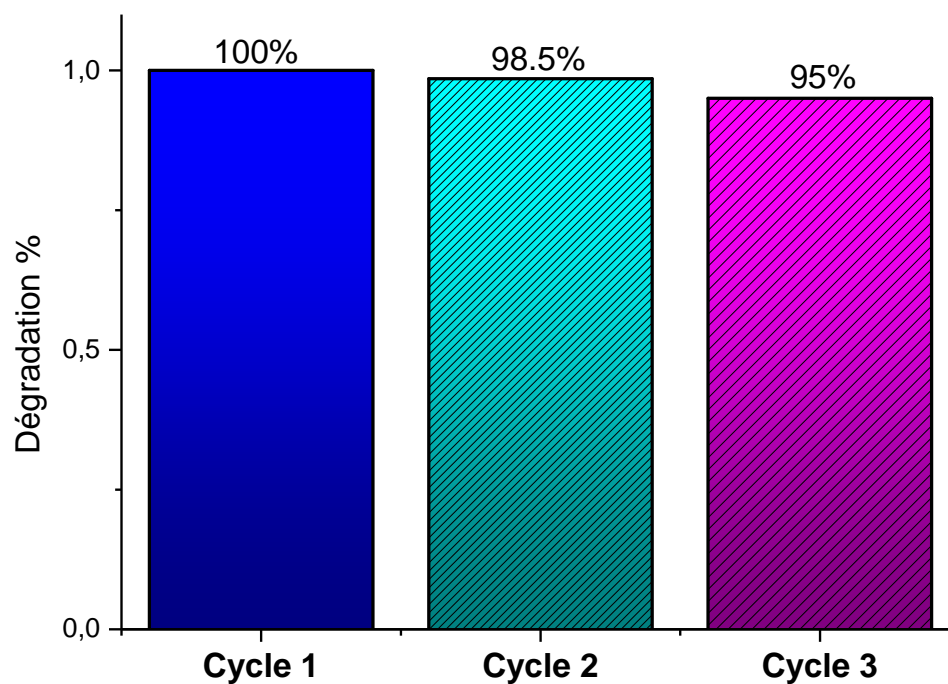


Figure IV.3 Recyclage de la dégradation photocatalytique du paracétamol sur 1% Ag/TiO₂ sous irradiation solaire

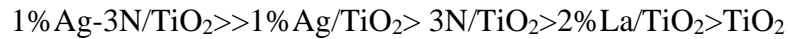
IV.A.2. Photodégradation du ciprolo(n)ciprofloxacine) sur les catalyseurs à base de TiO₂ mésoporeux dopé et codopé

a- Sous irradiation visible d'une lampe LED ($\lambda=450\text{nm}$)

L'activité photocatalytique des catalyseurs à base de TiO₂ mésoporeux dopé et codopé dans la dégradation du ciprolo(n)ciprofloxacine) sous irradiation visible d'une lampe LED est reportée sur la figure IV.4.

La figure IV.4 montre que la photolyse (sans catalyseur) est négligeable et que quel que soit le dopant la photoactivité est améliorée par rapport à celle de l'oxyde de titane mésoporeux pur.

L'activité photocatalytique des catalyseurs sous irradiation LED après 120min varie selon l'ordre décroissant suivant (figure IV.4) :



Le codopage de TiO_2 à l'azote et à l'argent améliore considérablement sa photoactivité vis à vis de la dégradation du Ciprolon. $1\% \text{Ag-3N/TiO}_2$ avec l'énergie de bande interdite la plus étroite (2.62eV) est le photocatalyseur le plus actif avec 83% de dégradation de la ciprofloxacine après 120min d'irradiation LED. L'effet de synergie entre N et Ag dans $1\% \text{Ag-3N-TiO}_2$ améliore l'activité photocatalytique sous irradiation de la lumière visible via le rétrécissement de la bande interdite pour améliorer l'absorption de la lumière visible [16, 17]. C. Gaidau et al. [17] ont rapporté que le dopage de TiO_2 et N-TiO_2 par Ag améliore la dégradation photocatalytique du colorant orange II sous irradiation de la lumière visible, ce qui est attribué à Ag et N qui déplacent l'absorbance du domaine UV vers le domaine visible. L.G. Devi et al. [18] ont rapporté que Ag/N-TiO_2 est plus actif pour la photodégradation du phénol sous irradiation solaire (64% et 92% respectivement en l'absence et en présence d'accepteurs d'électrons) que TiO_2 monodopé (Ag/TiO_2 : 46%, N-TiO_2 : 59%) et TiO_2 non dopé (38%) en raison des électrons excités qui sont piégés par les lacunes d'oxygène créées par le dopant et les trous qui sont piégés dans les niveaux localisés attribués au N 2p créés juste au-dessus de la bande de valence de TiO_2 . En outre, le mélange de TiO_2 et de N-TiO_2 est plus efficace pour la photodégradation du phénol sous irradiation solaire. Le mélange des états 2p de l'oxygène et de l'azote crée un chemin plus facile pour le déplacement des trous. Comme les niveaux de Fermi de Ag et de N sont inférieurs à celui de TiO_2 , les électrons photoexcités sont transférés de la bande de conduction vers les éléments dopants à la surface de TiO_2 , tandis que les trous photogénérés de la bande de valence restent dans TiO_2 , ce qui réduit la recombinaison électron-trou et augmente les réactions photocatalytiques [17].

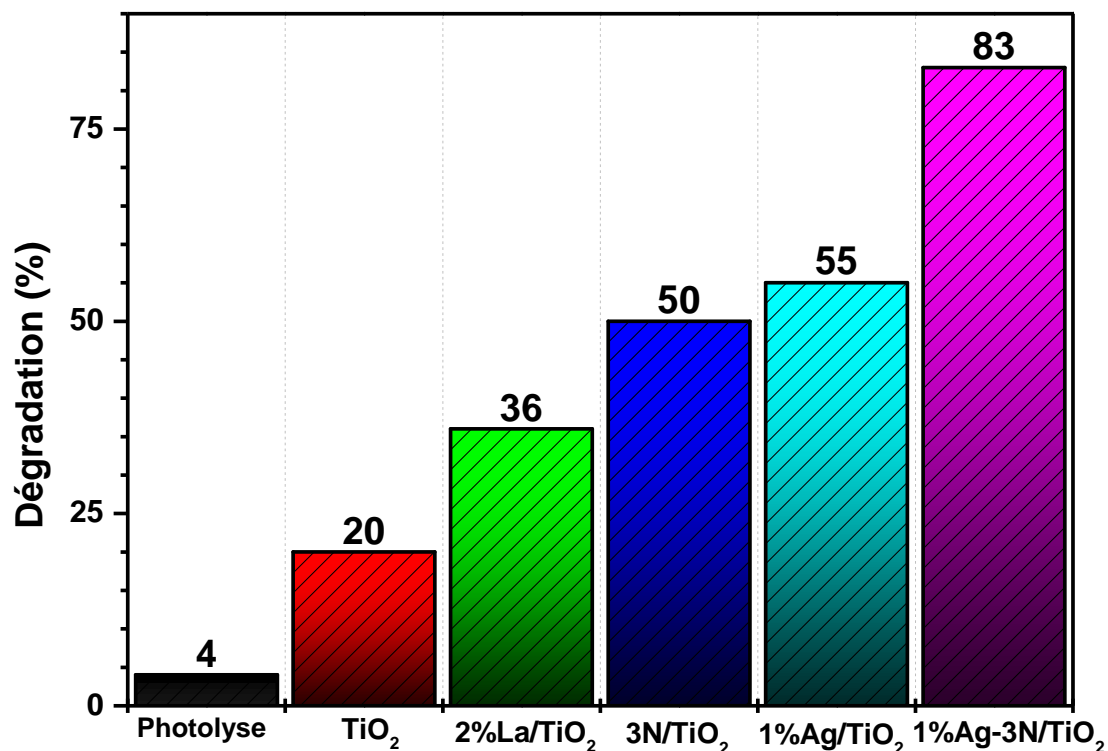


Figure IV.4 Taux de dégradation du Ciprolon sur TiO₂ mésoporeux pur, dopé et codopé après 120min d'irradiation LED

La figure IV.5 montre les spectres UV de la photodégradation du Ciprolon sur les catalyseurs à base de TiO₂ pur, et de TiO₂ dopé et codopé sous irradiation LED. L'absorbance UV-Vis maximale du Ciprolon ($\lambda=273\text{nm}$) diminue avec l'augmentation du temps d'irradiation. En particulier, la concentration du Ciprolon diminue de 83% après 120 minutes sous irradiation LED pour le catalyseur le plus performant 1%Ag-3N/TiO₂. Notons qu'aucune autre bande n'a été observée sur les spectres UV ce qui est en accord avec les résultats publiés [19-25] et donc aucun intermédiaire n'a pu être détecté grâce à la spectroscopie UV-Vis. Yu et al. [25] ont rapporté que le décalage de la bande caractéristique de la ciprofloxacine vers les longueurs d'ondes plus petites après augmentation du temps d'irradiation est dû à la minéralisation des molécules de ciprofloxacine déjà dégradées. Le décalage de la bande caractéristique de la ciprofloxacine est également observé sur les spectres des catalyseurs dopés à l'azote et/ou à l'argent. Il convient de relever avec intérêt que le décalage le plus significatif est celui observé sur le spectre de 1%Ag-3N/TiO₂ mettant en évidence une meilleure minéralisation sur le catalyseur présentant le meilleur taux de dégradation du Ciprolon.

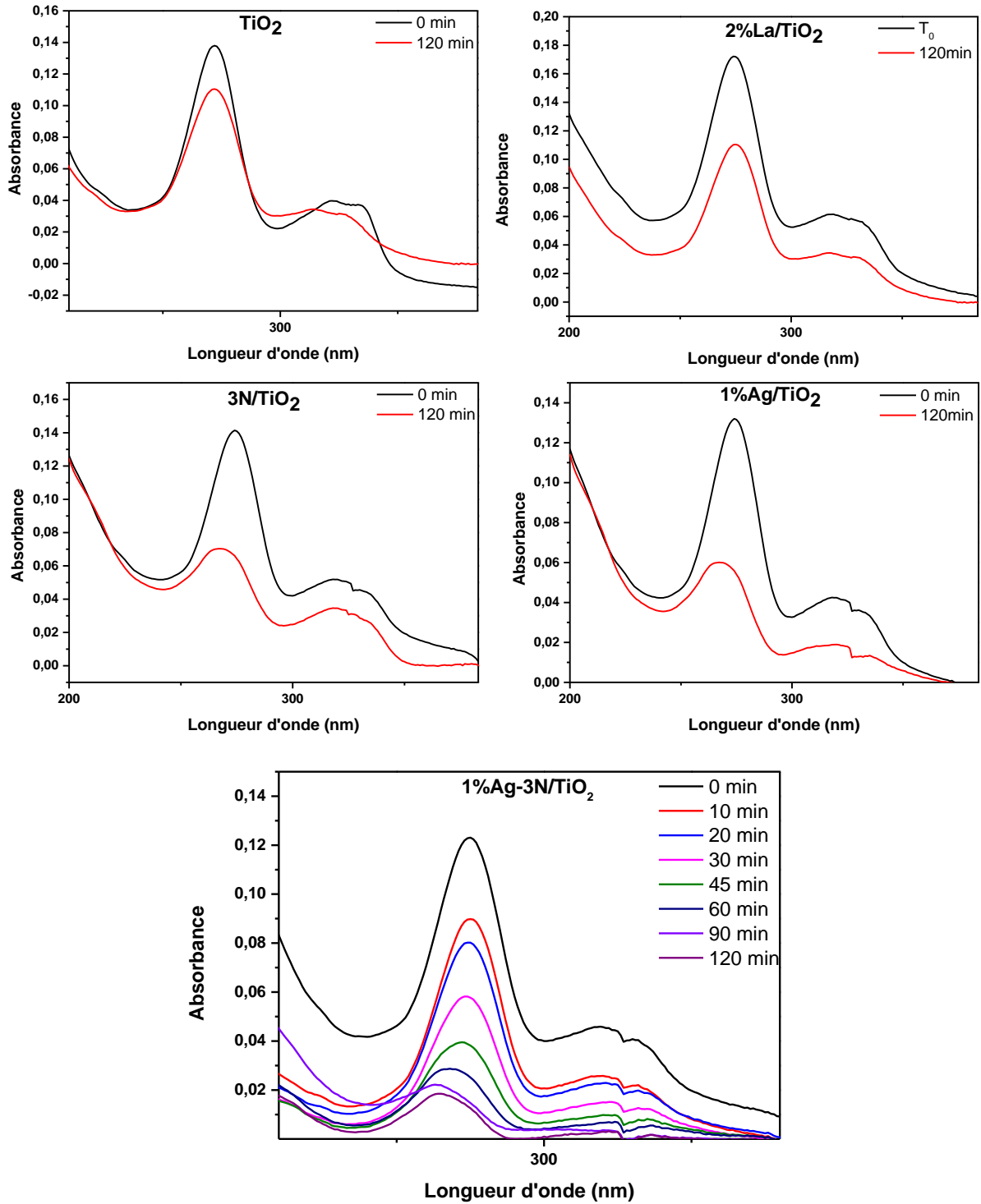


Figure IV.5 Spectres UV de la dégradation du Ciprolon sur TiO₂ mésoporeux pur, dopé et codopé sous irradiation LED

Le Tableau IV.2 montre d'une part que la photoactivité de TiO₂ mésoporeux pur, dopé et codopé dans la dégradation du Ciprolon sous irradiation LED n'est pas corrélée à la surface spécifique et d'autre part qu'elle est corrélée à l'énergie de gap contrairement à ce qui a été trouvé dans la dégradation du paracétamol sous irradiation solaire. La photoactivité dépend également de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule [26].

Tableau IV.2 Taux de dégradation du ciprolon sur TiO₂ mésoporeux pur, dopé et codopé après 120 mn d'irradiation LED

Matériaux	X(%)	Energie de gap(eV)	S _{BET} (m ² /g)
TiO ₂	20	3,10	102
2%La/TiO ₂	36	3,06	96
3N/TiO ₂	50	3,03	103
1% Ag/TiO ₂	55	2,65	90
1% Ag-N/TiO ₂	83	2,62	75

b-Sous irradiation solaire naturelle

Les figure IV.6 et IV.7 montrent respectivement la cinétique sous irradiation LED et solaire et les spectres UV de la photodégradation du ciprolon sous irradiation solaire sur le catalyseur le plus performant 1wt% Ag /3N-TiO₂. La cinétique de dégradation du ciprolon est plus rapide sous irradiation solaire ; en effet la concentration du ciprolon diminue de 82 % et devient nulle après 120 min et seulement 60 min respectivement après 'irradiation LED et solaire. L'activité photocatalytique plus élevée de 1% Ag/3N-TiO₂ sous irradiation solaire pourrait s'expliquer par l'intensité plus élevée de la lumière solaire. Duran-Alvarez et al.[27] ont rapporté que la dégradation de la ciprofloxacine sur TiO₂ synthétisé par sol-gel et codopé par deux métaux nobles l'argent et

l'or atteint 99% sous irradiation solaire simulée après plus de 180min, et donc après un temps 3 fois plus élevé que celui obtenu dans ce travail sur TiO₂ codopé à l'argent et à l'azote sous irradiation solaire naturelle. En outre la source d'azote dans ce travail est l'urée dont le prix est très bas comparativement au précurseur de l'or utilisé par Duran-Alvarez et al.[27] ; le prix du catalyseur est un facteur crucial pour décider de son employabilité pour les applications industrielles, il ne doit pas être un fardeau pour un procédé catalytique donné. La photoactivité très élevée de 1%Ag-3N/TiO₂ pourrait s'expliquer par l'effet de synergie entre Ag et N.

Le dopage de TiO₂ mésoporeux par les non métaux (C, N, S, etc.) peut élargir sa bande de valence et réduire la bande interdite afin que la surface soit plus susceptible de générer des électrons et des trous hautement actifs ce qui rend le photocatalyseur TiO₂ plus efficace[28-33] tandis que le dopage à l'argent conduit à une forte inhibition de la recombinaison e⁻-h⁺ en raison de la formation de la barrière de Schottky à l'interface Ag/TiO₂[34]. Les effets conjugués d'un non métal N et d'un métal noble Ag sont à l'origine de la meilleure photoactivité de 1%Ag-3N/TiO₂ comparativement aux photocatalyseurs monodopés par Ag ou N.

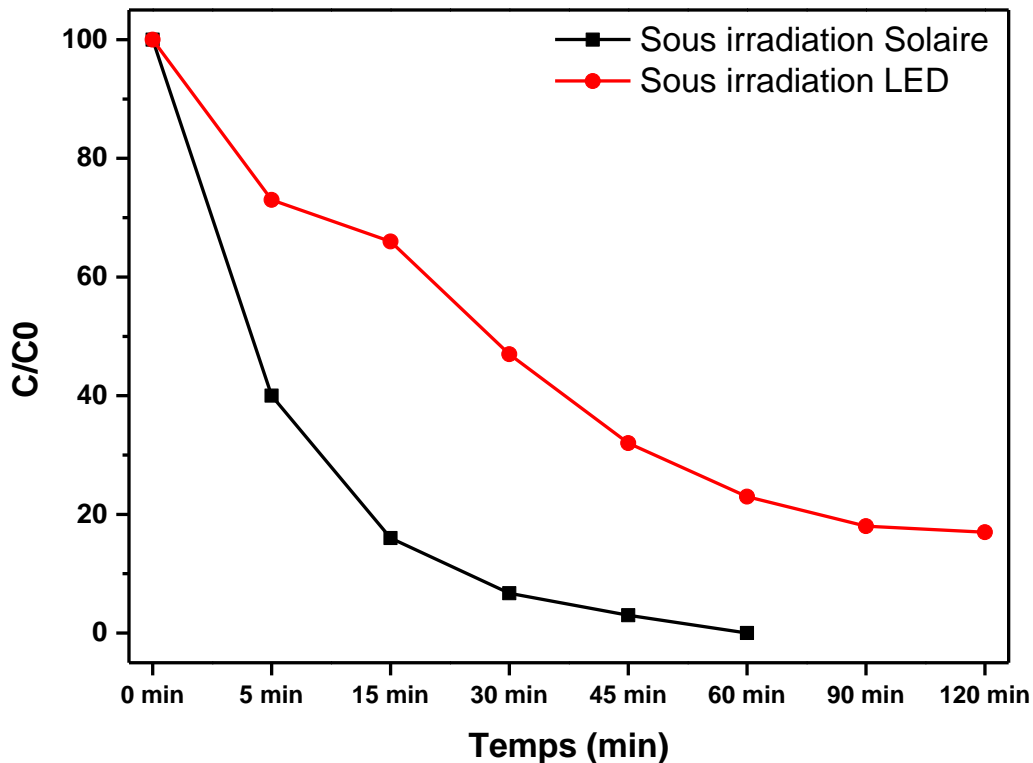


Figure IV.6 Dégradation du ciproloxon sous irradiation LED et solaire sur le catalyseur le plus performant 1%Ag /3N-TiO₂

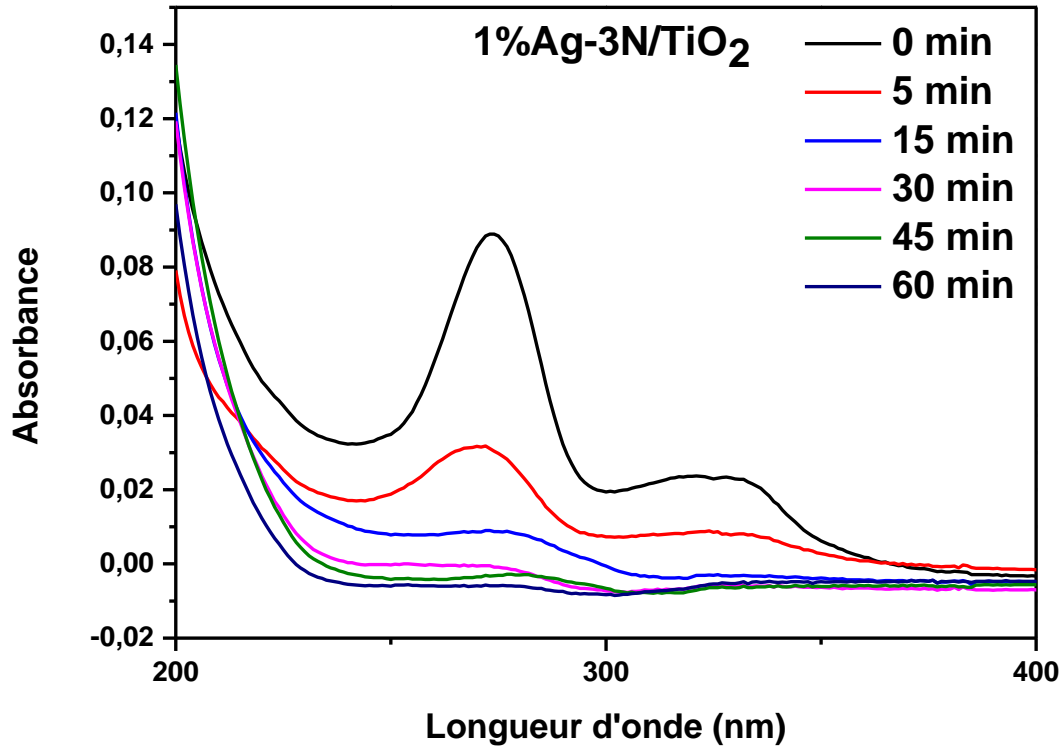


Figure IV.7 Spectres de dégradation du ciprolole sur 1%Ag-3N/TiO₂ sous irradiation solaire

Pour étudier la stabilité du catalyseur le plus performant 1%Ag-N/TiO₂, la dégradation photocatalytique du ciprolole sous irradiation solaire a été effectuée au cours de trois cycles successifs selon le protocole décrit au paragraphe IV.A.1.1.

La figure IV.8 montre que le taux de dégradation du ciprolole passe de 100% à 83% pour le deuxième cycle puis devient stable lors du troisième cycle. La diminution de l'activité lors du 2^{ème} cycle pourrait s'expliquer par l'instabilité de l'azote dans le réseau de TiO₂ ; en effet les dopants N peuvent sortir du réseau et former N₂ ou des oxynitrures[35-37]. En revanche, Gao et al.[38] ont rapporté que le dopage à l'argent améliore partiellement la stabilité de l'azote dans le réseau de TiO₂ ce qui pourrait expliquer la diminution modérée de l'activité au cours du deuxième cycle et sa stabilité lors du troisième cycle.

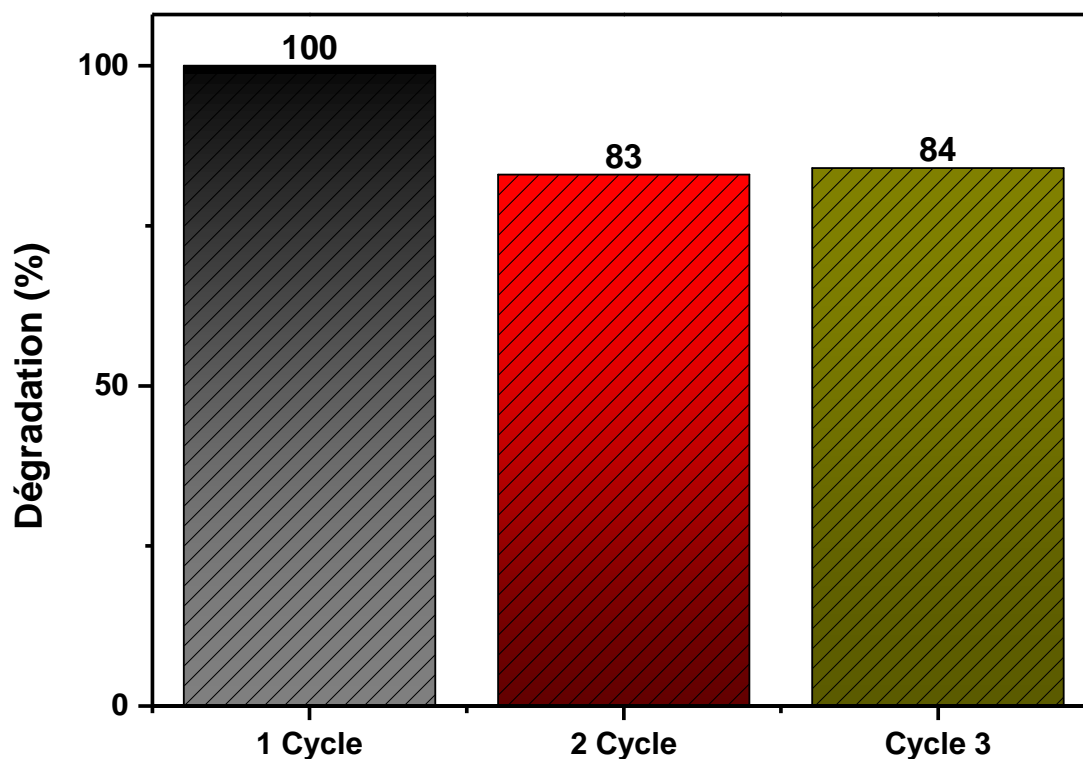
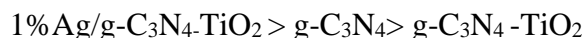


Figure IV.8 Recyclage de la dégradation photocatalytique du ciprofloxacin sur 1% Ag-N/TiO₂ sous irradiation solaire

IV.A.3. Photodégradation du Paracétamol et du Ciprofloxacin sur les catalyseurs à base de g-C₃N₄ sous irradiation LED

L'activité photocatalytique des catalyseurs à base de g-C₃N₄ dans la dégradation du paracétamol et du ciprofloxacin après 120mn d'irradiation LED varie selon l'ordre décroissant suivant (figures IV.9 et IV.11)



Le dopage de g-C₃N₄-TiO₂ à l'argent améliore considérablement sa photoactivité vis à vis de la dégradation du paracétamol qui passe de 18% à 50% respectivement pour g-C₃N₄-TiO₂ et 1%Ag/g-C₃N₄-TiO₂ après 120mn d'irradiation LED. Dans la dégradation du ciprofloxacin cette amélioration est plus modérée, en effet le taux de dégradation passe de 17% à 39%. Notons que g-C₃N₄ présente la même photoactivité dans la dégradation du paracétamol et du ciprofloxacin (32% de conversion). Le spectre UV de la dégradation du paracétamol sur g-C₃N₄ (**Figure IV.10**) montre un épaulement aux alentours de $\lambda = 220\text{nm}$ que nous n'avons pas pu identifier.

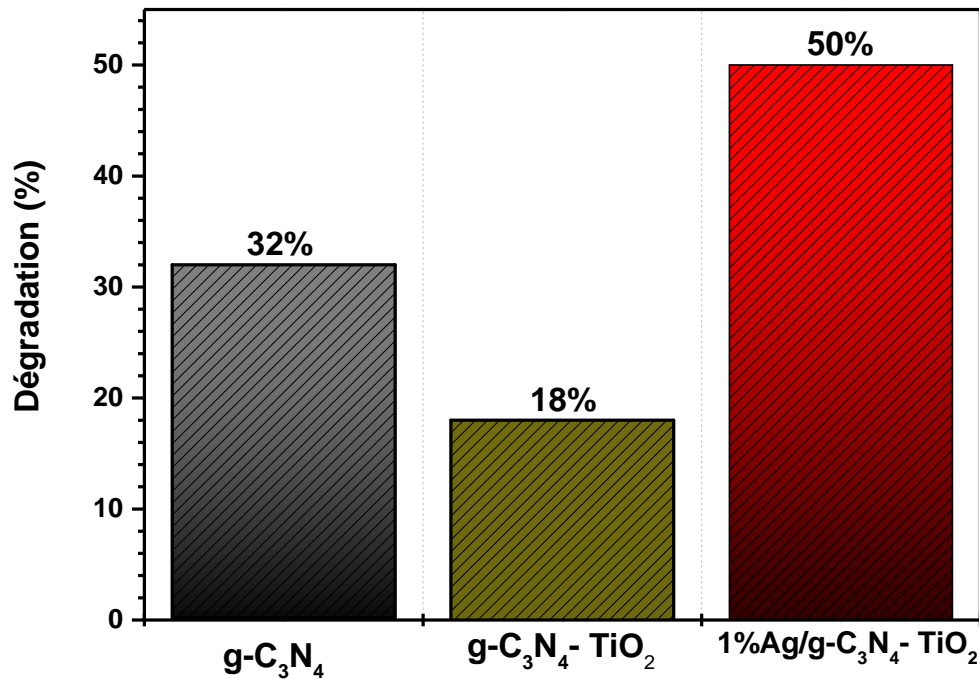


Figure IV.9 Taux de dégradation du paracétamol sur les catalyseurs à base de $g-C_3N_4$ après 120 mn d'irradiation LED

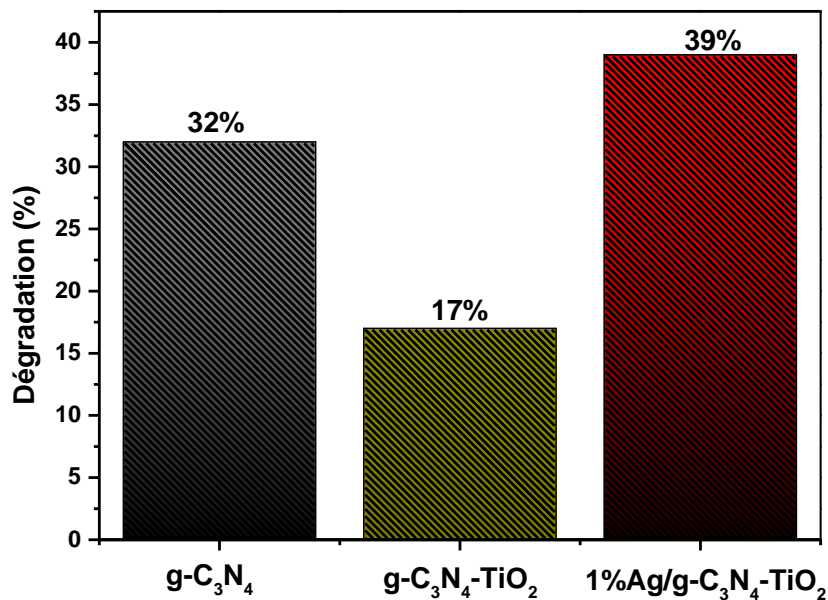


Figure IV.11 Taux de dégradation du ciprofloxacin sur les catalyseurs à base de $g-C_3N_4$ Après 120 mn d'irradiation LED

Les spectre UV de la dégradation du ciprofloxacin sur $g-C_3N_4$ et 1%Ag/ $g-C_3N_4-TiO_2$ (Figure IV.12) montrent un épaulement aux alentours de $\lambda=220nm$ que nous n'avons pas pu identifier.

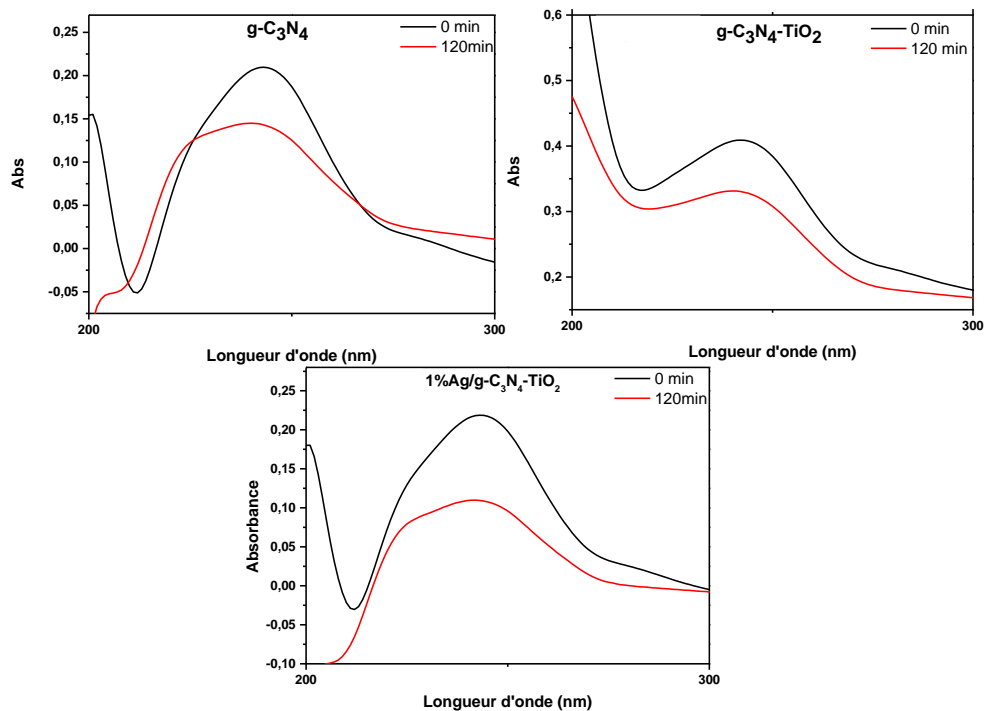


Figure IV.10 Spectres UV de dégradation du paracétamol sur les catalyseurs à base de $g-C_3N_4$ après 120 mn d'irradiation LED

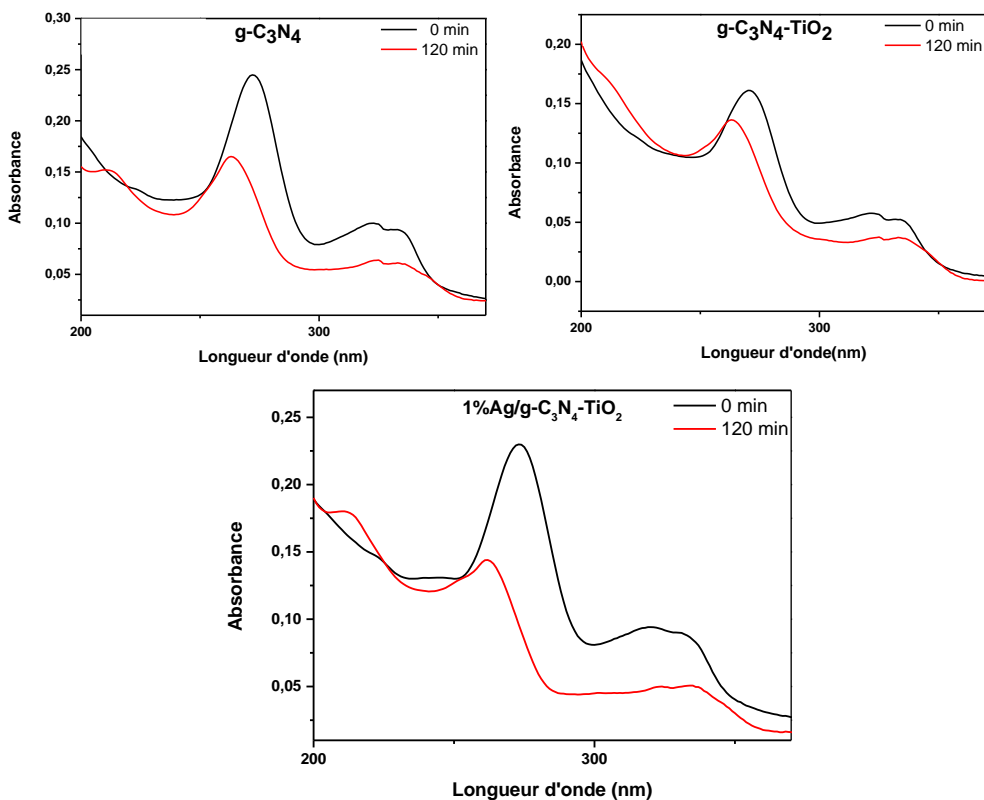


Figure IV.12 Spectres UV de dégradation du ciprofloxacin sur les catalyseurs à base de $g-C_3N_4$ après 120 mn d'irradiation LED

Les Tableaux IV.3 et IV.4 montrent d'une part que la photoactivité des catalyseurs à base de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dans la dégradation du paracétamol et du ciproloxon sous irradiation LED n'est pas corrélée à la surface spécifique et d'autre part qu'elle est corrélée à l'énergie de gap comme cela a été trouvé dans la dégradation du ciproloxon sous irradiation LED et contrairement à ce qui a été trouvé dans la dégradation du paracétamol sous irradiation solaire sur les catalyseurs à base de TiO_2 mésoporeux. $1\% \text{Ag}/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ avec l'énergie de bande interdite la plus étroite ($2,57\text{eV}$) est le photocatalyseur le plus actif dans la dégradation du paracétamol et du ciproloxon sous irradiation LED sur les catalyseurs à base de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Chen et al.[39] ont rapporté que sur le composite $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ la dégradation du méthylorange et du Phénol atteint 50%, respectivement après 180mn et 150mn sous irradiation visible. Ces mêmes auteurs ont rapporté que le dopage du composite $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ par Ag améliore son activité dans la dégradation du Phénol qui passe de 25% à 95% de dégradation après 6h de réaction sous irradiation visible.

Il est étonnant que le composite $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ présente une activité plus faible que celle de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dans la dégradation des 2 micropolluants pharmaceutiques modèles contrairement aux résultats publiés [40-42] où le composite $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ est plus actif ce qui a été attribué à l'effet de synergie entre $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et TiO_2 . Cependant, d'autres auteurs [40, 43, 44] ont rapporté que le rapport massique entre $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et TiO_2 influence de façon importante l'efficacité de la photodégradation. Xing Zhong et al.[44] ont rapporté que le composite $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ avec un rapport massique 4:1 présentait une plus faible activité que celle de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ pur dans la dégradation de la Rhodamine B. En revanche, pour un rapport massique 1:1 le composite présentait une activité optimale dans la dégradation de la Rhodamine B qui est bien plus élevée que celle de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ pur. Zhao et al.[40] ont rapporté que le rapport massique optimal entre $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et TiO_2 était égal à 2 dans la dégradation du phénol sous lumière visible et UV. Il ressort des résultats publiés que la photoactivité du composite $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ dépend du rapport massique entre $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et TiO_2 , et le rapport massique optimal dépend de la nature du polluant à dégrader. Une quantité excessive de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ par rapport à celle de TiO_2 bloque le transfert d'électrons entre $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et TiO_2 , et donc réduit la séparation des charges photogénérées [44, 45].

