

## Table des matières

Introduction générale .....	11
<b>Chapitre I : Etat de l'art.....</b>	<b>17</b>
I.1 Principales caractéristiques du dioxyde de titane .....	18
I.1.1 Structures cristallines .....	18
I.1.1.1 Phase anatase .....	18
I.1.1.2 Phase rutile .....	19
I.1.1.3 Phase brookite.....	20
I.2 Transformations de phase .....	21
I.3 Propriétés optiques et électroniques .....	23
I.4 Propriétés photocatalytiques .....	25
I.5 Applications.....	29
I.5.1 Pigments .....	29
I.5.2 Protection solaire et industrie alimentaire .....	29
I.5.3 Applications antibactériennes.....	29
I.5.4 Surfaces autonettoyantes .....	30
I.6 Dangerosité potentielle du TiO <sub>2</sub> .....	31
I.7 Références bibliographiques.....	33
 <b>Chapitre II : Méthodes de préparation et techniques de caractérisation .....</b>	 <b>41</b>
II.1 Introduction .....	42
II.2 Synthèse des nanoparticules de TiO <sub>2</sub> par broyage mécanique .....	42
II.2.1 Types de Broyeurs.....	43
II.2.2 Paramètres du broyage mécanique .....	45
II.2.2.1 La température .....	45
II.2.2.1 Le rapport masse des billes/masse de la poudre .....	45

II.2.2.2	La contamination .....	45
II.2.3	Conditions expérimentales adoptées .....	46
II.3	Couches minces de TiO <sub>2</sub> préparées par auto assemblage couche par couche (LbL) .....	47
II.3.1	Principe de la technique (LbL) .....	47
II.3.2	Préparation des échantillons .....	48
II.3.2.1	Préparation de la suspension de TiO <sub>2</sub> .....	49
II.3.2.2	Préparation de la solution polyélectrolyte PDDA .....	50
II.3.2.3	Protocole de dépôt des couches minces de TiO <sub>2</sub> à l'intérieur des capillaires .....	50
II.4	Approches spectroscopiques pour la caractérisation de l'activité photocatalytique .....	51
II.4.1	Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) .....	51
II.4.1.1	Effet Zeeman .....	52
II.4.1.2	Interaction hyperfine .....	54
II.4.1.3	Méthode de piégeage de spin .....	56
II.4.1.4	RPE à température ambiante .....	57
II.4.1.5	RPE à basse température .....	58
II.4.2	Etude de la dégradation du Méthyle Orange (MeO) .....	58
II.4.2.1	Principe expérimental .....	59
II.4.2.2	Calibrations préliminaires .....	60
II.5	Approches spectroscopiques pour les caractérisations structurale, morphologique, optique et électronique des nanoparticules .....	60
II.5.1	Diffraction des rayons X (DRX) .....	60
II.5.2	Microscopie électronique en transmission (MET) .....	62
II.5.3	Diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....	63
II.5.4	Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse .....	64
II.6	Références bibliographiques .....	67

<b>Chapitre III : Influence du broyage sur l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>72</b>
--	-----------

II.1	Introduction .....	73
III.2	Evolution des propriétés des nanoparticules de $\text{TiO}_2$ en fonction du temps et de l'énergie de broyage .....	74
III.2.1	Evolution des propriétés structurales par DRX et MET .....	74
III.2.2	Evolution des propriétés électroniques et optiques .....	82
III.3	Etude de l'activité photocatalytique des NPs de $\text{TiO}_2$ broyées à haute et basse énergies, par la dégradation du Méthyle Orange (MeO) .....	85
III.3.1	A basse énergie de broyage et en fonction du temps de broyage.....	86
III.3.2	A haute énergie de broyage et en fonction du temps de broyage.....	87
III.4	Etude de la photogénération radicalaire des NPs broyées à haute et basse énergies par RPE, couplée au piégeage de spin. ....	89
III.4.1	Préparation des suspensions .....	89
III.4.2	A basse énergie de broyage et en fonction du temps de broyage.....	90
III.4.3	A haute énergie de broyage et en fonction du temps de broyage.....	91
III.4.4	Photogénération radicalaire des NPs $\text{TiO}_2$ amorphes.....	92
III.5	Caractérisation par RPE en onde continue et à basse température des NPs $\text{TiO}_2$ broyées.....	93
III.6	Conclusion.....	96
III.7	Références Bibliographiques .....	98

## **Chapitre IV : Dépôts, LbL de couches minces de $\text{TiO}_2$ et mécanismes de la photogénération radicalaire ..... 103**

IV.1	Introduction .....	104
IV.2	Caractérisations optiques et morphologiques des films préparés par LbL.....	105
IV.2.1	Caractérisation optique.....	105
IV.2.2	Caractérisation morphologique .....	106
IV.3	Etude de la photogénération radicalaire par la technique de piégeage de spin .....	108

IV.3.1	Préparation des capillaires pour la mesure en RPE.....	108
IV.3.2	Fiabilité et reproductibilité du protocole .....	108
IV.3.3	Influence du nombre de dépôts .....	112
IV.3.4	Influence de paramètres annexes : Oxygène moléculaire et donneur sacrificiel d'électrons.....	113
IV.4	Eléments d'analyse des résultats expérimentaux.....	116
IV.4.1	Approche purement cinétique .....	116
IV.4.2	Processus cinétiques et diffusionnels .....	119
IV.4.2.1	Equation aux dérivées partielles .....	119
IV.4.2.2	Ajustement par la méthode des éléments finis.....	123
IV.5	Conclusion .....	126
IV.6	Références bibliographiques.....	128
<b>Chapitre V : Conclusion générale.....</b>		<b>129</b>

## Liste des figures

Figure I.1 : Evolution du nombre d'articles publiés sur le matériau $\text{TiO}_2$ .....	13
Figure I.2 : Structure de la phase anatase : O en rouge et Ti en vert [57]. .....	19
Figure I.3 : Structure de la phase rutile : O en rouge et Ti en vert [57]. .....	19
Figure I.4: Structure de la phase brookite : O en rouge et Ti en vert [57]. .....	20
Figure I.5: Diffractogrammes de poudres obtenus par DRX pour un échantillon de dioxyde de titane, enregistrées (a) : sous air et (b) : sous vide, à différentes températures, allant de 298 à 1173 K [63]. .....	22
Figure I.6 : Diffractogramme de poudre obtenu par DRX de la phase anatase, en fonction du temps de broyage [64]. .....	22
Figure I.7: Spectre d'absorption UV-visible du dioxyde de titane .....	23
Figure I.8: Illustration des différents types de transitions dans $\text{TiO}_2$ . .....	24
Figure I.9: Représentation schématisée des processus photocatalytiques induits par $\text{TiO}_2$ sous irradiation UV ( $\lambda > 388\text{nm}$ ) et mécanismes conduisant à la photo génération des ERO. ....	26
Figure I.10: Position des bandes interdites de différents matériaux photocatalyseurs, par rapport aux potentiels rédox de l'eau et du dioxygène, [80]. .....	28
Figure I.11: Représentation schématisée du processus de décontamination de la surface autonettoyante super hydrophile [27]. .....	30
Figure I.12: Destin des nanoparticules dans l'environnement [104]. .....	31
Figure II.1 : Présentation schématisée du broyeur de type attriteur [7]. .....	43
Figure II.2 : Schéma d'un broyeur type vibrant [7]. .....	44
Figure II.3 : (a) et (b) : Présentation schématisée du mouvement de la balle à l'intérieur de la jarre, pour un broyeur de type planétaire [10]. .....	44
Figure II.4 : (a) Broyeur planétaire de marque FRISCH premium line. (b) Jarre utilisée durant notre étude. ....	46
Figure II.5 : (A) Schéma du processus de dépôt des films minces. (B) Images simplifiées des deux premières étapes d'adsorption séquentielle des polyélectrolytes, de charges opposées [21]. .....	48
Figure II.6 : Effet de la valeur du PH sur la charge de la surface du $\text{TiO}_2$ . .....	49
Figure II.7: Représentation du polyélectrolyte cationique PDDA utilisé pour la construction des films. ....	50
Figure II.8: (a) Schéma du processus de dépôt $(\text{PDDA}/\text{TiO}_2)_n$ à l'intérieur du capillaire. (b) Représentation schématisée de l'adsorption séquentielle du PDDA et des NPs $\text{TiO}_2$ . ....	51
Figure II.9 : Diagramme Zeeman et le spectre de RPE correspondant. ....	54
Figure II.10: Diagramme d'énergie montrant l'éclatement des niveaux Zeeman, pour un électron de ( $s = 1/2$ ) et $^{14}\text{N}$ ( $I = 1$ ) et le spectre de RPE correspondant. ....	56

Figure II.11: (a) Représentation schématisée du mécanisme de détection de $\text{OH}^\bullet$ et $\text{H}^\bullet$ par la molécule piège TEMPOL. (b) Décroissance du signal RPE du TEMPOL en fonction du taux de photogénération des ERO [53]. .....	57
Figure II.12: Spectre d'absorption et formule de la molécule Méthyle Orange (MeO).....	59
Figure II.13: Représentation schématisée d'un diffractomètre de diffraction des rayons X. ..	62
Figure II.14: Schéma descriptif d'un microscope électronique en transmission (MET). .....	63
Figure II.15 : (a) Description du diamètre hydrodynamique. (b) Principe de la DLS [59].....	64
Figure II.16 : Exemple de détermination de l'énergie de gap $E_g$ . L'intersection de la tangente de la courbe (Rouge) avec l'axe des abscisses détermine la valeur $E_g$ . .....	65
Figure II.17 : Exemple de détermination de l'énergie Urbach $E_U$ . L'inverse de la pente de la partie linéaire (la droite rouge) détermine la valeur de $E_U$ .....	66
Figure III.1: Diffractogrammes de poudre obtenus par DRX pour des nano- $\text{TiO}_2$ broyées à basse et haute énergies : (a) : 200 et (b) : 400 tr.min <sup>-1</sup> , pour différents temps de broyage : t = 0 (Réf), 1, 3, 5 et 7 heures. ....	75
Figure III.2: Evolution du pic DRX attribué à la phase brookite (centré autour de $2\theta = 30.8^\circ$ ) en fonction du temps de broyage, pour les vitesses (a) : 200 et (b) : 400 trs.min <sup>-1</sup> .....	75
Figure III.3 : Distribution en taille des nanoparticules obtenue par mesure MET de nano- $\text{TiO}_2$ avant (Ref) et après broyage, à différents temps de broyage, avec une vitesse de (a) : 200 trs.min <sup>-1</sup> et (b) 400 trs.min <sup>-1</sup> . ....	77
Figure III.4: Images MET présentant la morphologie des NPs $\text{TiO}_2$ avant et après broyage à t = 0 (Ref), 1, 3, 5 et 7h, pour deux vitesses (a) : 200 et (b) : 400 trs.min <sup>-1</sup> de broyage. La barre d'échelle correspond à 20 nm. ....	79
Figure III.5 : Images MET de haute résolution mettant en évidence la phase Anatase (A), la phase Brookite (B) et le domaine amorphe (Am). (F avant broyage, E et G après 3h de broyage à 200 trs.min <sup>-1</sup> , H après 3h de broyage à 400 trs.min <sup>-1</sup> ). La région encadrée est celle sur laquelle est effectuée la transformée de Fourier rapide (FFT). La barre d'échelle correspond à 5 nm. ....	80
Figure III.6: Distribution du diamètre hydrodynamique dans une suspension aqueuse ( $\text{H}_2\text{O}$ ) des NP $\text{TiO}_2$ , pour une référence (0.1 g.L <sup>-1</sup> ) et après broyage, avec deux vitesses de broyage (a) : 200 trs.min <sup>-1</sup> et (b) : 400 trs.min <sup>-1</sup> . ....	81
Figure III.7: Spectres UV-visible en réflexion, selon l'approche de Kubelka–Munk, en fonction du temps de broyage : t = 0 (Ref), 1, 3, 5 et 7h à (a) : 200 et (b) : 400 trs.min <sup>-1</sup> .....	82
Figure III.8. Schéma de modification de la structure de bandes électroniques pour expliquer la diminution de l'énergie de gap et l'apparition des queues d'Urbach, lors du broyage.....	83
Figure III.9: Variation de l'énergie de gap $E_g$ , estimée par la relation de Tauc pour les NPs $\text{TiO}_2$ broyées à (a) : 200 et (b) : 400 trs.min <sup>-1</sup> . ....	84
Figure III.10 : Variations de l'énergie de gap $E_g$ (■) et de l'énergie d'Urbach $E_U$ (●), en fonction du temps de broyage (panneau supérieur) et de la taille des grains (panneau inférieur)	

pour les deux vitesses de broyage (a et b) : 200 et (c et d) : 400 trs.min <sup>-1</sup> . L'ajustement en lignes pointillées, est utilisé comme guide pour les yeux. ....	84
Figure III.11: Evolution des spectres d'absorption du MeO sous irradiation UV, en présence de NPs TiO <sub>2</sub> broyées, avec une vitesse 200 trs.min <sup>-1</sup> , à t = (Ref), 1, 3, 5 et 7 heures. ....	86
Figure III.12: Evolution de la dégradation photocatalytique de MeO, en absence et présence de NPs de TiO <sub>2</sub> , en fonction du temps d'irradiation UV, pour des temps de broyage t = (Ref), 1, 3 et 7 heures, à une vitesse 200 trs.min <sup>-1</sup> .....	87
Figure III.13 : Evolution des spectres d'absorption du MeO, sous irradiation UV, en présence de NPs TiO <sub>2</sub> broyées, à t = (Ref), 1, 3 et 7heures, avec une vitesse 400 trs.min <sup>-1</sup> .....	87
Figure III.14: Dégradation photocatalytique, en fonction du temps d'irradiation UV, de MeO en solution aqueuse, en présence de NPs TiO <sub>2</sub> , pour des temps de broyage t = (Ref), 1, 3 et 7h à une vitesse 400 trs.min <sup>-1</sup> .....	88
Figure III.15: Schéma d'un capillaire rempli par la suspension NPs TiO <sub>2</sub> / TEMPOL et scellé aux deux extrémités.....	89
Figure III.16: Signal RPE du TEMPOL. La raie à bas champ encadrée est utilisée pour évaluer l'intensité du signal RPE par double intégration.....	90
Figure III.17: Evolution de l'intensité $I = I(t)$ du signal RPE de TEMPOL en fonction du temps d'irradiation, en suspension aqueuse (NP TiO <sub>2</sub> 0.1 g.L <sup>-1</sup> ), normalisée par l'intensité obtenue avant illumination ( $I_0$ ). Les données présentées concernent les NPs broyées avec une vitesse de 200 trs.min <sup>-1</sup> , à différents temps de broyage t = 1, 3, 5 et 7 heures, ainsi que les NPs non broyées (Ref). ....	91
Figure III.18: Evolution de l'intensité $I = I(t)$ du signal RPE de TEMPOL en fonction du temps d'irradiation, en suspension aqueuse (NP TiO <sub>2</sub> 0.1 g.L <sup>-1</sup> ), normalisée par l'intensité obtenue avant l'illumination ( $I_0$ ). Les données présentées concernent les NPs broyées avec une vitesse de 400 trs.min <sup>-1</sup> , à différents temps de broyage t = 1, 3 et 7 heures, ainsi les NPs non broyées (Ref). ....	92
Figure III.19: Evolution de l'intensité $I = I(t)$ du signal RPE de TEMPOL en fonction du temps d'irradiation, en suspension aqueuse de NPs TiO <sub>2</sub> amorphe (7h à 400 trs.min <sup>-1</sup> ), en présence et absence du donneur sacrificiel EDTA d'une concentration 0.1 M et un PH = 6.5. ....	93
Figure III.20: Spectres RPE enregistrés à basse température (25 K) sous atmosphère contrôlée (30 mbars d'hélium) de NPs TiO <sub>2</sub> (60 mgrs) broyées ou non à (a) : 200 trs.min <sup>-1</sup> et (b) : à 400 trs.min <sup>-1</sup> . ....	94
Figure III.21 : Spectres RPE enregistrés à 25 K, pour différents temps de broyage (heures) sous vide (30 mbars), pour 60 mgrs de NPs TiO <sub>2</sub> broyées à (a) : 200 trs.min <sup>-1</sup> et à (b) : 400 trs.min <sup>-1</sup> .....	95