Le rapport massique dans le composite que nous avons synthétisé est de 4 :1 ce qui pourrait expliquer la plus faible activité du composite par rapport à celle g-C₃N₄ pur en accord avec ce qui a été publié par Xing Zhong et al.[44].

Tableau IV.3 Taux de dégradation du paracétamol sur les catalyseurs à base de g-C₃N₄ Après 120 mn d'irradiation LED

Matériaux	X(%)	Energie de gap(eV)	S _{BET} (m ² /g)
g-C ₃ N ₄	32	2,67	30
g-C ₃ N ₄ - TiO ₂	18	2,85	63
1% Ag/g-C ₃ N ₄ - TiO ₂	50	2,57	57

Tableau IV.4 Taux de dégradation du ciprolon sur les catalyseurs à base de g-C₃N₄ après 120 mn d'irradiation LED

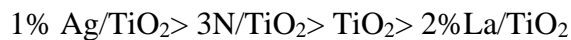
Matériaux	X(%)	Energie de gap(eV)	S _{BET} (m ² /g)
g-C ₃ N ₄	32	2,67	30
g-C ₃ N ₄ - TiO ₂	17	2,85	63
1% Ag/g-C ₃ N ₄ - TiO ₂	39	2,57	57

IV.B. Production d'hydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau

L'activité photocatalytique des catalyseurs à base de TiO₂ mésoporeux pur et dopé dans la production d'hydrogène par dissociation de l'eau sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire est reportée sur la figure IV.13 et celle de TiO₂ mésoporeux codopé à l'azote et à l'argent sous irradiation visible LED est reportée sur la figure IV.14. Les catalyseurs à base de TiO₂ mésoporeux pur et dopé ont été testés au laboratoire de « Materials Research Centre » à l'Université de Swansea (Royaume Uni) et le catalyseur codopé à l'Université autonome de Barcelone. Nous avons reporté l'activité de TiO₂ mésoporeux codopé à titre indicatif.

La figure IV.13 montre que la production de H₂ augmente de manière presque linéaire avec le temps de réaction. Pour le meilleur catalyseur 1% Ag/TiO₂, le taux de production de H₂ est exalté après 3h de réaction ce qui pourrait être expliqué comme suit: la présence de petites quantités de citrate trisodique (utilisé comme agent réducteur de Ag⁺) à la surface de Ag diminue le contact effectif du réactif avec le photocatalyseur, comme observé avec 1,5 % Ag/TiO₂ P25 obtenu en utilisant l'acide ascorbique comme agent réducteur de Ag⁺ [46]; avec l'augmentation du temps de contact, la couche de citrate trisodique se dissout dans la solution, libérant la surface de Ag, ce qui explique l'augmentation de l'activité. La présence du citrate trisodique a été confirmée par spectroscopie RAMAN.

L'activité photocatalytique des échantillons varie selon l'ordre décroissant suivant :



Il est intéressant de noter que dans cette série de catalyseur 1% Ag/TiO₂ mésoporeux est le catalyseur le plus actif à la fois pour la photodégradation du paracétamol et la production de H₂ par dissociation de l'eau. L'activité photocatalytique la plus élevée obtenue est de 1729 μmol H₂ g⁻¹h⁻¹, ce qui dépasse largement celle obtenue sur TiO₂ mésoporeux pur (875 μmol H₂ g⁻¹h⁻¹).

D'autre part, pour les autres catalyseurs, le classement des activités est différent de celui obtenu pour la photodégradation du paracétamol. Notons que 2%La/TiO₂ est moins actif que TiO₂. Liu et al.[47] ont rapporté qu'une quantité appropriée de TiO₂ dopé au lanthane améliorerait la production photocatalytique d'hydrogène par dissociation de l'eau, mais qu'un excès d'ions lanthane l'inhibait en bloquant les sites actifs de TiO₂. Dans notre cas, nous ne pouvons pas avancer cette explication puisque 2%La/TiO₂ est plus actif que TiO₂ dans la photodégradation du paracétamol.

L'effet négatif du lanthane pourrait s'expliquer par le fait que le lanthane déplace la BCM (minimum de la bande de conduction) en dessous du potentiel de réduction H^+/H_2 , ce qui signifie qu'il ne répond pas à l'exigence du water splitting comme ce qui a été rapporté pour le dopage au cobalt[48, 49]. Ce résultat est en contradiction avec ce qui a été rapporté par R. Shwetharani et al. en utilisant du La-TiO₂ préparé par synthèse directe en utilisant La₂O₃ comme source de lanthane[5]. Dans notre étude, le lanthane n'est pas incorporé dans le réseau du TiO₂ contrairement à ce qui a été rapporté par R.Shwetharani et al. ce qui pourrait expliquer ce résultat contradictoire.

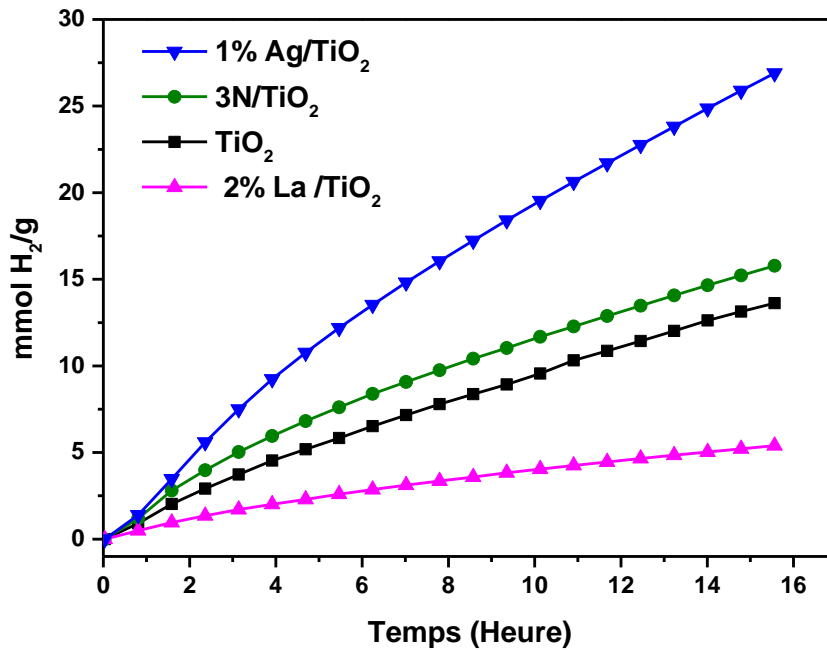


Figure IV.13 Production d'hydrogène par dissociation de l'eau sur les catalyseurs à base de TiO₂ pur, et de TiO₂ dopé sous irradiation d'un simulateur solaire

Le Tableau IV.5 montre d'une part que la photoactivité des catalyseurs à base de TiO₂ pur, et de TiO₂ dopé n'est pas corrélée à la surface spécifique et d'autre part que bien que le photocatalyseur le plus performant possède la plus faible énergie de gap, la photoactivité de ces matériaux n'est pas corrélée à l'énergie de gap; en effet 2%La/TiO₂ avec une énergie de gap plus faible que celle de TiO₂ est moins actif car comme nous l'avons déjà expliqué le lanthane déplace la BCM en dessous du potentiel de réduction H^+/H_2 , ce qui signifie qu'il ne répond pas à l'exigence du water splitting.

Tableau IV.5 Vitesses spécifiques des catalyseurs à base de TiO₂ pur, et de TiO₂ dopé dans la production d'hydrogène par dissociation de l'eau

Matériaux	Vitesse spécifique (μmolH ₂ g ⁻¹ h ⁻¹)	Energie de gap (eV)	S _{BET} (m ² /g)
TiO ₂	875	3,10	102
2%La/TiO ₂	347	3,06	96
3N/TiO ₂	1014	3,03	103
1% Ag/TiO ₂	1729	2,65	90

La figure IV.14 montre que la production de H₂ sur le catalyseur 1% Ag-N/TiO₂ sous irradiation visible LED est nulle les vingt-cinq premières minutes puis augmente en exponentielle. Comme nous l'avons expliqué précédemment cela pourrait être attribué à la présence de petites quantités de citrate trisodique (utilisé comme agent réducteur de Ag⁺) à la surface de Ag ce qui diminue le contact effectif du réactif avec le photocatalyseur, comme observé avec 1% Ag/TiO₂. Avec l'augmentation du temps de contact, la couche de citrate trisodique se dissout dans la solution, libérant la surface de Ag, ce qui explique l'augmentation de l'activité. L'augmentation en exponentielle de la quantité d'hydrogène produite montre que le catalyseur 1% Ag-N/TiO₂ est très actif dans la production de H₂ sous irradiation visible LED. Cependant, nous ne pouvons pas comparer les photoactivité de 1% Ag-N/TiO₂ et 1% Ag/TiO₂ étant donné qu'ils n'ont pas été testés dans les mêmes conditions et par conséquent nous ne pouvons pas conclure quant à l'effet du codopage de 1% Ag/TiO₂ par l'azote dans la production de H₂.

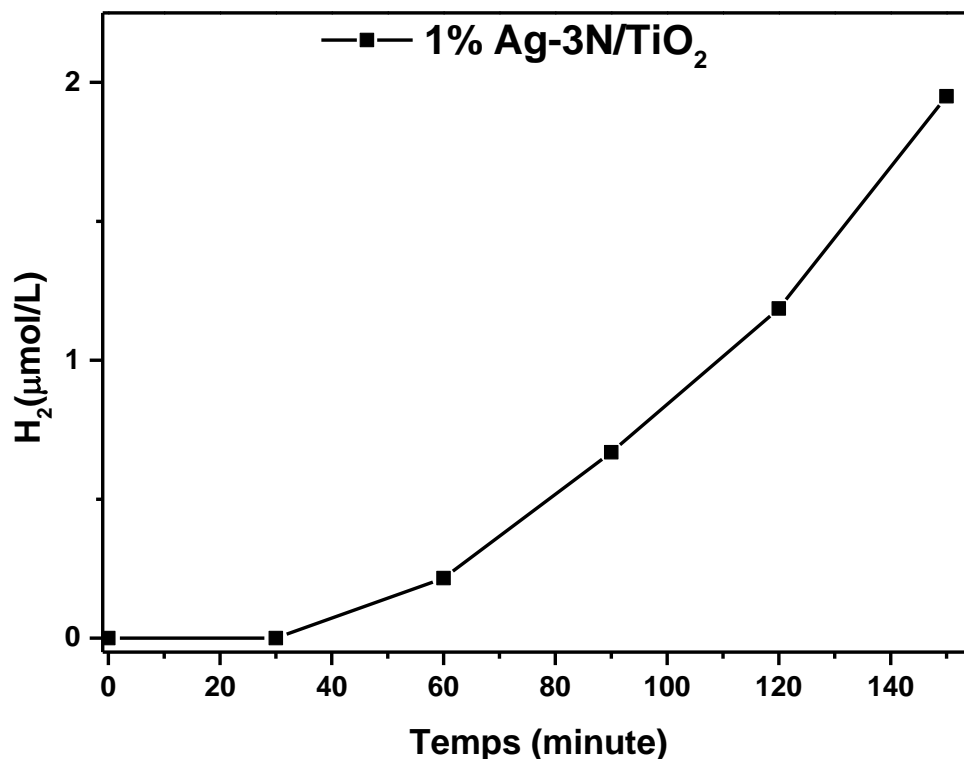


Figure IV.14 Production d'hydrogène par dissociation de l'eau sur 1% Ag-N /TiO₂ sous irradiation visible LED

IV.C. Modélisation

Tous les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées par des projecteurs (PAW) implémentée dans le logiciel VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*)[50-52]. Ces calculs ont été effectués par Dr.Seulgi Ji et Dr.Heechae Choi « Theoretical Materials & Chemistry Group, Institute of Inorganic Chemistry » de l'Université de Cologne en Allemagne dans le cadre d'une collaboration entre le centre de recherche « Research Centre for Carbon Solutions, Institute of Mechanical and Processing Engineering, School of Engineering & Physical Science » de l'Université Heriot-Watt d'Édimbourg au Royaume-Uni et le Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de l'Université de Tlemcen[53].

Les énergies libres de Gibbs des intermédiaires OER (*oxygen evolution reaction*) sur une surface TiO₂ anatase (101) dans ce travail ont été calculées à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S + 0.059pH + q(E_{VBM} + \varepsilon_F) - e\Delta\phi \quad (1)$$

où ΔE , ΔZPE et ΔS sont respectivement les énergies d'adsorption, les énergies du point zéro et la différence d'entropie, ε_F et E_{BVM} sont respectivement le niveau de Fermi et la valeur propre calculée par DFT du niveau d'énergie BVM (maximum de la bande de valence) d'une anatase TiO_2 (101), et $\Delta\varphi$ dans le dernier terme de l'équation 1 est la différence de potentiel entre le maximum de la bande de valence (BVM) et le potentiel d'oxydation de l'eau.

Pour comprendre l'effet du dépôt d'Ag à la surface de TiO_2 anatase (101) sur la réactivité catalytique de la réaction d'évolution de O_2 (OER) à pH 7 sous irradiation UV, les énergies libres de Gibbs des intermédiaires OER ont été calculées en utilisant l'équation 1 (figure IV.15)

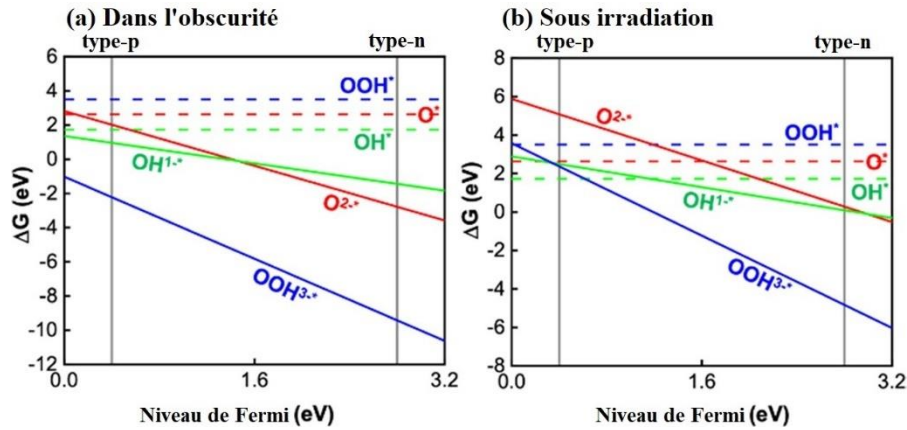
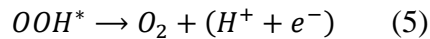
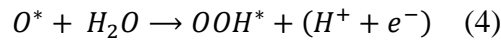
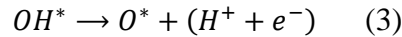
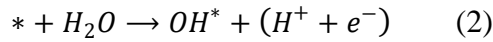


Figure IV.15 Graphique d'énergie libre de Gibbs en fonction du niveau de Fermi de TiO_2 anatase (101) pour les OER à pH 7 sous les conditions (a) obscurité et (b) irradiation.

Les intermédiaires réactionnels dans les mécanismes d'oxydation de l'eau sont les intermédiaires OH^* , O^* et OOH^* , où * indique les états adsorbés en surface de OH, O et OOH. Les étapes de réaction peuvent être expliquées comme suit[54, 55]:



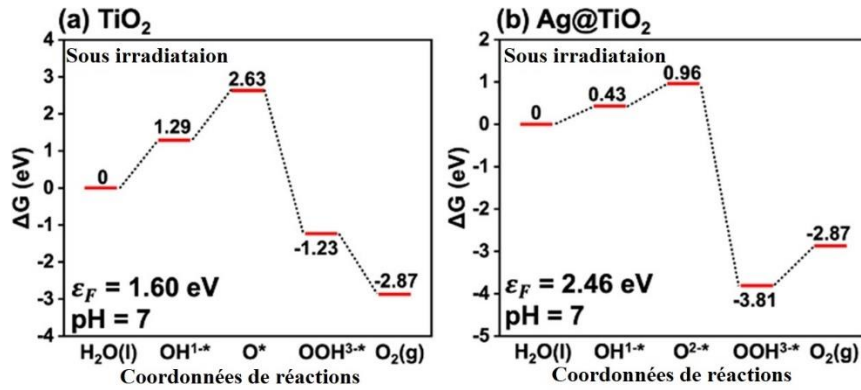


Figure IV.16 Diagrammes d'énergie libre de Gibbs de (a) TiO_2 et (b) Ag@TiO_2 sous irradiation UV

D'après la figure IV.16 (b), la barrière énergétique dans les étapes déterminant la vitesse du processus OER a été abaissée sur Ag/TiO_2 ($\epsilon_F = 2,46 \text{ eV}$) de 0,86 eV par rapport à celle de TiO_2 anatase pur ($\epsilon_F = 1,60 \text{ eV}$). Nous concluons que le dépôt d'Ag conduit à l'amélioration de la réactivité à la surface de TiO_2 , favorisant ainsi l'accessibilité des photoélectrons dans la bande de conduction où le H^+ est réduit en hydrogène gazeux. D'autre part, la figure IV.16 montre que la formation de l'intermédiaire OH^{1-*} nécessite un ΔG plus faible lorsque les nanoparticules d'Ag sont déposées sur TiO_2 ce qui indique une probabilité plus élevée d'oxydation du paracétamol avec Ag/TiO_2 . Sur la base des résultats expérimentaux et théoriques, le processus de dégradation de micropolluant pharmaceutique et la génération d'hydrogène gazeux sur les photocatalyseurs Ag/TiO_2 est expliquée schématiquement dans la figure IV.17.

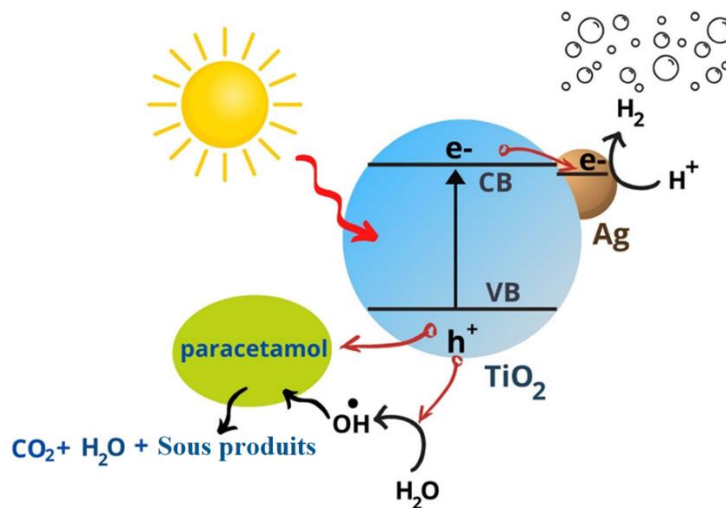


Figure IV.17 Illustration schématique de la dégradation photocatalytique du paracétamol et la production d'hydrogène gazeux sur le photocatalyseur 1% Ag/TiO_2 .

IV.2. Conclusion

Ce chapitre a traité des applications photocatalytiques des catalyseurs synthétisés d'une part dans la photodégradation de 2 micropolluants pharmaceutiques le paracétamol (antalgique) et la ciprofloxacine (antibiotique) sous irradiation solaire et sous irradiation de la lumière visible (LED), et d'autre part dans la production d'hydrogène par dissociation de l'eau sous irradiation d'un simulateur solaire et également sous irradiation de la lumière visible (LED) pour TiO_2 mésoporeux codopé à l'azote et à l'argent. Les résultats obtenus montrent clairement que :

- ✓ Quel que soit le dopant la photoactivité de TiO_2 dopé est améliorée par rapport à celle de l'oxyde de titane mésoporeux pur dans la dégradation des 2 micropolluants pharmaceutiques modèles utilisés dans ce travail et ceci quelle que soit la nature de l'irradiation, et également dans la production de H_2 sous irradiation solaire simulée à l'exception de celle de TiO_2 dopé au lanthane,
- ✓ dans la dégradation du paracétamol, sur les meilleurs catalyseurs 1%Ag-3N/ TiO_2 et 1%Ag/ TiO_2 , 100% de dégradation sont obtenus **après seulement 90 minutes de réaction** sous irradiation de la lumière **solaire naturelle** avec un **taux d'abattement du carbone organique total (COT) de 98%** après 300 minutes de réaction sur le catalyseur **1%Ag/ TiO_2 ,**
- ✓ dans la dégradation de la ciprofloxacine, 1%Ag-3N/ TiO_2 avec l'énergie de bande interdite la plus étroite (2,62eV) est le photocatalyseur le plus actif avec 83% et 100% de dégradation respectivement après 120min d'irradiation LED et seulement 60mn d'irradiation solaire
- ✓ la cinétique de dégradation de la ciprofloxacine sur 1%Ag-3N/ TiO_2 est bien plus rapide sous irradiation solaire que sous irradiation LED ce qui pourrait s'expliquer par l'intensité plus élevée de la lumière solaire,

- ✓ le codopage de 1%Ag/TiO₂ par l'azote n'a pas amélioré sa photoactivité vis-à-vis de la dégradation du paracétamol. En revanche cet effet de synergie entre Ag et N a été constaté dans la dégradation de la ciprofloxacine sous irradiation visible d'une lampe LED et ceci via le rétrécissement de la bande interdite pour améliorer l'absorption de la lumière visible,
- ✓ contrairement au résultat escompté le composite g-C₃N₄-TiO₂ est moins actif que g-C₃N₄ dans la dégradation des 2 micropolluants pharmaceutiques modèles ce qui est attribué au rapport massique entre g-C₃N₄ et TiO₂ utilisé dans ce travail; la photoactivité du composite g-C₃N₄-TiO₂ dépend du rapport massique entre g-C₃N₄ et TiO₂, et le rapport massique optimal dépend de la nature du polluant à dégrader.
- ✓ Le dopage du composite g-C₃N₄-TiO₂ par Ag exalte sa photoactivité dans la dégradation des 2 micropolluants pharmaceutiques modèles mais elle reste en deçà de celles de 1%Ag/TiO₂ et 1%Ag-3N/TiO₂,
- ✓ les catalyseurs les plus performants 1%Ag/TiO₂ et 1%Ag-N/TiO₂ **sont stables** après 3 cycles successifs dans la dégradation des 2 micropolluants pharmaceutiques sous **irradiation solaire naturelle**;
- ✓ Dans la production de H₂ par dissociation de l'eau, 1%Ag/TiO₂ est le plus actif sous irradiation solaire simulée,
- ✓ L'activité des photocatalyseurs synthétisés dans ce travail n'est pas corrélée à la surface spécifique dans la dégradation des 2 micropolluants pharmaceutiques et dans la production de H₂. Quant à la corrélation de l'activité à l'énergie de gap, elle dépend de la nature du micropolluant et celle du photocatalyseur. La photoactivité de TiO₂ dopé dépend de l'énergie de gap, la composition allotropique, la cristallinité, la taille des cristallites, le taux de dopage ionique mais également de la nature chimique du polluant[26].
- ✓ 1%Ag/TiO₂ est très actif dans la dégradation de micropolluants pharmaceutiques et dans la production de H₂ par dissociation de l'eau; en outre il est très stable ce qui en fait un candidat attrayant pour la **dépollution des eaux usées** et la **production simultanée d'une énergie**

verte l'hydrogène sous **irradiation solaire** ce qui s'inscrit d'une part dans une perspective de développement durable et d'autre part ce qui permet de réduire **l'empreinte carbone**.

References

- [1] O. Nasr, O. Mohamed, A.-S. Al-Shirbini, A.-M. Abdel-Wahab, Photocatalytic degradation of acetaminophen over Ag, Au and Pt loaded TiO₂ using solar light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 374 (2019) 185-193.
- [2] W. Smith, S. Mao, G. Lu, A. Catlett, J. Chen, Y. Zhao, The effect of Ag nanoparticle loading on the photocatalytic activity of TiO₂ nanorod arrays, *Chemical Physics Letters*, 485 (2010) 171-175.
- [3] Z. Xiong, J. Ma, W.J. Ng, T.D. Waite, X. Zhao, Silver-modified mesoporous TiO₂ photocatalyst for water purification, *Water research*, 45 (2011) 2095-2103.
- [4] M. Khan, S.R. Gul, J. Li, W. Cao, A.G. Mamalis, Preparation, characterization and visible light photocatalytic activity of silver, nitrogen co-doped TiO₂ photocatalyst, *Materials Research Express*, 2 (2015) 066201.
- [5] R. Shwetharani, M. Sakar, H. Chandan, R.G. Balakrishna, Observation of simultaneous photocatalytic degradation and hydrogen evolution on the lanthanum modified TiO₂ nanostructures, *Materials Letters*, 218 (2018) 262-265.
- [6] Z.-l. Shi, H. Lai, S.-h. Yao, S.-f. Wang, Preparation, characterization and photocatalytic activity of lanthanum doped mesoporous titanium dioxide, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 25 (2012) 96.
- [7] K. Dai, T. Peng, H. Chen, J. Liu, L. Zan, Photocatalytic degradation of commercial phoxim over La-doped TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension, *Environmental science & technology*, 43 (2009) 1540-1545.
- [8] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *science*, 293 (2001) 269-271.
- [9] M.P. Kumar, R. Jagannathan, S. Ravichandran, Photoelectrochemical system for unassisted high-efficiency water-splitting reactions using N-doped TiO₂ nanotubes, *Energy & Fuels*, 34 (2020) 9030-9036.
- [10] J. Wang, D.N. Tafen, J.P. Lewis, Z. Hong, A. Manivannan, M. Zhi, M. Li, N. Wu, Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanobelts, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 12290-12297.
- [11] A. Zaleska, Doped-TiO₂: a review, *Recent patents on engineering*, 2 (2008) 157-164.
- [12] J. Gomes, J. Lincho, E. Domingues, R.M. Quinta-Ferreira, R.C. Martins, N-TiO₂ photocatalysts: A review of their characteristics and capacity for emerging contaminants removal, *Water*, 11 (2019) 373.
- [13] E. Moctezuma, E. Leyva, C.A. Aguilar, R.A. Luna, C. Montalvo, Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism, *Journal of hazardous materials*, 243 (2012) 130-138.

- [14] E. Moctezuma, E. Leyva, G. Palestino, H. de Lasa, Photocatalytic degradation of methyl parathion: Reaction pathways and intermediate reaction products, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186 (2007) 71-84.
- [15] M. Scarsella, M.P. Bracciale, B. De Caprariis, P. De Filippis, A. Petruzzo, L. Pronti, M.L. Santarelli, Improved photocatalytic properties of doped titanium-based nanometric oxides, *Chemical Engineering Transactions*, 60 (2017) 133-138.
- [16] D. Kanakaraju, F.D. anak Kutiang, Y.C. Lim, P.S. Goh, Recent progress of Ag/TiO₂ photocatalyst for wastewater treatment: Doping, co-doping, and green materials functionalization, *Applied Materials Today*, 27 (2022) 101500.
- [17] C. Gaidau, A. Petica, M. Ignat, O. Iordache, L.-M. Ditu, M. Ionescu, Enhanced photocatalysts based on Ag-TiO₂ and Ag-N-TiO₂ nanoparticles for multifunctional leather surface coating, *Open Chemistry*, 14 (2016) 383-392.
- [18] L.G. Devi, B. Nagaraj, K.E. Rajashekhar, Synergistic effect of Ag deposition and nitrogen doping in TiO₂ for the degradation of phenol under solar irradiation in presence of electron acceptor, *Chemical engineering journal*, 181 (2012) 259-266.
- [19] A. Kaur, W.A. Anderson, S. Tanvir, S.K. Kansal, Solar light active silver/iron oxide/zinc oxide heterostructure for photodegradation of ciprofloxacin, transformation products and antibacterial activity, *Journal of colloid and interface science*, 557 (2019) 236-253.
- [20] X. Liu, P. Lv, G. Yao, C. Ma, Y. Tang, Y. Wu, P. Huo, J. Pan, W. Shi, Y. Yan, Selective degradation of ciprofloxacin with modified NaCl/TiO₂ photocatalyst by surface molecular imprinted technology, *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 441 (2014) 420-426.
- [21] M. Joseph, M. Sadik N. K, S.N. Remello, S. Haridas, S. De, Through Space Sigma Donation π Acceptor Assisted Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin on TCPP Supported g-C₃N₄, *ChemistrySelect*, 8 (2023) e202203348.
- [22] A. Alam, W.U. Rahman, Z.U. Rahman, S.A. Khan, Z. Shah, K. Shaheen, H. Suo, M.N. Qureshi, S.B. Khan, E.M. Bakhsh, Photocatalytic degradation of the antibiotic ciprofloxacin in the aqueous solution using Mn/Co oxide photocatalyst, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33 (2022) 4255-4267.
- [23] M.G. Batterjee, A. Nabi, M.R. Kamli, K.A. Alzahrani, E.Y. Danish, M.A. Malik, Green hydrothermal synthesis of zinc oxide nanoparticles for UV-light-induced photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic in an aqueous environment, *Catalysts*, 12 (2022) 1347.
- [24] I. Mukherjee, V. Cilamkoti, R.K. Dutta, Sunlight-driven photocatalytic degradation of ciprofloxacin by carbon dots embedded in ZnO nanostructures, *ACS Applied Nano Materials*, 4 (2021) 7686-7697.
- [25] X. Yu, J. Zhang, J. Zhang, J. Niu, J. Zhao, Y. Wei, B. Yao, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using Zn-doped Cu₂O particles: analysis of degradation pathways and intermediates, *Chemical Engineering Journal*, 374 (2019) 316-327.

- [26] C. Sarantopoulos, Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, in, 2007.
- [27] J.C. Durán-Álvarez, E. Avella, R.M. Ramírez-Zamora, R. Zanella, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono-(Au, Ag and Cu) and bi-(Au–Ag and Au–Cu) metallic nanoparticles supported on TiO₂ under UV-C and simulated sunlight, *Catalysis Today*, 266 (2016) 175-187.
- [28] E.D. Toe, W. Kurniawan, E.G. Mariquit, H. Hinode, Synthesis of N-doped mesoporous TiO₂ by facile one-step solvothermal process for visible light photocatalytic degradation of organic pollutant, *Journal of environmental chemical engineering*, 6 (2018) 5125-5134.
- [29] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 69 (2007) 138-144.
- [30] M.A. Mohamed, W.N.W. Salleh, J. Jaafar, M.S. Rosmi, Z.A.M. Hir, M. Abd Mutalib, A.F. Ismail, M. Tanemura, Carbon as amorphous shell and interstitial dopant in mesoporous rutile TiO₂: Bio-template assisted sol-gel synthesis and photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 393 (2017) 46-59.
- [31] F. Venditti, F. Cuomo, A. Ceglie, P. Avino, M.V. Russo, F. Lopez, Visible light caffeic acid degradation by carbon-doped titanium dioxide, *Langmuir*, 31 (2015) 3627-3634.
- [32] F. Dong, H. Wang, Z. Wu, One-step “green” synthetic approach for mesoporous C-doped titanium dioxide with efficient visible light photocatalytic activity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 16717-16723.
- [33] S. Sakthivel, H. Kisch, Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide, *Angewandte Chemie International Edition*, 42 (2003) 4908-4911.
- [34] 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.
- [35] S. Hu, F. Li, Z. Fan, The influence of preparation method, nitrogen source, and post-treatment on the photocatalytic activity and stability of N-doped TiO₂ nanopowder, *Journal of Hazardous Materials*, 196 (2011) 248-254.
- [36] J. Graciani, L.J. Álvarez, J.A. Rodriguez, J.F. Sanz, N doping of rutile TiO₂ (110) surface. A theoretical DFT study, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 2624-2631.
- [37] M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold, Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of TiO₂ rutile and anatase, *Physical review letters*, 96 (2006) 026103.
- [38] Y. Gao, P. Fang, F. Chen, Y. Liu, Z. Liu, D. Wang, Y. Dai, Enhancement of stability of N-doped TiO₂ photocatalysts with Ag loading, *Applied surface science*, 265 (2013) 796-801.

- [39] Y. Chen, W. Huang, D. He, Y. Situ, H. Huang, Construction of heterostructured g-C₃N₄/Ag/TiO₂ microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation, *ACS applied materials & interfaces*, 6 (2014) 14405-14414.
- [40] S. Zhao, S. Chen, H. Yu, X. Quan, g-C₃N₄/TiO₂ hybrid photocatalyst with wide absorption wavelength range and effective photogenerated charge separation, *Separation and Purification Technology*, 99 (2012) 50-54.
- [41] H. Yan, H. Yang, TiO₂-g-C₃N₄ composite materials for photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation, *Journal of alloys and compounds*, 509 (2011) L26-L29.
- [42] W. Zhao, X. Yang, C. Liu, X. Qian, Y. Wen, Q. Yang, T. Sun, W. Chang, X. Liu, Z. Chen, Facile construction of all-solid-state Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ thin film for the efficient visible-light degradation of organic pollutant, *Nanomaterials*, 10 (2020) 600.
- [43] H. Zhu, D. Chen, D. Yue, Z. Wang, H. Ding, In-situ synthesis of gC₃N₄-P25 TiO₂ composite with enhanced visible light photoactivity, *Journal of nanoparticle research*, 16 (2014) 1-10.
- [44] X. Zhong, M. Jin, H. Dong, L. Liu, L. Wang, H. Yu, S. Leng, G. Zhuang, X. Li, J.-g. Wang, TiO₂ nanobelts with a uniform coating of g-C₃N₄ as a highly effective heterostructure for enhanced photocatalytic activities, *Journal of Solid State Chemistry*, 220 (2014) 54-59.
- [45] Y. Hou, A.B. Laursen, J. Zhang, G. Zhang, Y. Zhu, X. Wang, S. Dahl, I. Chorkendorff, Layered nanojunctions for hydrogen-evolution catalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (2013) 3621-3625.
- [46] D. Gogoi, A. Namdeo, A.K. Golder, N.R. Peela, Ag-doped TiO₂ photocatalysts with effective charge transfer for highly efficient hydrogen production through water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020) 2729-2744.
- [47] Y. Liu, L. Xie, Y. Li, J. Qu, J. Zheng, X. Li, Photocatalytic Hydrogen Generation Over Lanthanum Doped TiO₂ Under UV Light Irradiation, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 9 (2009) 1514-1517.
- [48] Y. Zhao, W. Wang, L. He, The effects of Co/N dopants on the electronic, redox potential, optical, and photocatalytic water-splitting properties of TiO₂: First principles calculations, *Chemical Physics Letters*, 685 (2017) 108-113.
- [49] H. Eidsvåg, S. Bentouba, P. Vajeeston, S. Yohi, D. Velauthapillai, TiO₂ as a Photocatalyst for Water Splitting—An Experimental and Theoretical Review, *Molecules*, 26 (2021) 1687.
- [50] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical review B*, 54 (1996) 11169.
- [51] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational materials science*, 6 (1996) 15-50.
- [52] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical review b*, 59 (1999) 1758.

[53] Y. Cherif, H. Azzi, K. Sridharan, S. Ji, H. Choi, M.G. Allan, S. Benaissa, K. Saidi-Bendahou, L. Dampney, C.S. Ribeiro, Facile Synthesis of Gram-Scale Mesoporous Ag/TiO₂ Photocatalysts for Pharmaceutical Water Pollutant Removal and Green Hydrogen Generation, ACS omega, 8 (2022) 1249-1261.

[54] Á. Valdés, Z.-W. Qu, G.-J. Kroes, J. Rossmeisl, J.K. Nørskov, Oxidation and photo-oxidation of water on TiO₂ surface, The Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 9872-9879.

[55] A.S. Malik, T. Liu, M. Dupuis, R. Li, C. Li, Water oxidation on TiO₂: A comparative DFT study of 1e⁻, 2e⁻, and 4e⁻ processes on rutile, anatase, and brookite, The Journal of Physical Chemistry C, 124 (2020) 8094-8100.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de modifier TiO_2 mésoporeux afin d'étendre son activité sous irradiation solaire et de développer une application dans la dépollution de l'eau et dans la production de l'hydrogène en tant qu'énergie renouvelable et propre alternative aux combustibles fossiles en utilisant simplement l'eau comme matière première.

C'est dans cette optique que le premier volet de ce travail a concerné la synthèse de TiO_2 mésoporeux et sa modification post-synthétique par dopage par les métaux (Ag, La), un nonmétal (N) et codopage par (Ag, N) ainsi que son couplage à $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mésoporeux. Différentes techniques (DRX, MET, MEB, MEB-EDX, XPS, UV-Vis en RD, adsorption d'azote et spectroscopie Raman) ont été utilisées pour caractériser les catalyseurs à base de TiO_2 mésoporeux et d'étudier l'influence de la nature du dopant, du codopage et celle de son couplage avec $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (hétérojonction) ainsi que du dopage par Ag de l'hétérostructure sur les propriétés structurales, texturales et optiques de TiO_2 mésoporeux.

Dans la première partie de ce volet nous avons montré que la structure et la texture de TiO_2 mésoporeux sont préservées après monodopage par les métaux (Ag, La), par un nonmétal (N), et après codopage par (Ag, N).

Pour le catalyseur 1%Ag/ TiO_2 , le dépôt de nanoparticules d'Ag à la surface de TiO_2 est bien mis en évidence, ceci les rend plus accessibles aux irradiations lumineuses pour les réactions photocatalytiques; les nanoparticules d'argent de forme sphérique uniforme sont dispersées de manière homogène à la surface de TiO_2 et la taille des particules est principalement de l'ordre de 6 nm. Pour le matériau 2% La/ TiO_2 il y a formation d'une liaison Ti-O-La à l'interface suite à l'insertion de Ti^{4+} dans le réseau de La_2O_3 . Quant au matériau 3N/ TiO_2 , l'azote est principalement chimisorbé à la surface de TiO_2 .

Le codopage de TiO_2 par (Ag, N) est mis en évidence par cartographie EDX des éléments du catalyseur 1%Ag-3N/ TiO_2 .

Comme nous l'avons escompté, le monodopage et le codopage ont entraîné une diminution de l'énergie de gap de TiO_2 mésoporeux ; la plus faible valeur de l'énergie de gap a été obtenue pour le matériau codopé, l'énergie de gap est passée de 3,11 à 2,62 eV respectivement pour TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux codopé par Ag et N ce qui est attribué à l'effet de synergie entre N et Ag.

Dans la deuxième partie de ce premier volet nous avons montré que le nitrure de carbone graphitique synthétisé dans ce travail est bien mésoporeux et que sa surface spécifique est supérieure à celle de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ massique.