Figure IV.1: Evolution de l'atténuation en fonction du nombre $n$ d'étapes de dépôts $(\text{TiO}_2/\text{PDDA})_n$ , avec $n = 1, 3, 5$ et $8$ et pour une longueur d'onde $\lambda = 365 \text{ nm}$ .	105
Figure IV.2: Images MEB de différentes sections de capillaires, couverts ou non, de dépôts de nano- $\text{TiO}_2$ de type de $(\text{TiO}_2/\text{PDDA})_n$ . (a) : capillaire nu, (b) : $n = 1$ , (c) : $n = 5$ et (d) : $n = 8$ . [4]	106
Figure IV.3 : Evolution de l'épaisseur en fonction du nombre $n$ d'étapes de dépôts $(\text{TiO}_2/\text{PDDA})_n$ , avec $n = 1, 5$ et $8$ .	107
Figure IV.4: Schéma d'un capillaire au sein duquel des couches de $(\text{TiO}_2/\text{PDDA})_n$ ont été déposées sur sa paroi intérieure et rempli par une solution TEMPOL à $200 \mu\text{M}$ .	108
Figure IV.5 : Décroissance de l'intensité RPE $I/I_0$ en fonction du temps d'illumination pour des capillaires couverts de $(\text{TiO}_2/\text{PDDA})_n$ , avec $n = 8$ , préparés avec la même suspension de P25, mais mesurés avec différents spectromètres. EMX (●), ESC 106(■). Les capillaires sont remplis à $50 \mu\text{l}$ , avec une solution de TEMPOL à $200 \mu\text{M}$ , en présence d'oxygène.	109
Figure IV.6 : Décroissance de l'intensité RPE $I/I_0$ en fonction du temps d'illumination pour un même capillaire couvert de $(\text{TiO}_2/\text{PDDA})_n$ avec $n = 5$ . (○) 1er essai, (■) 2ème essai, (◆) 3ème essai. Le capillaire est rempli à $50 \mu\text{l}$ avec une solution de TEMPOL à $200 \mu\text{M}$ et d'EDTA à $0.1 \text{ M}$ , en absence d'oxygène.	110
Figure IV.7 : Décroissance de l'intensité RPE $I/I_0$ en fonction du temps d'illumination pour des capillaires couverts de $(\text{TiO}_2/\text{PDDA})_n$ , avec $n=8$ , mais préparés avec différentes suspensions de P25. Suspension 1 (●), suspension 2(■). Les capillaires sont remplis à $50 \mu\text{l}$ , avec une solution de TEMPOL à $200 \mu\text{M}$ , en présence d'oxygène.	111
Figure IV.8: Décroissance de l'intensité RPE $I/I_0$ en fonction du temps d'illumination pour deux capillaires, 1 (■) et 2 (●), couverts de $(\text{TiO}_2/\text{PDDA})_n$ , avec $n= 1$ . Les capillaires ont été préparés à partir de la même suspension de $\text{TiO}_2$ (Le mode de sonication a changé pour cette préparation) et sont remplis par une solution TEMPOL à $200 \mu\text{M}$ .	111
Figure IV.9 : Décroissance de l'intensité RPE $I/I_0$ en fonction du temps d'illumination pour les capillaires couverts de $(\text{TiO}_2/\text{PDDA})_n$ , $n= 1$ (■), $n= 3$ (●), $n= 5$ (▲), $n= 8$ (▼) et une suspension ( $0.1 \text{ g.L}^{-1}$ ) de $\text{TiO}_2$ (◆). Tous les capillaires ont été préparés à partir de la même suspension de $\text{TiO}_2$ et sont remplis avec $50 \mu\text{L}$ d'une solution de TEMPOL à $200 \mu\text{M}$ .	112
Figure IV.10: Décroissance de l'intensité RPE $I/I_0$ en fonction du temps d'illumination, pour les capillaires couverts de $(\text{TiO}_2/\text{PDDA})_n$ , avec $n = 1, 3, 5$ et $8$ : en présence d'oxygène (■), en absence d'oxygène (●). Les capillaires sont remplis avec $50 \mu\text{L}$ d'une solution de TEMPOL à $200 \mu\text{M}$ .	114
Figure IV.11 : Décroissance de l'intensité RPE $I/I_0$ en fonction du temps d'illumination, pour des capillaires couverts de $(\text{TiO}_2\text{-PDDA})_n$ , avec $n = 1, 3, 5$ et $8$ . Les capillaires sont remplis par $50 \mu\text{l}$ d'une solution TEMPOL de $200 \mu\text{M}$ , avec les paramètres suivants : présence d'oxygène (■), absence d'oxygène (●), présence d'EDTA / présence d'oxygène (▼), présence EDTA/absence d'oxygène (▲).	115
Figure IV.12: Ajustement des courbes de décroissance de l'intensité RPE $I/I_0$ en fonction du temps d'illumination, pour des capillaires couverts de $(\text{TiO}_2/\text{PDDA})_n$ , avec $n=1, 3, 5$ et $8$ , en utilisant l'approche exponentielle.	118



Figure IV.13 : Géométrie du dispositif étudié.....	119
Figure IV.14: Simulation des courbes de décroissance de l'intensité RPE $I/I_0$ en fonction du temps d'illumination, pour des capillaires couverts de $(\text{TiO}_2 / \text{PDDA})_n$ , avec $n = 1, 3, 5$ et $8$ . .....	124

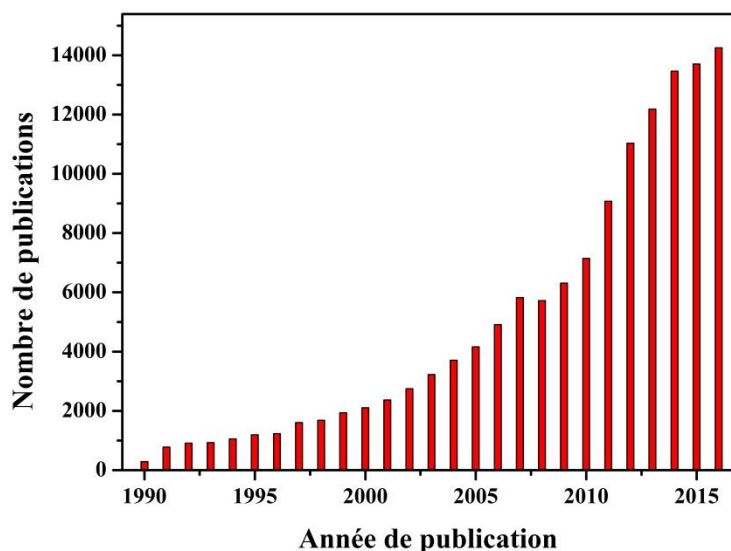
## Listes de tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques structurales du dioxyde de titane, [62]. .....	10
Tableau I.2 : Valeurs de $E_g$ et $E_U$ de NPs $TiO_2$ , extraits de la littérature. ....	13
Tableau I.3 : Indices de réfraction des trois phases de $TiO_2$ .....	15
Tableau III.1 : Taille moyenne des cristallites en fonction du temps de broyage, pour les vitesses 200 et 400 tr.min <sup>-1</sup> , obtenues par DRX .....	76
Tableau III.2: Taille moyenne des cristallites en fonction du temps de broyage pour les vitesses 200 et 400 trs.min <sup>-1</sup> , obtenues par DRX et TEM .....	77
Tableau IV.1: Valeurs de l'épaisseur moyenne des films déposés dans les capillaires. ....	107
Tableau IV.2 : Valeurs de pentes obtenues par l'ajustement exponentiel décroissant et valeurs $R^2$ et $\chi^2$ correspondant à la qualité de l'ajustement. ....	118
Tableau IV.3 : Valeurs de k et W pour chaque n, ainsi que celles relatives à la constante cinétique k'. ....	124

# **Introduction générale**

Dans notre société actuelle, l'intérêt pour les matériaux nanostructurés ne cesse de croître. Si c'est avant tout, au sein des laboratoires de recherche que leurs propriétés intrinsèques ont fait de ces matériaux des objets d'études remarquables, leurs applications dans notre vie quotidienne sont nombreuses, les plastiques, les papiers certains dentifrices et médicaments [1]. De ce fait, les technologies associées à leur production et leurs utilisations potentielles se développent rapidement. Ces matériaux remarquables dont *a minima* une de leurs dimensions est comprise dans la gamme allant de  $10^{-1}$  à  $10^2$  nanomètres ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), peuvent comprendre plusieurs morphologies : nanoparticules (nanosphères), nanofils, nanotubes et couches minces nanométriques. En particulier, Les nanoparticules d'oxydes de métaux de transition (OMTs) suscitent un intérêt scientifique important et sont impliquées dans de nombreux axes de recherche de la physique et la chimie de l'état solide, tant pour des problématiques fondamentales que pour leurs applications éventuelles. Parmi ces OMTs, on retrouve : le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), l'oxyde d'argent ( $\text{AgO}$ ), l'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), l'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}$ ) et l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Ce sont tous des semi-conducteurs (SC), avec une bande interdite qui permet une bonne absorption de la lumière dans les UV en général , mais également vers des longueurs d'onde voisines du visible (400 nm), pour certains matériaux dopés [2]. Grâce à leurs propriétés physiques et chimiques, ces nanoparticules ont trouvé des applications prometteuses dans divers domaines, allant de la biologie moléculaire et cellulaire [3] à la médecine [4], aux cellules solaires [5], [6], aux batteries [7], [8] ou encore, aux détecteurs de gaz [9]–[11].

En particulier, la recherche pour le développement de nouveaux matériaux photocatalyseurs activés par la lumière, s'est orientée ces dernières décennies vers le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Ce SC à large bande interdite a fait l'objet d'une recherche intense comme l'atteste le nombre de publications scientifiques qu'on trouve avec une simple recherche du mot clé «  $\text{TiO}_2$  » sur le moteur de recherche « web of science » [12]. L'évolution du nombre d'articles scientifiques publiés entre l'année 1990 et 2016 est montrée sur la figure I.1.



**Figure I.1 :** Evolution du nombre d'articles publiés sur le matériau TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> est un candidat naturel à la photocatalyse grâce à ses propriétés physicochimiques intrinsèques, notamment photoinduites, lorsque qu'il est soumis à une illumination dont l'énergie est supérieure à celle de sa bande interdite (ca. 3.2 eV). En effet, une exposition du TiO<sub>2</sub> aux longueurs d'ondes inférieures à 390 nm (UVB) promeut un électron de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi une paire électron/trou ( $e^-/h^+$ ). En suspension aqueuse, ces paires ainsi photogénérées peuvent par exemple, conduire à la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ERO), tels que les radicaux hydroxyle  $OH^\bullet$  et superoxyde  $O_2^{\bullet-}$ , éléments clés dans la dégradation de polluants organiques [13]–[15], ainsi que la neutralisation de bactéries [16], [17] et virus [18, p. 2].

Suivant les caractéristiques structurelles et les propriétés ciblées, la production de NPs de TiO<sub>2</sub> a connu une large palette de méthodes de synthèse physico-chimiques, telles que la méthode sol-gel [19], la microémulsion [20], les méthodes hydro- et solvothermale [21] ou encore, les précipitation et co-précipitation [22], [23]. D'autres techniques ont été développées pour fonctionnaliser les NPs de TiO<sub>2</sub> et leurs dépôts sur des surfaces appropriées, parmi lesquelles : l'auto-assemblage couche par couche (*Layer by Layer* en anglais ou LbL) [24], [25], l'assemblage assisté par pulvérisation et l'assemblage assisté par spin [26], [27].

Il a été rapporté que l'activité photocatalytique de NPs de TiO<sub>2</sub> diffère suivant le mode de préparation et les conditions de traitement [28]. Plusieurs facteurs qui influent sur l'activité photocatalytique, ont été mis en exergue, incluant la structure cristalline (anatase, rutile, brookite) [29], [30], la taille des grains cristallites [31], [32] et la surface spécifique [33].

La cinétique globale des réactions photocatalytiques de NPs  $\text{TiO}_2$  dépend fortement des taux de génération et de recombinaison des électrons et des trous photoexcités, ainsi que du taux de recombinaison des paires  $e^-/h^+$  photogénérées. Pour optimiser les propriétés de photocatalyse du  $\text{TiO}_2$ , il apparaît nécessaire de préparer des NPs de  $\text{TiO}_2$  possédant à la fois une surface spécifique importante, nécessaire à l'adsorption de substrats potentiels, et une haute cristallinité afin de diminuer la recombinaison des paires  $e^-/h^+$ . Plusieurs études se sont focalisées sur le développement de nouvelles générations de photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  dopé [2], [34]–[42], afin d'améliorer son absorbance dans le visible et magnifier son activité photocatalytique. Toutefois, le contrôle rigoureux des propriétés physiques des NPs de  $\text{TiO}_2$  reste difficile, du fait de leur interdépendance. Par exemple, la surface spécifique est intimement liée à la taille et à la distribution en taille des particules.

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans ce cadre général, il est divisé en deux parties distinctes.

**La première partie** concerne l'influence du broyage mécanique sur l'activité photocatalytique de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et porte sur la corrélation entre l'activité photocatalytique et les différentes propriétés structurales du dioxyde de titane que sont la taille de grains, la structure cristalline, la densité de défaut et la surface spécifique.

*A priori*, le broyage mécanique, en réduisant la taille de nanoparticules, entraîne à masse égale, une augmentation significative de la surface spécifique des NPs et par voie de conséquence, de l'activité photocatalytique. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence du temps et de la vitesse de broyage sur l'activité photocatalytique de NPs  $\text{TiO}_2$  anatase pures commerciales.

Outre l'activité photocatalytique qui a été évaluée en fonction de la durée et de l'intensité de broyage des NPs de  $\text{TiO}_2$  *via* la dégradation du colorant Méthyle Orange (MeO), les cinétiques de photogénération radicalaire résultantes ont également été sondées. Pour cela, une approche en piégeage du spin (spin scavenger) par RPE a été utilisée, en suivant la réduction de la sonde paramagnétique TEMPOL (4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl).

L'évolution des propriétés structurales et morphologiques des NPs  $\text{TiO}_2$  durant le broyage ont également été étudiées par la diffraction de rayons X (DRX), par microscopie électronique en transmission (MET) et la diffusion dynamique de la lumière (DLS pour *dynamic light*

*scattering*). Les propriétés électroniques et optiques ont également été analysées au moyen de la spectroscopie UV-Visible de l'état solide, en utilisant l'approche de Kubelka-Munk.

**La seconde partie** concerne le développement d'un protocole expérimental adapté pour la RPE, visant à la compréhension des mécanismes de la photogénération radicalaire par des NPs de  $\text{TiO}_2$ . En particulier, cette approche tend à s'affranchir des limites intrinsèques d'une étude classique en suspension aqueuse [43] (stabilité, sédimentation, agrégation).

Pour ce faire, une approche originale de dépôts nanométriques alternés de NPs  $\text{TiO}_2$  et polyélectrolyte (PDDA) a été initiée selon une méthodologie dite de couche par couche (LbL) [24], à l'intérieur de capillaires en verre. Dans de nombreuses situations, cette géométrie est imposée par la spectroscopie RPE, qui a été utilisée *via* la méthode de piégeage du spin, comme précédemment.

L'évolution des propriétés optiques et morphologiques des films préparés a été caractérisée et évaluée en fonction de nombre de couches déposées sur des substrats plans et cylindriques. La reproductibilité et la fiabilité du protocole de préparation ont été testées et validées. L'influence du nombre de couches de dépôt, ainsi que l'effet de la présence ou non d'oxygène moléculaire et de donneur sacrificiel d'électrons dans la solution, ont été discutés. Les cinétiques obtenues pour différentes conditions expérimentales ont été ajustées (*fit*) et discutées selon une approche purement cinétique, ainsi qu'une approche cinétique et diffusionnelle.

Les deux démarches, analytique et numérique, ont été empruntées. Les produits de ces ajustements ont été discutés et comparés selon les valeurs de la vitesse de la cinétique et la qualité de l'ajustement obtenus pour chaque approche.

Ce manuscrit contient quatre chapitres qui s'articulent de la manière suivante :

Le **premier chapitre** consiste en une synthèse bibliographique, relative au dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , résumant les principales caractéristiques de ce semiconducteur. Les différentes structures cristallines (Anatase, Rutile et Brookite) et leurs propriétés électroniques, optiques et photocatalytiques intrinsèques sont ainsi respectivement présentées. Les applications potentielles du  $\text{TiO}_2$  sont également abordées, matérialisant ainsi l'importance de ce matériau.

Le **deuxième chapitre** est principalement consacré à la description des méthodes de préparation des échantillons et des différentes techniques de caractérisation employées dans ce travail. Les principes des deux méthodes de préparation utilisées dans cette thèse (broyage mécanique et auto assemblage couche par couche), sont présentés en détail. La technique relative à l'étude de l'activité photocatalytique, accompagnée des expériences réalisées pour fixer les conditions opératoires sont également résumées.

Le **Troisième chapitre** traite de l'influence du broyage mécanique (temps et intensité) sur l'évolution des propriétés, tant structurales et morphologiques qu'optiques et électroniques, des NPs de  $\text{TiO}_2$ , ainsi que sur leur activité photocatalytique. Cette dernière est caractérisée et discutée en suivant (i) la dégradation du Méthyle Orange (MeO) et (ii) la réduction du TEMPOL par la technique du piégeage du spin. Finalement, une étude de caractérisation des centres paramagnétiques des NPs  $\text{TiO}_2$ , liée à la génération des radicaux, est réalisée par la technique RPE à basse température.

Le **Quatrième chapitre** porte sur l'étude de la photogénération radicalaire associée à un dépôt contrôlé de couches minces de  $\text{TiO}_2$  à l'intérieur de capillaires submillimétriques et réalisé par la technique d'auto-assemblage couche par couche. Une caractérisation optique et morphologique des films préparés est discutée. La reproductibilité, la fiabilité du protocole, l'influence du nombre de dépôts, de la présence d'oxygène moléculaire et du donneur sacrificiel d'électrons sur le mécanisme de la génération radicalaire sont détaillés. Les résultats obtenus sont finalement discutés sur la base de résolutions analytiques et d'ajustements numériques par différents modèles, susceptibles de traduire diverses réalités physiques.

Le **Cinquième chapitre** consiste en une conclusion générale qui reprend les résultats essentiels de ce travail.



## **Chapitre I : Etat de l'art**

Ce chapitre est consacré à une description générale du dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ . Il s'agit, entre autres, de discuter des différentes structures dans lesquelles il peut cristalliser, ainsi que des propriétés qui leur sont associées, en mettant en exergue les conditions de leurs applications dans les domaines technologiques les plus connus.

### I.1 Principales caractéristiques du dioxyde de titane

L'oxyde de titane est le neuvième élément le plus abondant sur la terre, ce qui en fait une des raisons de son utilisation. Si on peut le trouver naturellement sous sa forme oxydée dans des minerais comme l'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ), la pérovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) ou encore la titanite ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) [19], [44], la capacité de production mondiale de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  avoisine les 7 200 000 tonnes par an, pour l'année 2013 [45]. Ce matériau semi-conducteur, de la famille des oxydes de métaux de transition, est largement utilisé comme photocatalyseur du fait de son importante absorbance de la lumière, dans la gamme des UV [46]. Il est également et surtout, abondamment produit industriellement, en raison de sa qualité de pigment et de ses propriétés blanchissantes et opacifiantes [46].

#### I.1.1 Structures cristallines

Le dioxyde de titane possède une variété de onze phases cristallographiques, dont sept sont stables à température et à pression ambiante: l'anatase, le rutile, la brookite, les hollandites  $\text{TiO}_2$  (H) et  $\text{TiO}_2$  (B), la ramesdollite  $\text{TiO}_2$ (R) et la columbite isotype à  $\alpha\text{-PbO}_2$  (ou  $\text{TiO}_2\text{-II}$ , columbite) [47]–[53]; Quatre autres phases ne sont stables qu'à haute pression :  $c\text{-TiO}_2$  (Type  $\text{CaF}_2$ ),  $\text{TiO}_2$  OII (cotunnite) et  $\text{TiO}_2\text{-III}$  (baddeleyite) et  $\text{TiO}_2$  type OI. [54]–[56].

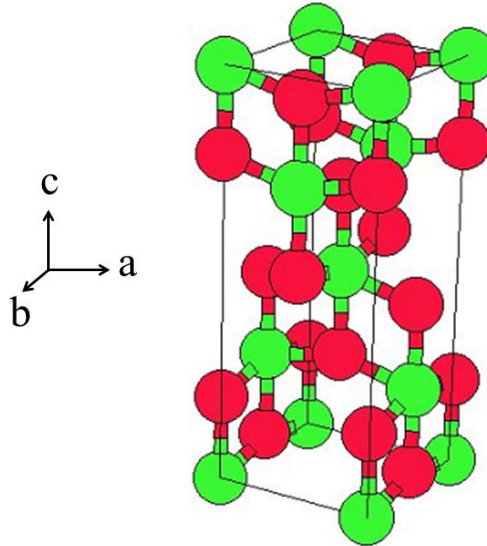
Néanmoins, les phases les plus couramment rencontrées dans la littérature sont respectivement l'anatase, le rutile et la brookite, en raison de leur élaboration facile et leur moindre coût.

Nous allons respectivement les présenter.

##### I.1.1.1 Phase anatase

L'anatase possède une structure cristalline de symétrie tétragonale décrite par le groupe spatial  $I4_1/\text{amd}$  (figure I.2). Les paramètres de maille sont respectivement  $a = b = 3,8 \text{ \AA}$  et  $c = 9,5 \text{ \AA}$ . C'est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,2 eV [57], [58].

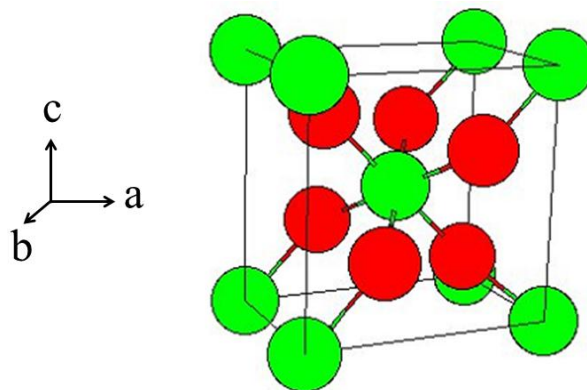
La figure I.2 montre que les cations  $\text{Ti}^{4+}$  occupent la moitié des sites octaédriques, tandis que les ions  $\text{O}^{2-}$  forment un empilement cubique compact déformé. Cette structure métastable est formée à une température plus basse que la brookite et le rutile.



**Figure I.2 :** Structure de la phase anatase : O en rouge et Ti en vert [59].

#### I.1.1.2 Phase rutile

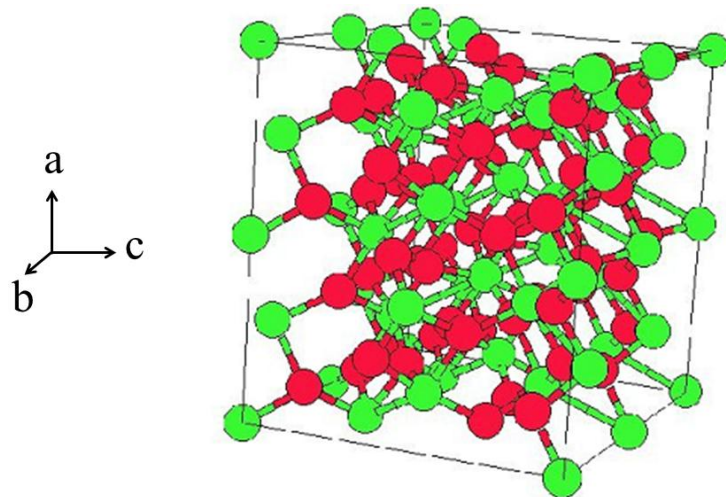
La phase rutile, dont la structure est montrée sur la figure I.3, admet une symétrie tétragonale décrite par le groupe spatial  $P4_2/mnm$ . Les cations  $\text{Ti}^{4+}$  occupent la moitié des sites octaédriques et les ions  $\text{O}^{2-}$  forment un hexagonal compact déformé, avec une longueur moyenne des liaisons Ti-O égale à  $1,96\text{\AA}$  [57], [58]. C'est la phase la plus dense du dioxyde de titane et la plus stable, aux températures et pressions élevées [60]. Les paramètres de maille sont respectivement :  $a = b = 4,6\text{\AA}$  et  $c = 2,9\text{\AA}$  ; de plus, c'est un semi-conducteur avec une bande interdite de  $3.0\text{ eV}$  [59].



**Figure I.3 :** Structure de la phase rutile : O en rouge et Ti en vert [59].

### I.1.1.3 Phase brookite

La brookite a une structure cristalline avec une symétrie orthorhombique, décrite par le groupe spatial Pbca. Cette structure, présentée sur la figure I.4, est plus complexe que les deux autres phases, plus abondantes (anatase et rutile).



**Figure I.4:** Structure de la phase brookite : O en rouge et Ti en vert [59].

Les valeurs de ses paramètres de maille sont les suivantes :  $a = 5,4 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,5 \text{ \AA}$  et  $c = 5,1 \text{ \AA}$ . C'est une phase intermédiaire de la transformation de l'anatase vers le rutile [61], elle est également métastable [62], [63].

Le tableau I.1 ci-après résume quelques propriétés des différentes formes du dioxyde de titane.

**Tableau I.1 :** Caractéristiques structurales du dioxyde de titane, [64].

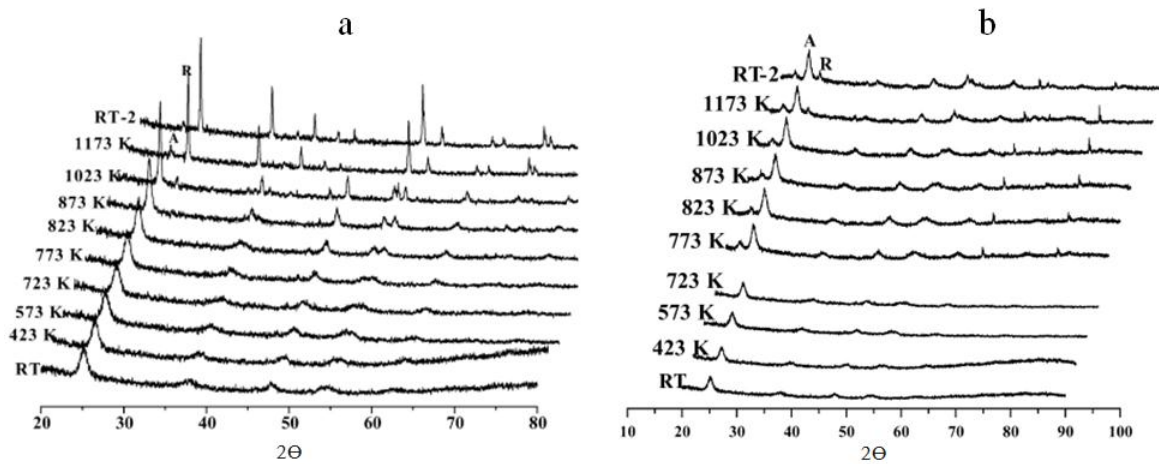
	Anatase	Rutile	Brookite
Groupe spatial	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	Pbca
Molécule / cellule	4	2	8
Densité ( $\text{g/cm}^3$ )	3,79	4,13	3,99
Longueur de la liaison Ti-O ( $\text{\AA}$ )	1,937 1,965	1,949 1,980	1,87 ~ 2,04
Angle de liaison Ti-O	77,7° 92,6°	81,2° 90°	77° ~ 105°

## I.2 Transformations de phase

Le dioxyde de titane est généralement obtenu soit à partir de minéraux précurseurs, soit à partir d'une solution de sels de titane ou d'alcoolates. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont la méthode sol-gel et les procédés de précipitation. Ces deux méthodes conduisent à l'obtention de précurseurs de titane en phase amorphe, ce qui nécessite un traitement thermique adéquat pour cristalliser le matériau. La transformation de la phase amorphe du  $\text{TiO}_2$  vers les trois principales phases cristallines (anatase, rutile et brookite) est fortement influencée par différents facteurs parmi lesquels, la densité et la nature des défauts et impuretés, la taille de grains de départ et la température de recuit. La structure cristalline anatase est obtenue à partir d'un traitement thermique de la phase amorphe à une température inférieure à 400 °C. Le  $\text{TiO}_2$ , sous sa forme anatase, peut être transformé en phase rutile lorsqu'on atteint des températures allant de 600 °C à 1100 °C, sous air.

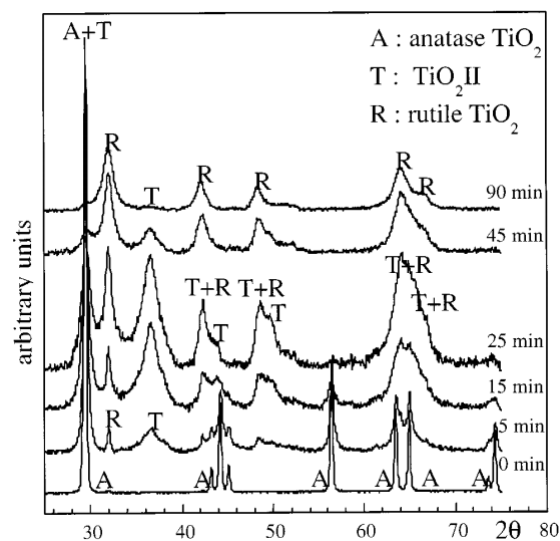
N. Jagtap *et al.* [65], ont étudié la transformation de la phase anatase vers le rutile en fonction de la température de recuit, sous deux atmosphères différentes : l'air et le vide. La température de transformation pour l'anatase dans l'air est de 1023 K (750 °C), tandis qu'une transformation complète (~ 95%) pour l'anatase en rutile se produit à 1173 K (900 °C) (figure 5 a). Sous vide, la transformation de l'anatase vers le rutile est bloquée par manque de dioxygène et seulement 3% d'anatase est transformé en rutile à 1173 K (900 °C) (figure I.5 b).

Il a également été constaté dans cette étude que les paramètres de maille de la cellule unitaire  $a$  et  $c$ , comme le volume de la cellule unitaire, augmentent linéairement avec la température et ce, quelque soit l'atmosphère (air ou vide). Une augmentation de la taille des cristallites avec la température dans l'air est également constatée.



**Figure I.5:** Diffractogrammes de poudres obtenus par DRX pour un échantillon de dioxyde de titane, enregistrées (a) : sous air et (b) : sous vide, à différentes températures, allant de 298 à 1173 K [65].

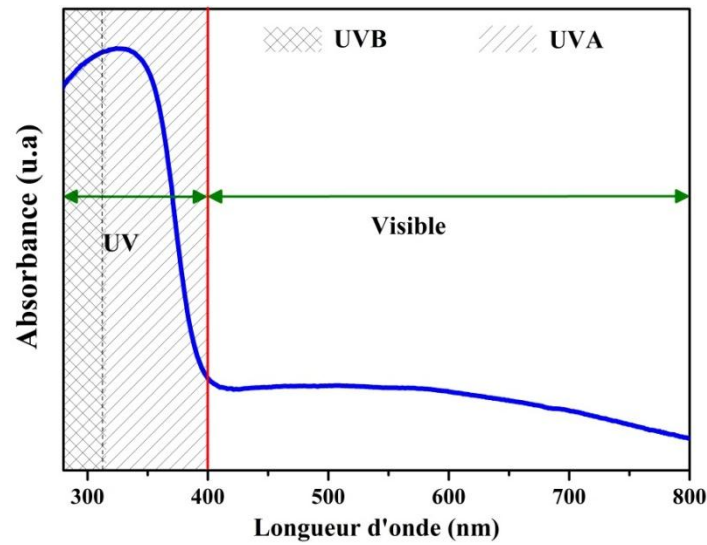
Par ailleurs, une transformation de phase peut également avoir lieu par broyage mécanique. Dans un travail réalisé par S. Bégin-Colin et son équipe [66], l'influence sur les transformation de phase de la nature des milieux de broyage, ainsi que celle du rapport masse de poudre sur masse des billes a été étudiée. Ainsi, la transformation du  $\text{TiO}_2$  de sa forme anatase vers celle du rutilé peut être induite par un broyage mécanique à billes à haute énergie *via* la phase  $\alpha\text{-PbO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  II), une phase couramment identifiée à haute pression, de structure orthorhombique et de groupe spatial Pbcn. Ces étapes sont matérialisées par des résultats de DRX, montrés sur la figure I.6.



**Figure I.6 :** Diffractogramme de poudre obtenu par DRX de la phase anatase, en fonction du temps de broyage [66].

### I.3 Propriétés optiques et électroniques

Le dioxyde de titane est connu pour ses excellentes propriétés optiques, parmi lesquelles une absorption importante dans le domaine UVA et UVB (315-400 et 280-315 nm, respectivement) et une réflexion très élevée dans le visible, à l'origine de sa couleur blanche à l'échelle micrométrique. En effet, le  $\text{TiO}_2$  reflète 96 % de la lumière incidente du spectre solaire [46]. La figure I.7 montre le spectre d'absorption du  $\text{TiO}_2$  enregistré dans la gamme de longueurs d'onde, comprises entre 280 et 800 nm.



**Figure I.7:** Spectre d'absorption UV-visible du dioxyde de titane

A partir de la courbe d'absorption, on peut tirer un certain nombre d'informations, telles que l'absorption maximale, l'énergie de gap  $E_g$ , ou encore l'énergie d'Urbach  $E_U$ .

Le tableau ci-dessous regroupe quelques exemples de valeurs de  $E_g$  et  $E_U$  des NPs  $\text{TiO}_2$ , [67].

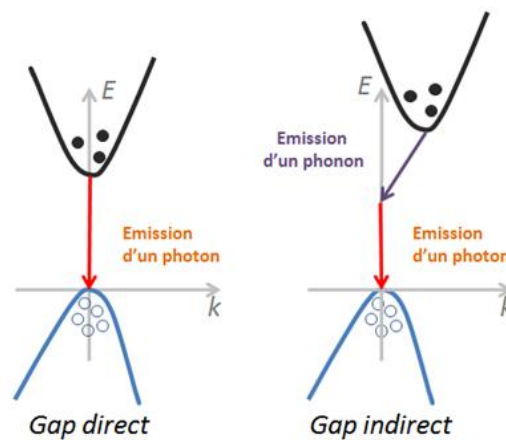
**Tableau I.2 :** Valeurs de  $E_g$  et  $E_U$  de NPs  $\text{TiO}_2$ , extraits de la littérature.

Echantillons	Energie de gap (eV)	Energie d'Urbach (meV)	Références
$\text{TiO}_2$ (anatase)	3.28	67	[67]
$\text{TiO}_2$ (Rutile)	2.97	53	
$\text{TiO}_2$ (anatase)	3.23	72	[68]
$\text{TiO}_2$ (Anatase)	3.25	980	[69]

Il apparaît que l'anatase admet des énergies de gap plus élevées que celles du rutile, à l'inverse des énergies d'Urbach. Ceci a évidemment une relation avec le type de transition existant dans chacune des structures.

Le dioxyde de titane est un matériau semi-conducteur à large bande interdite, dont la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales  $e_g$  du titane et  $2p$  de l'oxygène. La bande de conduction est principalement formée par les orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  des états  $d$  du titane [70]. Il est à noter que la structure de bande diffère d'une phase à une autre. En effet, la bande interdite peut être *indirecte* (figure I.8.b) dans le cas de la phase anatase, quand le sommet de la bande de valence et le fond de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde  $k$ . Elle peut-être *directe* (figure I.8.b) dans le cas du rutile et la brookite, lorsque les valeurs maximum et minimum de la bande de valence et de conduction sont voisines du vecteur d'onde  $k$  sur le diagramme  $E(k)$  [71].

La figure I.8 illustre la nature des transitions possibles susceptibles d'exister dans les trois phases. Le dioxyde de titane sous ses formes anatase, rutile et brookite, possède des valeurs de bande interdite de l'ordre de 3,2 eV, 3,0 eV et 3,3 eV [71], respectivement.



**Figure I.8:** Illustration des différents types de transitions dans  $\text{TiO}_2$ .

Par ailleurs, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est bien connu pour avoir un indice de réfraction très élevé, ce qui a conduit à son utilisation courante dans l'optique. Grâce de cette propriété, le  $\text{TiO}_2$  est largement utilisé pour fabriquer des filtres optiques, des réflecteurs et des revêtements antireflets pour lunettes et autres lentilles. Pour ce qui est des trois principales phases cristallines du  $\text{TiO}_2$ , le tableau I.3 montre que c'est le rutile qui possède la valeur la plus importante.



**Tableau I.3** : Indices de réfraction des trois phases de TiO<sub>2</sub>.

Rutile	Anatase	Brookite
2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70

#### I.4 Propriétés photocatalytiques abondant

La photocatalyse ou plus précisément la photocatalyse hétérogène est la réponse d'un catalyseur (semi-conducteur) activé par un rayonnement lumineux. C'est à partir de 1930 que les scientifiques commencent à s'intéresser à l'effet photocatalytique du dioxyde de titane [72]. Cependant, l'étude de ce phénomène ne s'est pas limitée au dioxyde de titane, d'autres oxydes ont alors été étudiés. A titre d'exemple, Barry et Stone en 1960 se sont intéressés à l'étude de l'adsorption de O<sub>2</sub> sur l'oxyde de zinc (ZnO) , puis à l'oxydation photocatalytique de CO sur ce même oxyde [73]. Le phénomène de la photocatalyse par l'utilisation de TiO<sub>2</sub> dans les années 1970, a connu un vif intérêt constaté par la multiplication des études et des publications scientifiques [74]–[76]. Il existe de nos jours , une large gamme d'oxydes qui montrent une activité photocatalytique importante, parmi lesquels : l'oxyde de fer(III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [77], l'oxyde de tungstène(VI) (WO<sub>3</sub>) [78], l'oxyde de cérium(IV) (CeO<sub>2</sub>) [79] et le sulfure de cadmium (CdS) [80].