La formation du composite mésoporeux g-C₃N₄- TiO₂ est bien mise en évidence et sa surface spécifique est intermédiaire entre celles de g-C₃N₄ mésoporeux pur et TiO₂ mésoporeux pur; L'énergie de gap du composite g-C₃N₄-TiO₂ mésoporeux (2,85eV) est également intermédiaire entre celles de TiO₂ mésoporeux (3,1eV) et de g-C₃N₄ mésoporeux (2,67eV); le couplage de g-C₃N₄ et TiO₂ permet de sensibiliser TiO₂ dans le domaine du visible ; en outre ce couplage forme une hétérojonction de type II ce qui va inhiber la recombinaison des paires électron-trou ; son énergie de gap a diminué de façon significative après dopage à l'argent, elle est passée de 2,85eV à 2,57eV ce qui est attribué aux propriétés plasmoniques des nanoparticules d'argent.

Le deuxième volet de ce travail a concerné les applications photocatalytiques des catalyseurs synthétisés dans la dégradation de 2 micropolluants pharmaceutiques modèles, le paracétamol et la ciprofloxacine, et dans la production d'hydrogène par dissociation de l'eau respectivement sous irradiation solaire naturelle et LED, et sous irradiation solaire simulée et LED.

Nous avons montré que la photoactivité de TiO₂ mésoporeux est améliorée après dopage et ceci quelle que soit la nature du dopant dans la dégradation des 2 micropolluants pharmaceutiques modèles utilisés dans ce travail et ceci quelle que soit la nature de l'irradiation, et également dans la production de H₂ sous irradiation solaire simulée à l'exception de celle de TiO₂ dopé au lanthane ; L'effet négatif du lanthane pourrait s'expliquer par le fait que le lanthane déplace la BCM(minimum de la bande de conduction) en dessous du potentiel de réduction H⁺/H₂, ce qui signifie qu'il ne répond pas à l'exigence du water splitting.

Dans la dégradation du paracétamol, sur les meilleurs catalyseurs 1%Ag-3N/TiO₂ et 1%Ag/TiO₂, 100% de dégradation sont obtenus **après seulement 90 minutes de réaction** sous irradiation de la lumière **solaire naturelle** avec un **taux d'abattement du carbone organique total (COT) de 98%** après 300 minutes de réaction sur le catalyseur **1%Ag/TiO₂**. Dans la dégradation de la ciprofloxacine, 1%Ag-3N/TiO₂ avec l'énergie de bande interdite la plus étroite (2,62eV) est le photocatalyseur le plus actif ce qui est attribué à un effet de synergie entre Ag et N; la cinétique de dégradation du ciprofon est plus rapide sous irradiation solaire; en effet la concentration du ciprofon diminue de 83 % et devient nulle après 120 min et seulement 60 min respectivement après irradiation LED et solaire ce qui pourrait être attribué à l'intensité plus élevée de la lumière solaire.

Contrairement au résultat escompté, le composite g-C₃N₄-TiO₂ est moins actif que g-C₃N₄ dans la dégradation des 2 micropolluants pharmaceutiques modèles ce qui est attribué au rapport massique entre g-C₃N₄ et TiO₂ utilisé dans ce travail qui n'est pas optimal pour ces

réactions. En revanche, son dopage à l'argent exalte sa photoactivité mais elle reste en deçà de celles de 1% Ag/TiO₂ et 1% Ag-3N/TiO₂.

Il est important de noter que les catalyseurs les plus performants 1% Ag/TiO₂ et 1% Ag-N/TiO₂ sont également **stables** après 3 cycles successifs dans la dégradation des 2 micropolluants pharmaceutiques sous **irradiation solaire naturelle**.

Dans la production de H₂ par dissociation de l'eau sous irradiation solaire simulée c'est le catalyseur 1% Ag/TiO₂ qui s'est révélé le plus actif.

Quant à la corrélation de l'activité des photocatalyseurs à leurs propriétés, il est à noter qu'elle n'est pas corrélée à la surface spécifique dans la dégradation des 2 micropolluants pharmaceutiques et dans la production de H₂. Quant à la corrélation de l'activité à l'énergie de gap, elle dépend de la nature du micropolluant et celle du photocatalyseur.

1% Ag/TiO₂ est très actif dans la dégradation de micropolluants pharmaceutiques et dans la production de H₂ par dissociation de l'eau; en outre il est très stable ce qui en fait un candidat attrayant pour la **dépollution des eaux usées** et la **production simultanée** d'une **énergie verte l'hydrogène** sous **irradiation solaire** ce qui s'inscrit d'une part dans une perspective de **développement durable** et d'autre part ce qui permet de **réduire l'empreinte carbone** et de préserver **l'eau douce** une source précieuse dont les réserves de la planète s'épuisent; c'est un des grands défis de la recherche.

Ce travail amène bon nombre de perspectives. Tout d'abord, nous envisageons d'étudier l'influence du rapport massique entre g-C₃N₄ et TiO₂ dans la dégradation du paracétamol et du ciprofon ainsi que dans la production de H₂ par dissociation de l'eau afin de déterminer le rapport optimal pour chacune des réactions ; Il serait par la suite intéressant de doper le composite ayant le rapport optimal avec le cuivre un métal moins cher que l'argent et possédant des propriétés plasmoniques et d'évaluer les propriétés photocatalytiques non seulement dans le water splitting et sur des micropolluants modèles mais également sur un mélange de polluants organiques pour se placer dans des conditions se rapprochant des conditions réelles. En outre, ces composites peuvent être appliqués également dans le traitement de la pollution atmosphérique tel que la réduction photocatalytique de CO₂ et l'abattement photocatalytique des NO_x.

Comme autre perspective coupler TiO₂ avec un autre semi conducteur à bande interdite plus faible tel que CoO(2,5eV), il a été rapporté que les nanoparticules de CoO permettent de dissocier l'eau en **absence d'agent sacrificiel** et de **co-catalyseur**[1, 2].

Références

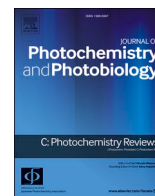
[1] L. Liao, Q. Zhang, Z. Su, Z. Zhao, Y. Wang, Y. Li, X. Lu, D. Wei, G. Feng, Q. Yu, Efficient solar water-splitting using a nanocrystalline CoO photocatalyst, *Nature nanotechnology*, 9 (2014) 69-73.

[2] L. Bai, H. Huang, S. Yu, D. Zhang, H. Huang, Y. Zhang, Role of transition metal oxides in g-C₃N₄-based heterojunctions for photocatalysis and supercapacitors, *Journal of Energy Chemistry*, 64 (2022) 214-235.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochemrev

Review

The upsurge of photocatalysts in antibiotic micropollutants treatment: Materials design, recovery, toxicity and bioanalysis

Katherine Rebecca Davies^a, Yassine Cherif^b, Gururaja Perumal Pazhani^c,
Sengeni Anantharaj^{d,g}, Hajer Azzi^b, Chiaki Terashima^e, Akira Fujishima^e,
Sudhagar Pitchaimuthu^{a,f,*}

^a Multi-functional Photocatalyst and Coatings Group, SPECIFIC, Materials Research Centre, Faculty of Science and Engineering, Swansea University (Bay Campus), Swansea, SA18EN, United Kingdom

^b Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique, Algeria

^c Chettinad School of Pharmaceutical Sciences, Chettinad Academy of Research and Education, Rajiv Gandhi Salai (O.M.R.), Kelambakkam, 603 103, Tamil Nadu, India

^d Department of Applied Chemistry, School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555, Japan

^e Photocatalysis International Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba, Japan

^f Research Centre for Carbon Solutions, Institute of Mechanical, Processing and Energy Engineering, School of Engineering and Physical Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh, EH14 4AS, United Kingdom

^g Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan



ARTICLE INFO

Keywords:

Photocatalyst
Solar
Antibiotics
Water pollutants
Nanomaterial
Antimicrobial resistance

ABSTRACT

The excessive use of antimicrobial agents such as antibiotics and disinfectants for domestic purposes and industries polluted the water bodies severely in the recent past. Thus released antimicrobial agents negatively impact the environment and human health as it induce antimicrobial resistance (AMR) to microbes in the environment. Conventional biodegradation routes showed feasible antibiotics pollutants degradation. Nonetheless, they often demand a long time of operation (usually in days) and a major portion of the antimicrobial agents is left untreated unlike the complete oxidation with advanced oxidation processes. The residues of antibiotics left in the water bodies accelerate growth of microorganisms (bacterial, fungal, and viral) with AMR. In virtue of avoiding the catastrophe of widespread AMR, photocatalysis assisted antibiotic pollutant treatment is recently gaining a great popularity as an advanced oxidation process and has shown to be useful for the removal of antimicrobial compounds, mainly antibiotics. Recent review reports on photocatalytic antibiotic degradation focus on summarizing materials progress and antibiotics pollutants in chronological viewpoints. However, the relationship between photocatalytic materials and antibiotics oxidation reaction pathways and the toxicity of by-products are needed to be shown with better clarity to transfer the photocatalysis technique from lab to market in a safe way. This review critically analyzes the insights of energetic semiconductor structure lacking to achieve hydroxyl and superoxide radicals mediated antibiotics degradation, recommends new materials design (Z scheme) and standardization in the experimental designs, and also informs the influencing parameters on antibiotic degradation. It further assesses the possibility of recovering value-added chemicals from the photocatalytic treatment process and highlights the importance of environmental toxicity analysis. Overall, this review will be a resourceful guide for interdisciplinary researchers working on advanced photocatalysis and pharmaceutical pollutant treatment for achieving a sustainable ecology and initiating a circular economy in chemical industries.

* Corresponding author at: Research Centre for Carbon Solutions, Institute of Mechanical, Processing and Energy Engineering, School of Engineering and Physical Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh, EH14 4AS, United Kingdom.

E-mail address: S.Pitchaimuthu@hw.ac.uk (S. Pitchaimuthu).

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2021.100437>

Received 15 January 2021; Received in revised form 5 July 2021; Accepted 9 July 2021

Available online 12 July 2021

1389-5567/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

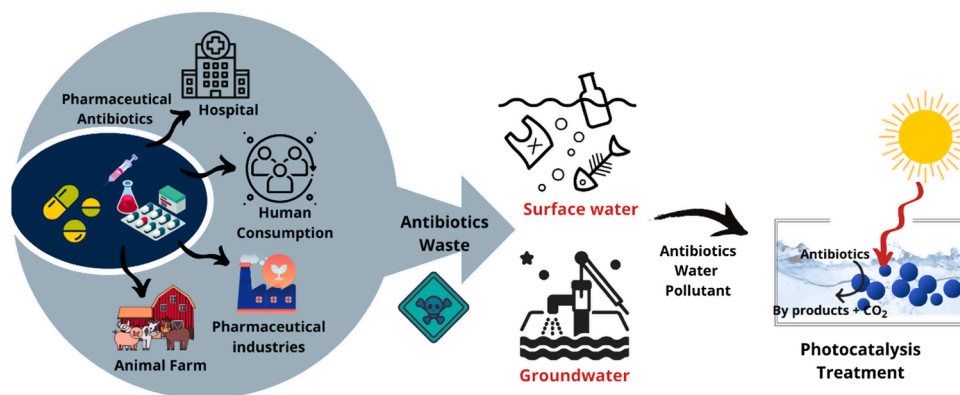


Fig. 1. Schematic illustration of pharmaceutical antibiotics consumption routes and impact on water bodies and the proposal of treating the same with solar energy-driven photocatalysis technique.

1. Introduction

Antimicrobial agents such as disinfectants and antibiotics kill microorganisms (bacteria, fungi, viruses, and parasites) either on fomite surfaces or in living organisms. In particular, the antibiotics prescribed in medicinal treatments for humans and the disinfectants used in the farming industries and aquaculture plants. A recent analysis by Klein et al. [1] on the daily doses (D.D.D.) of antibiotic consumption between 2000–2015 investigated in 76 countries was found to be increased by 65 % (21.1–34.8 billion D.D.D.s), and the antibiotic consumption rate was increased by 39 % (11.3–15.7 DDDs per 1000 inhabitants per day). Mostly, the antibiotic consumption has increased in low- and middle-income countries and in the case of high-income countries, it was found to be modest. Though antibiotics have many benefits such as great effectiveness, low-cost and constant availability, its overuse in the recent past has caused a serious pollution in water bodies and are unfortunately left behind by the inherently incapable wastewater treatment technologies that are already in operation. Recent studies have found that various water sources, including sewage effluents, sludge, ground and surface water, soil, and manure, were containing antibiotics residues [2–4]. In general, pharmaceutical antibiotics are poorly metabolized and absorbed by both humans and animals. The discharge of faecal, urinal, and contaminated water wastes from the above contact

points, with a very high antibiotics residues are potential threats to the ecosystem (Fig. 1). These antibiotic pollutants in the surface and groundwater accelerate antimicrobial resistance (AMR) to various microorganisms such as bacteria, fungi, viruses, and parasites as they get exposed to these pollutants almost constantly [5,6]. Microorganisms that are resistant to several classes of antimicrobials agents are referred to as “superbugs”. In many places, antibiotics are unnecessarily used in people and animals, and often given without professional oversight. In developing countries, these antimicrobial agents are available to the public without the prescriptions from qualified authorities which has been the primary cause of their inappropriate use. Antimicrobial agents are taken by people for viral infections like common cold and flu. In aquaculture and animal feeds, antimicrobial agents are used as growth promoters to antibiotic-resistant bacteria (ARB) and antibiotic resistance genes (ARGs) [7]. Such an extensive, unsupervised, and unethical use of antimicrobial agents have made the water bodies as significant reservoirs of antibiotics pollutants that could either increase pathogens to become antibiotic-resistant or contaminate our food chain [8,9].

World Health Organization (WHO) raised severe concern on AMR being developed by the microorganisms that live in antimicrobial agents polluted wastewater that lowers the effectiveness of antimicrobial agents used currently. It is a significant concern for human health because this AMR developed by pathogens is very likely to turn minor

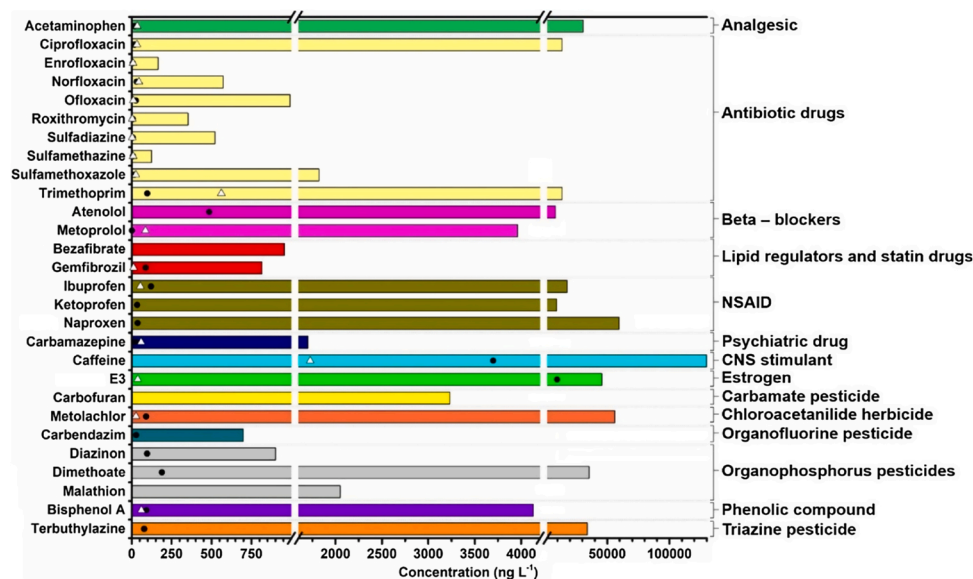


Fig. 2. Concentration ranges of a few commonly used antibiotic drugs that were found in the water bodies compared with a few common organic contaminants. Reproduced from [17] with permission from Elsevier Publishers.

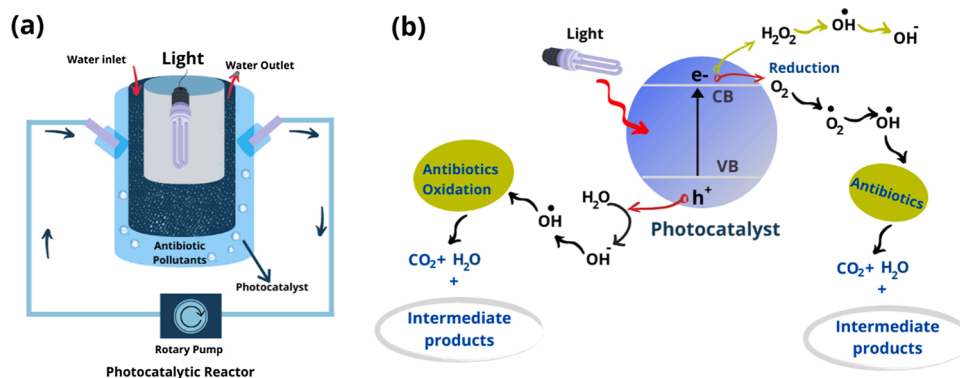


Fig. 3. Schematic illustration of (a) typical flow-type photocatalytic reactor for antibiotics degradation, (b) Photocatalytic antibiotic degradation pathways.

illness into life-threatening ones as they cannot be treated any more with the antibiotics that we have today and for which they are resistant [10–15]. European Union's recent Joint Research Centre report (JRC 2018) explored the scenario of antibiotic residuals found in water resources (wastewater treatment plants-WWTP), surface waters, agricultural runoff, and drinking waters) from 13 countries around the world. The survey stated that nearly 45 antibiotics were found in those water bodies. Among the surveyed countries, major antibiotic pollutants existed in the Europe (79.2 %) where the concentrations of antimicrobial agents had reached as high as 1 µg/L. Domestic wastewater on the other hand is also severely contaminated by the improper disposal of antibiotics and excretions that are still rich in antibiotics.

Aydin et al. [11] found that existing wastewater treatment plants (WWTPs) by utilizing conventional physical and biological treatment had shown inadequate removal of antibiotics. The current efficiencies of removing antibiotics by the existing water-treatment plants are 76 and 36 %, respectively in summer and winter seasons at Turkey. Though antibiotics concentration after discharging from WWTPs was reduced substantially, the concentration of antibiotics residues was still traceably higher (ng/L–µg/L level) and at this level, they are often called as the "micropollutants" which are still a serious threat to the environment and healthcare [16–18]. Fig. 2 shows the concentration of a few commonly used antibiotics such as ciprofloxacin, enrofloxacin, norfloxacin, ofloxacin, roxithromycin, sulfadiazine, sulfamethazine, sulfamethoxazole, and trimethoprim in the range of 100–40,000 ng/L in the water bodies. Notably, the antibiotic pollutants are in a relatively comparable concentrations to other organic water pollutants including NSAID drugs, Estrogen, herbicide and pesticide.

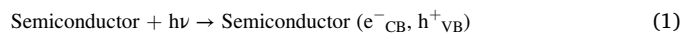
The existing water treatment technologies are efficiently removing the organic contaminants from water based mainly on their physicochemical behaviours such as (a) hydrophobicity, (b) absorbability, (c) volatility, (d) biodegradability, (e) charge, and (f) molecular weight and size [19]. Ever since the discovery of photoelectrocatalytic water splitting by Honda and Fujishima, the light-driven oxidation process received profound attention in photocatalytic applications particularly in organic pollutants degradation [20]. Many studies focused on the utilization of photocatalysis for water treatment while a handful of them are showing their prominent successes [21]. In this line, a light-driven photocatalysis is a promising advanced oxidation process (AOP) technology that is capable of degrading hazardous organic water pollutants present in waterbodies and converting them into toxins-free minerals and carbon dioxide [22–27]. Since 2010, the light-driven photocatalytic degradation of antibiotic contamination (Fig. 2b) geared up in an exponential rate owing to several advantages that it possesses. To name a few, economic viability, eco-friendly nature, ability to recycle the photocatalysts, and sludge-free post-treatment waters which is the thorn in the flesh with conventional WWTPs [28–32].

The photocatalytic antibiotic degradation efficiency relies on several factors including semiconductor properties (optical, electrical

conductivity, etc.), photo charge carrier separation [33] and recombination kinetics, the stability of the photocatalyst against photo corrosion [34], and poisoning effect by electrolyte [35] or pollutants being treated. In addition to these parameters, photocatalyst loading quantity, pH of the reaction medium, and concentration of the contaminants are also influencing the rate of antibiotics degradation. It is explicit at this point that this field requires the wisdom of different research areas such as semiconductor physics, photo/electrochemistry, pharmaceutical and environmental toxicology and is purely an interdisciplinary field. Most of the review reports published in this field [36–43] summarize either materials used or the drugs treated with monotonous perspectives and severely lack in bridging the aforementioned interdisciplinary topics that form the heart of this research field. However, the readers are still appreciated to explore the recent review reports [44–48] for the basic understanding of the contemporary practices on photocatalytic materials in antibiotic degradation and to get a comprehensive view of antibiotic pollutants. However, connecting the dots among the photocatalysis parameters, antibiotic degradation, importance of post-treatment analysis, and mechanistic pathways of drug degradation is equally inevitable. Hence, this review is consigned to critically analyse the recent research works on photocatalytic antibiotics degradation and to discuss the future perspectives (materials, recovery and toxicity analysis) with a much-needed objective of accelerating interdisciplinary approach in this field.

2. Theory- photocatalysis

The interaction of light energy ($h\nu$) with matter is a crucial step in the photocatalysis process. When a semiconductor (usually TiO_2 due to its high photocatalytic characteristics), is irradiated by light, this leads to the absorption of photons and generates photo charge carriers (electrons and holes). The excited photoelectrons from the valence band to the conduction band generates an unpaired photo hole in the valence band, which can undergo interfacial electron transfer and induce useful redox reactions and this has been the core of all photocatalysis based pollutant removal techniques



The photoelectrons at the conduction band (e^-_{CB}) of a semiconductor can reduce oxygen to superoxide radical (O_2^-) anion (Eq. (2)), which in turn can produce hydroxyl radicals (Eqs. (3)–(5)). The superoxide radicals are energetic to disintegrate the targeted organic substances/pollutants into minerals and CO_2 and possibly to other by-products based

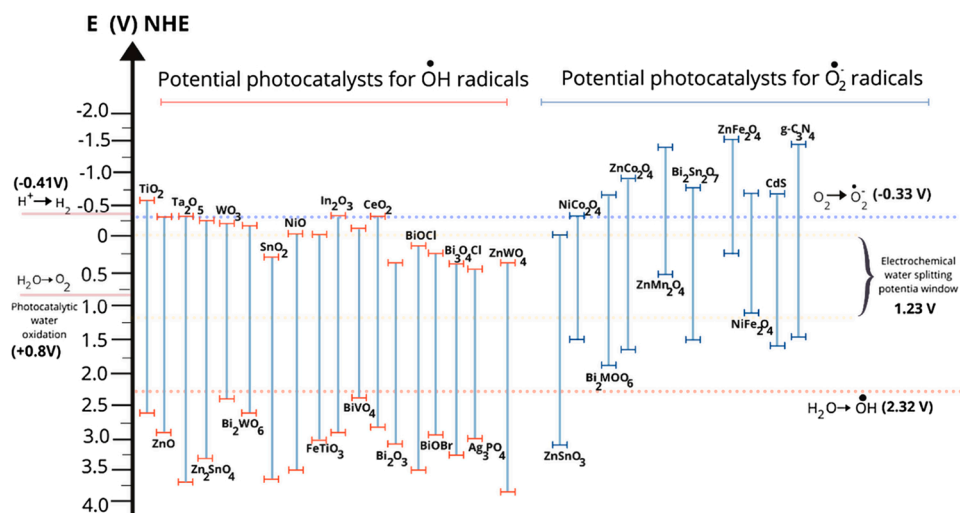
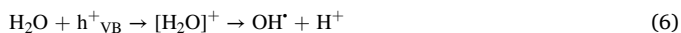


Fig. 4. Energetic structure of different semiconductor photocatalysts (in V vs. NHE) that are capable of producing OH^\bullet and $\text{O}_2^{\bullet-}$. All these values were collected from the literature for pH 7.

on the substance being treated [49]. When the photo holes reach the TiO_2 surface, they react with the water molecules and produce hydroxyl radicals (OH^\bullet) which are non-selective oxidants and exhibit a high oxidation potential of 2.72 V depending on the experimental conditions [50].



A typical photocatalytic reactor practiced in lab-scale antibiotic degradation is illustrated in Fig. 3(a). A UV (<400 nm) or a white light source or natural sunlight can be employed as the desired light source to irradiate the semiconductor photocatalyst. A target antibiotic pollutant dispersed in the aqueous or non-aqueous media along with the photocatalyst materials are let to continuously circulate in the reactor. To avoid the transfer of heat energy from the light source to the reaction media, cold water is distributed in the reactor in a steady rate. Fig. 3(b) depicts the schematic of photocatalytic antibiotic treatment through photoelectron and holes. As discussed in Eqs. (2)–(6), OH^\bullet and $\text{O}_2^{\bullet-}$ free radicals play a crucial role in degrading the antibiotic pollutants and their by-products in water. A detailed free radical analysis and quantification from photocatalytic degradation process is reported elsewhere [51–53]. The free radical analysis can reveal the possible degradation pathways (OH^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$ or $\text{OH}^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$) of antibiotics being treated. A vital question in the antibiotic degradation process when compared to textile dye pollutants is does it create further harm to the environment besides ensuring water quality after the photocatalytic treatment. Most of the photocatalytic antibiotic degradation research methodology displayed degradation performances but none of them answered this question ever before.

3. Photocatalytic antibiotic degradation: recent progress

3.1. Material design

The energy levels of semiconductors with respect to normal hydrogen electrode (NHE) are essential in determining the efficiency of the photocatalytic degradation process. A wide range of semiconductor materials including metal oxides, metal chalcogenides, metal nanoparticles, graphene, and its composites, has been demonstrated to be effective in environmental clean-up applications [54–58]. The conduction band and valence band positions of potential semiconductor photocatalysts were previously established in organic pollutants degradation as summarized in Fig. 4. As discussed above, photocatalysts with valence band position equal to or higher than +2.32 V vs. NHE

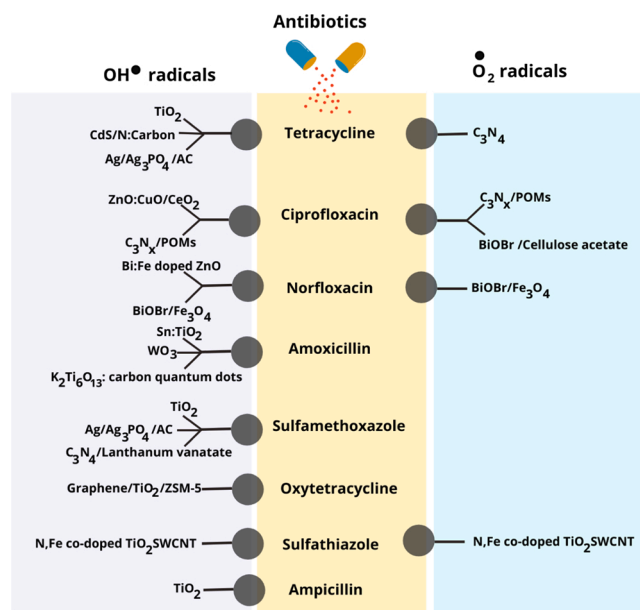


Fig. 5. Commonly practiced antibiotics and their photocatalytic degradation pathways through OH^\bullet and $\text{O}_2^{\bullet-}$ radicals using different photocatalyst materials. The photocatalyst materials data collected from the literature [74,75,31,76–84,32,85].

were capable of producing OH^\bullet radicals under light irradiation. Conversely, the photocatalysts with conduction band position is equal to or lesser than -0.32 V vs. NHE support the $\text{O}_2^{\bullet-}$ radicals generation. Based on the valence band and conduction band positions, a semiconductor can be chosen either for photo-oxidation and photo-reduction process [59]. In Fig. 4, the semiconductors with valence band positions above +2.32 V vs. NHE are propitious the oxidations of antibiotic molecules by producing OH^\bullet radicals [60]. On the other hand, photocatalysts with the conduction band values more negative than -0.33 V vs. NHE are promising candidates for reducing the antibiotic molecules via $\text{O}_2^{\bullet-}$ radicals. Note that the VB and CB positions of semiconductor depends with their particle size. For instance, the WO_3 nanoparticles have different energy levels compared to bulk WO_3 [61,62].

Fig. 5 illustrates the recent survey on photocatalytic degradation of most commonly used antibiotics and highlights the high-risk candidates in the wastewater treatment plants. It seems that OH^\bullet radical-mediated

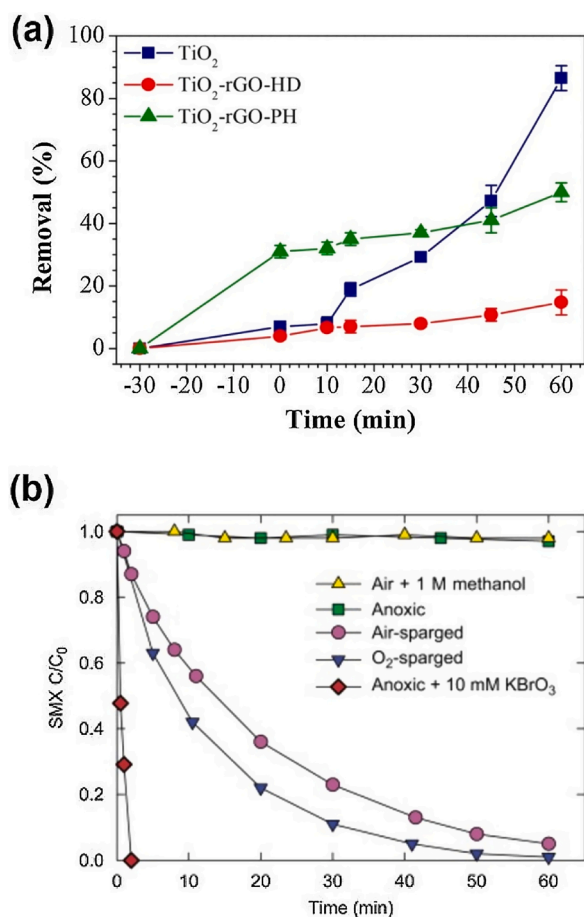


Fig. 6. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in different approaches (a) modified the photocatalyst and (b) modified electrolyte media (Fig. 6a reprint permission from Elsevier Publishers [89]) and Fig. 6b reprint permission from Elsevier Publishers [90].

degradation is the most studied pathways compared to O₂⁻ mediated degradation. The choice of a broader bandgap energy-based semiconductors (>400 nm–<800 nm) possessing favourable valence band higher than water oxidation potential (1.23 V vs. NHE) is the main reason for demonstrating more research on OH[•] radical-mediated degradation [63]. But ample room is available to utilize potential semiconductors for producing O₂⁻ radicals as seen in Fig. 4. Mainly earth abundance (Ni, Mn and Co) [64–66] and less expensive metals (Fe, Bi and Zn) based alloys [67,68] can be applied in photocatalytic antibiotic degradation. The Ni and Fe alloys [69,70] have magnetic

properties that can have an added advantage to recover the photocatalyst materials after the reaction. The recent invention of g-C₃N₄ materials shows promising photocatalytic performance and the desire for O₂⁻ mediated degradation [71,72]. The advantage of combining these semiconductor materials as a hetero partner in association with OH[•] radical producing candidates is anticipated to increase the antibiotics degradation rate. Also, heterostructured semiconductors enhance the photo charge carriers separation [73] at the semiconductor/pollutant interface and promote the degradation rate that are discussed later.

Fig. 5 displays the recent survey on hydroxyl and superoxide radicals pathways assisted antibiotics degradation. It reflects a similar tendency that was shown in Fig. 4, where hydroxyl radicals induced antibiotics degradation is mostly identified compared to O₂⁻ radicals induced ones. Though single semiconductors such as TiO₂, ZnO, CeO₂, and Ta₂O₅ photocatalyst produce both OH[•] and O₂⁻ radicals, the expected self recombination process at surface require additional materials modification or decorating co-catalysts to improve charge degradation rate [86–88]. Karaolia et al. [89] showed TiO₂-rGO composite effectively removed 87 % of sulfamethoxazole in 1 h than pristine TiO₂ (Fig. 6a). This increased degradation is due to the photogenerated charges being separated at TiO₂/rGO interfaces, thus reducing charge recombination [21]. The sp² hybridized network of the rGO facilitates electron's transport from TiO₂ conduction band towards oxygen groups to generate reactive oxygen species (ROS) which are involved in the chemical oxidation of organic microcontaminants. However, a similar experiment demonstrated by Hu et al. [90] using only TiO₂ found 100 % complete removal of sulfamethoxazole with modified electrolyte media. They realized that in the absence of external electron acceptor, the rate of sulfamethoxazole degradation is greater in O₂-sparged than air-sparged suspensions (Fig. 6b). Further, adding bromate as an alternative electron acceptor to the anoxic TiO₂ suspension accelerated photocatalytic degradation rate [91]. It infers that the charge separation of photoelectron and holes enhanced antibiotic degradation while adding electron or holes scavengers in the electrolyte media, in addition to photocatalyst material modification (promoting bulk transport).

Natural sunlight is an inevitable light resource for the sustainable photocatalytic antibiotic degradation process [92] available at no cost. But traditional semiconductors (TiO₂, CeO₂, WO₃, ZnO) only perform under UV light irradiation [93–95]. In the solar spectrum, only 5 % of the photons fall on the earth surface. Therefore, designing narrow bandgap energy materials capable of absorbing visible light photons (>400 nm) from sunlight without sacrificing their water oxidation performance are inevitable. Referring to Fig. 4, narrow bandgap energy materials such as CdS and C₃N₄ are appropriate for producing O₂⁻ radicals under sunlight irradiation [96]. The valence band position of these materials is lesser than water oxidation or OH radical generation potentials and hence, they require an additional hetero partner. Developing visible light-driven heterostructured semiconductor photocatalyst

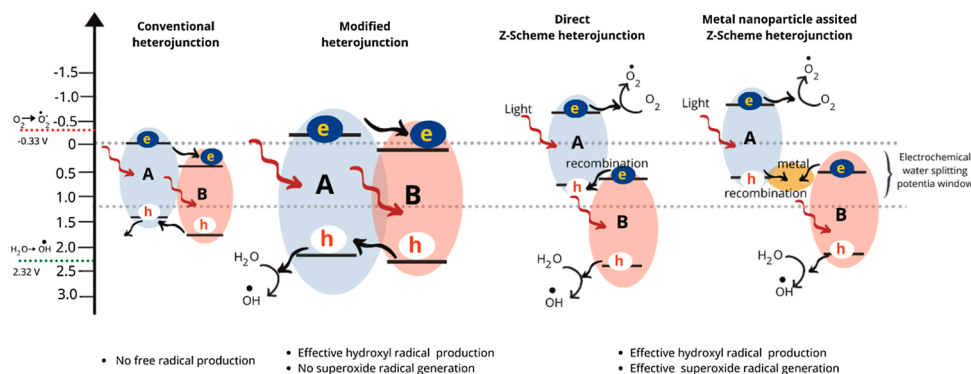


Fig. 7. Schematic illustration of conventional and Z-scheme based heterojunction architecture in free radical production for antibiotic pollutants degradation. Note that A and B are semiconductor photocatalysts.

while managing both OH^\cdot and O_2^\cdot radicals can promote antibiotic degradation further.

Heterostructured photocatalysts can perform water reduction or oxidation independently, either of the energetic structure favourable to these reactions. Here, scavenging the photo charge carriers generated at two photocatalyst interfaces is essential. A suitable shuttle redox mediator assisted heterojunction “Z-scheme” is successfully demonstrated in full photocatalytic water splitting process [97]. Later, it inspired other researchers to develop redox-free Z scheme systems and show excellent performance in different photocatalysis applications [98–101]. Fig. 5 shows the schematic of the energetic bandgap structure of photocatalyst demonstrated in antibiotic degradation. Solid-state direct Z Scheme mechanism [101–103] offer the generation of both OH^\cdot and O_2^\cdot free radicals at different semiconductor surface, simultaneously. The Z-scheme-based photocatalyst showed relatively fast antibiotic degradation compared to conventional heterostructure semiconductors or single semiconductors [68,104–106,64]. Huang et al. reported direct Z Scheme based photocatalytic degradation of tetracycline (TCY) using $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ hetero semiconductors. The $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ showed 88.4 % of TCY degradation through OH^\cdot and O_2^\cdot radicals, which was 1.4 fold higher than that of pure $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (62.9 %) and 12.5 times higher than pure SnO_2 (7.1 %) [68]. Metal nanoparticles act as Schottky junction between two semiconductors and scavenge both electrons and holes from hetero partners (Fig. 7). Recent reports on Ag metal nanoparticles facilitated Z scheme based photocatalyst using metal nanoparticles as an interfacial layer [107–110]

3.2. Influence of processing parameters on antibiotic degradation

To improve photocatalysis' performance for antibiotic degradation, the factors needed to be considered are: (a) initial antibiotic concentration, (b) photocatalyst utilized and its loading, (c) light intensity, (d) electron acceptor identity and concentration, (e) pH, and (f) presence of an organic substance in the solution.

3.2.1. Initial concentration of antimicrobial compound

Many researchers [90,111–114] have demonstrated that increasing the initial concentration of antimicrobial pollutants causes the degradation efficiency to decrease due to the increased concentration occupying a higher number of active sites thus lowering the number of hydroxyl radicals produced. Lanhua et al. [90] showed that the reaction rates of SMX degradation decreased with increasing initial concentration from 5 to 500 μM . While Hapeshi et al. [111] found that ofloxacin antibiotic degradation was 92 %, 100 % and 88 % for concentrations of 5 mg/L, 10 mg/L and 20 mg/L, respectively. The same group examined atenolol degradation by TiO_2 photocatalysis was 85 %, 84 % and 54 % for concentrations of 5 mg/L, 10 mg/L and 20 mg/L, respectively. It infers that increasing ofloxacin concentration above 10 mg/L reduces the degradation rate. Increasing the antibiotic pollutant concentration above a certain quantity affects the solubility (mg/L), influencing the chemical kinetics [115].

$$\text{Log}[q_e - q_t] = \text{Log}q_e - (K_1/2.303).t \quad (7)$$

$$t/q_t = (1/k_2.q_e^2) + (t/q_e) \quad (8)$$

Where, q_e and q_t is the equilibrium concentration of the adsorbent phase [mg/g], and the antibiotic concentration at the time “t” [mg/g], respectively, and k_1 and k_2 are the rate constants of the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic equations, respectively [116].