A titre d'exemple, pour le dioxyde de titane dans sa forme anatase, dont l'énergie de gap est égale à 3,2 eV, la longueur d'onde maximale d'un photon capable d'être absorbé de manière radiative est de 388 nm. Cette énergie d'activation peut donc être fournie par des photons ayant une énergie dans la gamme proche Ultra-Violet (UVA). Cette propriété pose le TiO<sub>2</sub> en candidat à la photocatalyse, avec le soleil comme source d'excitation.

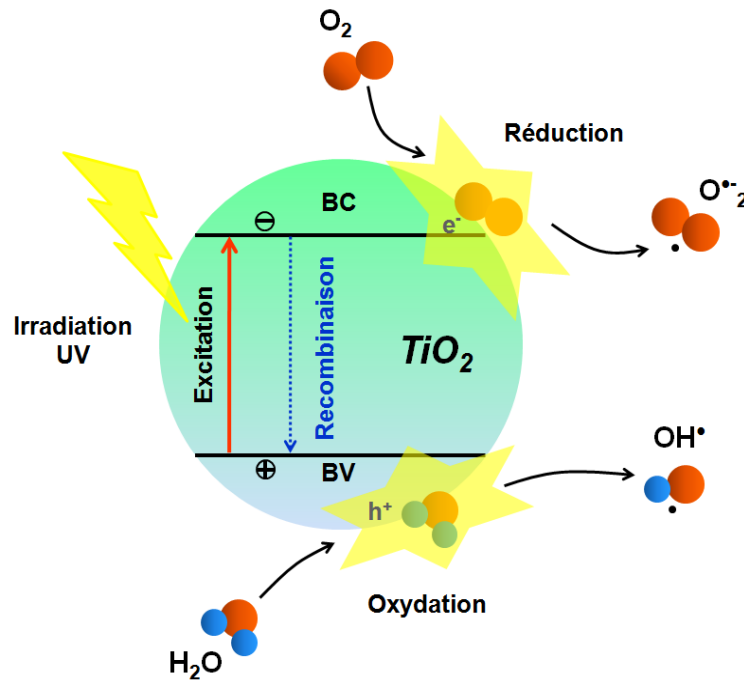
La longueur d'onde maximale nécessaire à l'excitation d'un semi-conducteur, est obtenue à l'aide de la relation de Planck (Eq I.1)

$$E_g = h\nu = \frac{hC}{\lambda} \quad \text{Eq (I.1)}$$

où  $E_g$  est l'énergie de gap,  $h$  la constante de Planck,  $\lambda$  la longueur d'onde minimale,  $C$  la vitesse de la lumière dans le vide, égale à  $3 \cdot 10^8$  m/s et  $\nu$  la fréquence.

Quand le semi-conducteur TiO<sub>2</sub> est activé par des photons d'énergie supérieure ou égale à sa bande interdite ( $E_g < h\nu$ ), l'absorption de ces photons entraîne la création de paires électrons ( $e^-$ )/trous ( $h^+$ ), suite au transfert d'un électron de la bande de valence vers la bande de

conduction. Les paires ainsi créées dans le volume, peuvent diffuser vers la surface du matériau. Il est supposé qu'une adsorption spontanée d'un donneur (D) et d'un accepteur (A) d'électrons se produit en fonction du potentiel d'oxydoréduction de l'adsorbat. Après la migration des porteurs de charges vers la surface, et si ces derniers ne sont pas recombinés (recombinaison en volume et en surface), un transfert d'électrons et de trous pourra s'effectuer pour donner lieu à l'oxydation de D et à la réduction de A. L'illumination adéquate de NPs de  $\text{TiO}_2$  en suspension aqueuse, peut donc conduire à la génération d'espèces radicalaires de type ERO, comme l'illustre la Figure I.9.



**Figure I.9:** Représentation schématisée des processus photocatalytiques induits par  $\text{TiO}_2$  sous irradiation UV ( $\lambda > 388\text{nm}$ ) et mécanismes conduisant à la photo génération des ERO.

Dans le cas de l'excitation de  $\text{TiO}_2$ , une génération de paires électron-trous ( $e^-/h^+$ ) se produit, selon l'équation (I.2) :



Les processus d'oxydation et de réduction des molécules d'oxygène  $\text{O}_2$  et d'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , adsorbées sur la surface de  $\text{TiO}_2$ , induisent la génération du radical superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , Eq (I.3), et du radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$ , Eq (I.4), respectivement :





Les trous peuvent réagir aussi avec les espèces  $OH^-$  adsorbées pour générer les radicaux hydroxyles, selon l'équation (I.5) :



D'autres espèces réactives peuvent également être formées, comme le radical hydroperoxyde  $HO_2^\bullet$ , Eq(I.6):

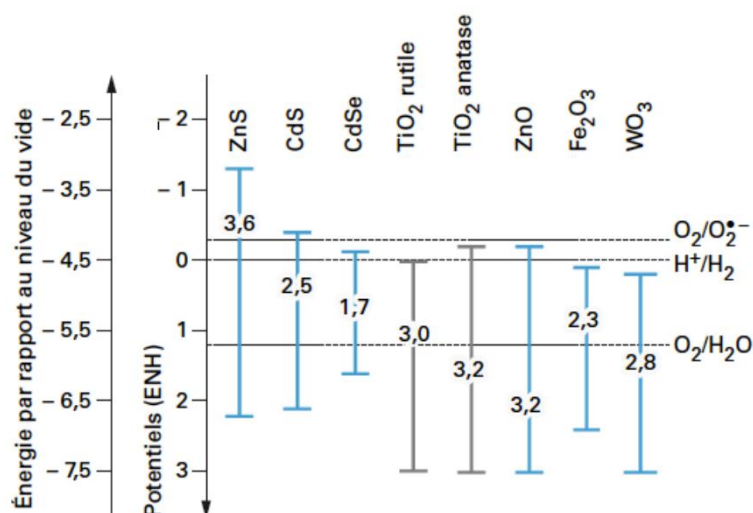


De manière générale, le procédé photocatalytique, après excitation d'un catalyseur, peut se diviser en plusieurs étapes :

- Diffusion des molécules réactives ( $O_2$  et  $H_2O$ ) vers la surface du catalyseur,
- Adsorption de ces molécules sur la surface du catalyseur,
- Réaction des porteurs de charges ( $e^- / h^+$ ) avec les molécules adsorbées à la surface du matériau,
- Désorption des produits.

En particulier, (i) la capacité d'absorber des photons et de créer des paires électrons/trous à un haut rendement et (ii) l'efficacité dans l'adsorption des espèces comme les polluants (généralement organiques), le dioxygène et l'eau, sont deux caractéristiques inhérentes à un bon photocatalyseur.

Pour ce qui est du  $TiO_2$ , de nombreuses études attestent de la supériorité, en termes de photocatalyse, de la phase anatase sur la phase rutile [71]. De façon contre intuitive, la phase anatase possède une bande interdite supérieure en énergie à celle du rutile et en conséquence, le spectre d'absorption de l'anatase par rapport à celui du rutile est décalé d'autant vers les longueurs d'ondes plus faibles, « admettant » donc des rayonnements UV plus énergétiques. Ceci s'explique par la position de la bande de conduction du  $TiO_2$  sous sa forme anatase qui lui confère un potentiel d'oxydoréduction plus important que celui sous sa forme rutile [81]. Les positions de bande interdite de ces deux phases et d'autres matériaux sont regroupées dans la figure I.10.



**Figure I.10:** Position des bandes interdites de différents matériaux photocatalyseurs, par rapport aux potentiels rédox de l'eau et du dioxygène, [82].

Il a été montré que, par rapport au rutile, l'anatase admet une plus grande capacité d'adsorption en surface des groupes hydroxyles mais présente, en même temps, un taux de recombinaison de porteurs de charge plus faible que le rutile [83], [84] ; en effet, la durée de vie des électrons photo-générés et des trous dans l'anatase est d'environ un ordre de grandeur supérieure à celle du rutile. Cela favorise grandement leur contribution aux réactions chimiques de surface [85].

De plus, la masse effective moyenne des électrons photogénérés et des trous dans l'anatase est plus faible que celle du rutile et de la brookite [86]. Le taux de transfert des électrons photogénérés et des trous étant inversement proportionnel à leurs masses effectives [71], les porteurs de charge photoexcités de l'anatase sont ainsi transférés plus rapidement vers la surface semi-conductrice [87]. Ces éléments confirment l'idée que le TiO<sub>2</sub> dans sa forme anatase, montre une meilleure performance photocatalytique que le rutile et la brookite.

## I.5 Applications

Les propriétés intrinsèques du  $\text{TiO}_2$  décrites dans les paragraphes ci-dessus, ont conduit à l'utilisation de ce semi-conducteur dans de nombreux domaines d'applications, dont les plus répandus sont décrits ci-dessous.

### I.5.1 Pigments

La grande majorité de la production mondiale de nano- et microparticules de  $\text{TiO}_2$  (*ca.* 70%) est utilisée comme pigment pour les peintures, les plastiques, les papiers [88]. Ceci se justifie par son opacité et son indice de réfraction très élevés, ainsi que sa forte résistance à la décoloration.

### I.5.2 Protection solaire et industrie alimentaire

Le dioxyde de titane est également utilisé dans les crèmes solaires, notamment grâce à son importante absorption des rayonnements UV et sa forte réflectivité dans le visible, qui protège davantage la peau car il bloque les rayons UV du spectre solaire [89]. Le  $\text{TiO}_2$  à l'échelle nanométrique est également utilisé dans cette application pour rendre les crèmes plus transparentes et plus adhérentes à la peau [89]. Le dioxyde de titane, aux deux échelles nano- et micrométrique, est aussi utilisé en tant qu'additif alimentaire pour sa pigmentation, sous le code de E171 [44]. Cet additif est utilisé dans l'industrie agroalimentaire, on le trouve dans les produits chocolatés, biscuits et bonbons. En outre, le  $\text{TiO}_2$  fait partie des ingrédients de certains dentifrices et médicaments [1], toujours pour sa coloration blanche.

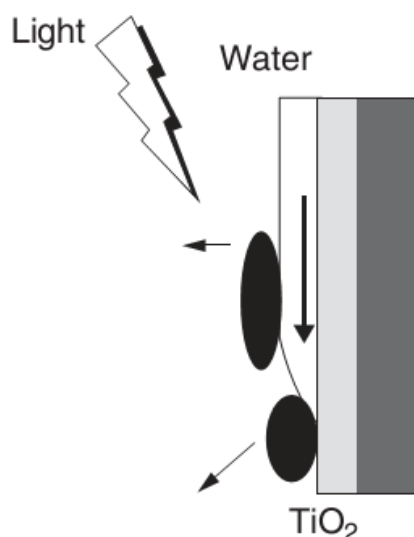
### I.5.3 Applications antibactériennes

Le dioxyde de titane est fortement étudié depuis plusieurs années comme un agent désinfectant, neutralisant bon nombre de bactéries [90], [91], virus [92] et autres spores [93], [94]. Comme discuté précédemment, sous une illumination adéquate, le  $\text{TiO}_2$  est capable de générer des espèces réactives (dont les ERO), induisant un stress oxydant. Ce stress conduit à la lyse (La membrane cellulaire est percée et provoque un apport massif d'eau dans la cellule) de la membrane cellulaire et mène à la nécrose ou l'apoptose de la bactérie ciblée (processus par lequel les cellules déclenchent leur autodestruction en réponse à un signal). Fait intéressant, il a été montré que le  $\text{TiO}_2$  peut avoir une activité antibactérienne, même en absence d'irradiation [95], [96]. En effet, l'adsorption des bactéries sur la surface de  $\text{TiO}_2$  provoque des effets délétères irréversibles sur la perméabilité membranaire de la bactérie [97].

Ainsi, les interactions électrostatiques entre les NPs  $\text{TiO}_2$  et les bactéries engendrent une augmentation de la perméabilité de la membrane externe, en laissant passer des substances néfastes à l'intérieur de la bactérie [98].

#### I.5.4 Surfaces autonettoyantes

L'utilisation de NPs  $\text{TiO}_2$  dans l'élaboration de surfaces autonettoyantes est une des applications les plus importantes, récemment commercialisées [28], [99]. Ces surfaces autonettoyantes à base de  $\text{TiO}_2$  comme les verres [100], les ciments ou les bétons [101] sont largement utilisées. Dans le cas d'une surface de verre autonettoyant, l'élimination de bactéries, poussières et autres polluants organiques se fait par photocatalyse, en utilisant des propriétés dites de super-hydrophilie, et de photoinduction. Le polluant qui adhère au revêtement  $\text{TiO}_2$ , peut être facilement enlevé par l'eau de pluie, comme représenté dans la figure I.11. [102] :

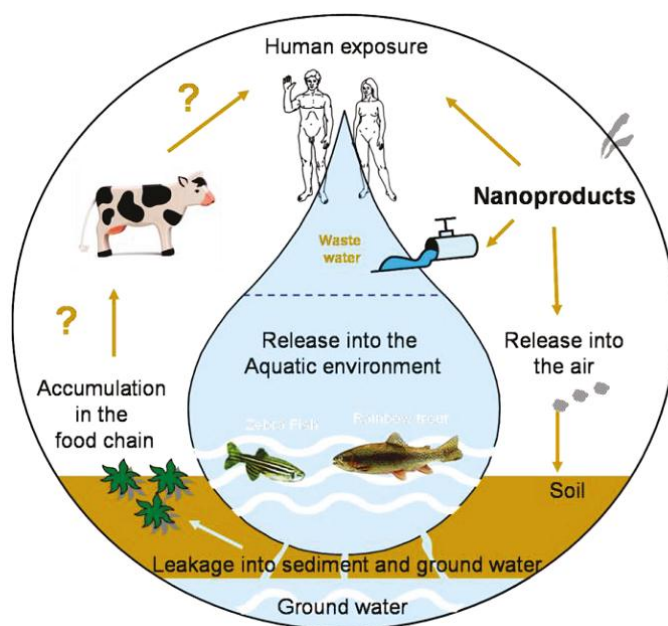


**Figure I.11:** Représentation schématique du processus de décontamination de la surface autonettoyante super hydrophile [28].

Lorsque la surface d'un film photocatalytique est exposée à la lumière, l'angle de contact de la surface du photocatalyseur avec l'eau est réduit progressivement. Après une exposition suffisante à la lumière, la surface atteint un état super hydrophile. En d'autres termes, l'eau n'est pas du tout repoussée mais ne peut pas exister sous la forme d'une goutte, elle se propage à plat sur la surface du photocatalyseur. L'intégration des effets photocatalytique et photo-inducteur super-hydrophile, conduit à une excellente fonction d'auto nettoyage des verres avec un revêtement de  $\text{TiO}_2$ .

## I.6 Dangerosité potentielle du $\text{TiO}_2$

Le destin des nanoparticules une fois libérées dans l'environnement, est inconnu et peut prendre des voies différentes. Elles peuvent sédimenter sur la terre comme elles peuvent rester en suspension dans un milieu marin. A terme, les nanoparticules peuvent infiltrer la chaîne alimentaire et devenir omniprésentes, comme le décrit la figure I.12.



**Figure I.12:** Destin des nanoparticules dans l'environnement [103].

L'utilisation des NPs de  $\text{TiO}_2$  dans plusieurs domaines, augmente la possibilité de contacts avec les êtres humains et les animaux. Plusieurs études ont été réalisées, estimant le danger potentiel de l'exposition de NPs  $\text{TiO}_2$  envers l'être humain.

Dans notre environnement contaminé avec toutes sortes de nanoparticules, une exposition par voie respiratoire est fortement possible. Afin d'évaluer cet effet, des études *in vivo* ont été réalisées par l'exposition de rats et de souris à des NPs  $\text{TiO}_2$ , et rassemblées par Iavicoli *et al.* [104]. Les observations montrent une inflammation pulmonaire avec des lésions tissulaires, engendrées par la production d'ERO [105]–[107].

Les effets conjugués de la phase dans laquelle cristallisent les nanoparticules, ainsi que de leur forme, ont également été étudiés. Il a été prouvé que la phase anatase a plus d'effet que le rutile et la brookite, relativement à la réponse inflammatoire [104]. Dans le même contexte, il a été montré que des NPs de forme nanofibre, induisent plus d'inflammation, par rapport à la forme sphérique [108].

Une autre voie de contact avec les NPs  $\text{TiO}_2$  est susceptible d'advenir via l'additif alimentaire E171, qui est depuis des années, introduit dans notre alimentation [109]. Une étude menée par l'équipe de l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) à Toulouse, a consisté à exposer les rats, par voie orale, à des doses proches de l'exposition alimentaire humaine [110], qui est d'environ 10 mg par kilogramme de poids corporel et par jour. Après plusieurs jours d'exposition, les nanoparticules  $\text{TiO}_2$  se trouvent dans la paroi de l'intestin grêle et du côlon, elles franchissent notamment l'intestin et rejoignent la circulation sanguine [111]. Ainsi, des NPs  $\text{TiO}_2$  ont été repérées au niveau du noyau de certaines cellules, induisant des déséquilibres dans les réponses immunitaires et un développement de lésions dans le côlon [111].

Comme signalé précédemment (voir § 2.5.2), le dioxyde de titane est utilisé dans les produits cosmétiques et les crèmes solaires, étant considéré comme filtre des UV. L'usage de ces produits est donc censé provoquer un contact direct des NPs  $\text{TiO}_2$  avec la peau, Est-ce sûr ?

Plusieurs études ont été réalisées sur des oreilles de porc et prouvent que les nanoparticules ne pénètrent pas la couche supérieure de la peau lorsqu'il n'y a pas de microlésions [112]–[114]. Les mêmes résultats ont été constatés par Matteo Crosera *et al.* [115], en appliquant une suspension  $\text{TiO}_2$ , de concentration 1 g/L, sur la peau humaine (HaCaT Cells). Les observations montrent que les NPs  $\text{TiO}_2$  ne pénètrent pas la peau et ne se localisent que dans sa couche externe (la couche cornée et la couche supérieure de l'épiderme).

Ces résultats suggèrent que les NPs  $\text{TiO}_2$  ne sont pas néfastes, mais rien n'empêche la génération des espèces ERO sur la surface de la peau. Afin d'éviter des altérations de la peau à travers ces générations, les crèmes solaires sont mélangées avec d'autres oxydes, tels que la silice et aluminium, utilisés en tant que couche de passivation pour inhiber la photocatalyse [116].