In real-time wastewater such as influents, effluents, surface water, the antibiotics molecules is found at a wide range of concentrations from a few ng L^{-1} to $\mu\text{g L}^{-1}$ [117]. Conventional waste water treatment techniques such as filtration, coagulation-flocculation, sedimentation, and biological (activated sludge process (ASP) and trickling filters) treatment are having challenges to remove the lower concentration in the ng/L range. But owing to the effective diffusion of antibiotic

molecule transport at lower concentration favours their adsorption on photocatalyst. Therefore, photocatalysis technique can degrade even lower concentration antibiotic pollutants. Recently Biancullio et al. [118] explored that variability of antibiotic concentrations for different real urban waste water matrices from the same water treatment plants does not affect the photocatalytic degradation performance. However, the lower antibiotic concentration under the detectable limit remains a challenge to treat in the case of large-scale water treatment plants. To enhance the adsorption of these low concentrations onto photocatalyst surface has to be considered in future studies. Highly porous based photocatalyst surface modification with a metal-organic framework may solve this issue.

3.2.2. Photocatalyst loading

Researchers have demonstrated that increasing the photocatalyst loading can enhance the reaction rates due to the increasing number of active sites available. Thus, more hydroxyl radicals are produced. Landau et al. [90] increased the TiO_2 catalyst loading from 0.01 to 1 g/L, which enhance the reaction rates. A similar tendency was also seen with other photocatalysts. Peres et al. [114] found adding the photocatalyst loading of TiO_2 from 4 to 128 mg/L helped to improve degradation efficiency from 56.2 % to 89.3 % within one hour of 500 $\mu\text{g/L}$ ofloxacin. Hapeshi et al. [111] found that the catalyst loading increased the initial reaction rate of ofloxacin degradation until a certain point. Excess photocatalyst particles can cause several other issues such as (a) increasing the solution opacity which affects the penetration of the photon flux, (b) possibility of particle agglomeration that reduces the active surface area, and (c) light scattering induced loss in photon reception [119–122], thus affect the antibiotic degradation rate. The optimum photocatalyst loading for maximum pollutant removal depends on the target pollutant. It varies for each pollutant, for example, with ofloxacin and atenolol, the photocatalyst to substrate concentration ratio was 50 and 15, respectively [111].

3.2.3. pH of the medium

An essential factor that varies for each target pollutant is the experiment's pH as it affects the photocatalytic reaction. The pH influences the photocatalysis reaction rate by an increase or decrease of pollutant adsorption onto the photocatalyst, thus determining the rate and the degree of photocatalytic degradation of pollutants. It is based on the ionization states of the photocatalyst surface and pollutants that influences the rate of radical and reactive species formation directly. Silva et al. [123] reported that TiO_2 has a point of zero charge (PZC) of 6. When pH is below 6, the photocatalyst surface behaves positively charged, while above 6 means it becomes negatively charged. Therefore, positively charged pollutants in pH above 6 have increased degradation due to the higher electrostatic attraction with the negatively charged TiO_2 . Similarly, change in pH varies the pollutants adsorption property onto photocatalyst. Norfloxacin turned into cation when $\text{pH} < 6.2$ and behave as anion when $\text{pH} > 8.7$. At a neutral state, norfloxacin in a neutral molecular state [124]. Hapeshi et al. found that decreasing the pH levels increased ofloxacin degradation efficiency [111]. It demonstrates that ofloxacin degradation is primarily caused by valance band holes rather than radicals, as the significant oxidation species are the positive holes in low pH levels [123]. In contrast, hydroxyl radicals are the primary species in neutral to high pH levels. However, this is not true for all cases as Peres et al. [114] found that when pH was 3 and 10, ofloxacin's degradation was weaker than the one when pH was equal to 6 due to the charge repulsion occurring at these levels from both the surfaces being the same charges. Gad-Allah et al. [112] witnessed that the natural pH (5.8) of the ciprofloxacin solution exhibits the best degradation. Further altering the pH to acidic or alkaline solutions cause the charging of TiO_2 and ciprofloxacin surfaces and lower the degradation performance.

Photocatalytic degradation of carbamazepine (CBZ) at antimony trioxide (Sb_2O_3)/lead oxide (PbO) hetero-photocatalyst showed pH

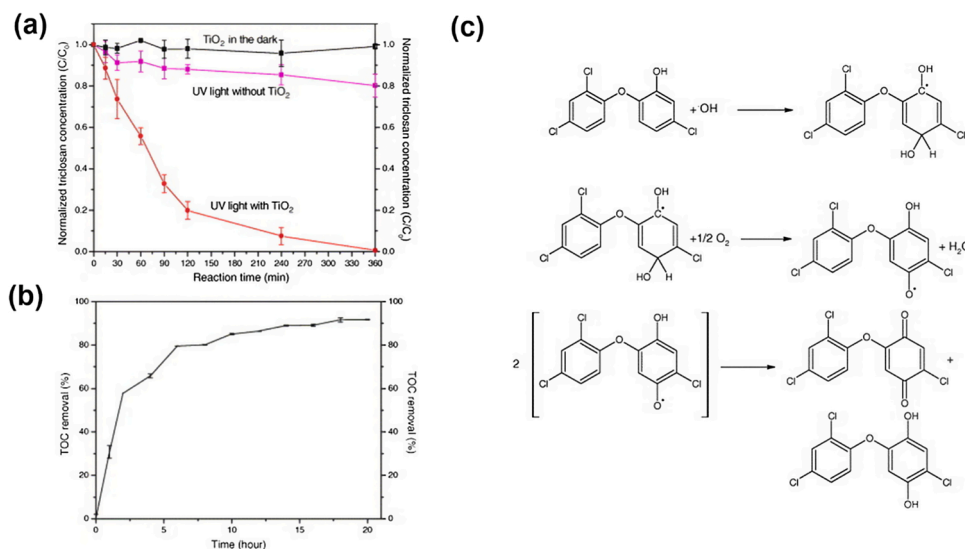


Fig. 8. (a) Photocatalytic oxidation of triclosan ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$); (b) TOC removal of triclosan during photocatalytic degradation; (c) Formation of quinone of triclosan and hydroquinone of triclosan during photocatalytic degradation of triclosan. Fig. 8(a–c) reused with permission from Elsevier publishers [133].

dependence, where the pollutants were effectively degraded at pH 2.0 and found to exhibit lowered efficiencies while increasing the pH value above 2.0 [125]. In this context, acid-base dissociation constants (pK_{a} values) are helpful to understand the chemical, environmental and toxicological properties of molecules [126]. Mainly, to shed more light on predicting the interrelationship between pH and surface functional property of pollutants. For instance, ofloxacin has a $\text{pK}_{\text{a}1}$ of 6.05 and $\text{pK}_{\text{a}2}$ of 8.11 means that it is positively and negatively charged in alkaline and acidic solutions, respectively [144]. It is indicating that the pH variation alone does not favour pollutants adsorption onto the photocatalyst surface. Atenolol showed the best degradation at neutral pH, but with the acidic (pH 3) and alkaline (pH 10) solutions of atenolol, the degradation efficiency decreased to 42 and 69 %, respectively. It is due to the pK_{a} value equalling 9.6, where pH between 6 and 9.6 causes an increased electrostatic attraction between the negatively charged TiO_2 surface and the positively charged atenolol. Increasing the pH above 9.6 causes the atenolol to become negatively charged, causing a repulsion with the negatively charged TiO_2 [123]. Note that pK_{a} value varies with the antimicrobial pollutant. Oxacillin [OXA] has a pK_{a} value of 2.8, means that it is negatively charged in neutral and basic pH levels, causing a repulsion effect with TiO_2 photocatalyst (negatively charged). It shows that changing the pH from its natural level alone does not improve the degradation and is determined with pK_{a} value [113]. Therefore, optimizing the reactions' pH value and knowing the pK_{a} values of antibiotic pollutants helps to achieve effective adsorption of antibiotics on to photocatalyst and facilitating complete degradation with a higher rate. The influence of photocatalyst's surface functional behaviour on adsorption property is discussed below.

3.2.4. Surface functional property

Modification of photocatalyst surface improves in tackling persistent behavioural complex chemical structured antibiotics. Mainly surface functional property tuned photocatalyst can degrade complex antibiotics. The TiO_2 photocatalyst is not effective for erythromycin degradation with which the degradation efficiencies were as low as 10 % [89], and 31.6 % [127]. But it showed complete degradation of sulfamethoxazole antibiotics. Another example is that clarithromycin is a highly hydrophobic compound with a recalcitrant character that has only had 19 % of the parent compound removed on the TiO_2 surface as it possesses hydrophilic behaviour. A modified TiO_2 with rGO [89] results in high degradation of clarithromycin (65 %) and erythromycin (74 %) but decreased the removal of sulfamethoxazole (37 %) [89]. It shows that

choosing the right photocatalyst material with appropriate surface functional property helps to remove antibiotics that are recalcitrant compounds and cannot be removed by conventional biological processes. Coupling high surface area or pore structured platform is an ideal approach to improve the antibiotics loading onto photocatalyst. In this line, a high surface area and tuneable pore structure [128] metal-organic framework (MOF) encourages to revisit the photocatalyst structures for enhanced antibiotic pollutants adsorption [129]. The desired metal precursor mixed with organic frameworks (metal–MOF) through a facile in situ carbonization method yields highly ordered pore structure that showed high adsorption of antibiotics and effective photocharge carriers separation results in enhanced photocatalytic antibiotics degradation [129,119,130]. A review by Wang et al. [131] on MOF based photocatalysis topic provide recent progress in this area.

3.2.5. Mineralization process

By-products formation is an inherent part of antibiotic degradation and has to be taken into account. For example, triclosan is a famous antimicrobial agent widely found in waste and drinking water resources, potentially photochemically converted to toxic 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin (2,8-Cl₂DD) in the environment under natural sunlight. Therefore, it is necessary to develop environmentally friendly methods to degrade triclosan without producing any harmful by-products. It is recognized that mineralization [132] is a long process due to intermediates' production, which takes longer than parent antibiotic molecules degradation.

In contrast, some intermediates produced, such as carboxylic acids are resistant to the advanced oxidation process, thus preventing complete mineralization. It shows that photocatalysis can utilize a wide range of antibiotic removal, but some by-products can still be present and therefore require a post-treatment. Adamek et al. [123] found that the derivatives that are still present can be biodegradable which means a biological wastewater treatment plant could help treat this photocatalytically treated water without promoting antibiotic resistance of the wastewater plant. Yu et al. [133] examined TiO_2 with UV (<365 nm) light irradiation on triclosan antibiotic degradation and evaluated the possibility of toxic by-product formation through total organic carbon (TOC) analysis (Fig. 8(a)). They found approximately 80 % of triclosan antibiotic removed within 2 h and took at least 6 h for complete removal (Fig. 8(b)). Fig. 8(c), the TOC results indicated that triclosan was mineralized to carbon dioxide [133].

It showed that the TOC rate increased gradually with triclosan

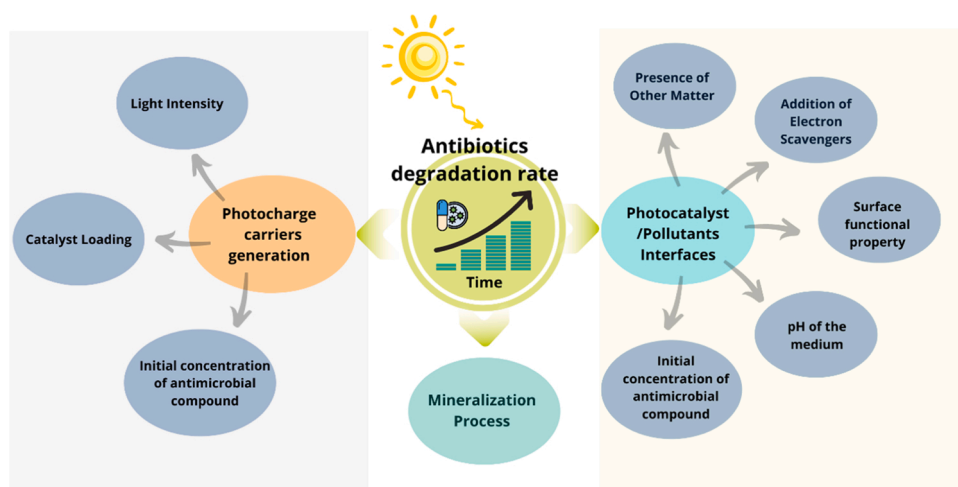


Fig. 9. Processing parameters of photocatalytic antibiotic pollutants degradation.

antibiotic degradation. After 6 h, around 79 % of TOC was removed which implies that TOC removal was much slower than the initial degradation of the parent compound. Fig. 8(c) shows the intermediates formation, such as quinone and hydroquinone during triclosan photocatalytic degradation. It suggested that photocatalysis process was successful for removing triclosan antibiotics however complete mineralization not achieved in a short period. This is because the intermediate degradation is dependent on their adsorption onto TiO_2 particles, which is why the degradation of triclosan is faster than TOC removal. It is worth mentioning that intermediates' low adsorption ability would increase the time for complete mineralization [134]. Therefore, ensuring complete mineralization during antibiotic degradation is mandatory for avoiding unintended toxic by-product disposal into water bodies.

3.2.6. Light intensity

Light intensity directly dictates the number of photons emitted and control the number of hydroxyl radicals or electronic vacancies from increased electron excitation [112]. It results in higher degradation of target pollutant. Varying light intensity from 30 to 150 W increased the degradation of oxacillin from approximately 20 %–60 % [113]. Moreover, incident light energy ($h\nu$) should be higher than the photocatalyst's bandgap to facilitate charge transfer process between the photocatalyst and water molecules. Therefore, the choice of light source and intensity need more attention.

3.2.7. Addition of electron scavengers

Both photoelectron and holes present on the TiO_2 photocatalyst surface lead charge recombination and lower the degradation efficiency. Addition of electron scavengers to the reaction media will hunt down the electrons in the conduction band, increasing the lifetime of holes in the valance band which in turn produce more hydroxyl radicals through the reaction given in Eq. (6). Hydrogen peroxide is a well-known oxidant utilized in dye colour removal as well as in disinfection. According to Eqs. (5) and (6), hydrogen peroxide reacts with photoelectrons and produce OH^\cdot radicals. Therefore, hydrogen peroxide can act as efficient electron scavenger in the photocatalytic process and promote antibiotics degradation by generating OH^\cdot radicals. The degradation of tetracycline improved from 44.2 % to 95 % and the total organic carbon removal increased from 38.4 % to 52.6 % within one hour of irradiation with the addition of 0.005 % of H_2O_2 , [112]. The addition of 0.07 mM of H_2O_2 promoted the TOC reduction of ofloxacin and atenolol, respectively, a 10 % and 3 % improvement compared to without H_2O_2 [111]. The removal of ofloxacin with a degradation efficiency of 97.8 % was achieved by adding 1.68 mmol of H_2O_2 to the TiO_2 photocatalysis system,

thus showing the importance of electron scavengers improving degradation by preventing charge recombination [114]. Though the addition of hydrogen peroxide helps to increase degradation efficiency, it does only work up to a particular concentration. Beyond this concentration, hydrogen peroxide becomes a hole and hydroxyl radical scavenger instead, which lowers the number of pollutants reacting with the holes and hydroxyl radicals, thus reducing degradation efficiency [111].

3.2.8. Presence of other matter

Most of the studies discussed in this review were done with only pollutants in the reaction media that are generally obtained by spiking ultrapure water and no other matters present together. In fact, it has been the main factor that helps us to achieve high removal rates due to no/minimal competition for the photocatalyst's active sites or the radicals produced by the reaction of photo holes with water molecules. Hapeshi et al. [111] evaluated ofloxacin and atenolol in ultrapure water, groundwater, and wastewater treatment plant effluent (WWTPef). The results showed that the amount of mineralization decreased by 51 and 23 % for ofloxacin and atenolol, respectively in groundwater, 63 and 42 % for ofloxacin and atenolol in WWTPef when compared to ultrapure [111]. Due to the increased presence of organic carbon content in the groundwater and WWTPef that compete with the target pollutants for the photogenerated holes and hydroxyl radicals caused such a great lowering in degradation efficiencies [111]. Giraldo-Aguirre et al. [113] demonstrated that iron (Fe^{2+}) above the pollutant concentration in the mineral water spiked with oxacillin caused the degradation percentage to decrease by 6 % due to the lower adsorption that resulted from the increasing competition for active sites. Bicarbonate ion is a non-target compound present in most wastewater and is expected to decrease the photocatalysis performance by scavenging hydroxyl radicals via the reactions given below [135].



The carbonate radical ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) anion considered to be a weak oxidizing agent that hardly reacts with other molecules but reduce photocatalysis degradation. In contrast, bicarbonate ions sometimes were shown to promote degradation when the concentrations of HCO_3^- and CO_3^{2-} were higher than pollutants concentration (sulfamethoxazole) they were found to react with pollutants in the bulk aqueous phase [90]. Natural organic matter is present in most wastewater and natural water, affecting the photocatalysis degradation process due to interference that it could cause to the adsorption of target pollutants by reacting with the hydroxyl radicals and producing intermediates that react with target pollutants. These natural organic matters can be managed by varying pH

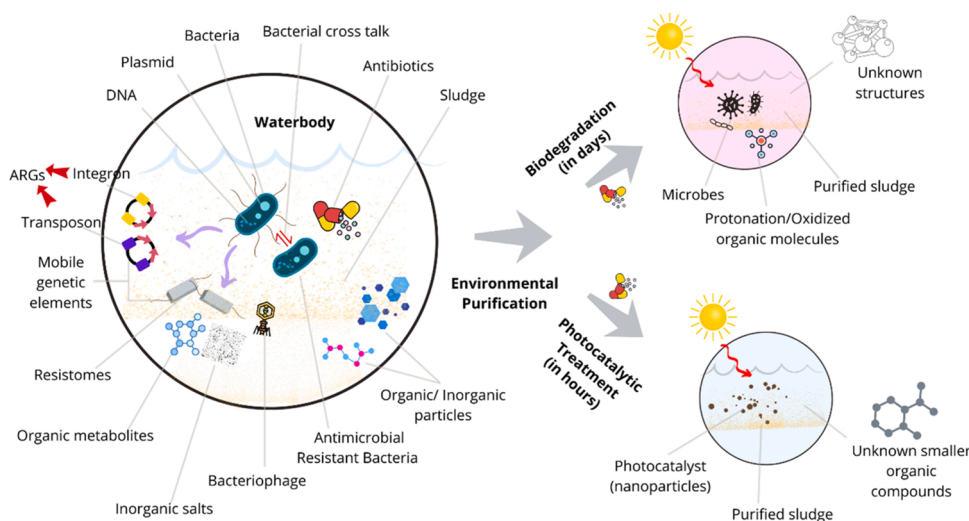


Fig. 10. Schematic illustration of polluted waterbody with antibiotic waste and other organic/inorganic contaminants (without treatment) in comparison with the antibiotic pollutants' treatments by biodegradation and photocatalysis techniques.

of the reaction medium. It shows that adjusting the pH will influence the effects of the non-target pollutants in the degradation process. It explains why most laboratory experiments result in high removal rates. The presence of only the target pollutant in the solution having no competitors for hydroxyl radical reactions is obviously the reason for the witnessed better efficiency in lab-scale studies. Based on the above discussion, the influencing parameters on antibiotic pollutants degradation summarized in Fig. 9.

4. Photocatalytic degradation of the pharmaceutical pollutants: pros and cons

The fundamental mechanism of photocatalytic degradation is simple, but the by-products formed after degradation of the pharmaceutical drug have both positive and negative environmental impacts. For instance, the acetaminophen or paracetamol is one of the most used common medicines ranked 9th in the top 200 most prescribed drugs in the United States [136]. Due to its prominent use as an analgesic and antipyretic drug, many researchers worked on its degradation but only a few on recovering value-added product of its degradation. Chang et al. [137] degraded paracetamol using $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ photocatalyst with 254 nm UV lamp on which the best TiO_2 loading was 40 wt%. The acetaminophen's degradation results in two primary intermediates, hydroquinone and 1-4-benzoquinone. The hydroquinone has a commercial value in depigmentation of the skin spots, and 1-4-benzoquinone can be utilized as a proton acceptor as well as an oxidizing agent. It indicates that the by-products formed after photocatalytic degradation can also be used for accessing other value-added chemicals that find use in other industries. Ronghua et al. [138] and Abdel-Wahab et al. [139] showed that $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ and Fe_2O_3 with TiO_2 based nanocomposites were able to degrade acetaminophen under visible light. In this case, they obtained 1, 2,4-benzotriol, which is used for hair dyeing and has a cosmetic value. However, not all by-products of acetaminophen degradation have a beneficial use. For example, Moctezuma et al. [140] found p-nitrophenol in the reaction mixture using Titania under UV light. This p-nitrophenol is considered as an air pollutant which imparts negative environmental impacts. Hence, the post-treatment by-product analysis after photocatalytic antibiotic degradation experiment is essential to ensure the environmental safety.

5. Challenges and opportunities

A continuous increment of research works on photocatalytic

antibiotic degradation is appreciable (Fig. 2b). However, repeating the trends of practices followed for photocatalytic dye pollutants degradation will not help to bring this technique from lab to industry. As pointed out in the above discussion, acquiring fundamental knowledge on photocatalysis from the previous reports and interdisciplinary research works is mandatory to move forward to the future roadmap on photocatalytic antibiotic degradation research as illustrated in Fig. 10.

5.1. Materials design

Photocatalysis has shown many advantages when compared to other AOP's due to the low energy demand, renewable nature, low chemical requirements, simple and effective removal of microbial pollutants. There are a few drawbacks which have been witnessed by various researchers, one being the water which requires treatment must be transparent or partly transparent for the light to be absorbed by photocatalyst. An increase in the opacity of reaction media occurs due to several factors such as the increased concentration of pollutants, photocatalyst loading, and presence of other contaminants (natural organic matters). Photocatalysis usually utilizes TiO_2 photocatalyst due to its low cost, excellent stability, and attractive photocatalytic characteristics. However, they can only absorb photons in the UV Light region due to the comparatively larger bandgap energy, which translates to only 5 % of solar light that limits its usage. On the other hand, narrow bandgap energy-based (1.5–2.8 eV) photocatalytic materials can help to overcome this issue which allow a relatively higher number of photons get absorbed. Typically, they could help us to utilize 45 % of photons at a visible wavelength at natural sunlight irradiation. Thus, a broader range of wavelengths at solar spectrum can utilize compared to UV. Another issue is that charge recombination that occurs due to the presence of photo-generated charges (electrons and holes) on the same surface. Designing heterostructured semiconductors capable of absorbing both UV and visible photons as shown in Fig. 4 is appreciable for high charge separation and producing both OH^\cdot and $\text{O}_2^\cdot-$ radicals and can have significant improvement in degradation efficiencies.

Photocatalysis can degrade many antimicrobial compounds. However, there are still some undesired compounds (contaminants) that are usually degraded only in a small amount. This inadequate mineralization infers that the intermediates produced are resistant to the photocatalysis process. In this case, the addition of electron scavengers (hydrogen peroxide) does increase the degradation and mineralization of the photocatalysis process. However, it increasing chemical storage cost at the water treatment site. If hydrogen peroxide can produce at in-

situ mode within the reactor will complement photocatalytic antibiotic pollutants degradation and convenient compared to adding hydrogen peroxide externally [141–143]. Recovering photocatalyst after the reaction is another crucial step for sustainable operation and to preserve cost efficiency. Mostly, the powder-type photocatalysis process requires a post-treatment filtration step to separate the photocatalyst particles from the treated water which is further making the process more expensive. Immobilization of photocatalyst onto a solid substrate is an alternate solution for effective recovery of photocatalyst. However, such supported photocatalyst were always shown to have reduced degradation efficiencies as they ought to sacrifice a significant proportion of the photocatalyst's surface area. This lowering of active surface area lowers the pollutant's adsorption. Therefore, the use of powder type or supported photocatalysis is a trade-off between efficiency and recoverability. Also, the light scattering effect between the particles enhances the optical pathlength [144,145] which is beneficial to promote pollutants degradation rate. In contrast, the aggregation of the particles may reduce the optical pathlength, as well as reduce the pollutants adsorption. A continuous stirring of the reaction media helps avoiding these issues in powder-type photocatalysis route. For maintaining constant interaction between pollutants and photocatalyst, a flow type reactor is recommended which mimics the kinetic condition of water flow in currently industrialized wastewater treatment plants. A recent review article by Loeb et al. [144] pointed out the importance of flow cell type reactors, designing light sources, need of revisiting the ways in which a high quantum yield of photocatalytic pollutants degradation can be achieved.

5.2. Value-added products from photodegradation of antibiotics towards a circular economy

Many research reports on photocatalytic antibiotic degradation focusing only on efficiency and analysing degradation pathways but a few researchers are also working on resource recovery (by-product) analysis. Unlike photocatalytic textile dye pollutants degradation, antibiotics degradation in water which could yield potential derivatives is a marketable feedstock for pharmaceutical and chemical industries. Antibiotics defragmentation by photo/chemical oxidation and electrochemical techniques can be couple with photocatalysis field. Yuan et al. [146] reported that oxytetracycline, doxycycline, and ciprofloxacin are completely detoxified in the UV/H₂O₂ process after exposure to light irradiation (11.45 J cm⁻²), simultaneously. But their total organic carbon abatements are only about 10 % which infers that it produces a high number of other intermediates probably one or all of possible non-toxic 1,4-benzene dicarboxylic acid, 4-oxopentanoic acid, propanedioic acid, hydroxymalonic acid, glycerin and some aliphatic acids. Among them, 1, 4-benzenedicarboxylic acid is mainly used as a raw material in the polyester industry (especially PET a component of some garments and plastic bottles). Propanedioic acid is also used as a precursor to different polymers. It can be a component in alkyd resins which is used in several coating applications for protection against the damage caused by UV light and oxidation and corrosion. 4-oxopentanoic acid known as "Levulinic acid" is used as an additive in cigarettes to increase the release of nicotine in smoke and improve the binding of nicotine to neuronal receptors. Hydroxymalonic acid (Tartaric acid) is used in food as a food additive (number E334), mainly as an antioxidant, pH regulator, and sequestering agent. Glycerin is used as a moisturizer to treat or prevent dry, rough, scaly, itchy skin and minor skin irritation (for example, diaper rash, and skin burns caused by radiation therapy). It is also used in the cosmetic industry and is also an excellent natural cleansing agent. Amoxicillin is a bactericidal β-lactam antibiotic of the aminopenicillin family utilizing for the treatment of bacterial infections with susceptible germs. Hatice et al. [147] determined the degradation pathway of amoxicillin and the by-products. The reaction was carried out using Co-doped Titania under a Xe lamp with UV-C cut off filter. The total organic carbon results showed that 90.8 % and 92.1 % of amoxicillin

Table 1

Possible use of oxidation products from the photodegradation of model pharmaceutical micropollutants.

Drugs	Oxidation products	Marketable or Value-added chemicals	References
Acetaminophen	Hydroquinone	In depigmentation of the skin spots	[137–140]
	1-4 Benzoquinone	Proton acceptor and oxidizing agent	[137,140]
	1,2,4 benzentriol	Hair dyeing chemicals	[138,139]
	2,6-dichloroaniline	Raw material for pesticides	[158,159]
	Fumaric acid	Food additive	[159]
Diclofenac	2-aminophenol	Reuse in the pharmaceutical industry for reproducing drugs	[159]
	Pyrocatechol	Preparation of anti-oxidant for rubber and lubricating oils as well as photographic developer	[159]
	Pyrogallol	Absorption of oxygen because of its easy oxidation	[159]
	1, 4-benzenedicarboxylic acid	Raw material in the polyester industry	[146]
	Propanedioic acid	Precursor to different polymers	[146]
Oxytetracycline, Doxycycline and Ciprofloxacin	4-oxopentanoic	Additive used in cigarettes	[146]
	Hydroxymalonic acid	As a food additive, an antioxidant and pH regulator	[146]
	Glycerin	Moisturizer and cleansing agent	[146]
	Sodium formate	Fabric dyeing and printing processes	[147]
	Benzene	Solvent, in glues, varnishes, paints	[147]
Amoxicillin	Phenol	Plastic production and powerful antiseptic	[147]

was mineralized under UV-C light filter and visible light irradiation. The possible degradation product in this work was sodium formate which is used in fabric dyeing and printing processes. It is also used as a buffering agent for strong mineral acids to increase their pH, as a food additive (E237), which is not authorized in Europe, and as a de-icing agent. They also found benzene in the reaction mixture that was frequently used in the nineteenth and early twentieth centuries, as a solvent, in glues, varnishes, paints, inks, for dry cleaning, and metal degreasing. The discovery of its toxicity led to its gradual replacement, often by toluene, starting in the 1950s. Phenol is also found to be one of the amoxicillin degradation products. Two-thirds of phenol produced is used to produce plastics (polycarbonates, epoxy resins). In medicine, it is used primarily as a powerful antiseptic. Other products were also identified, such as thizolidin-2-ol, 5,5-dimethylthiazolidin-2-one and 6-amino-4-thia-1-azabicyclo[3.2.0]heptan-7-ol that do not have any profitable use. Table 1 summarises the possible use of oxidation products that may result from the photodegradation of antibiotic pollutants. It shows excellent opportunities for recycling these by-products as feedstock to pharmaceutical, and chemical industries. It ensures supply chain in these industries and promotes waste reduction. But, new resource recovery models [148,149], life cycle analysis [150,151] and analytical tools for measuring contaminants in the recycled materials [152] to meet out safety regulations are required in this field. Therefore, interdisciplinary researchers ought to work with pharmaceutical and resource recovery management sectors in addition to just the

Table 2

Summary of photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotics using different semiconductor photocatalyst materials.

Photocatalyst materials	Morphology of the photocatalyst	Light source	Pollutant concentration	Degradation duration	Degradation rate	Pathways to degrade the pollutants (OH [•] /O ₂ ^{•-})	Reference
ZnO	Particulate	Xenon lamp (365 nm)	5 mg/L	60 min	48 %	OH [•]	[163]
CeO ₂	–	Xenon lamp (300 W)	10 mg/L	30 min	Superior to 90 %	h ⁺	[164]
ZnO	Nanotubes	Xenon lamp (300 W)	2.10–5 mol/L	120 min	12 %	–	[165]
g-C ₃ N ₄	Irregular shapes	35W Xenon Lamp	10 mg/L	240 min	60 %	OH [•]	[166]
ZnWO ₄	Hexagonal plate-like morphology	UV-light	40 μM	100 min	97 %	OH [•]	[167]
WO ₃	Sheets	Xenon lamp (300 W)	10 mg/L	120 min	93.5 %	O ₂ ^{•-}	[168]
ZnSnO ₃	Cubic	Xenon lamp (300 W)	10 mg/L	100 min	85.9 %	OH [•]	[169]
α-Fe ₂ O ₃	Particulate	11W, 395nm	3.3 mg/L	60 min	59 %	–	[170]
Zinc ferrite/graphitic carbon nitride	layered and sheet-like structure	Visible light	20 mg/L	120min	90 %	•O ₂	[171]
Ag-AgVO ₃ -g-C ₃ N ₄	Lamellar structures and nanoribbon features	500W Halogen lamp	10 mg/L	120min	82.6 %	OH [•] /O ₂	[172]
CeO ₂ -g-C ₃ N ₄	Nanoflakes (for g-C ₃ N ₄)	300 W Xe lamp with 400 nm cut-off filter	10 mg/L	120min	73 %	h ⁺ /O ₂	[173]
Bi ₂ WO ₆ /C ₃ N ₄ /CNT	Microflowers	500 W Xe lamp with 400 nm cut-off filter	–	90min	93.4 %	OH [•] /O ₂ ^{•-}	[174]
ZnMn ₂ O ₄ - ZnO nanocomposite	Nanospheres	300 W Xe lamp with 420 nm cut-off filter	10 mg/L	60min	100 %	X	[175]
g-C ₃ N ₄ /Ag ₃ PO ₄ composite	Layer structure (for g-C ₃ N ₄)	300 W Xe lamp with 420 nm cut-off filter	–	15min	67 %	X	[176]
Ag ₃ PO ₄ /Ag/MoO _{3-x}	Nanosheets (for MoO _{3-x})	300 W Xe lamp with 420 nm cut-off filter	10 mg/L	50min	~80 %	OH [•] /O ₂ ^{•-}	[177]

photocatalytic antibiotics degradation to accelerate the transition readiness level from the lab to the pre-market stage.

Though the advanced oxidation process-based photocatalysis route offers the possibility of by-product generation, developing separation techniques necessitate collecting these products from the treatment plants. Therefore resource-recovery technologies need to be considered with photocatalytic reactors for large scale water treatment plants. Recent studies on membrane-based technology adopted in advanced oxidation process [153] are helpful to extract the products such as detergent from the water treatment process. Also, membrane-based filters effectively recover soluble organic matters from the real-time municipal wastewater treatment plants [154]. Significantly the membranes-based filters can recover molecular level by-products such as proteins, polysaccharides. Therefore, it is anticipated to recover the molecules scale by-products from antibiotic molecules disintegration. The carbon activated filters effectively recover the liquid phase molecules from the water treatment plants [155,156]. A recent critical review on water reclamation and reuse technologies suggested the market supply potentials, technologies and bottlenecks [157]. The new and advanced recovery routes are appreciable for escalating the photocatalysis-based antibiotic degradation to the pre-industry level.

5.3. Stability and standardization

The durability of photocatalyst in a wider pH range and a light irradiation for an extended period are essential prerequisite for sustainable operation. Photo and chemical corrosion are possible harmful effects on photocatalytic materials which potentially affect their sustainable function. Assembling nanoscale thick passivation layers (amorphous metal oxide) [160–162] on the photocatalyst's surface significantly protects them from corrosion issue with a small lowering of performance. Most of the research reports showed reproducibility of photocatalysts for 4–10 cycles. But an actual study needed is to answer the question how these photocatalytic materials sustain in a long duration in days or months instead few operating cycles.

Therefore, more significance must be given to evaluating photocatalytic materials in chemical and photo corrosion studies by exposing them for a substantial period of time. Recent review articles show the summary of photocatalytic performance for different antibiotic

pollutants and semiconductor materials. The inconsistency of experimental conditions, such as various light sources used without mentioning light irradiation condition, variation in initial antibiotics quantity (g/L), diverse morphologies of the materials used are inadequate in standardizing photocatalytic performance in antibiotics degradation. For instance, Table 2 shows the summary of cyproplaxin antibiotics pollutants degradation using different semiconductor photocatalytic materials. It is difficult to conclude the degradation period, and degradation rate as irradiation condition, surface area, and morphology have profound influence on the overall photocatalytic degradation performance. Therefore, we couldn't directly compare these materials unless otherwise all those experiments were carried out under identical conditions. This discrepancy arises mainly due to the lacking of standard experimental protocols in this field. Policy regulations on processing parameters have to be outlined by adhering to the ISO protocols that are being practiced in the photocatalytic air pollutants degradation. On the other hand, the hetero structured semiconductors are accelerating the antibiotics degradation rate due to (a) effective charge separation which reduce recombination rate, (b) enabling either or both OH[•]/O₂^{•-} radicals generation, (c) extending the light harvesting wavelength region at different wavelength regions which promotes the photocatalysis rate. For instance, in Table 2, ZnMn₂O₄- ZnO hetero structured nanocomposite showed higher rate of antibiotic degradation compared to single ZnO semiconductor. However, the energetic structure matching between the hetero structured semiconductors should take care as discussed in Fig. 7.

5.4. Nanotoxicity effect

The photocatalyst stability during water treatment performance is crucial as the semiconductor might possess severe chemical corrosion or photo corrosion property. It leads to metal ions or materials leaching from photocatalyst surface to water can induce potential environmental impact known as nanotoxicity affecting the aquatic environment and human health [178]. Because the nanoparticle size (1–100 nm) is less than biological cells, which have a high possibility of subcellular interaction. The recent review article by Friehas et al. [156] and other reports [179–182] narrates the toxicity and phototoxicity of nanoscale photocatalysts. Detailed in-vitro and in vivo studies have demonstrated on

toxicity effect of nanoparticles by several researchers in different applications, including water treatment [183–185]. Phytosynthesis (plants extract) based green synthesized photocatalyst materials having bio-friendly green organic chemicals (chlorophyll, polyphenols, etc.) helps protect the photocatalyst material, suppressing the toxicity effect [63,186]. A thin, atomic-scale layer of bio-friendly coating [187] onto photocatalyst as shell layer effectively protects the chemical or photo corrosion effect of nanoparticles during the water treatment process. Therefore, risk assessment and ensure the nanotoxicity effect originate from the photocatalyst surface should be taken to account for a safe water treatment process.

5.5. Evaluation of photocatalysis technique in AMR studies

The water bodies contaminated with pharmaceutical micropollutants affect microbes and cause environmental stress, which in turn induces the AMR [188]. Briefly, the mechanism of AMR in bacteria is because of the presence of genes encoded specifically for enzymes, drug-specific pumps that prevent the drug's interaction at the target site, and overexpression of the target site [189]. These antibiotic inactivating genes may present in plasmids, integrons, or transposon and were also detected in bacteria's chromosomal systems. Bacteria can acquire these genes from reservoirs of resistomes like mobile genetic elements and bacteriophages via horizontal gene transfer (HGT) mechanism by microbial crosstalk [190]. These resistome reservoirs play a significant role in acquiring, maintaining, and spreading AMR genes (ARGs) among the environment's diversified microbial communities [191]. Fig. 10 illustrates how antibiotic micropollutants present in the waterbodies induce ARG transfer by damaging the microbes (bacteria).

Currently, researchers are focusing on several approaches to combat the resistance both in humans and the environment. Bioremediation and biodegradation are promising technologies for removing environmental organic contaminants (EOCs) like drugs and pharmaceuticals due to the advantages of microbes' quick adaptability to the environment, and least or no side effects. Microalgal has been recently demonstrated to remove EOCs by adsorption, bio-uptake, and conversion of complex compounds into smaller metabolites by enzymatic actions [192]. However, ciprofloxacin was less biodegradable and hardly fragmented in the aqueous system. This drug may be biodegraded when it is present in soil with certain minerals. Mineralization of ciprofloxacin decreases the activity of microbes and also facilitates biodegradation [193]. Several taxa and genera of microbial communities like Proteobacteria and Bacteroidetes, Dechloromonas, Brevundimonas, Flavobacterium, Sphingopyxis and Bosea showed ciprofloxacin degradation [194]. Co-presence of other antibiotics reduce the biodegradation performance of target antibiotics [195]. Another major challenging issue in biodegradation process is the protonation of antibiotics that leads to the inactivation of antibiotics [196]. In the case of photolysis (light irradiation) based antibiotic degradation, ARGs can transfer to broader microbial communities by conjugative or mobile genetic elements due to a higher degree of oxidative stress in bacteria and up-regulation of target genes [197]. Therefore, biodegradation and photolysis based antibiotic treatments need further improvement to control ARG transfer.