## I.7 Références bibliographiques

- [1] R. Azouani, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible. Paris 13, 2009.
- [2] S. Larumbe, M. Monge, and C. Gomez-Polo, "Comparative study of (N, Fe) doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 327, pp. 490–497, Feb. 2015.
- [3] M. J. Hajipour et al., "Antibacterial properties of nanoparticles," *Trends Biotechnol.*, vol. 30, no. 10, pp. 499–511, Oct. 2012.
- [4] X. Jia, S. Wang, L. Zhou, and L. Sun, "The Potential Liver, Brain, and Embryo Toxicity of Titanium Dioxide Nanoparticles on Mice," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 478, Dec. 2017.
- [5] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, and R. a. J. Janssen, "Efficient Hybrid Solar Cells from Zinc Oxide Nanoparticles and a Conjugated Polymer," *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 12, pp. 1009–1013, Jun. 2004.
- [6] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, "Use of Highly-Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 215–218, Feb. 2006.
- [7] F. Belliard and J. T. S. Irvine, "Electrochemical performance of ball-milled ZnO–SnO<sub>2</sub> systems as anodes in lithium-ion battery," *J. Power Sources*, vol. 97, pp. 219–222, Jul. 2001.
- [8] S. Y. Huang, "Rocking Chair Lithium Battery Based on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (Anatase)," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 9, p. L142, 1995.
- [9] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao, "Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors," *Sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 2088–2106, Mar. 2010.
- [10] W. Maziarz, A. Kusior, and A. Trenczek-Zajac, "Nanostructured TiO<sub>2</sub>-based gas sensors with enhanced sensitivity to reducing gases," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 7, pp. 1718–1726, Nov. 2016.
- [11] R. Sankar Ganesh et al., "Low temperature ammonia gas sensor based on Mn-doped ZnO nanoparticle decorated microspheres," *J. Alloys Compd.*, vol. 721, pp. 182–190, Oct. 2017.
- [12] "Web of Science [v.5.25.1] - Web of Science Core Collection." [Online]. Available: [http://apps.webofknowledge.com/RAMore.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&SID=T1EID3y4EEEx93gjY6Xg&qid=17&ra\\_mode=more&ra\\_name=PublicationYear&colName=WOS&viewType=raMore](http://apps.webofknowledge.com/RAMore.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=T1EID3y4EEEx93gjY6Xg&qid=17&ra_mode=more&ra_name=PublicationYear&colName=WOS&viewType=raMore). [Accessed: 25-Aug-2017].
- [13] G. Li et al., "Degradation of Acid Orange 7 using magnetic AgBr under visible light: The roles of oxidizing species," *Chemosphere*, vol. 76, no. 9, pp. 1185–1191, Aug. 2009.
- [14] M. R. Elahifard and M. R. Gholami, "Acid blue 92 photocatalytic degradation in the presence of scavengers by two types photocatalyst," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 31, no. 3, pp. 371–378, Oct. 2012.
- [15] I. Poullos and I. Tsachpinis, "Photodegradation of the textile dye Reactive Black 5 in the presence of semiconducting oxides," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 74, no. 4, pp. 349–357, Apr. 1999.

- [16] H. Xu et al., "Role of reactive oxygen species in the antibacterial mechanism of silver nanoparticles on *Escherichia coli* O157:H7," *Biometals Int. J. Role Met. Ions Biol. Biochem. Med.*, vol. 25, no. 1, pp. 45–53, Feb. 2012.
- [17] P. P. Fu, Q. Xia, H.-M. Hwang, P. C. Ray, and H. Yu, "Mechanisms of nanotoxicity: Generation of reactive oxygen species," *J. Food Drug Anal.*, vol. 22, no. 1, pp. 64–75, Mar. 2014.
- [18] J. E. Lee and G. Ko, "Norovirus and MS2 inactivation kinetics of UV-A and UV-B with and without TiO<sub>2</sub>," *Water Res.*, vol. 47, no. 15, pp. 5607–5613, Oct. 2013.
- [19] T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, "Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by gel–sol method: 3. Formation process and size control," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 259, no. 1, pp. 43–52, Mar. 2003.
- [20] M. H. Zori, "Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Microemulsion/Heat Treated Method and Photodegradation of Methylene Blue," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 81–90, Oct. 2010.
- [21] X. Shen, B. Tian, and J. Zhang, "Tailored preparation of titania with controllable phases of anatase and brookite by an alkalescent hydrothermal route," *Catal. Today*, vol. 201, pp. 151–158, Mar. 2013.
- [22] S.-J. Kim, S.-D. Park, Y. H. Jeong, and S. Park, "Homogeneous Precipitation of TiO<sub>2</sub> Ultrafine Powders from Aqueous TiOCl<sub>2</sub> Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 4, pp. 927–932, Apr. 1999.
- [23] A. E. McHALE and R. S. Roth, "Low-Temperature Phase Relationships in the System ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, no. 11, pp. 827–832, Nov. 1986.
- [24] G. Decher, "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites," *Science*, vol. 277, no. 5330, pp. 1232–1237, Aug. 1997.
- [25] G. Decher, J. MacLennan, J. Reibel, and U. Sohling, "Highly-ordered ultrathin 1c multilayer films on solid substrates," *Adv. Mater.*, vol. 3, no. 12, pp. 617–619, Dec. 1991.
- [26] J. Cho, K. Char, J.-D. Hong, and K.-B. Lee, "Fabrication of Highly Ordered Multilayer Films Using a Spin Self-Assembly Method," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 14, pp. 1076–1078, Jul. 2001.
- [27] B. Xi et al., "TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared via Adsorptive Self-Assembly for Self-Cleaning Applications," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 2, pp. 1093–1102, Feb. 2012.
- [28] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, pp. 515–582, Dec. 2008.
- [29] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe, "What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 216, no. 2–3, pp. 179–182, Dec. 2010.
- [30] A. Di Paola et al., "Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl<sub>4</sub> in aqueous chloride solutions," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 317, no. 1–3, pp. 366–376, Mar. 2008.

- [31] N. Xu, Z. Shi, Y. Fan, J. Dong, J. Shi, and M. Z.-C. Hu, "Effects of Particle Size of TiO<sub>2</sub> on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 373–379, Feb. 1999.
- [32] K. Kočí et al., "Effect of TiO<sub>2</sub> particle size on the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, no. 3–4, pp. 494–502, Jul. 2009.
- [33] B. Ohtani, S. Zhang, J. Handa, H. Kajiwarra, S. Nishimoto, and T. Kagiya, "Photocatalytic activity of titanium(IV) oxide prepared from titanium(IV) tetra-2-propoxide: reaction in aqueous silver salt solutions," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 64, no. 2, pp. 223–230, Mar. 1992.
- [34] Y.-H. Peng, G.-F. Huang, and W.-Q. Huang, "Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystal films," *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, no. 1, pp. 8–12, Jan. 2012.
- [35] Z. Ambrus et al., "Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO<sub>2</sub> prepared from TiCl<sub>3</sub>," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 81, no. 1–2, pp. 27–37, May 2008.
- [36] L. Deng et al., "Synthesis, Characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes with High Photocatalytic Activity," *Catal. Lett.*, vol. 129, no. 3–4, pp. 513–518, May 2009.
- [37] J. Moon, H. Takagi, Y. Fujishiro, and M. Awano, "Preparation and characterization of the Sb-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts," *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 4, pp. 949–955, Feb. 2001.
- [38] P. Cheng, M. Zheng, Y. Jin, Q. Huang, and M. Gu, "Preparation and characterization of silica-doped titania photocatalyst through sol–gel method," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 20, pp. 2989–2994, Jun. 2003.
- [39] I. Ganesh et al., "Preparation and characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> powders for solar light response and photocatalytic applications," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 6, no. 1, pp. 21–36, 2012.
- [40] H. M. Yadav et al., "Preparation and characterization of copper-doped anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles with visible light photocatalytic antibacterial activity," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 280, pp. 32–38, avril 2014.
- [41] M. G. Hosseini, M. Shokri, M. Khosravi, R. Najjar, and M. Darbandi, "Photodegradation of an azo dye by silver-doped nano-particulate titanium dioxide," *Toxicol. Environ. Chem.*, vol. 93, no. 8, pp. 1591–1601, Sep. 2011.
- [42] M. B. Suwarnkar, R. S. Dhabbe, A. N. Kadam, and K. M. Garadkar, "Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a microwave assisted method," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 4, pp. 5489–5496, May 2014.
- [43] D. Martel, A. Guerra, P. Turek, J. Weiss, and B. Vilen, "Pertinent parameters in photo-generation of electrons: Comparative study of anatase-based nano-TiO<sub>2</sub> suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 467, pp. 300–306, Apr. 2016.
- [44] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, "Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications," *Nano Energy*, vol. 2, no. 5, pp. 1031–1045, Sep. 2013.
- [45] A. M. J. Romero, "Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse," *phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI*, 2013.

- [46] MOHAMED CHERIF BENACHOUR, "Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO<sub>2</sub> dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs," UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE FACULTE DES SCIENCES EXACTES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE, 2011.
- [47] I. Djerdj and A. M. Tonejc, "Structural investigations of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> samples," J. Alloys Compd., vol. 413, no. 1–2, pp. 159–174, Mar. 2006.
- [48] N. A. Dubrovinskaia et al., "Experimental and theoretical identification of a new high-pressure TiO<sub>2</sub> polymorph," Phys. Rev. Lett., vol. 87, no. 27 Pt 1, p. 275501, Dec. 2001.
- [49] null Weirich, null Winterer, null Seifried, null Hahn, and null Fuess, "Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO<sub>2</sub>," Ultramicroscopy, vol. 81, no. 3–4, pp. 263–270, Apr. 2000.
- [50] J. Akimoto et al., "Topotactic Oxidation of Ramsdellite-Type Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub>, a New Polymorph of Titanium Dioxide: TiO<sub>2</sub>(R)," J. Solid State Chem., vol. 113, no. 1, pp. 27–36, Nov. 1994.
- [51] T. P. Feist and P. K. Davies, "The soft chemical synthesis of TiO<sub>2</sub> (B) from layered titanates," J. Solid State Chem., vol. 101, no. 2, pp. 275–295, Dec. 1992.
- [52] R. Marchand, L. Brohan, and M. Tournoux, "TiO<sub>2</sub>(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>," Mater. Res. Bull., vol. 15, no. 8, pp. 1129–1133, Aug. 1980.
- [53] R. J. Swope, J. R. Smyth, and A. C. Larson, "H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile," Am. Mineral., vol. 80, no. 5–6, pp. 448–453, 2015.
- [54] N. A. Dubrovinskaia et al., "Experimental and theoretical identification of a new high-pressure TiO<sub>2</sub> polymorph," Phys. Rev. Lett., vol. 87, no. 27 Pt 1, p. 275501, Dec. 2001.
- [55] M. Mattesini, J. S. de Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, and R. Ahuja, "High-pressure and high-temperature synthesis of the cubic  $\text{Ti}\{\text{O}\}_2$  polymorph," Phys. Rev. B, vol. 70, no. 21, p. 212101, Dec. 2004.
- [56] L. S. Dubrovinsky et al., "Materials science: The hardest known oxide," Nature, vol. 410, no. 6829, pp. 653–654, Apr. 2001.
- [57] D. T. Cromer and K. Herrington, "The Structures of Anatase and Rutile," J. Am. Chem. Soc., vol. 77, no. 18, pp. 4708–4709, Sep. 1955.
- [58] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, and F. Pedraza, "Local order in titania polymorphs," Int. J. Hydrog. Energy, vol. 26, no. 12, pp. 1279–1287, Dec. 2001.
- [59] C. Pighini, "Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface.," phdthesis, Université de Bourgogne, 2006.
- [60] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," J. Mater. Sci., vol. 46, no. 4, pp. 855–874, Dec. 2010.
- [61] S. M. M. K. M. Rezaee, "Mechanically induced polymorphic phase transformation in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powder," J. Alloys Compd. - J ALLOYS Compd., vol. 507, no. 2, pp. 484–488, 2010.

- [62] H. Zhao, L. Liu, J. M. Andino, and Y. Li, "Bicrystalline TiO<sub>2</sub> with controllable anatase–brookite phase content for enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction to fuels," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 28, pp. 8209–8216, Jun. 2013.
- [63] V. Štengl and D. Králová, "Photoactivity of brookite–rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of hydrothermally prepared brookite," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 3, pp. 794–801, Oct. 2011.
- [64] S.-D. Mo and W. Y. Ching, "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 19, pp. 13023–13032, May 1995.
- [65] N. Jagtap, M. Bhagwat, P. Awati, and V. Ramaswamy, "Characterization of nanocrystalline anatase titania: an in situ HTXRD study," *Thermochim. Acta*, vol. 427, no. 1–2, pp. 37–41, Mar. 2005.
- [66] S. Bégin-Colin, T. Girod, G. Le Caër, and A. Mocellin, "Kinetics and Mechanisms of Phase Transformations Induced by Ball-Milling in Anatase TiO<sub>2</sub>," *J. Solid State Chem.*, vol. 149, no. 1, pp. 41–48, Jan. 2000.
- [67] B. Choudhury and A. Choudhury, "Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase–rutile mixed phase and of rutile phases of TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 56, pp. 364–371, Feb. 2014.
- [68] B. Choudhury, B. Borah, and A. Choudhury, "Extending Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles to Visible Region of Illumination by Doping of Cerium," *Photochem. Photobiol.*, vol. 88, no. 2, pp. 257–264, Mar. 2012.
- [69] A. Molea, V. Popescu, N. A. Rowson, and A. M. Dinescu, "Influence of pH on the formulation of TiO<sub>2</sub> nano-crystalline powders with high photocatalytic activity," *Powder Technol.*, vol. 253, pp. 22–28, Feb. 2014.
- [70] V. Trinite, "Etude théorique des phases du titane," phdthesis, Ecole Polytechnique X, 2006.
- [71] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, no. 38, pp. 20382–20386, Aug. 2014.
- [72] C. F. Goodeve and J. A. Kitchener, "The mechanism of photosensitisation by solids," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 34, p. 902, 1938.
- [73] T. I. Barry and F. S. Stone, "The Reactions of Oxygen at Dark and Irradiated Zinc Oxide Surface," *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 255, no. 1280, pp. 124–144, Mar. 1960.
- [74] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972.
- [75] A. Walker, M. Formenti, P. Meriaudeau, and S. J. Teichner, "Heterogeneous photocatalysis: Photo-oxidation of methylbutanols," *J. Catal.*, vol. 50, no. 2, pp. 237–243, Nov. 1977.
- [76] J. M. Herrmann, J. Disdier, M.-N. Mozzanega, and P. Pichat, "Heterogeneous photocatalysis: In situ photoconductivity study of TiO<sub>2</sub> during oxidation of isobutane into acetone," *J. Catal.*, vol. 60, no. 3, pp. 369–377, Dec. 1979.



- [77] S. K. Maji, N. Mukherjee, A. Mondal, and B. Adhikary, "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles," *Polyhedron*, vol. 33, no. 1, pp. 145–149, Feb. 2012.
- [78] M. Farhadian, P. Sangpout, and G. Hosseinzadeh, "Morphology dependent photocatalytic activity of WO<sub>3</sub> nanostructures," *J. Energy Chem.*, vol. 24, no. 2, pp. 171–177, Mar. 2015.
- [79] Y. Zhai, S. Zhang, and H. Pang, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub> nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 8, pp. 1863–1866, Apr. 2007.
- [80] X. Li, C. Hu, X. Wang, and Y. Xi, "Photocatalytic activity of CdS nanoparticles synthesized by a facile composite molten salt method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 10, pp. 4370–4376, Mar. 2012.
- [81] M. Batzill, "Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 9, pp. 3275–3286, 2011.
- [82] C. GUILLARD, B. KARTHEUSER, and S. LACOMBE, "La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants, Techniques de l'ingénieur, j1270." .
- [83] J. M. Kesselman, G. A. Shreve, M. R. Hoffmann, and N. S. Lewis, "Flux-Matching Conditions at TiO<sub>2</sub> Photoelectrodes: Is Interfacial Electron Transfer to O<sub>2</sub> Rate-Limiting in the TiO<sub>2</sub>-Catalyzed Photochemical Degradation of Organics?," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 50, pp. 13385–13395, Dec. 1994.
- [84] M. Xu et al., "Photocatalytic activity of bulk TiO<sub>2</sub> anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 13, p. 138302, Apr. 2011.
- [85] K. Ozawa et al., "Electron–Hole Recombination Time at TiO<sub>2</sub> Single-Crystal Surfaces: Influence of Surface Band Bending," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 11, pp. 1953–1957, Jun. 2014.
- [86] N. Umezawa, O. Shuxin, and J. Ye, "Theoretical study of high photocatalytic performance of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 3, p. 035202, Jan. 2011.
- [87] Z. Xu, M. Zhang, J. Wu, J. Liang, L. Zhou, and B. L., "Visible light-degradation of azo dye methyl orange using TiO<sub>2</sub>/β-FeOOH as a heterogeneous photo-Fenton-like catalyst," *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.*, vol. 68, no. 10, pp. 2178–2185, 2013.
- [88] C. Tian, S. Huang, and Y. Yang, "Anatase TiO<sub>2</sub> white pigment production from unenriched industrial titanyl sulfate solution via short sulfate process," *Dyes Pigments*, vol. 96, no. 2, pp. 609–613, Feb. 2013.
- [89] M. D. Newman, M. Stotland, and J. I. Ellis, "The safety of nanosized particles in titanium dioxide- and zinc oxide-based sunscreens," *J. Am. Acad. Dermatol.*, vol. 61, no. 4, pp. 685–692, Oct. 2009.
- [90] Y. S. Kim, L. T. Linh, E. S. Park, S. Chin, G.-N. Bae, and J. Jurng, "Antibacterial performance of TiO<sub>2</sub> ultrafine nanopowder synthesized by a chemical vapor condensation method: Effect of synthesis temperature and precursor vapor concentration," *Powder Technol.*, vol. 215–216, pp. 195–199, Jan. 2012.

- [91] S. Bonetta, S. Bonetta, F. Motta, A. Strini, and E. Carraro, "Photocatalytic bacterial inactivation by TiO<sub>2</sub>-coated surfaces," *AMB Express*, vol. 3, p. 59, Oct. 2013.
- [92] X. Sang et al., "Photocatalytic inactivation of diarrheal viruses by visible-light-catalytic titanium dioxide," *Clin. Lab.*, vol. 53, no. 7–8, pp. 413–421, 2007.
- [93] M. Lanao, M. P. Ormad, P. Goñi, N. Miguel, R. Mosteo, and J. L. Ovelleiro, "Inactivation of *Clostridium perfringens* spores and vegetative cells by photolysis and TiO<sub>2</sub> photocatalysis with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," *Sol. Energy*, vol. 84, no. 4, pp. 703–709, Apr. 2010.
- [94] S. M. Zacarías, M. L. Satuf, M. C. Vaccari, and O. M. Alfano, "Photocatalytic inactivation of bacterial spores using TiO<sub>2</sub> films with silver deposits," *Chem. Eng. J.*, vol. 266, pp. 133–140, Apr. 2015.
- [95] G. Gogniat, M. Thyssen, M. Denis, C. Pulgarin, and S. Dukan, "The bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity," *FEMS Microbiol. Lett.*, vol. 258, no. 1, pp. 18–24, May 2006.
- [96] Q. Li et al., "Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications," *Water Res.*, vol. 42, no. 18, pp. 4591–4602, Nov. 2008.
- [97] X. Lin et al., "Toxicity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles to *Escherichia coli*: effects of particle size, crystal phase and water chemistry," *PloS One*, vol. 9, no. 10, p. e110247, 2014.
- [98] S. Pigeot-Remy, F. Simonet, E. Errazuriz-Cerda, J. C. Lazzaroni, D. Atlan, and C. Guillard, "Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 104, no. 3–4, pp. 390–398, 2011.
- [99] L. Cassar, "Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air," *MRS Bull.*, vol. 29, no. 5, pp. 328–331, May 2004.
- [100] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, Dec. 2008.
- [101] K. L. Scrivener, "Nanotechnology and Cementitious Materials," in *Nanotechnology in Construction 3*, Z. Bittnar, P. J. M. Bartos, J. Němeček, V. Šmilauer, and J. Zeman, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, pp. 37–42.
- [102] D. Enea, "Recent Development on Self-Cleaning Cementitious Coatings," in *Self-Cleaning Materials and Surfaces*, W. a Daoud, Ed. John Wiley & Sons Ltd, 2013, pp. 33–56.
- [103] K. Dana, 2012. [Online]. Available: <http://www.nanopartikel.info>.
- [104] I. Iavicoli, V. Leso, and A. Bergamaschi, "Toxicological Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review of In Vivo Studies," *Journal of Nanomaterials*, 2012. [Online]. Available: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/964381/>. [Accessed: 29-Aug-2017].
- [105] J. Li et al., "Comparative study on the acute pulmonary toxicity induced by 3 and 20nm TiO<sub>2</sub> primary particles in mice," *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 24, no. 3, pp. 239–244, Nov. 2007.
- [106] R. Liu et al., "Pulmonary toxicity induced by three forms of titanium dioxide nanoparticles via intra-tracheal instillation in rats," *Prog. Nat. Sci.*, vol. 19, no. 5, pp. 573–579, May 2009.

- [107] N. Kobayashi, M. Naya, S. Endoh, J. Maru, K. Yamamoto, and J. Nakanishi, "Comparative pulmonary toxicity study of nano-TiO<sub>2</sub> particles of different sizes and agglomerations in rats: Different short- and long-term post-instillation results," *Toxicology*, vol. 264, no. 1, pp. 110–118, Oct. 2009.
- [108] R. F. Hamilton, N. Wu, D. Porter, M. Buford, M. Wolfarth, and A. Holian, "Particle length-dependent titanium dioxide nanomaterials toxicity and bioactivity," *Part. Fibre Toxicol.*, vol. 6, p. 35, Dec. 2009.
- [109] A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski, and N. von Goetz, "Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 4, pp. 2242–2250, Feb. 2012.
- [110] EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS), "Re-evaluation of titanium dioxide (E 171) as a food additive," *EFSA J.*, vol. 14, no. 9, p. n/a-n/a, Sep. 2016.
- [111] S. Bettini et al., "Food-grade TiO<sub>2</sub> impairs intestinal and systemic immune homeostasis, initiates preneoplastic lesions and promotes aberrant crypt development in the rat colon," *Sci. Rep.*, vol. 7, p. srep40373, Jan. 2017.
- [112] M. Simon, "Analyse par microfaisceau d'ions. Application à l'étude de la fonction barrière cutanée et à la nanotoxicologie in vitro," *phdthesis*, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009.
- [113] M. Simon, P. Barberet, P. Moretto, D. Bacqueville, A. Mavon, and H. Seznec, "The skin barrier function: a micro-PIXE study," *X-Ray Spectrom.*, vol. 38, no. 2, pp. 132–137, Mar. 2009.
- [114] E. Gontier et al., "Is there penetration of titania nanoparticles in sunscreens through skin? A comparative electron and ion microscopy study," *Nanotoxicology*, vol. 2, no. 4, pp. 218–231, Jan. 2008.
- [115] eo Crosera et al., "Titanium Dioxide Nanoparticle Penetration into the Skin and Effects on HaCaT Cells," *Int. J. Environ. Res. Public. Health*, vol. 12, no. 8, pp. 9282–9297, Aug. 2015.
- [116] C. Botta et al., "TiO<sub>2</sub>-based nanoparticles released in water from commercialized sunscreens in a life-cycle perspective: Structures and quantities," *Environ. Pollut.*, vol. 159, no. 6, pp. 1543–1550, Jun. 2011.



## **Chapitre II : Méthodes de préparation et techniques de caractérisation**

## II.1 Introduction

Ce chapitre, au caractère méthodologique, est d'abord consacré à la présentation générale des méthodes de préparation et de synthèse des matériaux que nous avons utilisées.

Nous nous attacherons en particulier à mettre en exergue les aspects, tant théoriques que pratiques, relatifs au broyage mécanique à haute et à faible énergies.

Une méthode de synthèse originale, consistant à déposer des couches minces sur des capillaires submillimétriques, par la technique « Layer by Layer » LbL, fera également l'objet d'un développement.

Les protocoles suivis, ainsi que les conditions expérimentales retenues pour les deux méthodes, seront ainsi décrits.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées dans le cadre de cette thèse, nous pouvons citer la DRX, le MET, la DLS, la spectroscopie UV-Visible ou encore la RPE. Nous allons successivement en résumer les principaux aspects.

## II.2 Synthèse des nanoparticules de $\text{TiO}_2$ par broyage mécanique

L'activité la plus ancienne de l'être humain pour synthétiser des matériaux, est celle du broyage [1]. Le broyage mécanique est devenu un moyen d'élaboration de nouveaux matériaux, dotés de propriétés importantes et souvent, originales. Cette technique a été développée par Benjamin *et al.* afin de produire des alliages à dispersion d'oxyde et à base de fer pour l'industrie aéronautique [2], c'est-à-dire, de manière plus générale, une variété de matériaux utiles du point de vue commercial et scientifiquement intéressants.

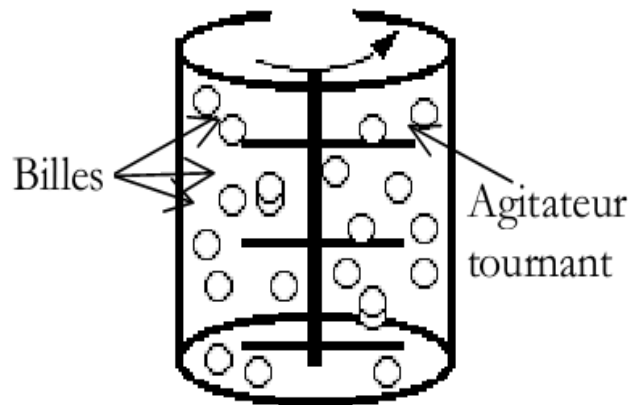
Le procédé de mécanosynthèse est simple. Il consiste à charger le mélange (les matériaux à broyer avec les billes) dans un récipient en acier inoxydable, scellé sous une atmosphère protectrice de gaz inerte, et broyé pendant la durée souhaitée. Deux termes sont souvent utilisés [3] : (i) la mécanosynthèse (Mechanical Alloying) qui consiste à broyer un mélange de poudres de sources différentes (de différents métaux ou alliages / composés) et (ii) le broyage mécanique (Mechanical Milling) qui consiste à affiner des poudres (métal pur, alliage) pour obtenir un matériau nano structuré, ayant la même composition que la poudre initiale [4].

De nombreux broyeurs, aux caractéristiques différenciées en raison du large spectre des utilisations potentielles, sont employés dans l'industrie ou encore dans les laboratoires pour

réduire la taille des grains et pour la préparation des alliages de nombreux matériaux parmi lesquels, l'attriteur, le vibratoire et le planétaire ou horizontal ; nous allons en présenter succinctement les principaux aspects.

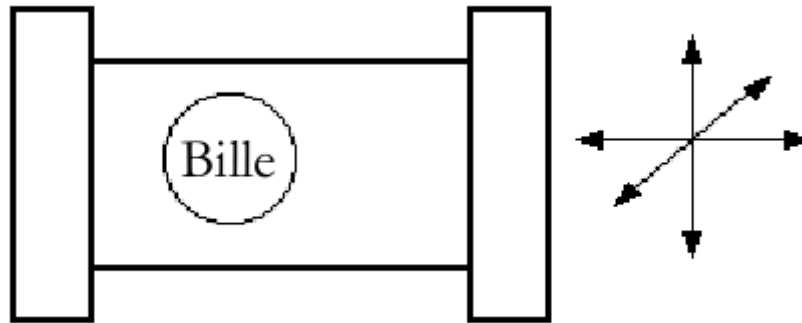
### II.2.1 Types de Broyeurs

Le broyeur attriteur : c'est un type de broyeur utilisé pour la production d'un volume modéré de poudres, durant un temps de broyage de l'ordre de quelques heures. Il est constitué d'un caisson vertical traversé par un axe équipé de bras qui lui sont perpendiculaires (figure II.1). Le fonctionnement d'un attriteur est simple : la poudre à broyer est placée dans un réservoir stationnaire avec les billes du broyeur. Ce mélange est ensuite agité par un arbre à bras tournant à une vitesse fixée, ce qui fait que le milieu exerce des forces de cisaillement et d'impact sur le matériau [4]. Il peut atteindre des vitesses de l'ordre de 500 trs/min[6].



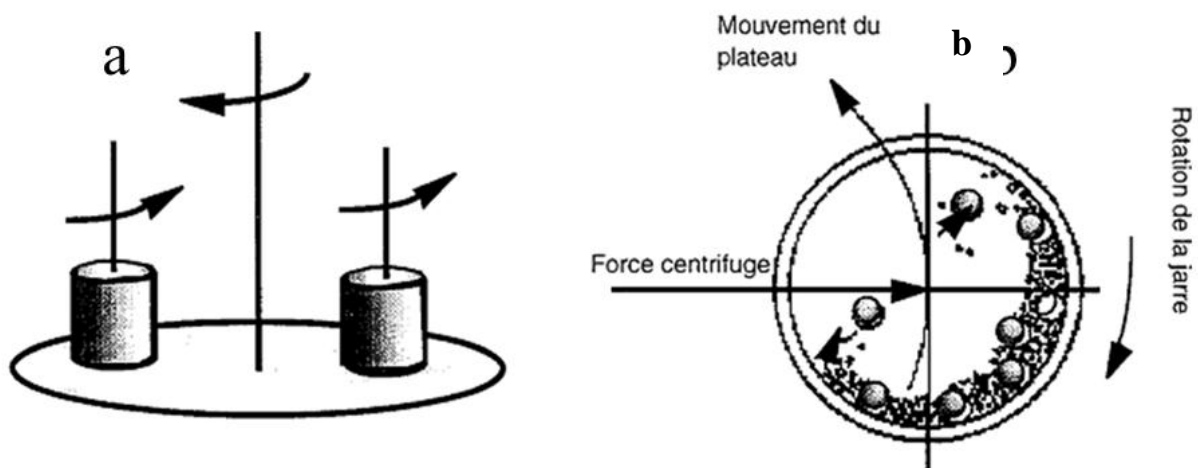
**Figure II.1** : Présentation schématique du broyeur de type attriteur [7].

Le broyeur vibrant : c'est un type de broyeur utilisé dans les laboratoires pour traiter des petites quantités de poudre (10-20g), dans un temps relativement court. Il est constitué d'une jarre contenant l'échantillon et des billes de broyage, l'ensemble vibrant à une fréquence de l'ordre de 200 Hz dans les trois directions orthogonales [4]. La figure II.2 illustre le schéma du dispositif. Notons que ce type de broyeur peut atteindre une vitesse de rotation maximale de l'ordre de 1200 trs/min, avec une température locale de 200°C [8].



**Figure II.2 :** Schéma d'un broyeur type vibrant [7].

Le broyeur planétaire : Il est constitué d'un disque qui tourne avec une vitesse angulaire  $\Omega$  ( $\text{rad.s}^{-1}$ ). Sur ce disque, deux jarres (parfois quatre) sont fixées et tournent sur elles-mêmes en sens inverse de celui du plateau (figure II.3.a), avec une vitesse  $\omega$  [9]. La figure II.3.b illustre le mouvement des billes à l'intérieur de la jarre.



**Figure II.3 :** (a) et (b) : Présentation schématique du mouvement de la balle à l'intérieur de la jarre, pour un broyeur de type planétaire [10].

Dans ce cas, le broyage est induit par les forces centrifuges créées par la rotation inverse du disque et des jarres. La poudre est coincée entre les billes, mais également entre les billes et la paroi de la jarre. Ceci permet le broyage de la poudre à travers les forces produites lors de la rotation [4]. L'élévation de la température due aux collisions billes-billes et billes-paroi de la jarre est comprise entre 60 et 300°C [11]. Afin de contrôler la hausse de température, les périodes de broyage sont interrompues par des temps de pause, le tout constituant un cycle.

Le broyeur planétaire est le plus répandu dans les laboratoires car il peut être utilisé non seulement pour le broyage de mélanges solides, mais il peut également servir à la dispersion mécanique [12]. Dans ce type de broyeur, les forces centrifuges mettent en jeu des énergies de broyage plus importantes, en comparaison des approches précédentes, et permettent de minimiser le temps de broyage.

## II.2.2 Paramètres du broyage mécanique

Le processus de broyage nécessite l'optimisation de nombreux paramètres pour obtenir un matériau nanostructuré parmi lesquels, la température, le rapport de masse entre les billes et la poudre ou encore l'atmosphère à l'intérieur du broyeur apparaissent comme des paramètres clés.

### II.2.2.1 La température

Le changement de la température au cours du broyage est lié à la transformation de l'énergie mécanique en chaleur, via les chocs et les frottements produits par les collisions billes-billes et billes-paroi. L'élévation de la température peut être estimée par la relation suivante [13] :

$$\Delta T = F \left( \frac{\Delta t}{\pi k_0 \rho_p C_p} \right) \quad \text{Eq (II.1)}$$

$\Delta t$  est le temps de déformation,  $F$  le flux d'énergie dissipée, tel que  $F = \sigma_n v_r$  où  $\sigma_n$  est la contrainte normale et  $v_r$  la vitesse relative de la bille avant l'impact,  $\rho_p$  la densité de la poudre,  $C_p$  la chaleur spécifique et  $k_0$  la conductivité thermique.

L'élévation de la température dépend du type de broyeur utilisé car l'augmentation de la température des outils de broyage influe également sur la température locale (à l'intérieur de la jarre).

### II.2.2.1 Le rapport masse des billes/masse de la poudre

Ce paramètre est très important car l'augmentation de nombre des billes dans la jarre fait augmenter le nombre de collisions par unité de temps, ce qui rend le processus du broyage / mécanosynthèse plus rapide et plus efficace.

### II.2.2.2 La contamination

Deux types de contamination peuvent avoir lieu au cours d'un broyage. La première, occasionnée par les outils de broyage, se produit par l'usure de la jarre ou par les billes. Les

petites quantités détachées peuvent se mélanger avec la poudre et engendrer une contamination. Afin de diminuer cette pollution durant le processus de broyage, il est conseillé d'augmenter la masse de la poudre pour limiter les collisions billes vs. billes et billes vs. paroi, qui sont une des causes principales de l'usure. Une contamination par les gaz est également probable. Pour éviter ce type de désagrément, il est habituel de travailler en atmosphère inerte, le plus souvent l'Argon.

### II.2.3 Conditions expérimentales adoptées

Les NPs de  $\text{TiO}_2$  ont été broyées mécaniquement à l'aide d'un broyeur planétaire de marque *FRISCH premium line*, équipé de deux jarres. La figure II.4 présente le broyeur utilisé dans cette étude.



**Figure II.4 :** (a) Broyeur planétaire de marque FRISCH premium line. (b) Jarre utilisée durant notre étude.

Les NPs  $\text{TiO}_2$  pure anatase (PC105), fournies par *Crystal Global*, ont une taille moyenne de grains d'environ 25 nm, une surface spécifique de  $\sim 90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et une pureté de *ca.* 95 % [14]. Une poudre, de masse 1700 mgs, est broyée avec un rapport masse des billes/masse de poudre de 97/3, sous une atmosphère d'argon (Ar), afin d'éliminer la contamination par  $\text{O}_2$ . Des cycles de 45 min, qui se décomposent en 30 min de broyage et 15 min de pause, ont été appliqués, dans le but de limiter l'élévation de la température locale dans la jarre, durant le broyage. Les temps de broyage adoptés lors de ces expériences, varient de 1 à 7 h.

Deux vitesses de broyage ont été retenues, l'un de « faible » énergie ( $200 \text{ trs}.\text{min}^{-1}$ ) et l'autre de « haute » énergie ( $400 \text{ trs}.\text{min}^{-1}$ ).

Il est important de signaler que les billes comme la jarre sont en acier inoxydable. Elles ont préalablement subi un nettoyage intensif avant utilisation, en faisant des cycles de nettoyage de 30 minutes avec du sable, avant de procéder à un rinçage du dispositif, à l'eau et à l'éthanol.