Fig. 10 compares the feasibility of lowering ARG's through biodegradation and photocatalysis process. As discussed above, the use of bioremediation and other materials to remove ARGs and ARB from the environment have more significant challenges like finding appropriate microorganisms, availability, growth conditions, susceptibility to oxidative stress, and bacterial concentration. It mainly takes a long duration for antibiotic pollutants degradation, limiting its scale-up to the industrial level treatment. But, the use of photocatalysts for inactivation of antibiotics pollutants, typically in a few hours, and removing ARGs and ARB tested in the laboratory [198,199,118,200]. They have shown promising results in controlling ARGs, ARB, and inactivating drugs. Many reports endorse that hydroxyl radical (OH[•]) mediated lipid peroxidation of the bacteria outer cell wall components is critical in

photocatalytic disinfection [198,197]. Therefore, quantifying OH[•] radicals, and examining their influence on ARGs can provide further insights. Also, investigations on comparing the viability of photocatalysis technique in ARG's management [201,202] shed more light on understanding the merits and challenges of this technique compared to photo-Fenton process and chemical treatment. Only a few research reports are available on the interrelationship between photocatalytic antibiotic degradation and ARG transfer. Karaolia et al. [89] have shown the inactivation of several resistance genes and ARB using TiO₂-reduced graphene oxide (rGO) within 3 h and complete growth inhibition was achieved by treating this material with bacteria for 15 h without altering the total nucleic acid contents. Compared to the biodegradation process, photocatalytic process potentially inactivates antibiotics, antimicrobial-resistant bacteria, and antimicrobial resistance genes within a short duration of time without affecting the total nucleic acid. However, photocatalyst's environmental safety and toxicity are needed to be established before their use in sterilizing microbes, deactivating pharmaceutical drugs to avoid the spreading of drug resistance, particularly in the environment. When tested on organic and pharmaceutical substances, how a drug or organic substances are converted into a new chemical species, their chemical nature, and microbes' action are needed to be investigated explicitly. In addition to this, the inactivated organic chemical residues and their small fragments are yet precisely to be identified while also finding how organic fragments change the environment's microbial diversity. New ARG's examination protocols have to adapt to understand the injury effect (sub-lethal stress) of photocatalytic process on re-growth of antibiotic-resistant bacteria [198].

6. Future outlook

The current practices on photocatalytic antibiotic degradation and the challenges involved in this route has been discussed elaborately in sessions 3–5. But one can question that which protocol is effective to degrade the antibiotic pollutants addressed in Fig. 9. We should understand the priority of materials choice from a functional view point. Most of the photocatalyst reports focus on morphology dependence surface area, which is expected to promote active photocatalytic sites and light absorbance characteristics. Though these parameters are primarily helpful to support the photocatalyst performance, the bandgap position (Fig. 7) concerning normal hydrogen electrode (NHE) is crucial to accelerate the hydroxyl and superoxide radicals generation thus directly dictates the antibiotics degradation rate. Secondly, the photo-charge carrier separation (e⁻/h⁺) at photocatalyst is another necessary parameter to enhance the photocatalysis rate. Recent reviews [203–206] report successful photocatalyst architectures such as hetero structure, co-catalyst decoration, etc., for promoting the charge carrier separation. However, ensuring particle size of co-catalyst, and decoration concentration, bandgap matching between heterostructure should be taken into account. For instance, the higher loading of the co-catalyst above the optimized level might block the light photons to the primary photocatalyst layer.

The stability of the photocatalyst against photo or chemical corrosion issue is critical to sustaining the performance. Post experimental analysis of photocatalyst material using X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, and x-ray diffractogram are insightful to understand photocatalyst modification by corrosion. Recent in-operando [206–208], and in-situ tools [209–212], and electrochemical methods will be insightful to understand the origin of corrosion issue, the influence of electrolyte environment, and light irradiation. Designing an appropriate photocatalytic reactor helps to make use of the material advantages. The intrinsic kinetics of mass transfer, management of light scattering are of paramount importance in photocatalysis performance [213,43]. Also, as discussed in the opportunities session, including the technical provision such as membrane filter to recover the by-products during antibiotics degradation process will be added value to increase the industrial visibility of this technique.

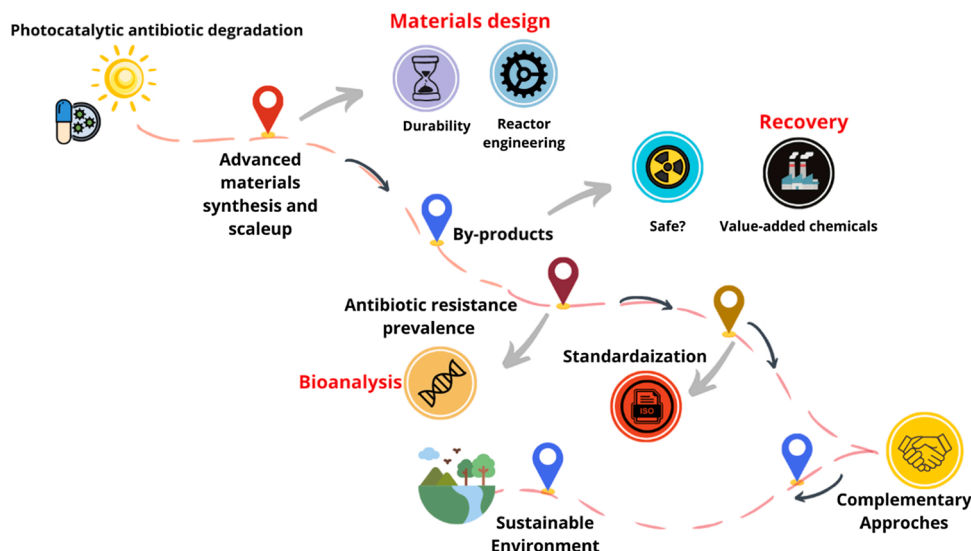


Fig. 11. The future roadmap of photocatalytic antibiotic degradation.

Therefore, materials design alone is not enough, but the reactor design should also consider the antibiotic degradation process. Table 2 indicates the inadequate standard protocol practices in this field. In particular, the photocatalysis experimental data derived from different light sources with various intensity does not compare with others. Therefore, a standardization in the experimental protocol required to benchmarking the photocatalyst performance. The conventional environmental toxicity analysis routes for examining the quality of water and ensuring trace level antibiotic presence before and after photocatalysis treatment needs to be revisited. The gene expression studies will shed more light on the AMR based issues as antibiotics pollutants have a high potential to create resistance pathogens in the waterbody. The future roadmap of photocatalytic antibiotics is illustrated in Fig. 11.

7. Conclusions

Photocatalysis is recently getting a thrust in antibiotic micro-pollutants treatment. The flexibility of selecting light sources permits us to opt for this technology for both indoor and outdoor water treatment systems. In addition, the feasibility of deploying natural sunlight makes it an industry-friendly technique. Relatively less space requirement and low maintenance than biodegradation process foster photocatalysis technique as an economical route. However, many experimental parameters of current practices have to be revisited, and new opportunities beyond water treatment should be developed. This review provides a fundamental viewpoint in the photocatalytic process of water treatment and critically analyses photocatalytic antibiotic degradation's current practices. It identifies the need for more attention in designing advanced photocatalysts to maximize the visible light photons harvesting with capabilities of generating both OH^\cdot and $\text{O}_2^{\cdot-}$ free radicals via solid-state Z scheme heterostructures. These are expected to enhance the antibiotics degradation efficiency to a newer height. By-product analysis is a critical component that informs toxicity level and open pathways to new opportunities of recycling the derivatives of antibiotics photodegradation which can be used in other related chemical and energy industries. Significantly, interdisciplinary partners from pharmaceutical, microbiology, biotechnology should be added to the existing researchers of photocatalysis that are majorly physicists and chemists. It is also complementary to understand the unrevealed topics on antibiotics degradation induced antibiotics resistant gene and antibiotic-resistant bacteria. Standardizing the photocatalytic experiments on antibiotics degradation is by far the most significant thing that needs immediate attention. It could help to move this field forward from the lab to the pre-

market stage soon.

Declaration of Competing Interest

The authors report no declarations of interest.

Acknowledgements

The lead author SP thanks to European Regional Development Fund and Welsh Government for providing Ser Cymru-II Rising Star Fellowship. KRD acknowledges Materials and Manufacturing Academy (M2A), Faculty of Engineering, Swansea University for supporting her research.

References

- [1] E.Y. Klein, T.P. Van Boeckel, E.M. Martinez, S. Pant, S. Gandra, S.A. Levin, H. Goossens, R. Laxminarayan, Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 115 (2018) E3463–E3470.
- [2] B. Ram, M. Kumar, Correlation appraisal of antibiotic resistance with fecal, metal and microplastic contamination in a tropical Indian river, lakes and sewage, *NPJ Clean Water* 3 (2020) 3.
- [3] F. Baquero, J.-L. Martínez, R. Cantón, Antibiotics and antibiotic resistance in water environments, *Curr. Opin. Biotechnol.* 19 (2008) 260–265.
- [4] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res.* 72 (2015) 3–27.
- [5] D. Cacace, D. Fatta-Kassinos, C.M. Manaia, E. Cytryn, N. Kreuzinger, L. Rizzo, P. Karaolia, T. Schwartz, J. Alexander, C. Merlin, H. Garelick, H. Schmitt, D. de Vries, C.U. Schwermer, S. Meric, C.B. Ozkal, M.-N. Pons, D. Kneis, T. U. Berendonk, Antibiotic resistance genes in treated wastewater and in the receiving water bodies: a pan-European survey of urban settings, *Water Res.* 162 (2019) 320–330.
- [6] A. Karkman, T.T. Do, F. Walsh, M.P.J. Virta, Antibiotic-resistance genes in waste water, *Trends Microbiol.* 26 (2018) 220–228.
- [7] A.C. Singer, Q. Xu, V.D.J. Keller, Translating antibiotic prescribing into antibiotic resistance in the environment: a hazard characterisation case study, *PLoS One* 14 (2019), e0221568.
- [8] B. Berglund, J. Fick, P.-E. Lindgren, Urban wastewater effluent increases antibiotic resistance gene concentrations in a receiving northern European river, *Environ. Toxicol. Chem.* 34 (2015) 192–196.
- [9] E. Marti, J. Jofre, J.L. Balcasar, Prevalence of antibiotic resistance genes and bacterial community composition in a river influenced by a wastewater treatment plant, *PLoS One* 8 (2013), e78906.
- [10] E. Sanganyado, W. Gwenzi, Antibiotic resistance in drinking water systems: occurrence, removal, and human health risks, *Sci. Total Environ.* 669 (2019) 785–797.
- [11] S. Aydin, M.E. Aydin, A. Ulvi, H. Kilic, Antibiotics in hospital effluents: occurrence, contribution to urban wastewater, removal in a wastewater treatment plant, and environmental risk assessment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 544–558.

- [12] G. Bedoux, B. Roig, O. Thomas, V. Dupont, B. Le Bot, Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 1044–1065.
- [13] P. Guerra, M. Kim, A. Shah, M. Alaei, S.A. Smyth, Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes, *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 235–243.
- [14] K.H. Langford, K.V. Thomas, Determination of pharmaceutical compounds in hospital effluents and their contribution to wastewater treatment works, *Environ. Int.* 35 (2009) 766–770.
- [15] N.H. Tran, H. Chen, M. Reinhard, F. Mao, K.Y.-H. Gin, Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes, *Water Res.* 104 (2016) 461–472.
- [16] M.O. Barbosa, N.F.F. Moreira, A.R. Ribeiro, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the watch list of EU Decision 2015/495, *Water Res.* 94 (2016) 257–279.
- [17] J.C.G. Sousa, A.R. Ribeiro, M.O. Barbosa, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 146–162.
- [18] R. Tröger, P. Klöckner, L. Ahrens, K. Wiberg, Micropollutants in drinking water from source to tap - method development and application of a multiresidue screening method, *Sci. Total Environ.* 627 (2018) 1404–1432.
- [19] X.T. Bui, T.P.T. Vo, H.H. Ngo, W.S. Guo, T.T. Nguyen, Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications, *Sci. Total Environ.* 563–564 (2016) 1050–1067.
- [20] H.A. Foster, L.B. Ditta, S. Varghese, A. Steele, Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 90 (2011) 1847–1868.
- [21] S. Kumar, C. Terashima, A. Fujishima, V. Krishnan, S. Pitchaimuthu, Photocatalytic degradation of organic pollutants in water using graphene oxide composite, in: M. Naushad (Ed.), *A New Generation Material Graphene: Applications in Water Technology*, Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 413–438.
- [22] D. Chatterjee, S. Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 6 (2005) 186–205.
- [23] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- [24] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [25] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavella, Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 829–832.
- [26] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann, Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986.
- [27] G. Chandrasekhar, A. Dey, S.S. Gaur, S. Pitchaimuthu, H. Jagadeesan, N.S. J. Braithwaite, V. Selvaraj, V. Kumar, S. Krishnamurthy, Removal and degradation of mixed dye pollutants by integrated adsorption-photocatalysis technique using 2-D MoS₂/TiO₂ nanocomposite, *Chemosphere* 279 (2021), 130467.
- [28] X.-D. Zhu, Y.-J. Wang, R.-J. Sun, D.-M. Zhou, Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO₂, *Chemosphere* 92 (2013) 925–932.
- [29] B. Priya, P. Shandilya, P. Raizada, P. Thakur, N. Singh, P. Singh, Photocatalytic mineralization and degradation kinetics of ampicillin and oxytetracycline antibiotics using graphene sand composite and chitosan supported BiOCl, *J. Mol. Catal. A Chem.* 423 (2016) 400–413.
- [30] G. Sharma, V.K. Gupta, S. Agarwal, S. Bhogal, M. Naushad, A. Kumar, F.J. Stadler, Fabrication and characterization of trimetallic nano-photocatalyst for remediation of ampicillin antibiotic, *J. Mol. Liq.* 260 (2018) 342–350.
- [31] H. Wang, Z. Ye, C. Liu, J. Li, M. Zhou, Q. Guan, P. Lv, P. Huo, Y. Yan, Visible light driven Ag/Ag₃PO₄/AC photocatalyst with highly enhanced photodegradation of tetracycline antibiotics, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 391–399.
- [32] X.-Y. Hu, K. Zhou, B.-Y. Chen, C.-T. Chang, Graphene/TiO₂/ZSM-5 composites synthesized by mixture design were used for photocatalytic degradation of oxytetracycline under visible light: mechanism and biotoxicity, *Appl. Surf. Sci.* 362 (2016) 329–334.
- [33] J. Choi, P. Sudhagar, J.H. Kim, J. Kwon, J. Kim, C. Terashima, A. Fujishima, T. Song, U. Paik, WO₃/W:BiVO₄/BiVO₄ graded photoabsorber electrode for enhanced photoelectrocatalytic solar light driven water oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 4648–4655.
- [34] V.N. Rao, S. Pitchaimuthu, P. Ravi, M. Sathish, H. Han, S.M. Venkatakrishnan, Retorting photocorrosion and enhanced charge carrier separation at CdSe nanocapsules by chemically synthesized TiO₂ shell for photocatalytic hydrogen fuel generation, *ChemCatChem* 12 (2020) 3139–3152.
- [35] P. Sudhagar, E. Ramasamy, W.-H. Cho, J. Lee, Y.S. Kang, Robust mesocellular carbon foam counter electrode for quantum-dot sensitized solar cells, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 34–37.
- [36] J.-W. Liou, H.-H. Chang, Bactericidal effects and mechanisms of visible light-responsive titanium dioxide photocatalysts on pathogenic Bacteria, *Arch. Immunol. Ther. Exp.* 60 (2012) 267–275.
- [37] R. Fagan, D.E. McCormack, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42 (2016) 2–14.
- [38] F. Saadati, N. Keramati, M.M. Ghazi, Influence of parameters on the photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater: a review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46 (2016) 757–782.
- [39] S. Shehu Imam, R. Adnan, N.H. Mohd Kaus, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in aqueous media: a short review, *Toxicol. Environ. Chem.* 100 (2018) 518–539.
- [40] C.M. Park, Y.M. Kim, K.-H. Kim, D. Wang, C. Su, Y. Yoon, Potential utility of graphene-based nano spinel ferrites as adsorbent and photocatalyst for removing organic/inorganic contaminants from aqueous solutions: a mini review, *Chemosphere* 221 (2019) 392–402.
- [41] M. Ahmad, U. Sami, G.A.S. Abdullah, A.A. Mohammed, S. Sidra, A. Rabia, B. Muhammad, A.B. Mohamad, A. Tausif, Synthesis and stability of metal-organic frameworks (MOFs) photocatalysts for the removal of persistent organic pollutants (POPs) from wastewater, *Curr. Anal. Chem.* 17 (2021) 61–81.
- [42] Y. Wu, L. Zhong, J. Yuan, W. Xiang, X. Xin, H. Liu, H. Luo, L. Li, M. Chen, D. Zhong, X. Zhang, N. Zhong, H. Chang, Photocatalytic optical fibers for degradation of organic pollutants in wastewater: a review, *Environ. Chem. Lett.* 19 (2020) 1335–1346.
- [43] O. Sacco, V. Vaiano, D. Sannino, Main parameters influencing the design of photocatalytic reactors for wastewater treatment: a mini review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 95 (2020) 2608–2618.
- [44] B.L. Phoon, C.C. Ong, M.S. Mohamed Saheed, P.-L. Show, J.-S. Chang, T.C. Ling, S.S. Lam, J.C. Juan, Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater, *J. Hazard. Mater.* 400 (2020), 122961.
- [45] X. Yang, Z. Chen, W. Zhao, C. Liu, X. Qian, M. Zhang, G. Wei, E. Khan, Y. Hau Ng, Y. Sik Ok, Recent advances in photodegradation of antibiotic residues in water, *Chem. Eng. J.* 405 (2021), 126806.
- [46] Z. Wei, J. Liu, W. Shangquan, A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: pollutant degradation and hydrogen production, *Chin. J. Catal.* 41 (2020) 1440–1450.
- [47] A. Majumdar, A. Pal, Recent advancements in visible-light-assisted photocatalytic removal of aqueous pharmaceutical pollutants, *Clean Technol. Environ. Policy* 22 (2020) 11–42.
- [48] D. Li, W. Shi, Recent developments in visible-light photocatalytic degradation of antibiotics, *Chin. J. Catal.* 37 (2016) 792–799.
- [49] S. Gligorovski, R. Strekowski, S. Barbat, D. Vione, Environmental implications of hydroxyl radicals (•OH), *Chem. Rev.* 115 (2015) 13051–13092.
- [50] N.S. Shah, X. He, H.M. Khan, J.A. Khan, K.E. O'Shea, D.L. Boccelli, D. D. Dionysiou, Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: a comparative study, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 584–592.
- [51] F. Parrino, S. Livraghi, E. Giamello, R. Ceccato, L. Palmisano, Role of hydroxyl, superoxide, and nitrate radicals on the fate of bromide ions in photocatalytic TiO₂ suspensions, *ACS Catal.* 10 (2020) 7922–7931.
- [52] Y. Nosaka, A.Y. Nosaka, Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis, *Chem. Rev.* 117 (2017) 11302–11336.
- [53] B.H.J. Bielski, D.E. Cabelli, Superoxide and hydroxyl radical chemistry in aqueous solution, in: C.S. Foote, J.S. Valentine, A. Greenberg, J.F. Liebman (Eds.), *Active Oxygen in Chemistry*, Springer, Netherlands, Dordrecht, 1995, pp. 66–104.
- [54] 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, *Appl. Catal. B: Environ.* 125 (2012) 331–349.
- [55] Y. Wang, Q. Wang, X. Zhan, F. Wang, M. Safdar, J. He, Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review, *Nanoscale* 5 (2013) 8326–8339.
- [56] X. Yang, D. Wang, Photocatalysis: from fundamental principles to materials and applications, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 6657–6693.
- [57] C. Xu, P. Ravi Anusuyadevi, C. Aymonier, R. Luque, S. Marre, Nanostructured materials for photocatalysis, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 3868–3902.
- [58] Z. Zhao, Y. Sun, F. Dong, Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review, *Nanoscale* 7 (2015) 15–37.
- [59] N.R. Vempuluru, C. Kanakkampalayam Krishnan, R. Parnapalli, J. Velusamy, S. Marappan, S. Pitchaimuthu, M. Murikinati, S. Muthukandappa Venkatakrishnan, Solar hydrogen generation from organic substance using earth abundant CuS–NiO heterojunction semiconductor photocatalyst, *Ceram. Int.* 47 (2021) 10206–10215.
- [60] V. Navakoteswara Rao, T.J. Malu, K.K. Cheralathan, M. Sakar, S. Pitchaimuthu, V. Rodríguez-González, M. Mamatha Kumari, M.V. Shankar, Light-driven transformation of biomass into chemicals using photocatalysts – vistas and challenges, *J. Environ. Manage.* 284 (2021), 111983.
- [61] T. Paik, M. Cargnello, T.R. Gordon, S. Zhang, H. Yun, J.D. Lee, H.Y. Woo, S.J. Oh, C.R. Kagan, P. Fornasiero, C.B. Murray, Photocatalytic hydrogen evolution from substoichiometric colloidal WO₃-x nanowires, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 1904–1910.
- [62] M. Singh, A. Singhal, Modeling of shape and size effects for the band gap of semiconductor nanoparticles, in: *Proceedings of the 2018 2nd International Conference on Micro-Electronics and Telecommunication Engineering (ICMETE)*, 20–21 September 2018, 2018, pp. 339–342.
- [63] K. Shivaji, E.S. Monica, A. Devadoss, D.D. Kirubakaran, C.R. Dhas, S.M. Jain, S. Pitchaimuthu, Synthesizing green photocatalyst using plant leaf extract for water pollutant treatment, in: M. Naushad, S. Rajendran, E. Lichtfouse (Eds.), *Green Photocatalysts*, Springer International Publishing, Cham, 2020, pp. 25–46.
- [64] D. Hu, Y. Xu, S. Zhang, J. Tu, M. Li, L. Zhi, J. Liu, Fabrication of redox-mediator-free Z-scheme CdS/NiCo₂O₄ photocatalysts with enhanced visible-light driven photocatalytic activity in Cr(VI) reduction and antibiotics degradation, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 608 (2021), 125582.

- [65] M. Qiu, Z. Chen, Z. Yang, W. Li, Y. Tian, W. Zhang, Y. Xu, H. Cheng, ZnMn2O4 nanorods: an effective Fenton-like heterogeneous catalyst with t2g3eg1 electronic configuration, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 2557–2566.
- [66] H. Deng, X. Fei, Y. Yang, J. Fan, J. Yu, B. Cheng, L. Zhang, S-scheme heterojunction based on p-type ZnMn2O4 and n-type ZnO with improved photocatalytic CO2 reduction activity, *Chem. Eng. J.* 409 (2021) 127377.
- [67] N. Eskandari, G. Nabyouni, S. Masoumi, D. Ghanbari, Preparation of a new magnetic and photo-catalyst CoFe2O4-SrTiO3 perovskite nanocomposite for photo-degradation of toxic dyes under short time visible irradiation, *Compos. Part B Eng.* 176 (2019), 107343.
- [68] S. Huang, J. Zhang, Y. Qin, F. Song, C. Du, Y. Su, Direct Z-scheme SnO2/Bi2Sn2O7 photocatalyst for antibiotics removal: insight on the enhanced photocatalytic performance and promoted charge separation mechanism, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 404 (2021), 112947.
- [69] A. Behera, D. Kandi, S. Martha, K. Parida, Constructive interfacial charge carrier separation of a p-CaFe2O4@n-ZnFe2O4 heterojunction artificial photocatalyst toward photodegradation of antibiotics, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 16592–16608.
- [70] Y. Xiang, Y. Huang, B. Xiao, X. Wu, G. Zhang, Magnetic yolk-shell structure of ZnFe2O4 nanoparticles for enhanced visible light photo-Fenton degradation towards antibiotics and mechanism study, *Appl. Surf. Sci.* 513 (2020), 145820.
- [71] W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y.H. Ng, S.-T. Yong, S.-P. Chai, Graphitic carbon nitride (g-C3N4)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? *Chem. Rev.* 116 (2016) 7159–7329.
- [72] J. Wen, J. Xie, X. Chen, X. Li, A review on g-C3N4-based photocatalysts, *Appl. Surf. Sci.* 391 (2017) 72–123.
- [73] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253–278.
- [74] H.-L. Cao, F.-Y. Cai, K. Yu, Y.-Q. Zhang, J. Lü, R. Cao, Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics over CdS/nitrogen-doped-carbon composites derived from in situ carbonization of metal-organic frameworks, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 10847–10854.
- [75] G. Safari, M. Hoseini, M. Seyedalehi, H. Kamani, J. Jaafari, A. Mahvi, Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 603–616.
- [76] Ö. Tuna, E.B. Simsek, I. Dashan, G. Temel, Novel metal-free intercalation of g-C3N4 using hyperbranched copolymer for efficient photocatalytic degradation of tetracycline, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (2020), 112519.
- [77] M. Mirzai, F. Akhlaghian, F. Rahmani, Photodegradation of ciprofloxacin in water using photocatalyst of zinc oxide nanowires doped with copper and cerium oxides, *Water Environ. J.* 34 (2020) 420–431.
- [78] R. He, K. Xue, J. Wang, Y. Yan, Y. Peng, T. Yang, Y. Hu, W. Wang, Nitrogen-deficient g-C3Nx/POMs porous nanosheets with P-N heterojunctions capable of the efficient photocatalytic degradation of ciprofloxacin, *Chemosphere* 259 (2020), 127465.
- [79] S.S. Imam, R. Adnan, N.H.M. Kaus, Immobilization of BiOBr into cellulose acetate matrix as hybrid film photocatalyst for facile and multicycle degradation of ciprofloxacin, *J. Alloys Compd.* 843 (2020) 155990–155999.
- [80] N.S. Shah, J.A. Khan, M. Sayed, Z.U.H. Khan, A.D. Rizwan, N. Muhammad, G. Boczkaj, B. Murtaza, M. Imran, H.M. Khan, Solar light driven degradation of norfloxacin using as-synthesized Bi3+ and Fe2+ co-doped ZnO with the addition of HSO5-: toxicities and degradation pathways investigation, *Chem. Eng. J.* 351 (2018) 841–855.
- [81] C. Guo, S. Gao, J. Lv, S. Hou, Y. Zhang, J. Xu, Assessing the photocatalytic transformation of norfloxacin by BiOBr/iron oxides hybrid photocatalyst: kinetics, intermediates, and influencing factors, *Appl. Catal. B: Environ.* 205 (2017) 68–77.
- [82] M. Abellán, J. Giménez, S. Esplugas, Photocatalytic degradation of antibiotics: the case of sulfamethoxazole and trimethoprim, *Catal. Today* 144 (2009) 131–136.
- [83] E. Grilla, A. Petala, Z. Frontistis, I.K. Konstantinou, D.I. Kondarides, D. Mantzavinos, Solar photocatalytic abatement of sulfamethoxazole over Ag3PO4/WO3 composites, *Appl. Catal. B: Environ.* 231 (2018) 73–81.
- [84] T.T. Nguyen, S.-N. Nam, J. Son, J. Oh, Tungsten trioxide (WO3)-assisted photocatalytic degradation of amoxicillin by simulated solar irradiation, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–18.
- [85] F. Hayati, M.R. Khodabakhshi, A.A. Isari, S. Moradi, B. Kakavandi, LED-assisted sonocatalysis of sulfathiazole and pharmaceutical wastewater using N, Fe co-doped TiO2@SWCNT: optimization, performance and reaction mechanism studies, *J. Water Process. Eng.* 38 (2020), 101693.
- [86] R. Dagher, P. Drogui, D. Robert, Modified TiO2 for environmental photocatalytic applications: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 3581–3599.
- [87] T. Chhabra, A. Kumar, A. Bahuguna, V. Krishnan, Reduced graphene oxide supported MnO2 nanorods as recyclable and efficient adsorptive photocatalysts for pollutants removal, *Vacuum* 160 (2019) 333–346.
- [88] S. Kumar, A. Kumar, A. Kumar, V. Krishnan, Nanoscale zinc oxide based heterojunctions as visible light active photocatalysts for hydrogen energy and environmental remediation, *Catal. Rev.* 62 (2020) 346–405.
- [89] P. Karaolia, I. Michael-Kordatou, E. Hapeshi, C. Drosou, Y. Bertakis, D. Christofilos, G.S. Armatas, L. Sygellou, T. Schwartz, N.P. Xekoukoulotakis, D. Fatta-Kassinos, Removal of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria and their associated genes by graphene-based TiO2 composite photocatalysts under solar radiation in urban wastewaters, *Appl. Catal. B: Environ.* 224 (2018) 810–824.
- [90] L. Hu, P.M. Flanders, P.L. Miller, T.J. Strathmann, Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO2 photocatalysis, *Water Res.* 41 (2007) 2612–2626.
- [91] A. Mills, A. Belghazi, D. Rodman, Bromate removal from drinking water by semiconductor photocatalysis, *Water Res.* 30 (1996) 1973–1978.
- [92] P. Chen, L. Blaney, G. Cagnetta, J. Huang, B. Wang, Y. Wang, S. Deng, G. Yu, Degradation of ofloxacin by perylene diimide supramolecular nanofiber sunlight-driven photocatalysis, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 1564–1575.
- [93] R. Magudieshwaran, J. Ishii, K.C.N. Raja, C. Terashima, R. Venkatchalam, A. Fujishima, S. Pitchaimuthu, Green and chemical synthesized CeO2 nanoparticles for photocatalytic indoor air pollutant degradation, *Mater. Lett.* 239 (2019) 40–44.
- [94] S. Kumar, A. Dhiman, P. Sudhagar, V. Krishnan, ZnO-graphene quantum dots heterojunctions for natural sunlight-driven photocatalytic environmental remediation, *Appl. Surf. Sci.* 447 (2018) 802–815.
- [95] J. Choi, P. Sudhagar, P. Lakshminathiraj, J.W. Lee, A. Devadoss, S. Lee, T. Song, S. Hong, S. Eito, C. Terashima, T.H. Han, J.K. Kang, A. Fujishima, Y.S. Kang, U. Paik, Three-dimensional Gd-doped TiO2 fibrous photoelectrodes for efficient visible light-driven photocatalytic performance, *RSC Adv.* 4 (2014) 11750–11757.
- [96] K. Sridharan, S. Shenoy, S.G. Kumar, C. Terashima, A. Fujishima, S. Pitchaimuthu, Advanced two-dimensional heterojunction photocatalysts of stoichiometric and non-stoichiometric bismuth oxyhalides with graphitic carbon nitride for sustainable energy and environmental applications, *Catalysts* 11 (2021) 426.
- [97] A. Ryu, Development of a new system for photocatalytic water splitting into H2 and O2 under visible light irradiation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 84 (2011) 1000–1030.
- [98] A. Kudo, Z-scheme photocatalyst systems for water splitting under visible light irradiation, *MRS Bull.* 36 (2011) 32–38.
- [99] K. Maeda, Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts, *ACS Catal.* 3 (2013) 1486–1503.
- [100] Y. Wang, X. Shang, J. Shen, Z. Zhang, D. Wang, J. Lin, J.C.S. Wu, X. Fu, X. Wang, C. Li, Direct and indirect Z-scheme heterostructure-coupled photosystem enabling cooperation of CO2 reduction and H2O oxidation, *Nat. Commun.* 11 (2020) 3043.
- [101] X. Xia, M. Song, H. Wang, X. Zhang, N. Sui, Q. Zhang, V.L. Colvin, W.W. Yu, Latest progress in constructing solid-state Z scheme photocatalysts for water splitting, *Nanoscale* 11 (2019) 11071–11082.
- [102] B.-J. Ng, L.K. Putri, X.Y. Kong, Y.W. Teh, P. Pasbakhsh, S.-P. Chai, Z-scheme photocatalytic systems for solar water splitting, *Adv. Sci.* 7 (2020), 1903171.
- [103] Q. Xu, L. Zhang, J. Yu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, M. Jaroniec, Direct Z-scheme photocatalysts: principles, synthesis, and applications, *Mater. Today* 21 (2018) 1042–1063.
- [104] N.T.T. Truc, D.S. Duc, D. Van Thuan, T.A. Tahtamouni, T.-D. Pham, N.T. Hanh, D. T. Tran, M.V. Nguyen, N.M. Dang, N.T.P. Le Chi, V.N. Nguyen, The advanced photocatalytic degradation of atrazine by direct Z-scheme Cu doped ZnO/g-C3N4, *Appl. Surf. Sci.* 489 (2019) 875–882.
- [105] N.S. Alhokbany, R. Mousa, M. Naushad, S.M. Alshehri, T. Ahmad, Fabrication of Z-scheme photocatalysts g-C3N4/Ag3PO4/chitosan for the photocatalytic degradation of ciprofloxacin, *Int. J. Biol. Macromol.* 164 (2020) 3864–3872.
- [106] Y. Gong, Y. Wu, Y. Xu, L. Li, C. Li, X. Liu, L. Niu, All-solid-state Z-scheme CdTe/TiO2 heterostructure photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic degradation of antibiotic waste water, *Chem. Eng. J.* 350 (2018) 257–267.
- [107] J. Guo, L. Jiang, J. Liang, W. Xu, H. Yu, J. Zhang, S. Ye, W. Xing, X. Yuan, Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics using delafossite silver ferrite-based Z-scheme photocatalyst: pathways and mechanism insight, *Chemosphere* 270 (2021) 128651.
- [108] X.-J. Wen, C.-G. Niu, L. Zhang, C. Liang, H. Guo, G.-M. Zeng, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by a novel Z-scheme CeO2-Ag/AgBr photocatalyst: influencing factors, possible degradation pathways, and mechanism insight, *J. Catal.* 358 (2018) 141–154.
- [109] H. Yu, D. Wang, B. Zhao, Y. Lu, X. Wang, S. Zhu, W. Qin, M. Huo, Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light by using a ternary photocatalyst of Ag3PO4/AgBr/g-C3N4 with dual Z-scheme heterojunction, *Sep. Purif. Technol.* 237 (2020), 116365.
- [110] Y. Deng, L. Tang, G. Zeng, C. Feng, H. Dong, J. Wang, H. Feng, Y. Liu, Y. Zhou, Y. Pang, Plasmonic resonance excited dual Z-scheme BiVO4/Ag/Cu2O nanocomposite: synthesis and mechanism for enhanced photocatalytic performance in recalcitrant antibiotic degradation, *Environ. Sci. Nano* 4 (2017) 1494–1511.
- [111] E. Hapeshi, A. Achilleos, M.I. Vasquez, C. Michael, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Drugs degrading photocatalytically: kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions, *Water Res.* 44 (2010) 1737–1746.
- [112] T.A. Gad-Allah, M.E.M. Ali, M.I. Badawy, Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 751–755.
- [113] A.L. Giraldo-Aguirre, E.D. Erazo-Erazo, O.A. Flórez-Acosta, E.A. Serna-Galvis, R. A. Torres-Palma, TiO2 photocatalysis applied to the degradation and antimicrobial activity removal of oxacillin: evaluation of matrix components, experimental parameters, degradation pathways and identification of organics by-products, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 311 (2015) 95–103.
- [114] M.S. Peres, M.G. Maniero, J.R. Guimarães, Photocatalytic degradation of ofloxacin and evaluation of the residual antimicrobial activity, *Photochem. Photobiol. Sci.* 14 (2015) 556–562.
- [115] S. Chavoshan, M. Khodadadi, N. Nasseh, Photocatalytic degradation of penicillin G from simulated wastewater using the UV/ZnO process: isotherm and kinetic study, *J. Environ. Health Sci. Eng.* 18 (2020) 107–117.
- [116] L. Zhang, X. Song, X. Liu, L. Yang, F. Pan, J. Lv, Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 178 (2011) 26–33.