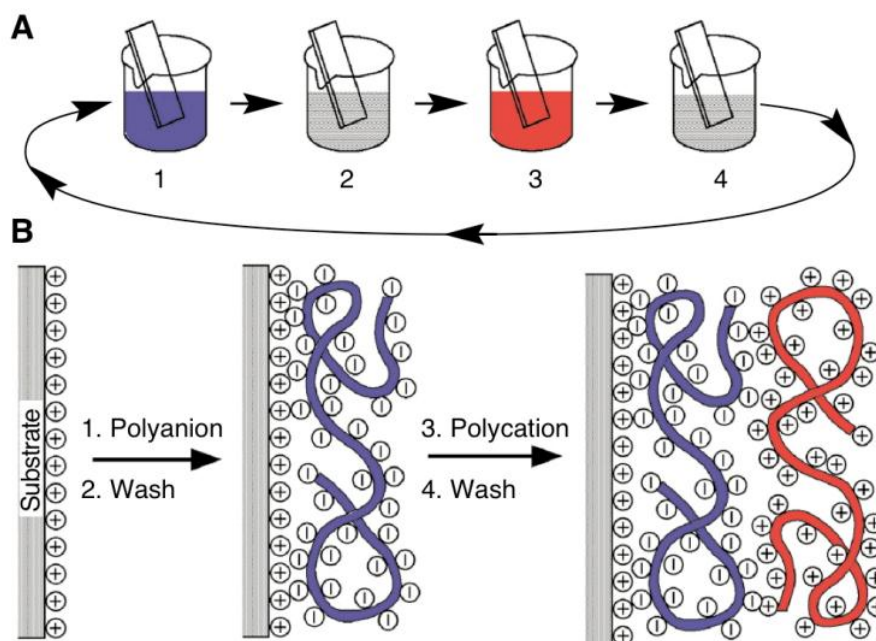
### **II.3 Couches minces de $\text{TiO}_2$ préparées par auto assemblage couche par couche (LbL)**

#### **II.3.1 Principe de la technique (LbL)**

La méthodologie d'auto assemblage couche par couche (LbL), est l'une des méthodes de préparation les plus simples pour réaliser des structures à l'échelle nanométrique. Cette technique a été établie pour la première fois par Iler en 1965 [15], mais le concept n'a pas attiré beaucoup d'attention, jusqu'aux travaux de Kleinfeld [16] *et al*, Kotov [17] *et al* et Decher, dans les années 90 [18]–[20].

L'étude réalisée par Decher en 1997 [21] a montré la simplicité de la technique d'auto assemblage (LbL), dont le principe est basé sur l'interaction électrostatique entre deux composés de charges opposées. Dans cette étude, deux polyélectrolytes (polycationique et polyanionique), chacun en solution aqueuse, sont alternativement déposés sur la surface d'un support dont l'adsorption se fait par interaction électrostatique, plus une étape de rinçage après chaque dépôt (figure II.5.A).

Le trempage du substrat dans des solutions de charge opposée inverse alternativement la charge de la surface, ce qui permet le dépôt d'une couche conséquente. Une explication schématique du processus associé à cette technique est présentée dans la figure II.5.B.



**Figure II.5 :** (A) Schéma du processus de dépôt des films minces. (B) Images simplifiées des deux premières étapes d'adsorption séquentielle des polyelectrolytes, de charges opposées [21].

La technique LbL a connu une attention croissante en tant que moyen simple et efficace, respectueux de l'environnement, pour développer des revêtements avancés de surface, des matériaux nouveaux avec une structure contrôlée à l'échelle nanométrique et des matériaux à base de particules et de nanoparticules, pour des applications catalytiques [22]. L'avantage de la technique LbL est non seulement sa simplicité mais aussi son faible coût de mise en œuvre, ainsi que la variabilité des matériaux utilisables. En outre, des polyelectrolytes, les protéines [23], qui ont des sites chargés à leur surface [23], ainsi que les substances inorganiques chargées, y compris les nanoparticules colloïdales [24], peuvent également être utilisées pour le processus d'auto-assemblage LbL.

### II.3.2 Préparation des échantillons

Dans cette étude, nous avons confectionné des couches minces de NPs  $\text{TiO}_2$  de type P25, avec des couches alternées de polyelectrolytes, de type « Polychlorure de diallyldiméthylammonium » (PDDA). Pour la réalisation de ces dépôts, il faut préparer au préalable, une suspension de NPs  $\text{TiO}_2$  et une solution de PDDA. La charge du PDDA étant positive, il est nécessaire de disposer d'une suspension dans laquelle les NPs  $\text{TiO}_2$  auront une charge de surface négative. C'est par l'ajustement de la valeur de pH que ce critère est satisfait. Les étapes de préparation sont décrites ci-dessous.

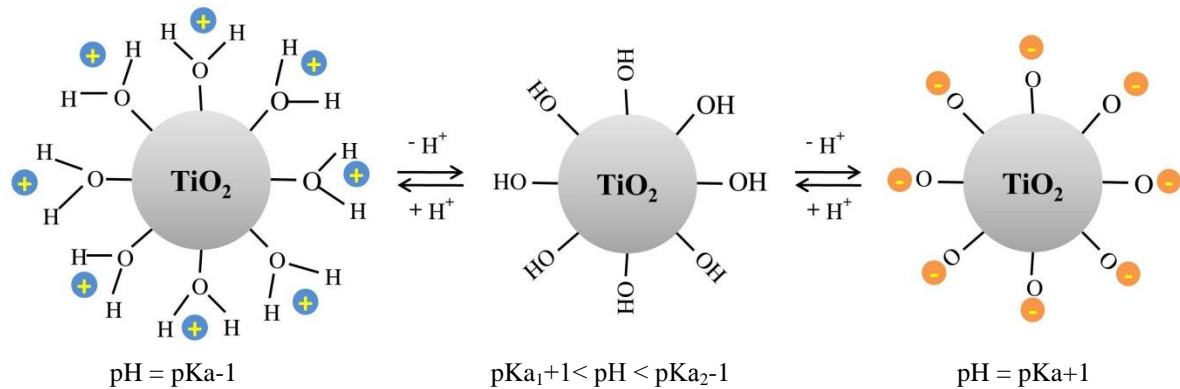


### II.3.2.1 Préparation de la suspension de $\text{TiO}_2$

Lorsque le  $\text{TiO}_2$  est mis en contact avec une solution aqueuse, à l'interface liquide/solide, des groupements de surface de type  $\text{Ti-OH}$  sont présents afin de minimiser l'énergie de surface. Ces groupements  $\text{Ti-OH}$  présentent des propriétés acide/base qui varient en fonction de la valeur du pH. Ils sont capables d'échanger des protons, selon les équations suivantes :



Sachant que la charge globale de la particule est fonction du pH et des constantes logarithmiques d'équilibre des réactions,  $\text{pK}_{a1}$  et  $\text{pK}_{a2}$ , qui admettent respectivement les valeurs 5 et 8, il s'ensuit que la charge globale de la particule peut varier, permettant ainsi son éventuelle adsorption par interaction électrostatique (Voir figure II.6).



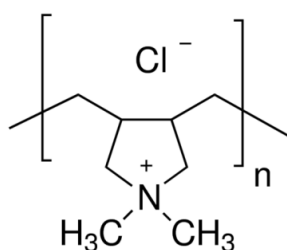
**Figure II.6 :** Effet de la valeur du pH sur la charge de la surface du  $\text{TiO}_2$ .

La suspension du  $\text{TiO}_2$  a été préparée à partir de  $\text{TiO}_2$  P25. 1gr de poudre est ajoutée à 40 ml d'eau ultra pure, (station Millipore,  $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ), dont le pH a été préalablement ajusté à l'aide de l'ajout de TBAOH (Tetrabutylammonium hydroxide), pour avoir un  $\text{pH} \approx 10,5$ . La suspension de  $\text{TiO}_2$  est ensuite agitée pendant 1h, à une vitesse comprise entre 500 et 700  $\text{trs}\cdot\text{min}^{-1}$ . Elle subit ensuite une sonication afin de fractionner les agrégats de  $\text{TiO}_2$ . Cette dernière étape provoque une baisse de la valeur du pH, due à un échange de protons entre la base forte  $\text{OH}^-$  (TBAOH) et la base faible  $\text{Ti-O}^-$ . Il faut donc ajuster le pH à nouveau, afin d'obtenir une valeur de  $\approx 9,5$ , pour s'assurer que presque 100% des groupements de surface sont sous la forme  $\text{Ti-O}^-$ . Il s'ensuit une dernière étape dans la préparation de la suspension

qui consiste en une centrifugation de 15 min à 5000 trs.min<sup>-1</sup>, pour éliminer les plus gros agrégats qui n'ont pas été détruits lors de la sonication.

### II.3.2.2 Préparation de la solution polyélectrolyte PDDA

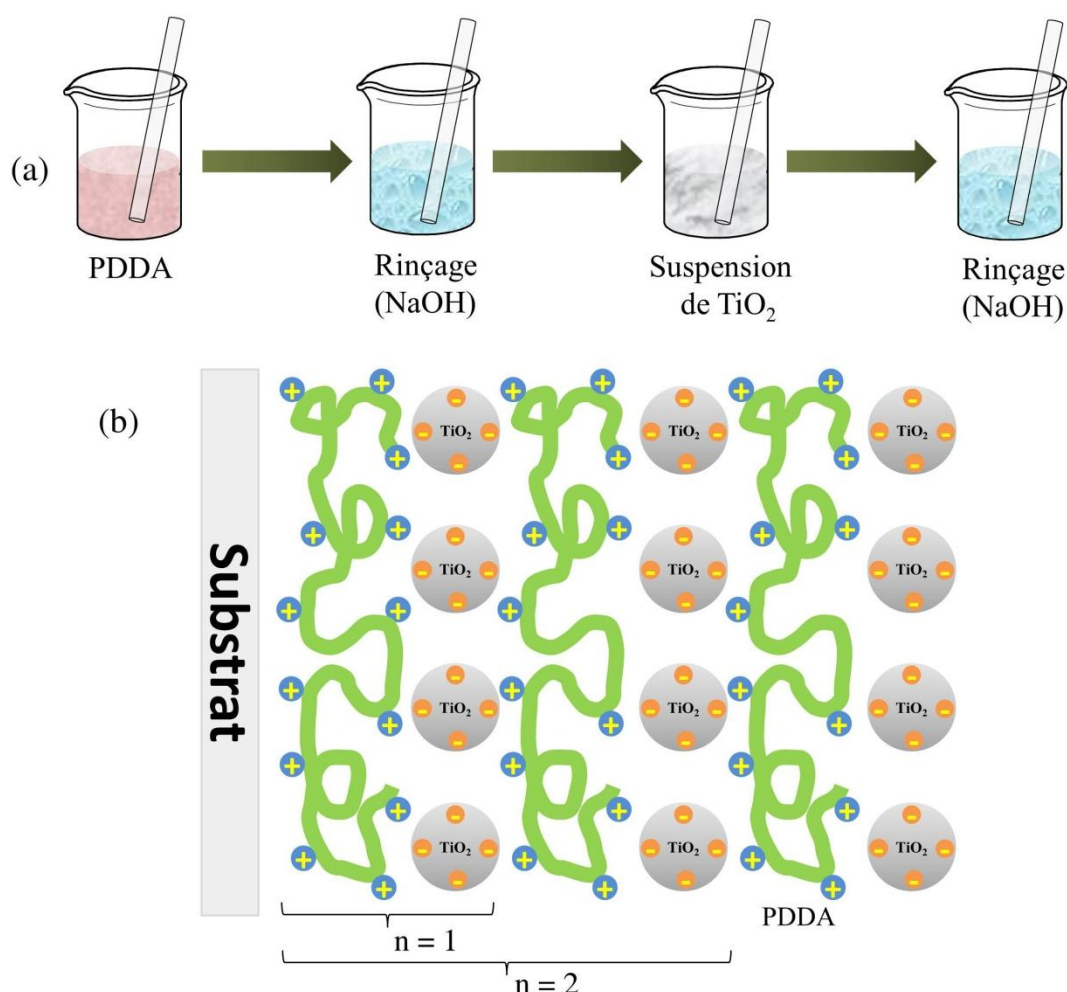
Le PDDA (figure II.7) est un polyélectrolyte cationique (poids moléculaire moyen :  $\overline{M}_w \approx 100000-200000$ , 20% dans l'eau dans notre cas) à charge permanente, il ne présente donc aucune dépendance avec le pH. Une quantité de 2,6 grs de PDDA est ajoutée à une solution de 500 ml de NaOH, dont le pH a été fixé préalablement à  $\approx 9,5$ . La solution est agitée ensuite pendant une nuit.



**Figure II.7:** Représentation du polyélectrolyte cationique PDDA utilisé pour la construction des films.

### II.3.2.3 Protocole de dépôt des couches minces de TiO<sub>2</sub> à l'intérieur des capillaires

Le but est de réaliser des dépôts sur la surface interne de capillaires en verre, de diamètre ( $d \approx 1000 \mu\text{m}$ ). Pour ce faire, il suffit de tremper de façon alternative les capillaires dans la solution de PDDA et dans la suspension de TiO<sub>2</sub> (figure II.8.a). En effet, par le phénomène de capillarité, le liquide remplit le volume intérieur du capillaire. Après 20 minutes, le temps nécessaire pour le dépôt, le capillaire est rincé par une solution de NaOH (pH=9.5) et séché à l'air après chaque étape de dépôt. Le dépôt non désiré, qui se forme à l'extérieur du capillaire, est nettoyé après formation d'une couche donnée. Ce protocole est répété autant de fois que nécessaire, en fonction du nombre d'étapes de dépôt ( $n$ ) souhaitées (figure II.8.b). Dans cette étude, nous avons préparé des dépôts qui correspondent à  $n = 1, 3, 5$  et  $8$  couches.



**Figure II.8:** (a) Schéma du processus de dépôt  $(\text{PDDA}/\text{TiO}_2)_n$  à l'intérieur du capillaire. (b) Représentation schématisée de l'adsorption séquentielle du PDDA et des NPs  $\text{TiO}_2$ .

## II.4 Approches spectroscopiques pour la caractérisation de l'activité photocatalytique

### II.4.1 Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)

La spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) a été fondée par A.K Zavoisky en 1945 (appelée résonance en spin électronique RSE). Cette technique est comme son nom l'indique, une spectroscopie de résonance magnétique, qui étudie spécifiquement les matériaux paramagnétiques électroniques, c'est-à-dire ayant un ou plusieurs électrons non appariés, tels que les sels et les complexes de métaux de transition, ainsi que les radicaux libres [25], en offrant à la spectroscopie de RPE une large utilisation allant de la physique du solide à la chimie et la biologie structurale [26]–[28].

L'électron non apparié d'une substance paramagnétique est caractérisé par un moment cinétique  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  (avec L, le moment cinétique angulaire et S celui de spin), qui est à l'origine d'un moment magnétique  $\vec{\mu}_J$ , défini par l'équation (II.4) :

$$\vec{\mu}_J = -g\beta_e \vec{J} \quad \text{Eq (II.4)}$$

où  $g$  est le facteur de Landé ( $g = 2.0023$  pour un électron libre,  $L = 0$ ) et  $\beta_e = \frac{e \hbar}{2 m_e}$ , le magnéton de Bohr, avec  $m_e$  et  $e$  la masse de l'électron et sa charge, respectivement.

La spectroscopie RPE est une technique non destructive, dont le principe est basé sur l'effet Zeeman [29]–[32], nous allons donc en résumer les principaux aspects.

#### II.4.1.1 Effet Zeeman

L'interaction entre le moment magnétique de l'électron non apparié d'une substance paramagnétique et un champ magnétique homogène  $H_0$  (cas de la spectroscopie de RPE), choisi parallèle à l'axe « z », est gouvernée par un Hamiltonien, défini par l'équation (II.5) :

$$\hat{H}_{Zeeman} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = g\beta_e H_0 J_z \quad \text{Eq (II.5)}$$

La projection  $J_z$  du moment cinétique sur l'axe de z, admet une valeur  $m_J \hbar$ , avec  $-j \leq m_J \leq +j$ , où  $j$  et  $m_J$  sont les nombres quantiques associés au moment cinétique. Il existe donc  $(2j+1)$  valeurs possibles de projections sur l'axe des z, c'est-à-dire  $(2j+1)$  états propres (appelés de Zeeman), qui sont écrits  $|J, m_J\rangle$  en notation de Dirac.

Par conséquent, les valeurs propres de  $\hat{H}_{Zeeman}$ , sur la base propre  $|J, m_J\rangle$ , donnent les  $(2j+1)$  valeurs d'énergie des niveaux Zeeman, elles sont matérialisées par la relation (II.6):

$$E_j = -m_J g \beta_e H_0 \quad \text{Eq (II.6)}$$

L'éclatement des niveaux du moment cinétique, suite à l'application d'un champ magnétique, en  $(2j+1)$  niveaux distincts, est connu comme étant l'effet Zeeman [33].

Pour ce travail de thèse, nous avons utilisé des molécules radicalaires qui ont un spin quasi libre, délocalisé sur l'orbitale moléculaire, ce qui fait que  $s = \frac{1}{2}$  et  $l \approx 0$  ( $\vec{J} \approx \vec{S}$ ), et un facteur de Landé proche de celui de l'électron libre  $g = 1.99$ . Dans ce cas, l'éclatement des niveaux de Zeeman conduit à  $(2s+1) = 2$  états, notés en notation de Dirac,  $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ ,  $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ , et à la

levée de dégénérescence de l'énergie en  $(2s+1) = 2$  valeurs, données par les relations (II.7) et (II.8) :

$$E_{|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle} = \frac{1}{2} g \beta_e H_0 \quad \text{Eq (II.7)}$$

$$E_{|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle} = -\frac{1}{2} g \beta_e H_0 \quad \text{Eq (II.8)}$$

L'écart énergétique entre deux niveaux successifs est donc :

$$\Delta E = E_{|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle} - E_{|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle} = g\beta H_0 \quad \text{Eq (II.9)}$$

Suite à l'absorption de l'énergie d'un photon  $h\nu$  d'une micro-onde, l'électron passe du niveau  $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$  au niveau  $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ , suivant la règle spectroscopique de transition ( $\Delta m_s = \pm 1$ ).