- [117] C. Bhagat, M. Kumar, V.K. Tyagi, P.K. Mohapatra, Proclivities for prevalence and treatment of antibiotics in the ambient water: a review, *NPJ Clean Water* 3 (2020) 42.
- [118] F. Biancullu, N.F.F. Moreira, A.R. Ribeiro, C.M. Manaia, J.L. Faria, O.C. Nunes, S. M. Castro-Silva, A.M.T. Silva, Heterogeneous photocatalysis using UVA-LEDs for the removal of antibiotics and antibiotic resistant bacteria from urban wastewater treatment plant effluents, *Chem. Eng. J.* 367 (2019) 304–313.
- [119] R. Abazari, A. Morsali, D.P. Dubal, An advanced composite with ultrafast photocatalytic performance for the degradation of antibiotics by natural sunlight without oxidizing the source over TMU-5@Ni-Ti LDH: mechanistic insight and toxicity assessment, *Inorg. Chem. Front.* 7 (2020) 2287–2304.
- [120] T. Zhang, T.k. Oyama, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 73 (2002) 287–303.
- [121] D.R. Paul, R. Sharma, S.P. Nehra, A. Sharma, Effect of calcination temperature, pH and catalyst loading on photodegradation efficiency of urea derived graphitic carbon nitride towards methylene blue dye solution, *RSC Adv.* 9 (2019) 15381–15391.
- [122] A. Kumar, K.L. Reddy, S. Kumar, A. Kumar, V. Sharma, V. Krishnan, Rational design and development of lanthanide-doped NaYF₄@CdS-Au-RGO as quaternary plasmonic photocatalysts for harnessing visible–near-infrared broadband spectrum, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 15565–15581.
- [123] E. Adamek, W. Baran, A. Sobczak, Photocatalytic degradation of veterinary antibiotics: biodegradability and antimicrobial activity of intermediates, *Process. Saf. Environ. Prot.* 103 (2016) 1–9.
- [124] W. Liu, T. He, Y. Wang, G. Ning, Z. Xu, X. Chen, X. Hu, Y. Wu, Y. Zhao, Synergistic adsorption-photocatalytic degradation effect and norfloxacin mechanism of ZnO/ZnS@BC under UV-light irradiation, *Sci. Rep.* 10 (2020) 11903.
- [125] Z. Wang, V. Srivastava, S. Iftikhar, I. Ambat, M. Sillanpää, Fabrication of Sb₂O₃/PbO photocatalyst for the UV/PMS assisted degradation of carbamazepine from synthetic wastewater, *Chem. Eng. J.* 354 (2018) 663–671.
- [126] R. Parthasarathi, J. Padmanabhan, M. Elango, K. Chitra, V. Subramanian, P. K. Chattaraj, pKa prediction using group philicity, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 6540–6544.
- [127] K. Vignesh, M. Rajarajan, A. Suganthi, Photocatalytic degradation of erythromycin under visible light by zinc phthalocyanine-modified titania nanoparticles, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 23 (2014) 98–103.
- [128] W.-Q. Chen, L.-Y. Li, L. Li, W.-H. Qiu, L. Tang, L. Xu, K.-J. Xu, M.-H. Wu, MoS₂/ZIF-8 hybrid materials for environmental catalysis: solar-driven antibiotic-degradation engineering, *Engineering* 5 (2019) 755–767.
- [129] S. Rojas, P. Horcajada, Metal–organic frameworks for the removal of emerging organic contaminants in water, *Chem. Rev.* 120 (2020) 8378–8415.
- [130] D. Wang, F. Jia, H. Wang, F. Chen, Y. Fang, W. Dong, G. Zeng, X. Li, Q. Yang, X. Yuan, Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline by Fe-based MOFs, *J. Colloid Interface Sci.* 519 (2018) 273–284.
- [131] Q. Wang, Q. Gao, A.M. Al-Enizi, A. Nafady, S. Ma, Recent advances in MOF-based photocatalysis: environmental remediation under visible light, *Inorg. Chem. Front.* 7 (2020) 300–339.
- [132] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, D. Wei, Y. Chen, J. Qu, Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1256–1263.
- [133] J.C. Yu, T.Y. Kwong, Q. Luo, Z. Cai, Photocatalytic oxidation of triclosan, *Chemosphere* 65 (2006) 390–399.
- [134] K.-H. Wang, Y.-H. Hsieh, M.-Y. Chou, C.-Y. Chang, Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution, *Appl. Catal. B: Environ.* 21 (1999) 1–8.
- [135] A. Haarstrick, O.M. Kut, E. Heinzle, TiO₂-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 817–824.
- [136] A.V. Fuentes, M.D. Pineda, K.C.N. Venkata, Comprehension of top 200 prescribed drugs in the US as a resource for pharmacy teaching, training and practice, *Pharmacy* 6 (2018) 43.
- [137] C.-T. Chang, J.-J. Wang, T. Ouyang, Q. Zhang, Y.-H. Jing, Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous solutions by TiO₂/ZSM-5 zeolite with low energy irradiation, *Mater. Sci. Eng. B* 196 (2015) 53–60.
- [138] R. Mu, Y. Ao, T. Wu, C. Wang, P. Wang, Synthesis of novel ternary heterogeneous anatase-TiO₂ (B) biphasic nanowires/Bi₄O₅I₂ composite photocatalysts for the highly efficient degradation of acetaminophen under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 382 (2020), 121083.
- [139] A.-M. Abdel-Wahab, A.-S. Al-Shirbini, O. Mohamed, O. Nasr, Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like TiO₂/Fe₂O₃ core-shell nanostructures, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 347 (2017) 186–198.
- [140] E. Moctezuma, E. Leyva, C.A. Aguilar, R.A. Luna, C. Montalvo, Photocatalytic degradation of paracetamol: intermediates and total reaction mechanism, *J. Hazard. Mater.* 243 (2012) 130–138.
- [141] N. Kaynan, B.A. Berke, O. Hazut, R. Yerushalmi, Sustainable photocatalytic production of hydrogen peroxide from water and molecular oxygen, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 13822–13826.
- [142] X. Wu, X. Zhang, S. Zhao, Y. Gong, R. Djellabi, S. Lin, X. Zhao, Highly-efficient photocatalytic hydrogen peroxide production over polyoxometalates covalently immobilized onto titanium dioxide, *Appl. Catal. A Gen.* 591 (2020), 117271.
- [143] A. Asghar, A.A. Abdul Raman, W.M.A. Wan Daud, Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review, *J. Clean. Prod.* 87 (2015) 826–838.
- [144] S.K. Loeb, P.J.J. Alvarez, J.A. Brame, E.L. Cates, W. Choi, J. Crittenden, D. D. Dionysiou, Q. Li, G. Li-Puma, X. Quan, D.L. Sedlak, T. David Waite, P. Westerhoff, J.-H. Kim, The technology horizon for photocatalytic water treatment: sunrise or sunset? *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 2937–2947.
- [145] Z. He, W. Que, Surface scattering and reflecting: the effect on light absorption or photocatalytic activity of TiO₂ scattering microspheres, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 15* (2013) 16768–16773.
- [146] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, D. Wei, Y. Chen, J. Qu, Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1256–1263.
- [147] H. Çağlar Yılmaz, E. Akgeyik, S. Bougarrani, M. El Azzouzi, S. Erdemoğlu, Photocatalytic degradation of amoxicillin using Co-doped TiO₂ synthesized by reflux method and monitoring of degradation products by LC–MS/MS, *J. Dispers. Sci. Technol.* 41 (2020) 414–425.
- [148] S. Yousef, T. Mumladze, M. Tatarians, R. Kriukienė, V. Makarevicius, R. Bendikiene, G. Denafas, Cleaner and profitable industrial technology for full recovery of metallic and non-metallic fraction of waste pharmaceutical blisters using switchable hydrophilicity solvents, *J. Clean. Prod.* 197 (2018) 379–392.
- [149] A. Alshemari, L. Breen, G. Quinn, U. Sivarajah, Can we create a circular pharmaceutical supply chain (CPSC) to reduce medicines waste? *Pharmacy* 8 (2020) 221.
- [150] R.R.Z. Tarpani, C. Alfonsín, A. Hospido, A. Azapagic, Life cycle environmental impacts of sewage sludge treatment methods for resource recovery considering ecotoxicity of heavy metals and pharmaceutical and personal care products, *J. Environ. Manage.* 260 (2020), 109643.
- [151] R.R. Zepon Tarpani, A. Azapagic, Life cycle environmental impacts of advanced wastewater treatment techniques for removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), *J. Environ. Manage.* 215 (2018) 258–272.
- [152] B. Benedetti, M. Majone, C. Cavaliere, C.M. Montone, F. Fatone, N. Frison, A. Laganà, A.L. Capriotti, Determination of multi-class emerging contaminants in sludge and recovery materials from waste water treatment plants: development of a modified QuEChERS method coupled to LC–MS/MS, *Microchem. J.* 155 (2020), 104732.
- [153] E. Linclau, J. Ceulemans, K. De Sitter, P. Cauwenberg, Water and detergent recovery from rinsing water in an industrial environment, *Water Resour. Ind.* 14 (2016) 3–10.
- [154] J. Ma, Z. Wang, Y. Xu, Q. Wang, Z. Wu, A. Grasmick, Organic matter recovery from municipal wastewater by using dynamic membrane separation process, *Chem. Eng. J.* 219 (2013) 190–199.
- [155] F. Rodríguez-Reinos, Activated carbon and adsorption, in: K.H.J. Buschow, R. W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veysseyre (Eds.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Oxford, 2001, pp. 22–34.
- [156] C. Johnson, 2.4 - Advances in pretreatment and clarification technologies, in: S. Ahuja (Ed.), *Comprehensive Water Quality and Purification*, Elsevier, Waltham, 2014, pp. 60–74.
- [157] P. Kehrein, M. van Loosdrecht, P. Osseweijer, M. Garfi, J. Dewulf, J. Posada, A critical review of resource recovery from municipal wastewater treatment plants – market supply potentials, technologies and bottlenecks, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6 (2020) 877–910.
- [158] F. Han, X. Ye, Q. Chen, H. Long, Y. Rao, The oxidative degradation of diclofenac using the activation of peroxymonosulfate by BiFeO₃ microspheres—kinetics, role of visible light and decay pathways, *Sep. Purif. Technol.* 232 (2020), 115967.
- [159] E. Moctezuma, E. Leyva, C. Lara-Pérez, S. Noriega, A. Martínez-Richa, TiO₂ photocatalytic degradation of diclofenac: intermediates and total reaction mechanism, *Top. Catal.* (2020) 1–15.
- [160] R. Liu, Z. Zheng, J. Spurgeon, X. Yang, Enhanced photoelectrochemical water-splitting performance of semiconductors by surface passivation layers, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2504–2517.
- [161] C. Li, Z. Luo, T. Wang, J. Gong, Surface, bulk, and interface: rational design of hematite architecture toward efficient photo-electrochemical water splitting, *Adv. Mater.* 30 (2018), 1707502.
- [162] C. Ros, T. Andreu, J.R. Morante, Photoelectrochemical water splitting: a road from stable metal oxides to protected thin film solar cells, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 10625–10669.
- [163] M. El-Kemary, H. El-Shamy, I. El-Mehasseb, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles, *J. Lumin.* 130 (2010) 2327–2331.
- [164] S. Xing, T. Li, Y. Gao, J. Liu, Insight into the mechanism for photocatalytic degradation of ciprofloxacin with CeO₂, *Optik* 183 (2019) 266–272.
- [165] C. Bojer, J. Schöbel, T. Martin, M. Ertl, H. Schmalz, J. Breu, Clinical wastewater treatment: photochemical removal of an anionic antibiotic (ciprofloxacin) by mesostructured high aspect ratio ZnO nanotubes, *Appl. Catal. B: Environ.* 204 (2017) 561–565.
- [166] D. Hernández-Uresti, A. Vázquez, D. Sanchez-Martinez, S. Obregón, Performance of the polymeric g-C₃N₄ photocatalyst through the degradation of pharmaceutical pollutants under UV–vis irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 324 (2016) 47–52.
- [167] D. Sivaganesh, S. Saravanakumar, V. Sivakumar, R. Rajajeyaganthan, M. Arunpandian, J.N. Gopal, T. Thirumalaisamy, Surfactants-assisted synthesis of ZnWO₄ nanostructures: a view on photocatalysis, photoluminescence and electron density distribution analysis, *Mater. Charact.* 159 (2020), 110035.
- [168] Y. Deng, L. Tang, C. Feng, G. Zeng, Z. Chen, J. Wang, H. Feng, B. Peng, Y. Liu, Y. Zhou, Insight into the dual-channel charge-carrier transfer path for nonmetal plasmonic tungsten oxide based composites with boosted photocatalytic activity under full-spectrum light, *Appl. Catal. B: Environ.* 235 (2018) 225–237.

- [169] S. Dong, L. Cui, W. Zhang, L. Xia, S. Zhou, C.K. Russell, M. Fan, J. Feng, J. Sun, Double-shelled ZnSnO₃ hollow cubes for efficient photocatalytic degradation of antibiotic wastewater, *Chem. Eng. J.* 384 (2020), 123279.
- [170] M. Hakimi, M. Alikhani, Characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles prepared from a new [Fe (ofloxacin) 2 Cl 2] precursor: a heterogeneous photocatalyst for removal of methylene blue and ciprofloxacin in water, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 30 (2020) 504–512.
- [171] K.K. Das, S. Patnaik, S. Mansingh, A. Behera, A. Mohanty, C. Acharya, K. Parida, Enhanced photocatalytic activities of polypyrrole sensitized zinc ferrite/graphitic carbon nitride nn heterojunction towards ciprofloxacin degradation, hydrogen evolution and antibacterial studies, *J. Colloid Interface Sci.* 561 (2020) 551–567.
- [172] M.F.R. Samsudin, C. Frebillot, Y. Kaddoury, S. Sufian, W.-J. Ong, Bifunctional Z-Scheme Ag/AgVO₃/g-C₃N₄ photocatalysts for expired ciprofloxacin degradation and hydrogen production from natural rainwater without using scavengers, *J. Environ. Manage.* 270 (2020), 110803.
- [173] H. Hu, J. Hu, X. Wang, J. Gan, M. Su, W. Ye, W. Zhang, X. Ma, H. Wang, Enhanced reduction and oxidation capability over the CeO₂/g-C₃N₄ hybrid through surface carboxylation: performance and mechanism, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 4712–4725.
- [174] K. Wu, S. Song, H. Wu, J. Guo, L. Zhang, Facile synthesis of flower-like Bi₂WO₆/C₃N₄/CNT ternary composite with enhanced photoactivity: influencing factors and mechanism, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 15945–15962.
- [175] M. Alhaddad, R.M. Mohamed, Synthesis and characterizations of ZnMn₂O₄-ZnO nanocomposite photocatalyst for enlarged photocatalytic oxidation of ciprofloxacin using visible light irradiation, *Appl. Nanosci.* (2020) 1–10.
- [176] H. Xu, H. Zhao, Y. Song, W. Yan, Y. Xu, H. Li, L. Huang, S. Yin, Y. Li, Q. Zhang, g-C₃N₄/Ag₃PO₄ composites with synergistic effect for increased photocatalytic activity under the visible light irradiation, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 39 (2015) 726–734.
- [177] Z.-H. Zhao, J.-B. Wang, J.-B. Pan, Y.-X. Tan, L. Chen, J.-K. Guo, S. Shen, C.-T. Au, S.-F. Yin, Fabrication of Ag₃PO₄/Ag/MoO₃-x Z-scheme system with excellent photocatalytic degradation performance under visible light irradiation, *Mater. Chem. Phys.* 253 (2020) 123325.
- [178] S.K. Fanourakis, J. Peña-Bahamonde, P.C. Bandara, D.F. Rodrigues, Nano-based adsorbent and photocatalyst use for pharmaceutical contaminant removal during indirect potable water reuse, *NPJ Clean Water* 3 (2020) 1.
- [179] S. Wagner, J. Bloh, C. Kasper, D. Bahnemann, Toxicological issues of nanoparticles employed in photocatalysis, *Green* 1 (2011) 171–188.
- [180] M.R. Abhilash, G. Akshatha, S. Srikantaswamy, Photocatalytic dye degradation and biological activities of the Fe₂O₃/Cu₂O nanocomposite, *RSC Adv.* 9 (2019) 8557–8568.
- [181] S.A. Diamond, A.J. Kennedy, N.L. Melby, R.D. Moser, A.R. Poda, C.A. Weiss, J. A. Brame, Assessment of the potential hazard of nano-scale TiO₂ in photocatalytic cement: application of a tiered assessment framework, *NanoImpact* 8 (2017) 11–19.
- [182] Z. Luo, Z. Li, Z. Xie, I.M. Sokolova, L. Song, W.J.G.M. Peijnenburg, M. Hu, Y. Wang, Rethinking nano-TiO₂ safety: overview of toxic effects in humans and aquatic animals, *Small* 16 (2020), 2002019.
- [183] A. Valério, M.P. Sárria, L. Rodriguez-Lorenzo, D. Hotza, B. Espiña, S.Y. Gómez González, Are TiO₂ nanoparticles safe for photocatalysis in aqueous media? *Nanosci. Adv.* 2 (2020) 4951–4960.
- [184] K. Kansara, A. Paruthi, S.K. Misra, A.S. Karakoti, A. Kumar, Montmorillonite clay and humic acid modulate the behavior of copper oxide nanoparticles in aqueous environment and induces developmental defects in zebrafish embryo, *Environ. Pollut.* 255 (2019), 113313.
- [185] R. Bengalli, S. Ortellì, M. Blosi, A. Costa, P. Mantecca, L. Fiandra, In vitro toxicity of TiO₂(2):SiO₂ nanocomposites with different photocatalytic properties, *Nanomaterials (Basel)* 9 (2019) 1041.
- [186] M.R. Khan, V. Adam, T.F. Rizvi, B. Zhang, F. Ahamad, I. Joško, Y. Zhu, M. Yang, C. Mao, Nanoparticle-plant interactions: two-way traffic, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 15 (2019) e1901794.
- [187] N.K.R. Eswar, S.A. Singh, J. Heo, Atomic layer deposited photocatalysts: comprehensive review on viable fabrication routes and reactor design approaches for photo-mediated redox reactions, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 17703–17734.
- [188] T. Ramamurthy, G. Chowdhury, G. Pazhani, S. Shinoda, *Vibrio fluvialis*: an emerging human pathogen, *Front. Microbiol.* 5 (2014).
- [189] B. Das, G.P. Pazhani, A. Sarkar, A.K. Mukhopadhyay, G.B. Nair, T. Ramamurthy, Molecular evolution and functional divergence of *Vibrio cholerae*, *Curr. Opin. Infect. Dis.* 29 (2016) 520–527.
- [190] S.J. Drews, C. Lau, M. Andersen, C. Ferrato, K. Simmonds, L. Stafford, B. Fisher, D. Everett, M. Louie, Laboratory based surveillance of travel-related *Shigella sonnei* and *Shigella flexneri* in Alberta from 2002 to 2007, *Global. Health* 6 (2010) 20.
- [191] W. Calero-Cáceres, M. Ye, J.L. Balcázar, Bacteriophages as environmental reservoirs of antibiotic resistance, *Trends Microbiol.* 27 (2019) 570–577.
- [192] D.L. Sutherland, P.J. Ralph, Microalgal bioremediation of emerging contaminants - Opportunities and challenges, *Water Res.* 164 (2019), 114921.
- [193] C. Girardi, J. Greve, M. Lamshöft, I. Fetzer, A. Miltner, A. Schäffer, M. Kästner, Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities, *J. Hazard. Mater.* 198 (2011) 22–30.
- [194] L. Zhang, Q. Yue, K. Yang, P. Zhao, B. Gao, Analysis of extracellular polymeric substances (EPS) and ciprofloxacin-degrading microbial community in the combined Fe-C micro-electrolysis-UBAF process for the elimination of high-level ciprofloxacin, *Chemosphere* 193 (2018) 645–654.
- [195] L. Patrolocco, J. Rauseo, N. Ademollo, P. Grenni, M. Cardoni, C. Levantesi, M. L. Luprano, A.B. Caracciolo, Persistence of the antibiotic sulfamethoxazole in river water alone or in the co-presence of ciprofloxacin, *Sci. Total Environ.* 640–641 (2018) 1438–1446.
- [196] L.-j. Pan, J. Li, C.-x. Li, X.-d. Tang, G.-w. Yu, Y. Wang, Study of ciprofloxacin biodegradation by a *Thermus* sp. isolated from pharmaceutical sludge, *J. Hazard. Mater.* 343 (2018) 59–67.
- [197] X. Chen, H. Yin, G. Li, W. Wang, P.K. Wong, H. Zhao, T. An, Antibiotic-resistance gene transfer in antibiotic-resistance bacteria under different light irradiation: Implications from oxidative stress and gene expression, *Water Res.* 149 (2019) 282–291.
- [198] P.S.M. Dunlop, M. Ciavola, L. Rizzo, D.A. McDowell, J.A. Byrne, Effect of photocatalysis on the transfer of antibiotic resistance genes in urban wastewater, *Catal. Today* 240 (2015) 55–60.
- [199] D. Li, P. Yu, X. Zhou, J.-H. Kim, Y. Zhang, P.J.J. Alvarez, Hierarchical Bi₂O₂CO₃ wrapped with modified graphene oxide for adsorption-enhanced photocatalytic inactivation of antibiotic resistant bacteria and resistance genes, *Water Res.* 184 (2020), 116157.
- [200] Z. Zhou, Z. Shen, Z. Cheng, G. Zhang, M. Li, Y. Li, S. Zhan, J.C. Crittenden, Mechanistic insights for efficient inactivation of antibiotic resistance genes: a synergistic interfacial adsorption and photocatalytic-oxidation process, *Sci. Bull.* 65 (2020) 2107–2119.
- [201] N.F.F. Moreira, J.M. Sousa, G. Macedo, A.R. Ribeiro, L. Barreiros, M. Pedrosa, J. L. Faria, M.F.R. Pereira, S. Castro-Silva, M.A. Segundo, C.M. Manaia, O.C. Nunes, A.M.T. Silva, Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO₂ with LEDs: micropollutants, antibiotic resistance genes and estrogenic activity, *Water Res.* 94 (2016) 10–22.
- [202] V.K. Sharma, X. Yu, T.J. McDonald, C. Jinadatha, D.D. Dionysiou, M. Feng, Elimination of antibiotic resistance genes and control of horizontal transfer risk by UV-based treatment of drinking water: a mini review, *Front. Environ. Sci. Eng.* 13 (2019) 37.
- [203] S. Meng, J. Zhang, S. Chen, S. Zhang, W. Huang, Perspective on construction of heterojunction photocatalysts and the complete utilization of photogenerated charge carriers, *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 982–992.
- [204] S.J.A. Moniz, S.A. Shevlin, D.J. Martin, Z.-X. Guo, J. Tang, Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 731–759.
- [205] J. Yang, D. Wang, H. Han, C. Li, Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1900–1909.
- [206] S. Bai, W. Yin, L. Wang, Z. Li, Y. Xiong, Surface and interface design in cocatalysts for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction, *RSC Adv.* 6 (2016) 57446–57463.
- [207] Z.-J. Li, F. Zhan, H. Xiao, X. Zhang, Q.-Y. Kong, X.-B. Fan, W.-Q. Liu, M.-Y. Huang, C. Huang, Y.-J. Gao, X.-B. Li, Q.-Y. Meng, K. Feng, B. Chen, C.-H. Tung, H.-F. Zhao, Y. Tao, L.-Z. Wu, Tracking Co(I) intermediate in operando in photocatalytic hydrogen evolution by X-ray transient absorption spectroscopy and DFT calculation, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 5253–5258.
- [208] U. Caudillo-Flores, M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, M. Fernández-García, Operando spectroscopy in photocatalysis, *ChemPhotoChem* 2 (2018) 777–785.
- [209] M. Van Hal, S.W. Verbruggen, X.-Y. Yang, S. Lenaerts, T. Tytgat, Image analysis and in situ FTIR as complementary detection tools for photocatalytic soot oxidation, *Chem. Eng. J.* 367 (2019) 269–277.
- [210] D. Li, L. Ouyang, L. Yao, L. Zhu, X. Jiang, H. Tang, In situ SERS monitoring the visible light photocatalytic degradation of nile blue on Ag@AgCl single hollow cube as a microreactor, *ChemistrySelect* 3 (2018) 428–435.
- [211] Z. Han, X. Gu, S. Wang, L. Liu, Y. Wang, Z. Zhao, Z. Yu, Time-resolved in situ monitoring of photocatalytic reactions by probe electrospray ionization mass spectrometry, *Analyst* 145 (2020) 3313–3319.
- [212] A. Fernandez, A. Caballero, A.R. Gonzalez-Elipe, J.M. Herrmann, H. Dexpert, F. Villain, In situ EXAFS study of the photocatalytic reduction and deposition of gold on colloidal titania, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3303–3309.
- [213] A. Visan, J.R. van Ommen, M.T. Kreutzer, R.G.H. Lammertink, Photocatalytic reactor design: guidelines for kinetic investigation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 5349–5357.



Katherine Rebecca Davies graduated from the Chemical Engineering Department, Swansea University in 2018. She is currently a PhD student in Faculty of Science and Engineering, Swansea University at Dr. Sudhagar Pitchaimuthu's group. Katherine's research focuses on a sustainable and effective method of removing harmful pollutants, such as pharmaceutical waste from water sources.



Yassine Cherif received his Master degree in the department of chemistry from Tlemcen University in July 2019. He is currently a PhD student in the “Nanostructured Materials Group” in the laboratory of catalysis and synthesis in organic chemistry at Tlemcen University, Algeria. His research focuses on the photocatalytic activity of mesoporous oxides for environmental and energy applications.



Dr. Chiaki Terashima received his Ph.D. degree (2003) in Electrochemical Analysis from the University of Tokyo under the supervision of Profs. A. Fujishima and K. Hashimoto. His academic career started at Nagoya University as an Associate Professor (2010–2011) in Prof. O. Takai’s group, and then moved to Tokyo University of Science in 2012. He is currently a Professor at the Photocatalysis International Research Center, Tokyo University of Science. His research interests focus on photoelectrochemistry, diamond electrochemistry, and plasma processing in liquids.



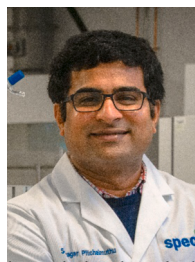
Gururaja Perumal Pazhani is an Associate Professor in the Chettinad Academy of Research and Education, Tamilnadu, India. He received his PhD from Jadavpur University in April 2007, Kolkatta, India. Later he served as Scientist in National Institute of Pharmaceutical Education and Research (NIPER), Kolkatta. During his stay at ICMR-National Institute of Cholera and Enteric Diseases, Kolkatta researched the molecular epidemiology and antimicrobial resistance of enteric pathogens. His research currently focused on antibiotic-resistant modulators from chemical and natural sources that could be targeted specifically to break down bacterial resistance. He has recognized as Indian President’s Inspired Teacher.



Professor Akira Fujishima received his Ph.D. in Applied Chemistry from the University of Tokyo in 1971. He taught at Kanagawa University for four years and then moved to the University of Tokyo, where he became a Professor in 1986. In 2003, he retired from this position and took on the position of Chairman of the Kanagawa Academy of Science and Technology. On January 1st 2010, he became President of Tokyo University of Science (TUS). Now he is a Distinguished Professor and Director of the Photocatalysis International Research Center at TUS. His main interests are in photocatalysis, photochemistry, and diamond electrochemistry.



Dr. Sengen Anantharaj obtained his PhD in 2018 from CSIR-Central Electrochemical Research Institute (CECRI), Karaikudi, Tamil Nadu, India and later joined Waseda University with the prestigious JSPS Postdoctoral Fellowship in 2019. Currently, he is an Assistant Professor (Junior Researcher) of Research Institute for Science and Engineering and a part-time lecturer (Assistant Professor) of Chemistry at Waseda University since April 2021. His research interests include performance driven design of electrocatalysts for energy conversion (both fuel-forming and fuel-consuming) and accessing valuable chemicals, electroactivation of surfaces small molecules, and interfaces, and anodization.



Dr. Sudhagar Pitchaimuthu, is a Associate Professor at School of Engineering and Physical Sciences, Heriot-Watt University, UK. Before moved Heriot-Watt University, he was awarded the Sér Cymru II-Rising Star Fellowship by the European Regional Development Fund through the Welsh Government in 2017, where he led the “Multifunctional Photocatalyst & Coating” research group at SPECIFIC, Materials Research Centre, Faculty of Science and Engineering, Swansea University. He graduated in Physics from Bharathiar University, India in 2009. He worked as a Research Assistant Professor during 2009–2013 in Hanyang University, South Korea. He was then awarded the JSPS postdoctoral fellowship in 2013 with which he worked with Prof. Akira Fujishima at International Photocatalytic Research Center, Tokyo University of Science. His research interests are on using sustainable solar energy for multifunctional applications such as energy conversion devices, environmental clean-up and sensors.



Dr. Hajer Azzi received her PhD degree in the Department of Chemistry from the Tlemcen University, Algeria in March 2014. She joined the University of Tiaret as Assistant Professor in October 2014. Then Hajer moved Ain Temouchent University in October 2016 and was promoted Associate Professor in 2019. She is also a member of catalysis and organic synthesis laboratory in Tlemcen University since 2004. Her research interests include the synthesis and characterization of porous materials and their application in the environment.

Facile Synthesis of Gram-Scale Mesoporous Ag/TiO₂ Photocatalysts for Pharmaceutical Water Pollutant Removal and Green Hydrogen Generation

Yassine Cherif, Hajer Azzi,* Kishore Sridharan, Seulgi Ji, Heechae Choi, Michael G. Allan, Sihem Benaissa, Karima Saidi-Bendahou, Lois Dampthey, Camila Silva Ribeiro, Satheesh Krishnamurthy, Sanjay Nagarajan, M. Mercedes Maroto-Valer, Moritz F. Kuehnel, and Sudhagar Pitchaimuthu*



Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06657>



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

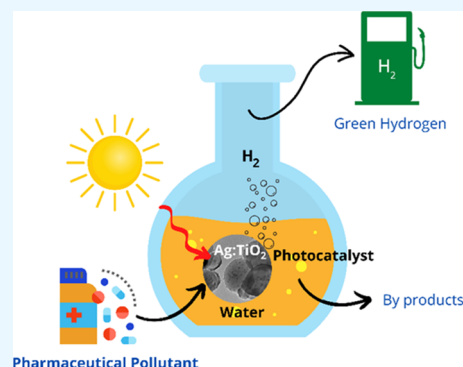


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: This work demonstrates a two-step gram-scale synthesis of presynthesized silver (Ag) nanoparticles impregnated with mesoporous TiO₂ and evaluates their feasibility for wastewater treatment and hydrogen gas generation under natural sunlight. Paracetamol was chosen as the model pharmaceutical pollutant for evaluating photocatalytic performance. A systematic material analysis (morphology, chemical environment, optical bandgap energy) of the Ag/TiO₂ photocatalyst powder was carried out, and the influence of material properties on the performance is discussed in detail. The experimental results showed that the decoration of anatase TiO₂ nanoparticles (size between 80 and 100 nm) with 5 nm Ag nanoparticles (1 wt %) induced visible-light absorption and enhanced charge carrier separation. As a result, 0.01 g/L Ag/TiO₂ effectively removed 99% of 0.01 g/L paracetamol in 120 min and exhibited 60% higher photocatalytic removal than pristine TiO₂. Alongside paracetamol degradation, Ag/TiO₂ led to the generation of 1729 μmol H₂ g⁻¹ h⁻¹. This proof-of-concept approach for tandem pollutant degradation and hydrogen generation was further evaluated with rare earth metal (lanthanum)- and nonmetal (nitrogen)-doped TiO₂, which also showed a positive response. Using a combination of *ab initio* calculations and our new theory model, we revealed that the enhanced photocatalytic performance of Ag/TiO₂ was due to the surface Fermi-level change of TiO₂ and lowered surface reaction energy barrier for water pollutant oxidation. This work opens new opportunities for exploiting tandem photocatalytic routes beyond water splitting and understanding the simultaneous reactions in metal-doped metal oxide photocatalyst systems under natural sunlight.



INTRODUCTION

The increasing diversity of water pollutants has led to a growing global need to protect public health and the ecosystem.¹ In particular, emerging pollutants such as pharmaceutical and personal care products (PPCPs) are a unique group of environmental contaminants due to their inherent ability to induce physiological effects in humans, even at low concentrations. These pollutants are becoming ubiquitous in the environment as they cannot be effectively removed by conventional wastewater treatment stages due to their toxicity and recalcitrance. Since these PPCPs may have adverse effects on humans and ecosystems, their eradication is of great interest in health and environmental risk management. To this end, advanced oxidation processes and especially semiconductor-based photocatalysis have recently gained increased attention to remove PPCPs due to their rapid degradation rates, cost-effectiveness, and mineralization capability.^{2–4}

Under light irradiation, a valence band hole is created in a semiconductor photocatalyst alongside a photoexcited electron

at the conduction band. These hole carriers lead to the formation of hydroxyl ($\cdot\text{OH}^-$) radicals; also, the photoelectrons at the conduction band generate superoxide ($\cdot\text{O}_2^-$) and both are capable of degrading PPCP pollutants in water. Practically, TiO₂ is the most active photocatalyst used in wastewater treatment owing to its high chemical stability, nontoxicity, high oxidation/reduction potential, and low cost.^{5,6} Recent reviews and research articles have emphasized the advantages of TiO₂ photocatalyst-assisted pharmaceutical pollutant degradation.^{7–9} Mesoporous TiO₂ has received much attention in photocatalytic wastewater treatment in recent times because it contains a highly interconnected pore network, which is favorable for the diffusion of reactants and

Received: October 15, 2022

Accepted: December 9, 2022

products, and a large surface area, which offers more active sites.^{10–12} Owing to their excellent photocatalytic performance for pollutant oxidation^{13–15} and hydrogen generation,^{16–18} significant progress in synthesizing mesoporous TiO₂ has been made in recent years. However, the quantum efficiency of mesoporous TiO₂ is still not high enough (<1%) at present for practical applications. Many factors affect the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂, such as its specific surface area, crystallinity, etc. Various synthesis methods and modifications have been proposed to improve the photocatalytic performance of mesoporous TiO₂, and their effects have been significant. Heteroatom doping effectively modifies TiO₂ by introducing additional extrinsic electronic levels in the energy bandgap, thereby promoting visible-light absorption. For instance, metal doping into TiO₂ creates intra-bandgap states due to the integration of metal dopants. Thus, the bandgap energy decreases mainly due to the lowering of the TiO₂ conduction band. On the other hand, narrowing the bandgap at the desired level by incorporating nonmetal doping ions is even better. It creates oxygen vacancies (O_v),¹⁹ which modify the electronic properties, surface chemistry, and coordination environment at TiO₂, enhancing the visible-light activity and charge separation, thus promoting photocatalytic performance.^{20,21} Recently, a series of heteroatom dopants, including metal and nonmetal atoms (e.g., Cu, Ag, Au, La, N, C, etc.), have been reported to enhance the performance of mesoporous TiO₂.^{22–30} In addition, reduced graphene oxide^{31,32} and graphene quantum dot (QD) composites^{33,34} also promoted charge transfer at TiO₂ photocatalysts. The metal dopant dramatically increases the oxygen vacancy at the TiO₂ lattice, modifies electron density, and reduces recombination between electron–hole pairs at the photocatalyst. Among different metals, silver (Ag) has a significant advantage of nontoxicity, lower cost, and higher antibacterial properties compared to its expensive counterparts (Au and Pt).^{35–38} Ag doping is commonly used to reduce the bandgap energy and minimize recombination by acting as an electron trap. Hence, Ag assists in charge separation by forming a Schottky barrier between TiO₂ and metal. It also enhances the visible-light absorption of TiO₂ due to the localized surface plasmon resonance (LSPR) originating from the oscillation of surface electrons.³⁹

Recently, simultaneous pollutant degradation and hydrogen generation have received significant attention for addressing the energy demand and environmental clean-up concurrently.^{40–43} This dual process in one pot is expected to reduce the operating cost of both reactions carried out individually. Currently, there is little understanding of the influence of the photocatalyst surface properties on such tandem reactions, particularly regarding photocatalysts for concurrent pharmaceutical pollutant degradation and hydrogen generation. A major issue is high charge recombination rates at the photocatalyst surface severely affecting their performance. To address these challenges, this work explores the feasibility of material modification of the TiO₂ photocatalyst in simultaneous water pollutant degradation and hydrogen generation.

The main objective of the work was to design high surface area mesoporous TiO₂ coated with Ag nanoparticles by a two-step wet chemical synthesis process. The resultant Ag/TiO₂ photocatalyst was tested for simultaneous paracetamol degradation and hydrogen gas recovery under natural sunlight. Furthermore, the tandem process was also evaluated with nonmetal (nitrogen)- and rare earth metal (Ln)-doped TiO₂

photocatalysts. The origin of the photocatalytic performance of pristine TiO₂ and Ag/TiO₂ was examined with atomic-scale modeling using *ab initio* calculations and a Fermi-level-dependent adsorption energy theory model.

EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. Titanium butoxide (Sigma-Aldrich, 97%), PEG-PPG-PEG P123 (Sigma-Aldrich, 97%), acetic acid (Sigma-Aldrich, 97%), absolute ethanol (Honeywell Riedel-de Haën, 99.8%), silver nitrate (Sigma-Aldrich, 99%), sodium citrate tribasic dihydrate (Fluka Analytical, 99.0%), urea (Sigma-Aldrich, 99%), and lanthanum nitrate hexahydrate (Sigma-Aldrich, 99.999%) were used for the experiments. All of the chemicals were used as it is without filtering.

Preparation of Bare and Ag-Doped Mesoporous TiO₂. Mesoporous titania was prepared by the hydrothermal-assisted sol–gel method, as described by Liu et al.,⁴⁴ with the following steps. First, *Solution A* was prepared by dropwise addition of 5 g of titanium butoxide into 30 mL of the 20% aqueous acetic acid solution under constant stirring for 4 h. Second, *Solution B* was obtained by dissolving 3 g of the block copolymer (Pluronic P123) in 20 mL of ethanol. In the third step, *Solution B* was added dropwise to *Solution A* and stirred at 150 RPM under room temperature for 24 h before crystallizing at 100 °C for 48 h in a Teflon-lined autoclave. After cooling the autoclave to room temperature, the solid product was collected by filtration, washed several times with distilled water, and dried in an oven at 80 °C overnight. Template removal was achieved by air calcination at 500 °C for 4 h with a ramping rate of 1 °C/min. The entire synthesis was carried out under standard atmospheric conditions.

Ag nanoparticle-coated mesoporous titania was synthesized by a simple chemical method developed by Naik et al.,⁴⁵ in which AgNO₃ is reduced by trisodium citrate. On previously prepared calcined mesoporous TiO₂, different wt % (0.5 and 1) of Ag nanoparticles were introduced via the following procedure: an aqueous solution containing an appropriate amount of AgNO₃ was heated at 80 °C for 20 min in a round-bottomed flask. Then, 0.5 g of mesoporous titania was added to this solution and kept under stirring (150 RPM) for 30 min. The 0.002 M trisodium citrate aqueous solution was then added dropwise to the mixture. After 1 h of stirring (150 RPM), the solution was cooled to room temperature, filtered and washed five times with 60 °C deionized water, and then dried in a vacuum oven at 60 °C for 60 h. The photographs of pure and Ag nanoparticle-coated TiO₂ powders at the gram scale are presented in Figure S1.

Preparation of N- and La-Doped Mesoporous TiO₂. The photocatalytic performance of Ag/TiO₂ was compared against other doped titania. First, nitrogen-doped mesoporous titania with N/TiO₂ molar ratio equal to 3 was prepared as reported by Jian et al.,⁴⁶ in which urea was used as the nitrogen source and mixed with TiO₂ in an agate mortar. The resulting mixture was calcined at 500 °C (10 °C/min) for 1 h. The photocatalyst is denoted as N/TiO₂ from hereon. In the case of lanthanum (La)-doped TiO₂, 2 wt % of lanthanum was impregnated on calcined mesoporous TiO₂ by the incipient wet impregnation technique using lanthanum nitrate as the La source. TiO₂ was mixed with the 0.002 M aqueous solution of lanthanum nitrate at 60 °C in a rotary evaporator. Then, the impregnated powder was dried at 100 °C overnight and calcined in air at 500 °C for 4 h (heating rate: 1 °C/min).

Catalyst Characterization. The X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer equipped with monochromatized Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 15,418 \text{ \AA}$). The morphology of the powder samples was characterized by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM, JEM2000EX). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were performed with a Kratos XSAM 800 kit having a dual anode X-ray source. The N_2 adsorption/desorption isotherms were carried out on a 3Flex instrument (Micromeritics). The specific surface areas of the samples were calculated by the BET method. The UV–vis diffuse reflectance spectra of the photocatalysts were recorded on a SPECORD 200 Plus UV–vis spectrophotometer. Raman spectra were recorded on a UV resonance Raman spectrometer (Horiba LabRAM HR Evolution Raman spectrometer). The laser excitation was at 633 nm.

Photocatalytic Paracetamol Degradation. The photocatalytic activity of pristine TiO_2 and Ag/TiO_2 was assessed by observing the degradation of paracetamol under natural solar light irradiation (latitude: $34^\circ 52' 41.99'' N$; longitude: $-1^\circ 18' 54.00'' W$) on June 2021 from 12 to 2 pm as shown in Figure S2. The outside temperature was $28^\circ C$, whereas the experimental solutions reached $36^\circ C$. The reaction slurry was prepared by suspending 100 mg of the photocatalyst in 100 mL of an aqueous paracetamol solution (10 mg/L). The slurry was stirred in the dark for 30 min to ensure the adsorption of paracetamol molecules on the surface of the photocatalysts. During the photocatalytic reaction, aliquots (5 mL) of the reaction slurry were withdrawn at regular intervals of time, centrifuged (4500 RPM for 10 min) to separate the photocatalyst, and the supernatant was stored in amber glass vials. To determine the performance variability, all experiments were conducted in triplicates. The rate of the photocatalytic degradation of paracetamol was determined from the absorption spectra of the centrifuged aliquots that were measured using a UV–vis spectrophotometer (SPECORD 200 PLUS) and were compared with those of the original solution. A decrease in the absorbance of paracetamol with respect to the irradiation time was used to determine the efficiency of the photocatalysts. Total organic carbon (TOC) analysis was carried out for the most active catalyst with an Analytik Jena multi N/C 3100 analyzer.

Photocatalytic H_2 Evolution: Sample Preparation. TiO_2 powder (5.0 mg, unless otherwise stated) was transferred into a glass sample vial (Chromacol 10-SV, Fisher) along with the reagent solution containing 0.1 M triethanolamine (TEOA) with pH 7.0 (3.0 mL, unless otherwise stated). Samples were capped with rubber septa, briefly vortexed, and agitated in a sonic bath for 20 min. Samples were purged with N_2 for 10 min prior to irradiation to deaerate the solution. Samples were irradiated using a solar light simulator (Thermo Oriel 92194-1000) equipped with an AM 1.5G filter (Newport) with an intensity of 1 sun. Samples were mounted in a quartz water bath maintained at $25^\circ C$ and stirred at 800 RPM. The sample headspace was subject to a constant purge of N_2 at a rate of 4 mL min^{-1} controlled by a mass flow controller (Bronkhorst). H_2 evolution was monitored by the online gas chromatographic analysis of the headspace stream.

Sample Analysis by Gas Chromatography. A Shimadzu Nexis GC-2030 gas chromatograph equipped with a barrier-discharge ionization detector (BID) and a molecular sieve column (SA PLOT capillary column, $30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm}$, $50 \mu\text{m}$, kept at $140^\circ C$) was used to quantify hydrogen produced in

the process. The total run time of the method was 5 min. The GC was calibrated using calibration gas (2000 ppm H_2 , BOC), diluted with N_2 at different ratios using a set of mass flow controllers (Bronkhorst) to provide known concentrations of H_2 . Gas samples were programmed to auto-inject into the GC via a multiport stream selector valve directing the selected sample purge gas stream through a 2 mL sample loop before injection. H_2 evolution rates were calculated from the measured H_2 concentration in the purge gas and the purge gas flow rate. Cumulative H_2 production was calculated from the H_2 evolution rate and time elapsed since the previous measurement, assuming a constant H_2 evolution rate between time points. All analyses were performed in triplicates unless otherwise stated.

Computational Modeling. All density functional theory (DFT) calculations were performed by the projector-augmented wave method (PAW) implemented in the Vienna ab initio Simulation Package (VASP).^{47–49} The Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) function within the generalized gradient approximation (GGA) was used to describe the exchange–correlation function.^{50,51} A cut-off energy of 400 eV was used for the plane wave basis set. The energy and force convergence criteria for geometry optimization were set as 10^{-6} eV and 0.02 eV/\AA , respectively. The Brillouin zone was sampled with a $2 \times 2 \times 1$ Monkhorst–Pack k -point mesh.⁵² The optimized lattice parameters of TiO_2 (001) and TiO_2 (101) are $11.36 \text{ \AA} \times 11.36 \text{ \AA} \times 13.17 \text{ \AA}$ and $10.92 \text{ \AA} \times 15.14 \text{ \AA} \times 9.81 \text{ \AA}$, respectively. The vacuum space is larger than 10 \AA to avoid an interlayer interaction. The onsite Coulombic interaction corrections approach (DFT + U) with $U = 5 \text{ eV}$ was employed to treat the 3d orbital electrons of Ti atoms.⁵³

Recently, Kim et al.⁵⁴ experimentally and theoretically demonstrated that the adsorption energy of rutile TiO_2 can be tuned by a changeable Fermi level resulting in charged intermediates during chemisorption. In this regard, the Gibbs free energies of OER intermediates on an anatase TiO_2 (101) surface in this work were calculated using the following equation

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S + 0.059\text{pH} + q(E_{\text{VBM}} + \epsilon_F) - e\Delta\phi \quad (1)$$

where ΔE , ΔZPE , and ΔS are the adsorption energies, zero-point energies, and entropy difference, respectively, ϵ_F and E_{VBM} are the Fermi level and DFT-computed eigenvalue of the VBM energy level of anatase TiO_2 (101), respectively, and $\Delta\phi$ in the last term of eq 1 is the potential difference between the valence band maximum (VBM) and the water oxidation potential, which is added to take the potential energy change of photogenerated holes during oxidation.

RESULTS AND DISCUSSION

XRD analysis was performed to investigate the structural properties of the pristine TiO_2 and Ag/TiO_2 samples. As seen in Figure 1, the peaks of all of the samples at 2θ values of 25.5 , 37.8 , 48.0 , 53.9 , 55.1 , 62.7 , 68.8 , 70.3 , and 75.0° match the reflections from (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), and (215) crystal planes of the tetragonal anatase phase of TiO_2 (JCPDS card no. 21-1217) with lattice constants $a = 3.785 \text{ \AA}$ and $c = 9.513 \text{ \AA}$.⁴ Despite the addition of Ag metal (0.5 and 1 wt %) as implants/dopants, the XRD patterns of the modified TiO_2 samples appeared similar to that of pristine TiO_2 . This can be attributed to the small weight

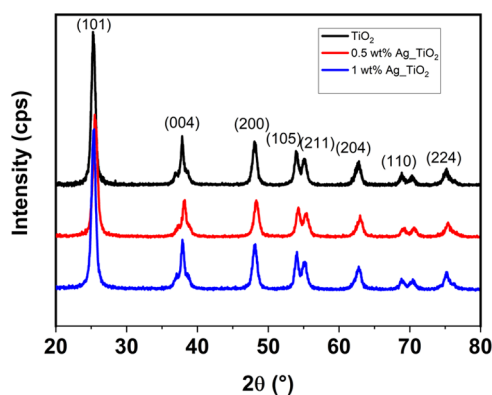


Figure 1. X-ray diffraction analysis of pristine and Ag nanoparticle-coated TiO_2 powders.

percentage of externally added atoms leading to a well-dispersed mix in the TiO_2 matrix, thereby unaffected the crystalline structure.

The morphology and microstructure of the as-synthesized mesoporous pristine and doped TiO_2 were analyzed through TEM images. The TEM images of pure TiO_2 in Figure S3a showed that the TiO_2 particles were in the 10–15 nm size range, and these particles appear to be clustered together, which is confirmed by the high-resolution TEM micrograph shown in Figure S3a. Further, the clearly appearing lattice indicates the crystalline nature of the particles with a spacing of 3.5 Å, which corresponds to the (101) plane of tetragonal anatase TiO_2 (Figure S3b). Upon Ag nanoparticle deposition on TiO_2 , the particle size and shape of the TiO_2 host significantly changed (Figure 2a). The particle size enhancement of TiO_2 from 10–15 to 80–100 nm might be due to the presence of inorganic moieties in the Ag nanoparticle solution. Mainly the traces of trisodium citrate may influence the TiO_2 particle growth. However, the origin of TiO_2 particle size enhancement is not clear. The Ag nanoparticles are randomly distributed on the TiO_2 surface, which leaves naked sites at TiO_2 . These uncoated TiO_2 sites can allow access to both Ag and TiO_2 surface sites for photocatalytic reactions. Figure S4 shows that the (111) plane of face cubic center (FCC) Ag is clearly observed on the TiO_2 surface.

The chemical environment of pristine TiO_2 and Ag nanoparticle-coated TiO_2 was studied with XPS spectra (Figure 3a,b). Figure 3a,b shows the high-resolution XPS core spectra of Ti 2P and O 1S of pristine and nanoparticle-coated mesoporous TiO_2 . In Figure 3a, Ti $2p_{3/2}$ and Ti $2p_{1/2}$ peaks are observed at binding energies of 458.7 and 464.5 eV, respectively. The difference in these binding energies is 5.8 eV which corresponds to the +4 oxidation state in mesoporous TiO_2 .^{55–57} The O 1s peak at 530 eV is perfectly symmetric without any shoulder at higher binding energies, suggesting the absence of different oxygen species in the mesoporous TiO_2 . The binding energies of Ti $2p_{3/2}$, Ti $2p_{1/2}$, and O 1s peaks are in accordance with those reported for anatase TiO_2 ,⁵⁸ which is in good agreement with the XRD results. The XPS results of mesoporous TiO_2 were also compared with commercial P25 TiO_2 (Figure 3a,b). Figure 3b indicates that commercial P25 TiO_2 has a broader peak at 532.2 eV attributed to hydroxyl groups on the surface, which help to adsorb the water pollutants on the TiO_2 surface during the photocatalysis reactions. Interestingly, the peak shoulder broadening at 532.2 eV is missing in mesoporous TiO_2 .

The Ag 3d high-resolution XPS spectra of Ag nanoparticle-coated mesoporous titania are depicted in Figure 3c. The Ag $3d_{5/2}$ and Ag $3d_{3/2}$ peaks are observed at binding energies of 368.1 and 374 eV, which we attribute to Ag^0 .^{59,60} Note that these two peaks are broad and could overlap with peaks attributed to Ag_2O and the electronic interaction between the metal and support. For Ag_2O , the binding energies of the Ag $3d_{5/2}$ and Ag $3d_{3/2}$ peaks are observed at 367.73 and 373.71 eV.⁶¹ Gogoi et al.³⁷ attributed the lower binding energies of Ag $3d_{5/2}$ (366.45 eV) and Ag $3d_{3/2}$ (372.5 eV) to the electronic interaction between the metal and support by charge transfer at the metal–support interface. The Ag 3d peak intensities understandably increased with increasing Ag loading. It can be seen from Figure 3a that Ti 2p spectra shift to higher binding energies upon silver doping. We ascribe this shift to an increase in the effective positive charge of Ti owing to the electronic redistribution caused by the dopant, leading to a decrease in the Ti outer electron density, a reduction in the shielding effect, and an increase in the electron binding energy.^{62,63} These effects are likely beneficial for enhancing photocatalytic activity. The O 1s spectra of Figure 3b show the appearance of the shoulder located at a binding energy of 532.2 eV after silver doping, which is attributed to OH groups on the surface.⁶⁴ Hydroxyl groups (OH^-) on the surface of the catalyst positively affect the photocatalytic activity.

With the increasing hydroxyl content on the surface of TiO_2 , the surface becomes more likely to enhance the photocatalytic activity of TiO_2 .⁶² On the other hand, the increase in surface OH^- content could promote electron–hole separation, increasing the photocatalytic activity.^{65,66} Further analyzing the C 1s spectra of Ag-coated TiO_2 (Figure S5) shows an increased intensity of the peak at a binding energy of 289.7 eV compared with pure TiO_2 , which could be ascribed to the presence of citrate (reducing agent) adsorbed on silver nanoparticles, which is in good agreement with Raman characterization results (Figure S6).

The optical bandgap of pristine and Ag/ TiO_2 was estimated from UV–vis diffuse reflectance spectra given by $(ah\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$, where E_g is the optical bandgap energy, α is the absorption coefficient, h is the Planck's constant, ν is the frequency of light, A is the proportionality constant and n are 1/2 and 2, respectively for direct and indirect bandgap semiconductors. Since TiO_2 is an indirect bandgap semiconductor, a plot between photon energy $h\nu$ and $(ah\nu)^{1/2}$ was constructed, and E_g was estimated by extrapolating the linear portion of the y-axis onto the x-axis, as shown in Figure 4. The bandgap energy of pure TiO_2 is reduced from 3.1 to 2.91 eV by Ag nanoparticle coating.

The porosity of different photocatalysts was studied by BET analysis. Figure 5 shows typical irreversible type IV N_2 adsorption isotherms with an H1 hysteresis loop⁶⁷ for pristine and Ag/ TiO_2 . The surface area and pore volume of the pure and Ag/ TiO_2 are presented in Table S1. It is worth noting that the mesoporous TiO_2 synthesized in this work exhibited a high specific surface area of 102 m^2/g , which is 2.5 times higher than that of commercial P25 TiO_2 (56 m^2/g).^{68,69} Also, it resulted in a significantly higher pore volume of 0.325 cm^3/g compared with commercial P25 TiO_2 (0.02 cm^3/g).⁶⁸ It is inferred that the P123 surfactant templates effectively induced the mesoporous network at TiO_2 , which is the reason for the increased surface area compared with the commercial P25 TiO_2 powder. As can be seen from Table S1, the textural properties of pure mesoporous TiO_2 are maintained, whatever

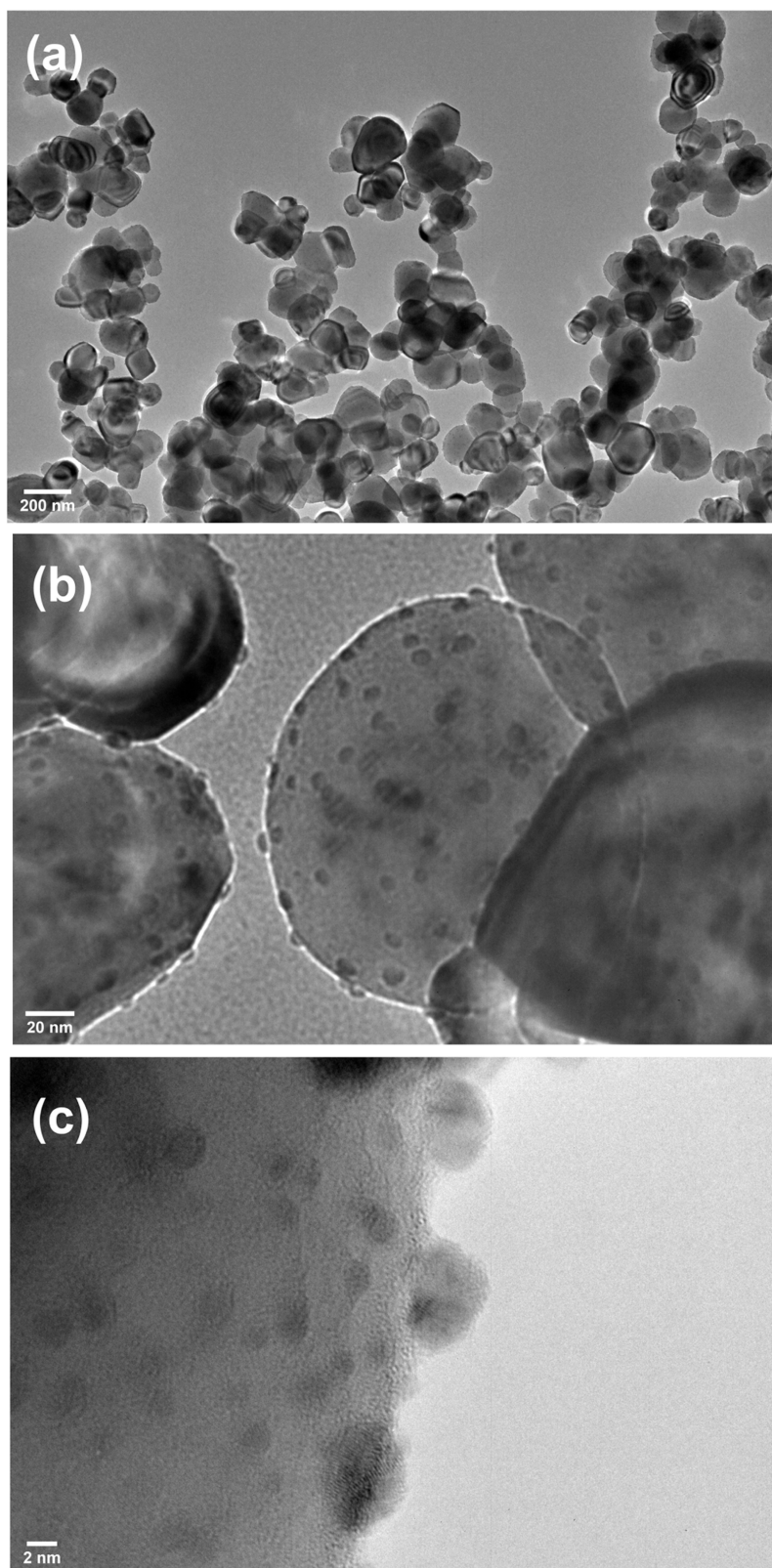


Figure 2. HRTEM images of the Ag (1 wt %) nanoparticle-coated TiO₂ powder at different magnification scales (a) 200 nm, (b) 20 nm, and (c) 2 nm.

the mass percentage of Ag nanoparticle coating. The slight decrease in the specific surface area after doping with Ag is ascribed to the clogging of support pores by silver that makes them inaccessible for nitrogen adsorption.⁷⁰

The photocatalytic activity of pristine TiO₂ and Ag/TiO₂ photocatalysts was evaluated through the photocatalytic degradation of paracetamol in water under natural sunlight. The experimental setup is shown in Figure S2. UV-vis

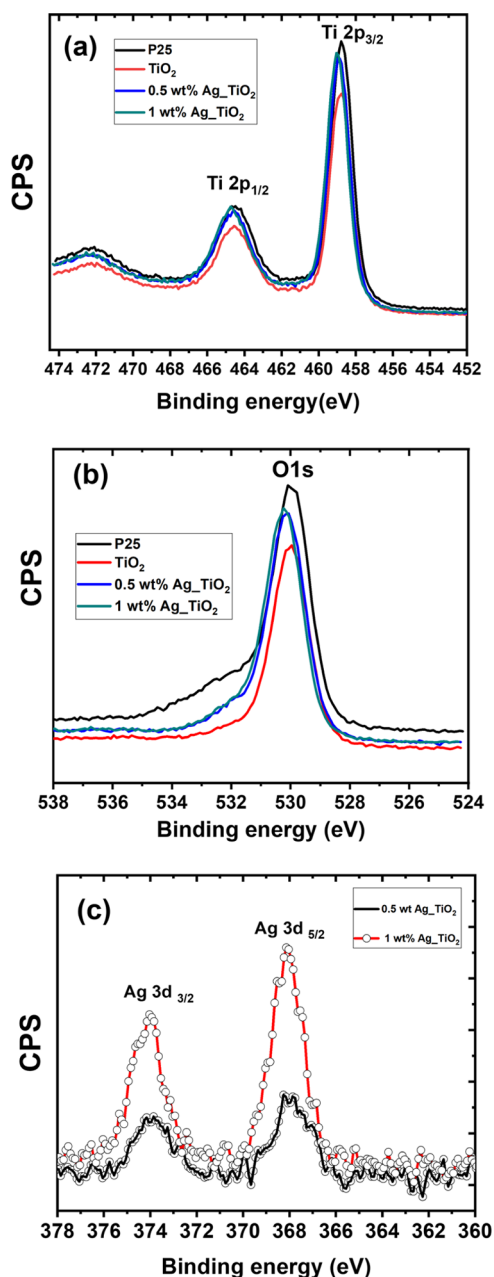


Figure 3. XPS core spectra of (a) Ti 2p, (b) O 1s, and (c) Ag 3d. The results of panels (a and b) are compared with those of the commercial P25 powder.

absorption spectra corresponding to the visible-light-driven photocatalytic degradation of paracetamol in the presence of 1 wt % Ag/TiO₂ are presented in Figure 6a, wherein the consistent reduction in the intensity of the characteristic absorption peak (244 nm) of paracetamol is indicative of the decrease in its concentration. The C/C_0 values for all of the photocatalyst samples are estimated and presented in Figure 6b as a function of irradiation time. As seen in Figure 6b, the photodegradation of paracetamol was negligible under visible-light irradiation only in the absence of any photocatalyst. Figure 6b shows that the absorbance of the paracetamol solution (10 mg/L) after stirring with TiO₂-based photocatalysts in the dark for 30 min is nearly constant. This indicates that the adsorption of paracetamol on the catalyst surface is negligible due to the neutrality of the paracetamol

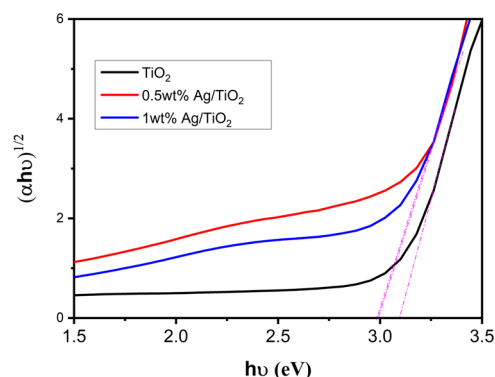


Figure 4. Plots of the Kubelka–Munk function versus the energy of the absorbed light for pure and Ag nanoparticle-coated mesoporous TiO₂.

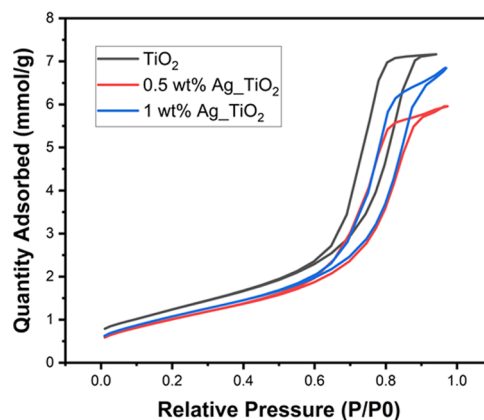


Figure 5. Adsorption–desorption isotherms of nitrogen on pristine and Ag nanoparticle-coated mesoporous TiO₂ at 77 K.

molecule. The degradation performance of Ag/TiO₂ was compared against N- and La-doped TiO₂, as shown in Figure 6b, to investigate the effect of other dopants (nonmetal and rare earth elements) on the photocatalytic performance of mesoporous TiO₂. Note that the N- and La-doping at TiO₂ are not identical in quantity to Ag nanoparticles. The 2 wt % La-doped mesoporous TiO₂ resulted in higher degradation of paracetamol compared to pristine TiO₂. Earlier studies have reported that La-doping increased the adsorption capacity of organic compounds and inhibited the e^-h^+ recombination during the photocatalytic reaction.^{71,72}

In the case of N-doped TiO₂, the improved photocatalytic activity compared to pristine TiO₂ resulted from the slightly extended absorption in the visible-light range, indicating that more photogenerated electrons and holes can participate in the photocatalytic reactions under visible light^{73–75} (Figure S6). The improvement of visible-light absorption after nitrogen doping can be attributed to bandgap narrowing, the creation of an impurity energy level, or even oxygen vacancies.^{76,77}

In general, the toxic organic molecules can be degraded via photocatalysis, but their byproducts may require additional time to completely degrade into nontoxic minerals, which is safer for discharge into water bodies.⁷⁸ Analyzing changes to the total organic carbon (TOC) in the reaction system ensured the complete removal of toxic organic molecules.⁷⁸ Therefore, the photocatalytic mineralization of paracetamol using 1 wt % Ag/TiO₂ was evaluated. It implied that, although 10 ppm paracetamol was completely degraded (~100%) within 120

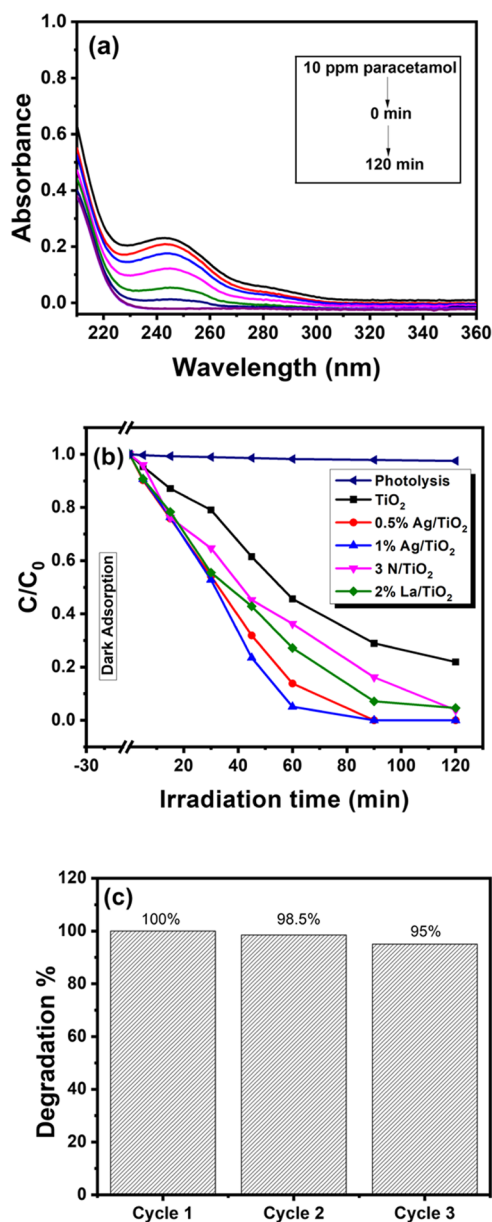


Figure 6. (a) UV–Visible absorption spectra of paracetamol photodegradation using 1 wt % Ag/TiO₂ and (b) paracetamol photocatalytic degradation over pristine and Ag nanoparticles-coated mesoporous TiO₂ under natural solar light irradiation. The results were compared with N- and La-doped TiO₂ powder samples. (c) Recycling photocatalytic degradation of paracetamol over 1 wt % Ag/TiO₂ under natural solar light irradiation.

min, the intermediate organic byproducts took up to 300 min to mineralize (98%, as measured using a TOC analyzer). In addition to higher photocatalytic efficiency, the stability of the photocatalyst against photocorrosion is a crucial factor that is usually considered for deciding its employability for industrial applications. Therefore, for studying the effect of photocorrosion on 1 wt % Ag/TiO₂, the photocatalytic degradation of paracetamol was performed repeatedly for three continuous cycles by reusing the catalyst after its separation from the residual slurry through centrifugation. As evident from Figure 6c, there is an insignificant decline in the photodegradation efficiency, which could be attributed to the loss of the photocatalyst during each round of centrifugation and rinsing.

Due to technical difficulties in outdoor sunlight irradiation experiments for measuring the hydrogen gas generation via gas chromatography, we demonstrated H₂ gas generation indoors using simulated solar irradiation (AM 1.5 G). The aqueous paracetamol (10 ppm)-based electrolyte similar to the above experiment was tested in photocatalytic hydrogen generation reactions, but there is no hydrogen generation observed, which may be due to the inadequate concentration of paracetamol needed to produce donors or the slowest oxidation rate of paracetamol is not enough to produce H⁺. Therefore, we added an organic sacrificial agent (TEOA) along with paracetamol, experiments were repeated with different photocatalysts, and the corresponding hydrogen gas generation was measured for 14 h. The results are presented in Figure 7. It can

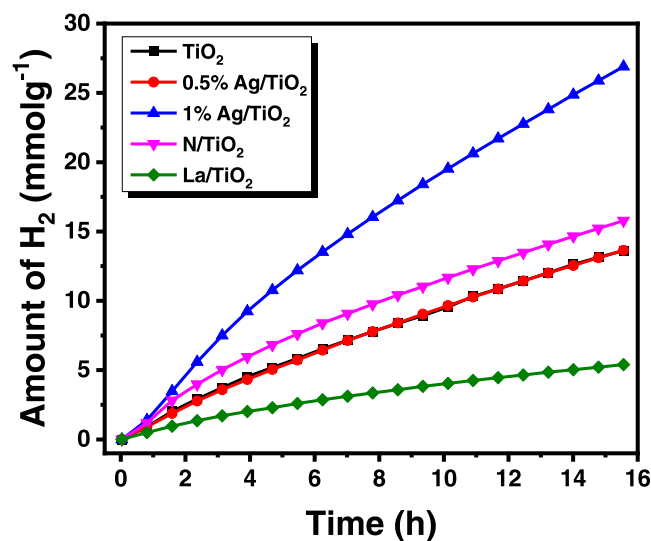


Figure 7. Photocatalytic H₂ production using different photocatalysts measured at 1 sun irradiation. Note that the electrolyte contains paracetamol (10 ppm) and TEOA, a sacrificial agent.

be seen from this figure that the H₂ production is almost linear with the reaction time. We expected paracetamol degradation alongside hydrogen gas evolution to be possible, but we did not verify it.

For the 1 wt % Ag/TiO₂ catalyst, the H₂ production rate was exalted after 3 h of reaction. The photocatalytic activity of the samples varies in the following decreasing order: 1 wt % Ag/TiO₂ > 0.5 wt % Ag/TiO₂ > TiO₂. It is interesting to note that 1 wt % Ag/mesoporous TiO₂ is the most active catalyst for both the photodegradation of paracetamol and H₂ production. The highest photocatalytic hydrogen evolution activity achieved was 1729 μmol H₂ g⁻¹ h⁻¹, which largely exceeded that obtained over bare mesoporous TiO₂ (875 μmol H₂ g⁻¹ h⁻¹). On the other hand, for the other catalysts, the ranking of activities is different from that obtained for the photodegradation of paracetamol.

Note that 2 wt % La/TiO₂ was less active than TiO₂. Liu et al.⁷⁹ reported that the proper amount of lanthanum-doped TiO₂ enhanced the photocatalytic hydrogen production, but excessive lanthanum ions inhibited the activity by blocking active sites on TiO₂. In our case, we cannot advance this explanation since 2 wt % La/TiO₂ was more active than TiO₂ for paracetamol degradation. The negative effect of lanthanum could be explained by the fact that lanthanum shifts the conduction band maximum (CBM) below the H⁺/H₂

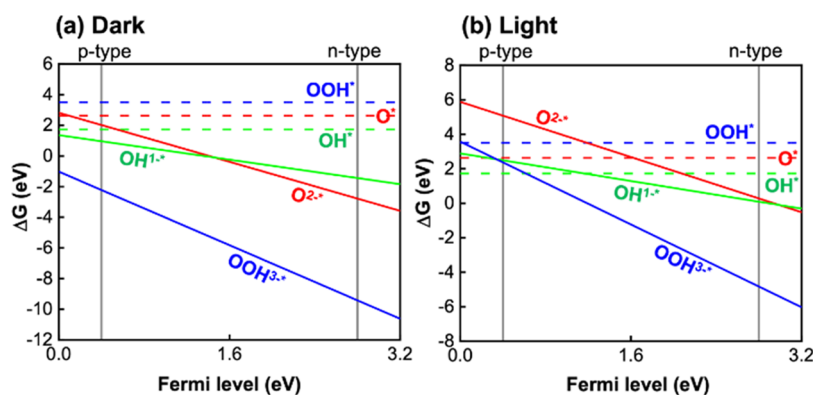


Figure 8. Gibbs free energy graph as a function of the Fermi level of anatase TiO_2 (101) for OER at pH 7 under (a) dark and (b) light irradiation conditions.

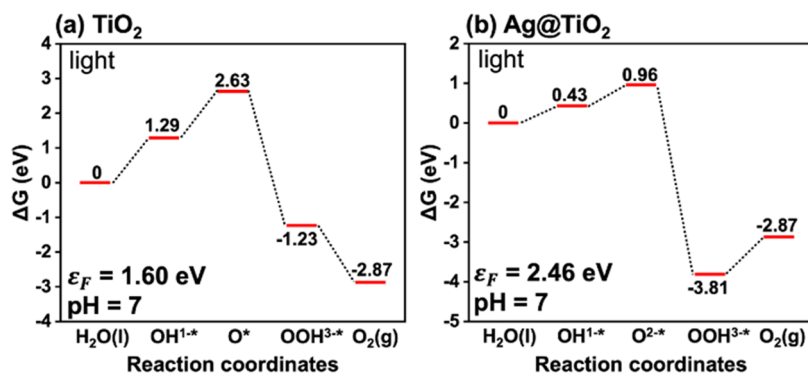


Figure 9. Gibbs free energy diagrams of (a) TiO_2 and (b) Ag@TiO_2 under UV light irradiation.

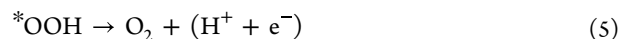
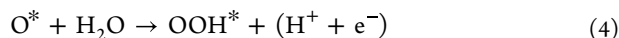
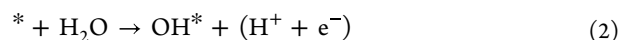
reduction potential, which means that it does not meet the requirement for H_2 evolution.^{80,81} This result is in contradiction with those of Shwetharan et al., who used La-TiO_2 prepared by direct synthesis using La_2O_3 as the lanthanum source.⁸² In our study, lanthanum is not incorporated into the lattice of TiO_2 , unlike what was reported by Shwetharan et al., which could explain this contradictory result. In the case of N doping, TiO_2 performed better for hydrogen evolution due to the enhancement of visible-light activity at TiO_2 . But its paracetamol degradation performance was inferior to La-doped TiO_2 , suggesting that its valence band position may be less positive than the pollutant oxidation potential.

Overall, we proved the suitability of Ag nanoparticle-coated mesoporous TiO_2 photocatalysts for simultaneous pharmaceutical water pollutant degradation and hydrogen generation. The results presented in Figures 6b and 7 show paracetamol degradation and hydrogen gas evolution on the same Ag/TiO_2 photocatalyst. To understand the effect of Ag metal loading on the anatase TiO_2 (101) surface on the catalytic reactivity of the oxygen evolution reaction (OER) process at pH 7 under UV light irradiation, we calculated Gibbs free energies of OER intermediates using eq 1 (Figure 8). We considered that the adsorbate intermediates of OER (OH^* , O^* , and OOH^*) can be charged due to the charge transfer between the anatase TiO_2 (101) surface and the adsorbates. All possible charge states of adsorbates were considered for modeling and the Gibbs free energy calculations.

Then, we compared two cases of surface kinetic energies (Gibbs free energy diagram): anatase TiO_2 (i) without Ag metal loading (ii) with Ag metal loaded on the surface (Ag@TiO_2) (Figure 9). Considering that the typical upward band

bending of an n-type semiconductor is nearly 1 eV and the average Fermi level of anatase TiO_2 lies at 2.6 eV,⁸³ the surface Fermi level of bare TiO_2 was assumed to be 1.6 eV (Figure 9a). In general, the work function of a metal is a decisive factor for the band bending at the interface of a metal–semiconductor heterojunction. The difference in the work function between pristine n-type anatase TiO_2 (~ 4.7 eV) and Ag (4.74 eV) is tiny (< 0.1 eV) compared to the band bending energy of the bare anatase TiO_2 (101) surface (~ 1 eV) induced by the space charge of TiO_2 .^{83–85}

Therefore, the surface Fermi levels of the two materials are aligned at the equilibrium state, resulting in band bending at the interface. According to the Gibbs free energy graph, relevant reactive intermediates in the water oxidation mechanisms are OH^* , O^* , and OOH^* intermediates, where * indicates the surface-adsorbed states of OH, O, and OOH. The reaction steps can be explained as^{86,87}



The reactive intermediate O^* can be classified as dangling O^* (O1^*) and surface-bound peroxy species (O2^*). The stability of O^* depends on the semiconductor catalyst.⁸⁷ In accordance with Malik et al.,⁸⁶ when $\Delta G_{\text{OH}^*} > 2.73$ eV, the photocatalyst will produce $\cdot\text{OH}$ in the electrolyte via the one-electron transfer process. Also, they suggested that peroxy O2^*

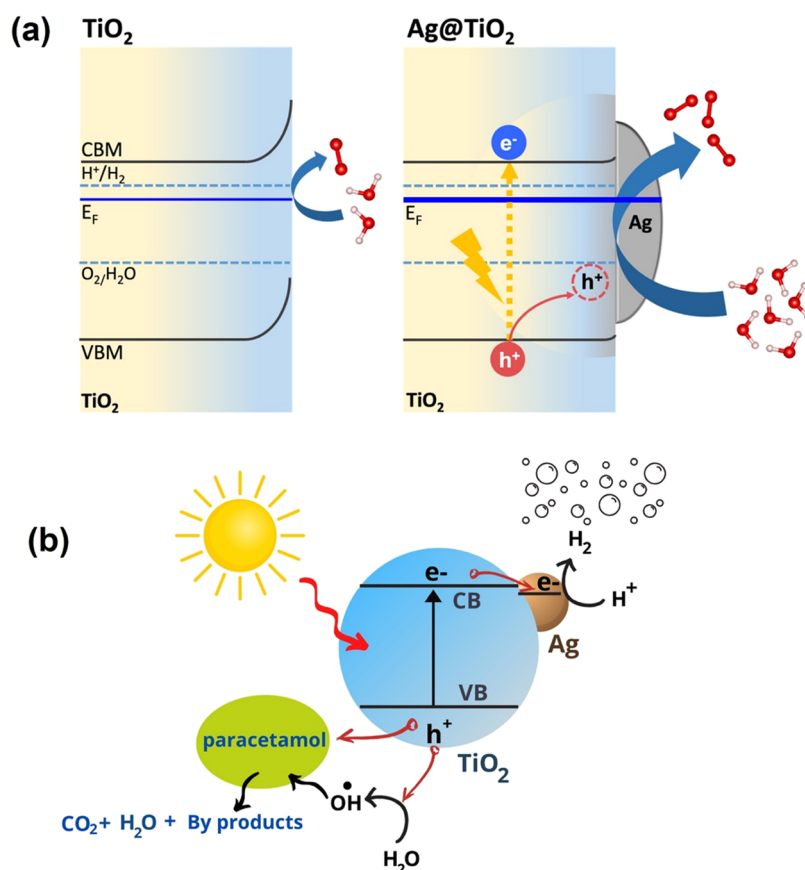


Figure 10. Schematic illustration of (a) energy band diagrams of pristine anatase TiO₂ and Ag@TiO₂ and (b) the photocatalytic degradation of paracetamol and hydrogen gas evolution on Ag/TiO₂ photocatalysts.

intermediate species are more stable than dangling O1* species, which is in favor of the two-electron process to form H₂O₂. Furthermore, the product ratio and selectivity (H₂O₂ vs. O₂) will be dictated by the kinetic barriers rather than thermodynamic applied potentials.⁸⁶ From Figure 9(b), the energy barrier in the rate-determining steps of the OER process was lowered at Ag/TiO₂ ($\epsilon_F = 2.46$ eV) by 0.86 eV in comparison to that of bare anatase TiO₂ ($\epsilon_F = 1.60$ eV). Ultraviolet photoelectron spectra (Figure S7) show that the CB maximum position changes, confirming that the work function of mesoporous TiO₂ was modified by Ag deposition. We conclude that Ag metal loading can adjust the band bending and Fermi level of an anatase TiO₂ surface, leading to the improvement in the reactivity on the surface of TiO₂, thus promoting the accessibility of photoelectrons at the conduction band where H⁺ is reduced to hydrogen gas. On the other hand, Figure 9a,b shows that OH^{1-*} intermediate formation required smaller step change of ΔG when Ag nanoparticle was deposited on TiO₂. This indicates the higher probability of paracetamol oxidation with Ag/TiO₂.

Based on the experimental and theoretical results, the process of pharmaceutical water pollutant degradation and hydrogen gas generation at Ag/TiO₂ photocatalysts is schematically explained in Figure 10. Note that examining paracetamol degradation pathways is not the focus of our work; however, it is worth investigating the byproducts and their potentially toxic nature.^{88–90}

CONCLUSIONS

Mesoporous TiO₂ was synthesized via a gram-scale chemical route using the P123 surfactant as a template. Presynthesized Ag nanoparticles were successfully coated onto TiO₂, and structural and textural properties of the resultant Ag/TiO₂ composite were examined. This modified Ag/TiO₂ showed higher photocatalytic performance for paracetamol degradation and H₂ production compared with pristine TiO₂. The high activity of mesoporous Ag/TiO₂ can be attributed to several factors: (a) strong inhibition of the e⁻-h⁺ recombination due to the Schottky barrier formation at the TiO₂-Ag interface,⁹¹ (b) hydroxyl group formation facilitating pollutant adsorption on the TiO₂ surface, and (c) extended visible-light activity. Over this most active catalyst, 100% degradation of paracetamol was reached after only 90 min with 98% total organic content (TOC) abatement and 1729 $\mu\text{mol H}_2 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ was achieved for hydrogen generation, which largely exceeds that obtained over pristine mesoporous TiO₂ (875 $\mu\text{mol H}_2 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$). Moreover, 1 wt % Ag/mesoporous TiO₂ was stable, and Ag effectively optimized the Fermi level of the TiO₂ surface for higher reactivity. Thus, Ag/TiO₂ is an attractive photocatalyst candidate for tandem environmental remediation and hydrogen generation under solar irradiation. Conversely, comparative tests with other dopants such as N- and Ln-doped TiO₂ showed enhanced performance in either pollutant degradation or hydrogen evolution over pristine TiO₂, but not for both processes. These results suggest that for further research on analyzing the surface functionality of photocatalysts and determining energy levels with respect to the HER and OER

potential, charge transfer resistance at semiconductor catalyst/electrolyte interfaces will help to further optimize doped TiO₂ for effective simultaneous photocatalytic reactions. The gram-scale-synthesized Ag nanoparticle-doped TiO₂ photocatalyst powder from this work can be coated on substrates to facilitate photocatalyst recycling for batch reactors.

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c06657>.

Photography of TiO₂ and Ag/TiO₂ photocatalysts, TEM images, Raman spectra, optical bandgap results, BET results, and UPS results (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Sudhagar Pitchaimuthu – *Research Centre for Carbon Solutions, Institute of Mechanical and Processing Engineering, School of Engineering & Physical Science, Heriot-Watt University, Edinburgh EH14 4AS, United Kingdom;*
orcid.org/0000-0001-9098-8806;
Email: S.Pitchaimuthu@hw.ac.uk

Hajer Azzi – *Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique, Université de Tlemcen, Tlemcen 13000, Algeria; Institut des Sciences et de la Technologie, Université d'Ain Témouchent, 46000 Ain Témouchent, Algeria;*
Email: catalyse030781@yahoo.fr

Authors

Yassine Cherif – *Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique, Université de Tlemcen, Tlemcen 13000, Algeria*

Kishore Sridharan – *Department of Nanoscience and Technology, School of Physical Sciences, University of Calicut, P. O. Thenhipalam 673635, India;* orcid.org/0000-0002-2099-2962

Seulgi Ji – *Theoretical Materials & Chemistry Group, Institute of Inorganic Chemistry, University of Cologne, 50939 Cologne, Germany*

Heechae Choi – *Theoretical Materials & Chemistry Group, Institute of Inorganic Chemistry, University of Cologne, 50939 Cologne, Germany;* orcid.org/0000-0002-9390-6607

Michael G. Allan – *Department of Chemistry, Swansea University, Swansea SA2 8PP, United Kingdom*

Sihem Benaissa – *Institut des Sciences et de la Technologie, Université d'Ain Témouchent, 46000 Ain Témouchent, Algeria;* Present Address: High National School of Public Works, BP 32 Rue Sidi Garidi, Kouba, Alger, Algérie

Karima Saidi-Bendahou – *Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique, Université de Tlemcen, Tlemcen 13000, Algeria*

Lois Dampthey – *School of Engineering & Innovation, The Open University, Milton Keynes MK7 6AA, United Kingdom*

Camila Silva Ribeiro – *School of Engineering & Innovation, The Open University, Milton Keynes MK7 6AA, United Kingdom*

Satheesh Krishnamurthy – *School of Engineering & Innovation, The Open University, Milton Keynes MK7 6AA, United Kingdom;* orcid.org/0000-0001-7237-9206

Sanjay Nagarajan – *Department of Chemical Engineering, University of Bath, Bath BA2 7AY, United Kingdom;*
orcid.org/0000-0003-2678-693X

M. Mercedes Maroto-Valer – *Research Centre for Carbon Solutions, Institute of Mechanical and Processing Engineering, School of Engineering & Physical Science, Heriot-Watt University, Edinburgh EH14 4AS, United Kingdom*

Moritz F. Kuehnel – *Department of Chemistry, Swansea University, Swansea SA2 8PP, United Kingdom; Fraunhofer Institute for Wind Energy Systems IWES, 06237 Leuna, Germany;* orcid.org/0000-0001-8678-3779

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c06657>

Author Contributions

Y.C., H.A., and S.P. conceived the idea and demonstrated the experiments. S.B. and K.B. supported the materials synthesis and optical experiments. K.S. and S.N. contributed to the draft preparation and data analysis. M.G.A. and M.F.K. conducted the photocatalytic hydrogen generation experiments and contributed to the draft preparation. L.A.D., C.S.R., and S.K. contributed to TEM image recording and XPS experiments. S.P. coordinated the manuscript preparation and data analysis. M.M.V., S.N., and M.F.K. contributed to draft corrections. S.J. and H.C. demonstrated the theoretical simulation work.

Funding

S.P. and M.F.K. acknowledge support from the Welsh Government (Sêr Cymru III – Tackling Covid-19, Project 076 ReCoVir). This work was supported by EPSRC through a DTA studentship to M.G.A. (EP/R51312X/1) and a capital investment grant to M.F.K. (EP/S017925/1). We thank Swansea University for providing startup funds to M.F.K.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors Y.C. and H.J. would like to thank the Algerian DGRST-MESRS and the University of Tlemcen for financial support. SP thanks Heriot-Watt University for the Seed Grant support. S.J. and H.C. thank the University of Cologne and the Excellence Cluster “Quantum Matter and Materials” for the infrastructural support. S.K. acknowledges the Royal Academy of Engineering Newton Fund and European Commission project id: 958491—Smart innovative system for recycling wastewater and creating closed loops in textile manufacturing industrial processes.

■ ABBREVIATIONS USED

BID, barrier-discharge ionization detector
CBM, conduction band maximum
DFT, density functional theory
GC, gas chromatography
GGA, generalized gradient approximation
HRTEM, high-resolution transmission electron microscopy
JCPDS, joint committee on powder diffraction standards
LSPR, localized surface plasmon resonance
OER, oxygen evolution reaction
Ov, oxygen vacancies
PAW, projector-augmented wave method
PBE, Perdew–Burke–Ernzerhof
PPCP, pharmaceutical and personal care products
TEOA, triethanolamine

TOC, total organic carbon
UPS, ultraviolet photoelectron spectroscopy
VASP, Vienna ab initio simulation package
VBM, valence band maximum
XPS, X-ray photoelectron spectroscopy
XRD, X-ray diffraction

REFERENCES

- (1) Schwarzenbach, R. P.; Egli, T.; Hofstetter, T. B.; von Gunten, U.; Wehrli, B. Global Water Pollution and Human Health. *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2010**, *35*, 109–136.
- (2) Davies, K. R.; Cherif, Y.; Pazhani, G. P.; Anantharaj, S.; Azzi, H.; Terashima, C.; Fujishima, A.; Pitchaimuthu, S. The upsurge of photocatalysts in antibiotic micropollutants treatment: Materials design, recovery, toxicity and bioanalysis. *J. Photochem. Photobiol., C* **2021**, *48*, No. 100437.
- (3) Jiao, Z.; Zhang, Y.; Ouyang, S.; Yu, H.; Lu, G.; Ye, J.; Bi, Y. BiAg alloy nanospheres: a new photocatalyst for H₂ evolution from water splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 19488–19493.
- (4) Chaker, H.; Chérif-Aouali, L.; Khaoulani, S.; Bengueddach, A.; Fourmentin, S. Photocatalytic degradation of methyl orange and real wastewater by silver doped mesoporous TiO₂ catalysts. *J. Photochem. Photobiol., A* **2016**, *318*, 142–149.
- (5) Ahmad, K.; Ghatak, H. R.; Ahuja, S. A review on photocatalytic remediation of environmental pollutants and H₂ production through water splitting: A sustainable approach. *Environ. Technol. Innovation* **2020**, *19*, No. 100893.
- (6) Zhang, J.; Li, L.; Xiao, Z.; Liu, D.; Wang, S.; Zhang, J.; Hao, Y.; Zhang, W. Hollow sphere TiO₂–ZrO₂ prepared by self-assembly with polystyrene colloidal template for both photocatalytic degradation and H₂ evolution from water splitting. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2037–2046.
- (7) Varma, K. S.; Tayade, R. J.; Shah, K. J.; Joshi, P. A.; Shukla, A. D.; Gandhi, V. G. Photocatalytic degradation of pharmaceutical and pesticide compounds (PPCs) using doped TiO₂ nanomaterials: A review. *Water-Energy Nexus* **2020**, *3*, 46–61.
- (8) Bhatia, V.; Dhir, A. Transition metal doped TiO₂ mediated photocatalytic degradation of anti-inflammatory drug under solar irradiations. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 1267–1273.
- (9) Mathew, S.; Ganguly, P.; Kumaravel, V.; Bartlett, J.; Pillai, S. C. Solar Light-induced Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals in Wastewater Treatment. In *Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants*, Singh, P.; Borthakur, A.; Mishra, P. K.; Tiwary, D., Eds.; Elsevier, 2020; Chapter 4, pp 65–78.
- (10) Tayade, R. J.; Kulkarni, R. G.; Jasra, R. V. Transition Metal Ion Impregnated Mesoporous TiO₂ for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5231–5238.
- (11) Xiong, Z.; Ma, J.; Ng, W. J.; Waite, T. D.; Zhao, X. S. Silver-modified mesoporous TiO₂ photocatalyst for water purification. *Water Res.* **2011**, *45*, 2095–2103.
- (12) Lin, C. J.; Yang, W.-T.; Chou, C.-Y.; Liou, S. Y. H. Hollow mesoporous TiO₂ microspheres for enhanced photocatalytic degradation of acetaminophen in water. *Chemosphere* **2016**, *152*, 490–495.
- (13) Alvarez-Corena, J. R.; Bergendahl, J. A.; Hart, F. L. Advanced oxidation of five contaminants in water by UV/TiO₂: Reaction kinetics and byproducts identification. *J. Environ. Manage.* **2016**, *181*, 544–551.
- (14) Jin-hui, Z. Research on UV/TiO₂ Photocatalytic Oxidation of Organic Matter in Drinking Water and Its Influencing Factors. *Procedia Environ. Sci.* **2012**, *12*, 445–452.
- (15) Wu, Q.; Zhao, J.; Qin, G.; Wang, C.; Tong, X.; Xue, S. Photocatalytic reduction of Cr(VI) with TiO₂ film under visible light. *Appl. Catal., B* **2013**, *142–143*, 142–148.
- (16) Sudhagar, P.; Devadoss, A.; Nakata, K.; Terashima, C.; Fujishima, A. Enhanced Photoelectrocatalytic Water Splitting at Hierarchical Gd³⁺:TiO₂ Nanostructures through Amplifying Light Reception and Surface States Passivation. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, H108–H114.
- (17) Naldoni, A.; Altomare, M.; Zoppellaro, G.; Liu, N.; Kment, Š.; Zbořil, R.; Schmuki, P. Photocatalysis with Reduced TiO₂: From Black TiO₂ to Cocatalyst-Free Hydrogen Production. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 345–364.
- (18) Do, H. H.; Nguyen, D. L. T.; Nguyen, X. C.; Le, T.-H.; Nguyen, T. P.; Trinh, Q. T.; Ahn, S. H.; Vo, D.-V. N.; Kim, S. Y.; Le, Q. V. Recent progress in TiO₂-based photocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review. *Arabian J. Chem.* **2020**, *13*, 3653–3671.
- (19) Yang, S.; Tang, W.; Ishikawa, Y.; Feng, Q. Synthesis of titanium dioxide with oxygen vacancy and its visible-light sensitive photocatalytic activity. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 531–537.
- (20) Hirakawa, H.; Hashimoto, M.; Shiraishi, Y.; Hirai, T. Photocatalytic Conversion of Nitrogen to Ammonia with Water on Surface Oxygen Vacancies of Titanium Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10929–10936.
- (21) Hao, Y.-n.; Chen, T.; Zhang, X.; Zhou, H.; Ma, Y. Ti-Ti σ bond at oxygen vacancy inducing the deep defect level in anatase TiO₂ (101) surface. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, No. 224702.
- (22) Wang, Y.; Zhang, M.; Lv, S.; Li, X.; Wang, D.; Song, C. Photogenerated Oxygen Vacancies in Hierarchical Ag/TiO₂ Nanoflowers for Enhanced Photocatalytic Reactions. *ACS Omega* **2020**, *5*, 13994–14005.
- (23) Bi, X.; Du, G.; Kalam, A.; Sun, D.; Yu, Y.; Su, Q.; Xu, B.; Al-Sehemi, A. G. Tuning oxygen vacancy content in TiO₂ nanoparticles to enhance the photocatalytic performance. *Chem. Eng. Sci.* **2021**, *234*, No. 116440.
- (24) Pedroza-Herrera, G.; Medina-Ramírez, I. E.; Lozano-Álvarez, J. A.; Rodil, S. E. Evaluation of the Photocatalytic Activity of Copper Doped TiO₂ nanoparticles for the Purification and/or Disinfection of Industrial Effluents. *Catal. Today* **2020**, *341*, 37–48.
- (25) Armaković, S. J.; Grujić-Brojčin, M.; Šćepanović, M.; Armaković, S.; Golubović, A.; Babić, B.; Abramović, B. F. Efficiency of La-doped TiO₂ calcined at different temperatures in photocatalytic degradation of β -blockers. *Arabian J. Chem.* **2019**, *12*, 5355–5369.
- (26) Zhu, X.; Pei, L.; Zhu, R.; Jiao, Y.; Tang, R.; Feng, W. Preparation and characterization of Sn/La co-doped TiO₂ nanomaterials and their phase transformation and photocatalytic activity. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, No. 12387.
- (27) Kumar, A.; Choudhary, P.; Kumar, A.; Camargo, P. H. C.; Krishnan, V. Recent Advances in Plasmonic Photocatalysis Based on TiO₂ and Noble Metal Nanoparticles for Energy Conversion, Environmental Remediation, and Organic Synthesis. *Small* **2022**, *18*, No. 2101638.
- (28) Kumar, A.; Choudhary, P.; Krishnan, V. Selective and efficient aerobic oxidation of benzyl alcohols using plasmonic Au-TiO₂: Influence of phase transformation on photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *578*, No. 151953.
- (29) Kumar, A.; Shankar, K. R.; Kumar, A.; Harith, G.; Krishnan, V. Controlling the kinetics of visible-light-induced photocatalytic performance of gold decorated graphitic carbon nitride nanocomposite using different proteins. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, No. 105147.
- (30) Kumar, A.; Singla, Y.; Sharma, M.; Bhardwaj, A.; Krishnan, V. Two dimensional S-scheme Bi₂WO₆–TiO₂–Ti₃C₂ nanocomposites for efficient degradation of organic pollutants under natural sunlight. *Chemosphere* **2022**, *308*, No. 136212.
- (31) Zhang, W.; Ma, Y.; Zhu, X.; Liu, S.; An, T.; Bao, J.; Hu, X.; Tian, H. Fabrication of Ag decorated g-C₃N₄/LaFeO₃ Z-scheme heterojunction as highly efficient visible-light photocatalyst for degradation of methylene blue and tetracycline hydrochloride. *J. Alloys Compd.* **2021**, *864*, No. 158914.
- (32) Tian, H.; Wan, C.; Xue, X.; Hu, X.; Wang, X. Effective Electron Transfer Pathway of the Ternary TiO₂/RGO/Ag Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light. *Catalysts* **2017**, *7*, 156.
- (33) Tian, H.; Shen, K.; Hu, X.; Qiao, L.; Zheng, W. N. S co-doped graphene quantum dots-graphene-TiO₂ nanotubes composite with

- enhanced photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* **2017**, *691*, 369–377.
- (34) Meng, Z.; Zhou, B.; Xu, J.; Li, Y.; Hu, X.; Tian, H. Heterostructured Nitrogen and Sulfur co-doped Black TiO₂/g-C₃N₄ Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2020**, *36*, 1045–1052.
- (35) Santos, L. M.; Machado, W. A.; França, M. D.; Borges, K. A.; Paniago, R. M.; Patrocínio, A. O. T.; Machado, A. E. H. Structural characterization of Ag-doped TiO₂ with enhanced photocatalytic activity. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 103752–103759.
- (36) Chakhtouna, H.; Benzeid, H.; Zari, N.; Qaiss, A. e. k.; Bouhfid, R. Recent progress on Ag/TiO₂ photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, *28*, 44638–44666.
- (37) Gogoi, D.; Namdeo, A.; Golder, A. K.; Peela, N. R. Ag-doped TiO₂ photocatalysts with effective charge transfer for highly efficient hydrogen production through water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 2729–2744.
- (38) Varma, R. S.; Thorat, N.; Fernandes, R.; Kothari, D. C.; Patel, N.; Miotello, A. Dependence of photocatalysis on charge carrier separation in Ag-doped and decorated TiO₂ nanocomposites. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 8428–8440.
- (39) Zhao, Z.-J.; Hwang, S. H.; Jeon, S.; Hwang, B.; Jung, J.-Y.; Lee, J.; Park, S.-H.; Jeong, J.-H. Three-dimensional plasmonic Ag/TiO₂ nanocomposite architectures on flexible substrates for visible-light photocatalytic activity. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, No. 8915.
- (40) Zhang, S.; Wang, L.; Liu, C.; Luo, J.; Crittenden, J.; Liu, X.; Cai, T.; Yuan, J.; Pei, Y.; Liu, Y. Photocatalytic wastewater purification with simultaneous hydrogen production using MoS₂ QD-decorated hierarchical assembly of ZnIn₂S₄ on reduced graphene oxide photocatalyst. *Water Res.* **2017**, *121*, 11–19.
- (41) Hippargi, G.; Anjankar, S.; Krupadam, R. J.; Rayalu, S. S. Simultaneous wastewater treatment and generation of blended fuel methane and hydrogen using Au-Pt/TiO₂ photo-reforming catalytic material. *Fuel* **2021**, *291*, No. 120113.
- (42) Jeon, T. H.; Koo, M. S.; Kim, H.; Choi, W. Dual-Functional Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Systems for Energy- and Resource-Recovering Water Treatment. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11542–11563.
- (43) Pitchaimuthu, S.; Sridharan, K.; Nagarajan, S.; Ananthraj, S.; Robertson, P.; Kuehnel, M. F.; Irabien, A.; Maroto-Valer, M. Solar Hydrogen Fuel Generation from Wastewater—Beyond Photoelectrochemical Water Splitting: A Perspective. *Energies* **2022**, *15*, 7399.
- (44) Liu, J.; An, T.; Li, G.; Bao, N.; Sheng, G.; Fu, J. Preparation and characterization of highly active mesoporous TiO₂ photocatalysts by hydrothermal synthesis under weak acid conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *124*, 197–203.
- (45) Naik, B.; Desai, V.; Kowshik, M.; Prasad, V. S.; Fernando, G. F.; Ghosh, N. N. Synthesis of Ag/AgCl-mesoporous silica nanocomposites using a simple aqueous solution-based chemical method and a study of their antibacterial activity on *E. coli*. *Particuology* **2011**, *9*, 243–247.
- (46) Yuan, J.; Chen, M.; Shi, J.; Shangguan, W. Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO₂ from urea and titanium tetrachloride. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 1326–1331.
- (47) Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (48) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- (49) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (50) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1992**, *46*, 6671–6687.
- (51) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (52) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1976**, *13*, 5188–5192.
- (53) Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, *57*, 1505–1509.
- (54) Kim, S.; Ji, S.; Kim, K. H.; Roh, S. H.; Cho, Y.; Lee, C.-L.; Lee, K.-S.; Choi, D.-G.; Choi, H.; Kim, J. K.; Park, J. H. Revisiting surface chemistry in TiO₂: A critical role of ionic passivation for pH-independent and anti-corrosive photoelectrochemical water oxidation. *Chem. Eng. J.* **2021**, *407*, No. 126929.
- (55) Sanjinés, R.; Tang, H.; Berger, H.; Gozzo, F.; Margaritondo, G.; Levy, F. Electronic structure of anatase TiO₂ oxide. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 2945–2951.
- (56) Bharti, B.; Kumar, S.; Lee, H.-N.; Kumar, R. Formation of oxygen vacancies and Ti 3+ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, No. 32355.
- (57) Jaiswal, R.; Patel, N.; Kothari, D.; Miotello, A. Improved visible light photocatalytic activity of TiO₂ co-doped with Vanadium and Nitrogen. *Appl. Catal., B* **2012**, *126*, 47–54.
- (58) Wint, T. H. M.; Smith, M. F.; Chanlek, N.; Chen, F.; Oo, T. Z.; Songsiririthigul, P. Physical origin of diminishing photocatalytic efficiency for recycled TiO₂ nanotubes and Ag-loaded TiO₂ nanotubes in organic aqueous solution. *Catalysts* **2020**, *10*, 737.
- (59) Thiel, J.; Pakstis, L.; Buzby, S.; Raffi, M.; Ni, C.; Pochan, D. e. J.; Shah, S. I. Antibacterial properties of silver-doped titania. *Small* **2007**, *3*, 799–803.
- (60) Wagner, C.; Riggs, W.; Davis, L.; Moulder, J. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Muilenberg, G. E., Ed.; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, Minnesota, 1979; p 38.
- (61) Vasil'kov, A. Y.; Dovnar, R. I.; Smotry, S. M.; Iaskevich, N. N.; Naumkin, A. V. Plasmon resonance of silver nanoparticles as a method of increasing their antibacterial action. *Antibiotics* **2018**, *7*, 80.
- (62) Guan, W.; Ji, F.; Xie, Z.; Li, R.; Mei, N. Preparation and photocatalytic performance of nano-TiO₂ codoped with iron III and lanthanum III. *J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 1–13.
- (63) Dal'Toé, A. T.; Colpani, G. L.; Padoin, N.; Fiori, M. A.; Soares, C. Lanthanum doped titania decorated with silver plasmonic nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under UV-visible light. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *441*, 1057–1071.
- (64) Guo, J.; Cai, X.; Li, Y.; Zhai, R.; Zhou, S.; Na, P. The preparation and characterization of a three-dimensional titanium dioxide nanostructure with high surface hydroxyl group density and high performance in water treatment. *Chem. Eng. J.* **2013**, *221*, 342–352.
- (65) Wang, B.; Zhang, G.; Sun, Z.; Zheng, S.; Frost, R. L. A comparative study about the influence of metal ions (Ce, La and V) doping on the solar-light-induced photodegradation toward rhodamine B. *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1444–1451.
- (66) Lei, X.; Chen, C.; Li, X.; Xue, X.; Yang, H. Characterization and photocatalytic performance of La and C co-doped anatase TiO₂ for photocatalytic reduction of Cr (VI). *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *161*, 8–15.
- (67) Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- (68) Raj, K. J. S.; Viswanathan, B. Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile. *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Phys., Theor. Anal.* **2009**, *48*, 1378–1382.
- (69) Deiana, C.; Fois, E.; Coluccia, S.; Martra, G. Surface Structure of TiO₂ P25 Nanoparticles: Infrared Study of Hydroxy Groups on Coordinative Defect Sites. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21531–21538.

- (70) Bendahou, K.; Cherif, L.; Siffert, S.; Tidahy, H.; Benaissa, H.; Aboukais, A. The effect of the use of lanthanum-doped mesoporous SBA-15 on the performance of Pt/SBA-15 and Pd/SBA-15 catalysts for total oxidation of toluene. *Appl. Catal., A* **2008**, *351*, 82–87.
- (71) Dai, K.; Peng, T.; Chen, H.; Liu, J.; Zhan, L. Photocatalytic degradation of commercial phoxim over La-doped TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 1540–1545.
- (72) Shi, Z.-l.; Lai, H.; Yao, S.-h.; Wang, S.-f. Preparation, characterization and photocatalytic activity of lanthanum doped mesoporous titanium dioxide. *Chin. J. Chem. Phys.* **2012**, *25*, 96.
- (73) Wang, J.; Tafen, D. N.; Lewis, J. P.; Hong, Z.; Manivannan, A.; Zhi, M.; Li, M.; Wu, N. Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanobelts. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12290–12297.
- (74) Kumar, M. P.; Jagannathan, R.; Ravichandran, S. Photoelectrochemical system for unassisted high-efficiency water-splitting reactions using N-doped TiO₂ nanotubes. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 9030–9036.
- (75) Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* **2001**, *293*, 269–271.
- (76) Gomes, J.; Lincho, J.; Domingues, E.; Quinta-Ferreira, R. M.; Martins, R. C. N–TiO₂ photocatalysts: A review of their characteristics and capacity for emerging contaminants removal. *Water* **2019**, *11*, 373.
- (77) Zaleska, A. Doped-TiO₂: a review. *Recent Pat. Eng.* **2008**, *2*, 157–164.
- (78) Matthews, R. W.; Abdullah, M.; Low, G. K. C. Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis. *Anal. Chim. Acta* **1990**, *233*, 171–179.
- (79) Liu, Y.; Xie, L.; Li, Y.; Qu, J.; Zheng, J.; Li, X. Photocatalytic Hydrogen Generation Over Lanthanum Doped TiO₂ Under UV Light Irradiation. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 1514–1517.
- (80) Zhao, Y.; Wang, W.; He, L. The effects of Co/N dopants on the electronic, redox potential, optical, and photocatalytic water-splitting properties of TiO₂: First principles calculations. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *685*, 108–113.
- (81) Eidsvåg, H.; Bentouba, S.; Vajeeston, P.; Yohi, S.; Velauthapillai, D. TiO₂ as a Photocatalyst for Water Splitting—An Experimental and Theoretical Review. *Molecules* **2021**, *26*, 1687.
- (82) Shwetharani, R.; Sakar, M.; Chandan, H.; Balakrishna, R. G. Observation of simultaneous photocatalytic degradation and hydrogen evolution on the lanthanum modified TiO₂ nanostructures. *Mater. Lett.* **2018**, *218*, 262–265.
- (83) Choi, H.; Khan, S.; Choi, J.; Dinh, D. T. T.; Lee, S. Y.; Paik, U.; Cho, S.-H.; Kim, S. Synergetic control of band gap and structural transformation for optimizing TiO₂ photocatalysts. *Appl. Catal., B* **2017**, *210*, 513–521.
- (84) Singh, B.; Mehta, B. R. Relationship between nature of metal-oxide contacts and resistive switching properties of copper oxide thin film based devices. *Thin Solid Films* **2014**, *569*, 35–43.
- (85) Grätzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- (86) Malik, A. S.; Liu, T.; Dupuis, M.; Li, R.; Li, C. Water Oxidation on TiO₂: A Comparative DFT Study of 1e⁻, 2e⁻, and 4e⁻ Processes on Rutile, Anatase, and Brookite. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 8094–8100.
- (87) Valdés, Á.; Qu, Z. W.; Kroes, G. J.; Rossmeis, J.; Nørskov, J. K. Oxidation and Photo-Oxidation of Water on TiO₂ Surface. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9872–9879.
- (88) Jallouli, N.; Elghniji, K.; Trabelsi, H.; Ksibi, M. Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles and TiO₂/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation. *Arabian J. Chem.* **2017**, *10*, S3640–S3645.
- (89) López Zavala, M. Á.; Jaber Lara, C. R. Degradation of Paracetamol and Its Oxidation Products in Surface Water by Electrochemical Oxidation. *Environ. Eng. Sci.* **2018**, *35*, 1248–1254.
- (90) Moctezuma, E.; Leyva, E.; Aguilar, C. A.; Luna, R. A.; Montalvo, C. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *243*, 130–138.
- (91) Xiong, Z.; Ma, J.; Ng, W. J.; Waite, T. D.; Zhao, X. Silver-modified mesoporous TiO₂ photocatalyst for water purification. *Water Res.* **2011**, *45*, 2095–2103.

Travaux et activité scientifiques

Année	Travaux scientifiques
2021 Revue	K.R. Davies, Y. Cherif , G.P. Pazhani, S. Anantharaj, H. Azzi, C. Terashima, A. Fujishima, S. Pitchaimuthu, The upsurge of photocatalysts in antibiotic micropollutants treatment: Materials design, recovery, toxicity and bioanalysis, Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews, 48 (2021) 100437
2022 Article	Y. Cherif , H. Azzi, K. Sridharan, S. Ji, H. Choi, M.G. Allan, S. Benaissa, K. Saidi-Bendahou, L. Dampney, C.S. Ribeiro, S. Pitchaimuthu, Facile Synthesis of Gram-Scale Mesoporous Ag/TiO₂ Photocatalysts for Pharmaceutical Water Pollutant Removal and Green Hydrogen Generation, ACS omega, 8 (2022) 1249-1261.
Papier à soumettre	Solar photodegradation of Ciprofloxacin over Silver-Nitrogen doped Titania
2023 Stage de Perfectionnement	Research Centre for Carbon Solutions Heriot-Watt University, Edinburgh, United Kingdom
2023 Stage de Perfectionnement	Institut de ciència de materials de Barcelona Autonomous University of Barcelona, Spain
2021 Communication	Virtual Conference on Chemistry and its Applications (Mauritius)
2021 Communication	International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials (Ouargla, Algeria)
2021 Communication	International Symposium on materials chemistry (Boumerdes, Algeria)
2021 Communication	International Seminar on Materials Sciences (Oran, Algeria)
2021 Communication	National congress on Valorization of Natural Substances and Materials (Tlemcen, Algeria)
2022 Communication	Photocatalytic degradation of Paracetamol under solar irradiation using Silver doped Titania (Konya, Turkey)
2022 Communication	Dégradation du paracétamol ; Photocatalyse par des oxydes mésoporeux (Tlemcen, Algeria)
2020 Formation	Higher education pedagogy Spectrum training center, Tunisia
2020 Formation	American Algerian Summer University: Renewable energies
2020 Formation	American chemical society: Peer reviewing lab
2020 Conférence	International virtual conference on advance nanomaterials Applications (Vellore Institute of technology, India)
2021 Conférence	World nano congress on advanced science and technology (Vellore Institute of technology, India)
2020 Formation	Academic oral communication (Abou Bakr Belkaid University of Tlemcen, Algeria)
2020 Formation	Iso17025 training Elite performance training center (Morocco)

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse était de modifier TiO_2 mésoporeux afin d'étendre son activité sous irradiation solaire et de développer une application dans la dépollution de l'eau et dans la production de l'hydrogène en tant qu'énergie renouvelable et propre alternative aux combustibles fossiles en utilisant simplement l'eau comme matière première.

Ce travail de thèse est divisé en deux volets. Le premier volet a concerné la synthèse de TiO_2 mésoporeux et sa modification post-synthétique par dopage par les métaux (Ag, La), un nonmétal (N) et codopage par (Ag, N) ainsi que son couplage à $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mésoporeux. Les différentes techniques utilisées (DRX, MET, MEB, MEB-EDX, XPS, UV-Vis en RD, adsorption d'azote et spectroscopie Raman) ont clairement montré que la structure et la texture de TiO_2 mésoporeux sont préservées après monodopage et codopage. En outre, la formation du composite mésoporeux $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ est bien mise en évidence.

Le deuxième volet de ce travail a concerné les applications photocatalytiques des catalyseurs synthétisés dans la dégradation de 2 micropolluants pharmaceutiques modèles, le paracétamol et la ciprofloxacine, et dans la production d'hydrogène par dissociation de l'eau respectivement sous irradiation solaire naturelle et LED, et sous irradiation solaire simulée et LED.

Le 1% Ag/ TiO_2 est très actif dans la dégradation de micropolluants pharmaceutiques et dans la production de H_2 par dissociation de l'eau; en outre il très stable ce qui en fait un candidat attrayant pour la **dépollution des eaux usées** et la **production simultanée d'une énergie verte l'hydrogène sous irradiation solaire** ce qui s'inscrit d'une part dans une perspective de **développement durable** et d'autre part ce qui permet de **réduire l'empreinte carbone**.

Mots clés : Oxyde de titane mésoporeux, nitrure de carbone graphitique mésoporeux, dopage, photocatalyse solaire, micropolluants pharmaceutiques, production d'hydrogène.

ملخص :

هدف هذا العمل البحثي تعديل أكسيد التيتانيوم المسامي من أجل توسيع نشاطه تحت إشعاع الشمس وتطوير تطبيق في تنقية المياه وإنتاج الهيدروجين كبديل نظيف ومتجدد للوقود الأحفوري باستخدام الماء فقط كمادة خام.

هذا العمل البحثي مقسم إلى جانبين.

الجانب الأول تعلق توليف أكسيد التيتانيوم المسامي وتعديله بعد التوليف من خلال معادن وغير معادن بالإضافة إلى ربطه بالنيتريد الكربوني الرصاصي المسامي. أظهرت التقنيات المختلفة بوضوح أن هيكل ونسيج أكسيد التيتانيوم المسامي يتم الحفاظ عليهما بعد التعديل الفردي والتعديل المشترك. بالإضافة إلى ذلك، يتم توضيح تكوين المركب المسامي (أكسيد التيتانيوم - النيتريد الكربوني الرصاصي).

الجانب الثاني من هذا العمل البحثي متعلق بتطبيقات التحفيز الضوئي للمواد المصنوعة في تحلل ملوثات صيدلانية نموذجية، مثل الباراسيتامول وسبيروفلووكساسين، وفي إنتاج الهيدروجين من تفكك الماء تحت إشعاع الشمس الطبيعي وLED، وتحت إشعاع الشمس المحاكاة.

أكسيد التيتانيوم/الفضة نشط جدًا في تحلل الملوثات الدوائية وإنتاج الهيدروجين من تفكك الماء؛ وبالإضافة إلى ذلك، مستقر للغاية، مما يجعله مرشحًا جذابًا لتنقية مياه الصرف وإنتاج الهيدروجين الأخضر بشكل متزامن تحت إشعاع الشمس، مما يندرج ضمن منظور التنمية المستدامة ويساهم في تقليل الكربون.

كلمات مفتاحية: أكسيد التيتانيوم المسامي، نيتريد الكربون الرصاصي المسامي، التشويب، التحفيز الضوئي الشمسي، الملوثات الدوائية الدقيقة، إنتاج الهيدروجين.

Abstract

The objective of this thesis was to modify mesoporous TiO_2 in order to extend its activity under solar irradiation and to develop an application in wastewater treatment and in the hydrogen production as a renewable and clean energy alternative to fossil fuels by simply using water as feedstock. This Thesis has been divided in the study of two main topics. The first part was devoted to the synthesis of mesoporous TiO_2 and its post-synthetic modification by doping with metals (Ag, La), a nonmetal (N) and codoping with (Ag, N) as well as its coupling to mesoporous $g\text{-C}_3\text{N}_4$. The different techniques used (XRD, TEM, SEM, SEM-EDX, XPS, DR/UV-vis spectroscopy, nitrogen adsorption and Raman spectroscopy) have clearly shown that the structure and texture of mesoporous TiO_2 are preserved after monodoping and codoping. In addition, the formation of the mesoporous composite $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ is clearly demonstrated.

The second part of this work concerned the photocatalytic applications of the synthesized catalysts in the degradation of 2 model pharmaceutical micropollutants, paracetamol and ciprofloxacin, and in the hydrogen production by water splitting under natural solar and LED irradiation, and under simulated solar and LED irradiation, respectively.

1% Ag/ TiO_2 is very active in the degradation of pharmaceutical micropollutants and in the H_2 production by water splitting; in addition it is very stable which makes it an attractive candidate for **wastewater treatment** and the **simultaneous production of green hydrogen under solar irradiation**, which is on the one hand part of a **sustainable development** perspective and on the other hand, this reduces the **carbon footprint**.

Keywords: Mesoporous titanium oxide, mesoporous graphitic carbon nitride, doping, solar photocatalysis, pharmaceutical micropollutants, hydrogen production.