Ce phénomène est appelé « phénomène de résonance », il survient dans le cas où l'énergie absorbée est suffisante pour permettre le passage d'un niveau à l'autre, cela est traduit par la relation suivante :

$$\Delta E = g\beta H_0 = h\nu \quad \text{Eq (II.10)}$$

Expérimentalement, on fixe la valeur de la fréquence  $\nu$  (10 GHz (bande X) dans notre cas), et on varie le champ magnétique appliquée de façon continue. Dans ce cas, la relation (II.10) devient :

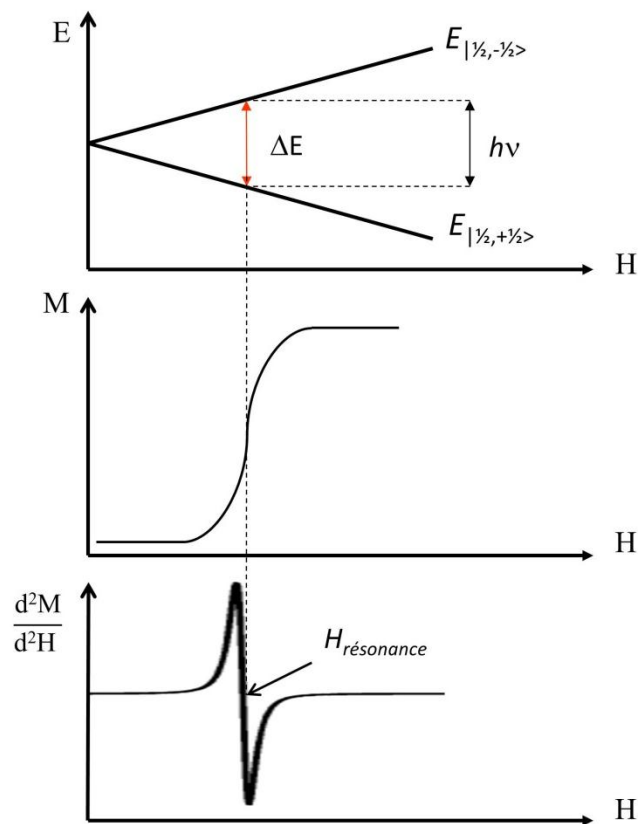
$$\Delta E = g\beta H_0^{res} = h\nu \quad \text{Eq (II.11)}$$

tel que  $H = H_0^{res}$  est la valeur du champ qui réalise la résonance.

Le spectre de RPE est enregistré en calculant l'aimantation en fonction du champ appliqué ; à la valeur de  $H=H_0^{res}$ , la valeur de l'aimantation pour un seul électron, passe de  $M_{|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle} = -\frac{1}{2} g \beta_e$  à  $M_{|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle} = \frac{1}{2} g \beta_e$  et en tenant en compte du temps de relaxation de l'électron, l'allure de l'aimantation suit une fonction sigmoïde.

Expérimentalement, il est préférable d'utiliser la dérivée seconde de la fonction sigmoïde pour une meilleure résolution.

La figure II.9 montre un schéma démonstratif de l'éclatement des niveaux *Zeeman*, et le spectre de RPE correspondant.



**Figure II.9 :** Diagramme *Zeeman* et le spectre de RPE correspondant.

#### II.4.1.2 Interaction hyperfine

En réalité, l'électron non apparié d'une espèce paramagnétique n'est pas totalement libre, il dépend de son environnement. Lorsque le matériau est soumis à un champ magnétique, les interactions magnétiques sont nombreuses, citons à titre d'exemple : l'effet Zeeman nucléaire, l'interaction spin-orbite, l'interaction d'échange, l'interaction dipolaire magnétique ou encore l'interaction hyperfine, cette dernière étant une interaction magnétique entre le spin électronique et le spin nucléaire lorsqu'il est non nul. En général, c'est celle qui constitue la contribution la plus forte au spectre de la RPE.

Plus spécifiquement, l'interaction hyperfine est à l'origine de deux interactions, la première dite *contact de fermi*, qui est due à l'interaction magnétique entre l'électron et le noyau, (Lorsque la distance électron-noyau est nulle, [34]) et la seconde, appelée *interaction*

*dipolaire*, elle est due à l'interaction dipôle-dipôle classique entre le moment magnétique électronique  $\vec{\mu}_M^e$  et nucléaires  $\vec{\mu}_M^n$ .

L'écriture et par suite, l'utilisation d'un Hamiltonien qui engloberait toute les interactions magnétiques est difficile, sinon impossible. Cependant, il est possible d'exprimer formellement un Hamiltonien composé de trois termes, celui de *Zeeman*, celui de *Fermi* (de l'interaction hyperfine), et un autre, appelé terme de correction, qui regroupe toutes les autres interactions possibles, considérées comme beaucoup plus faibles, Eq (II.12) :

$$\hat{H} = g\beta_e H_0 J_z + \hat{S} \bar{A} \hat{I} + \hat{H}_{correction} \quad \text{Eq (II.12)}$$

tel que :  $g\beta_e H_0 J_z > \hat{S} \bar{A} \hat{I} \gg \hat{H}_{correction}$

$\hat{S}$  et  $\hat{I}$  représentent les opérateurs de spin électronique et nucléaire, respectivement.

$\bar{A}$  est le tenseur du couplage entre les deux grandeurs (appelé tenseur hyperfin).

Les états propres de cet Hamiltonien sont notés  $|J, m_J, I, m_I\rangle$ , tandis que les énergies sont données par la relation (Eq (II.13)):

$$E\left(m_s = \frac{1}{2}, m_I\right) = \frac{1}{2} g\beta_e H_0 \pm \frac{1}{2} A m_I \quad \text{Eq (II.13)}$$

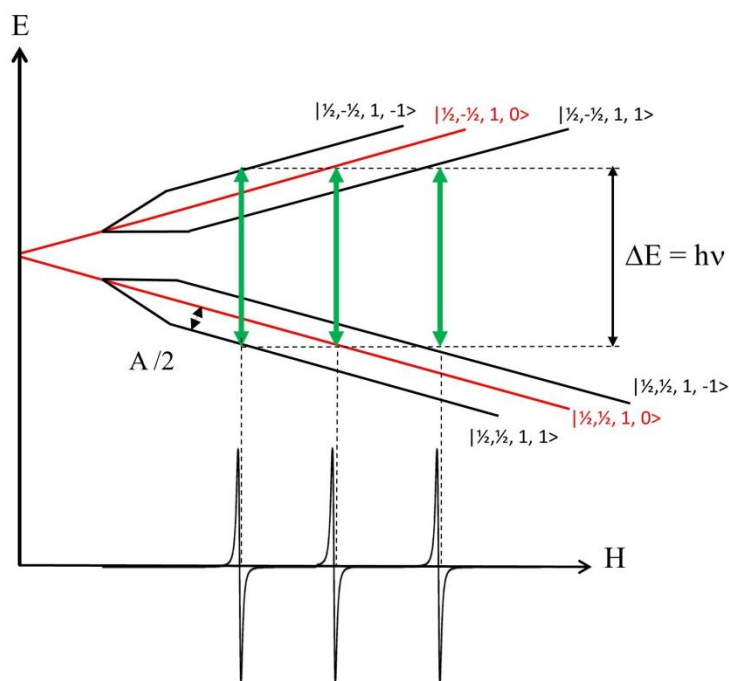
où  $m_I$  est le nombre quantique associé à la projection de  $I$  sur l'axe  $z$ .

La résonance est réalisée suite à l'absorption d'un photon  $h\nu$ , par l'électron non apparié, en obéissant aux règles spectroscopiques de transitions caractérisées par  $\Delta m_s = \pm 1$  et  $\Delta m_I = 0$ .

Expérimentalement, l'interaction hyperfine est expliquée par la création d'un champ local qui se superpose au champ externe ; dans ce cas, les positions de résonance peuvent être données par la relation suivante :

$$H_0^{res}(m_I) = \frac{h\nu}{g\beta_e} - \frac{A}{g\beta_e} m_I \quad \text{Eq (II.14)}$$

Par exemple, la molécule TEMPOL (4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) (figure 11.a) est un radical nitroxyde, avec un électron ( $s = \frac{1}{2}$ ) de l'atome d'azote  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ), l'interaction hyperfine fait décomposer les niveaux de *Zeeman* en,  $(2I+1) = 3$  sous niveaux hyperfins (figure II.10) :



**Figure II.10:** Diagramme d'énergie montrant l'éclatement des niveaux *Zeeman*, pour un électron de ( $s = 1/2$ ) et  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ) et le spectre de RPE correspondant.

En réalité, quatre transitions sont possibles (qui obéissent aux règles de transition), trois entre les niveaux hyperfins.

#### II.4.1.3 Méthode de piégeage de spin

La photodégradation des espèces organiques par l'utilisation de NPs  $\text{TiO}_2$ , est effectuée suite à leur réaction avec les ERO photogénérées [35]–[41], tels que le radical superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et le radical hydroxyle ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), ce dernier se révélant particulièrement important, notamment dans la dégradation des polluants organiques [42], [43].

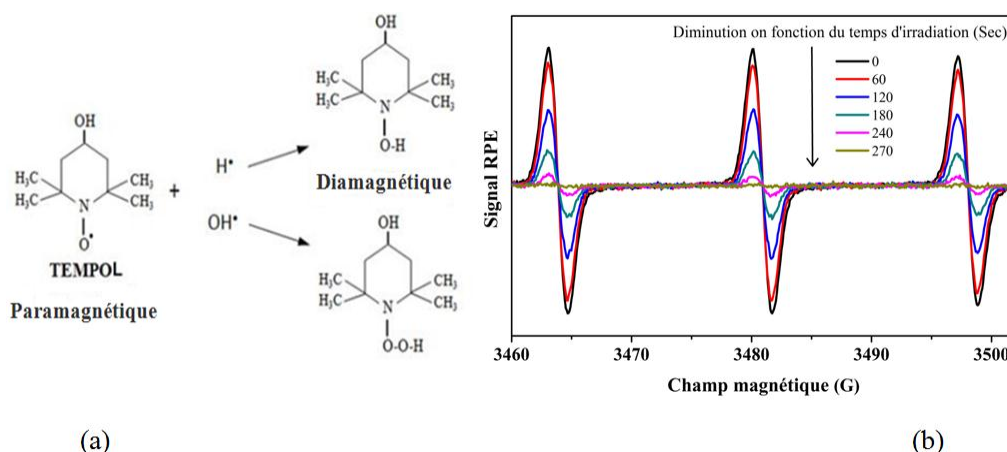
Les radicaux libres photogénérés à température ambiante en solution, ont une courte durée de vie, ils ne peuvent pas être détectés directement par RPE. Par conséquent, une méthode indirecte dite de piégeage de spin a été développée.

La méthode de piégeage de spin consiste à fixer les espèces instables de courte durée de vie (ERO), sur une molécule visible par la spectroscopie RPE, c'est-à-dire une molécule paramagnétique (TEMPOL); le complexe formé étant diamagnétique, donc transparent en spectroscopie de RPE, il s'ensuit que la cinétique de réaction entre les ERO et le TEMPOL est



directement accessible, caractérisées par une diminution de l'intensité des spectres de RPE [44]–[49], cette méthode de piégeage est appelée « *spin-scavenger* » [50]–[52].

Dans le cas où la molécule piège mise en jeu est diamagnétique, (telle que : 5,5-diméthyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO)), sa réaction avec les ERO photogénérés engendre un complexe paramagnétique, caractérisé par une augmentation de l'intensité des spectres RPE. Cette méthode de piégeage est appelée « *spin-trapping* ».



**Figure II.11:** (a) Représentation schématique du mécanisme de détection de  $OH^\bullet$  et  $H^\bullet$  par la molécule piège TEMPOL. (b) Décroissance du signal RPE du TEMPOL en fonction du taux de photogénération des ERO [53].

Il est à noter que le TEMPOL fixe sélectivement des ERO de petite taille, tels que  $OH^\bullet$  et  $H^\bullet$ , (figure II.11.a), en raison de l'encombrement stérique créé par les quatre groupes méthyles le constituant partiellement, (figure II.11.b), [54]. Elle peut également réagir directement avec les électrons photogénérés [55].

La molécule piège TEMPOL est donc utilisée dans cette étude, afin de sonder toutes les espèces photogénérées (radicaux et électrons) par des NPs de  $TiO_2$ .

#### II.4.1.4 RPE à température ambiante

Les spectres de RPE sont enregistrés par un spectromètre en onde continue Bruker (Bruker Biospin GmbH, Allemagne), de type *ECS106*, en bande X et à température ambiante. Le spectromètre est équipé par une cavité rectangulaire Te102. L'irradiation du capillaire scellé (remplis par une suspension de NPs de  $TiO_2$ , et du TEMPOL) est faite à l'extérieur de la cavité (*ex-situ*), à l'aide d'une lampe UV ( $\lambda = 365\text{ nm}$ ,  $P = 1.5\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Les mesures de RPE sont effectuées immédiatement après chaque période d'irradiation, de 30 s chacune.

Les spectres ont été enregistrés sur un domaine de balayage de 100 G (de 3430 à 3530 G).

#### **II.4.1.5 RPE à basse température**

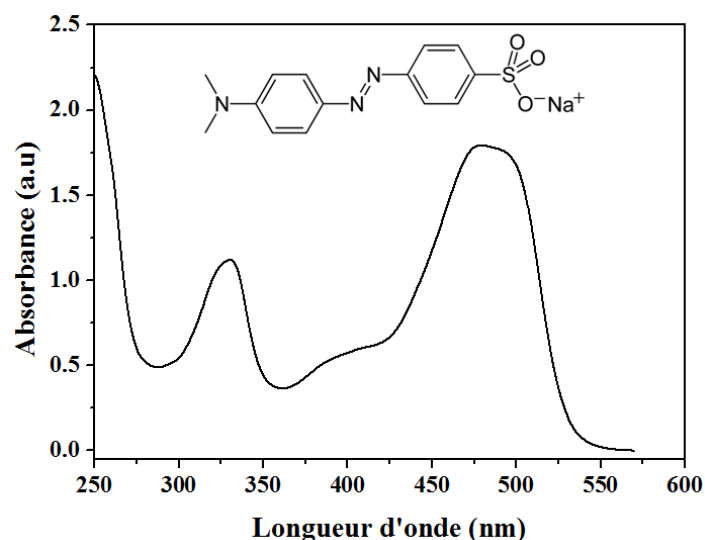
La spectroscopie de RPE à basse température a également été utilisée, dans l'objectif d'étudier les centres paramagnétiques dans les NPs de  $\text{TiO}_2$ , invisibles à température ambiante. En effet,  $\text{TiO}_2$  est diamagnétique, les centres paramagnétiques  $\text{Ti}^{+4}$  et  $\text{O}^{2-}$  proviennent donc des défauts cristallins, qui sont plus nombreux en surface qu'en volume, particulièrement en diminuant la taille des NPs.

L'étude proprement dite a pour but d'étudier l'effet du broyage sur la création des défauts cristallins et d'évaluer le nombre de centres paramagnétiques en surface ; pour cela, une quantité de 60 mgs de NPs de  $\text{TiO}_2$  est placée dans un tube de quartz, sous un vide de 30 mbars.

Les spectres sont enregistrés par un spectromètre Bruker-EMX, la basse température étant obtenue à l'aide d'un cryostat à Hélium (He) liquide. Des spectres de large balayage de 0 à 8000 G, de durée 2 mn, et des spectres de court balayage (de 3000 G à 3600 G), de durée 5 mn sont enregistrés.

#### **II.4.2 Etude de la dégradation du Méthyle Orange (MeO)**

L'évaluation de l'activité photocatalytique des NPs de  $\text{TiO}_2$  a aussi été effectuée en suivant la photodégradation de la molécule organique Méthyle Orange (MeO), dont la formule chimique est donnée par  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$  [56] , par spectroscopie UV-Visible. Le spectre d'absorption de la molécule MeO en fonction de la longueur d'onde, ainsi que sa formule, sont présentés dans la figure II.12.



**Figure II.12:** Spectre d'absorption et formule de la molécule Méthyle Orange (MeO).

Le spectre d'absorption de MeO se caractérise par deux bandes d'absorption principales. La première est située dans le domaine des UV à une longueur d'onde d'environ 330 nm, tandis que l'autre se trouve dans le visible, à environ 480 nm, elle est responsable de la coloration orange qui caractérise le MeO.

#### II.4.2.1 Principe expérimental

Toutes les expériences de la dégradation du MeO ont été faites sous illumination UV, assurée par une lampe UV (Vilber Lourmat VL-215-BL,  $\lambda_{\text{max}} = 365$  nm), de puissance de 60 W. La suspension est maintenue sous agitation continue à température ambiante, contrôlée par une circulation d'eau dans le réacteur en verre à double paroi. L'ensemble est maintenu à l'obscurité pendant toute la durée de l'expérience, pour que  $\text{TiO}_2$  n'ait pas d'activité photocatalytique parasite.

Au temps  $t = 0$ , un prélèvement est aussitôt effectué. Ensuite, des échantillons sont prélevés à la seringue (2 mL) chaque 20 min. Les échantillons prélevés subissent une centrifugation pour précipiter les NPs  $\text{TiO}_2$ . Quant au surnageant, qui ne contient plus que le MeO, il est analysé par spectrométrie UV-Visible, dans une gamme de longueur d'onde, allant de 200 à 800 nm. Immédiatement après l'analyse, le volume prélevé est réinjecté dans le réacteur à l'aide d'un système de pompage avec l'argon.

#### **II.4.2.2 Calibrations préliminaires**

Des expériences préliminaires ont été réalisées afin de déterminer les conditions opératoires qui seront utilisées durant l'étude de l'activité photocatalytique.

La quantité de catalyseur est un paramètre très important, il influence la dégradation du MeO. L'utilisation de deux quantités différentes de NPs  $\text{TiO}_2$  (50 mgrs et 100 mgrs) a montré deux dégradations du MeO similaires. Cependant, la cinétique de dégradation effectuée avec 100 mgrs de  $\text{TiO}_2$  est plus rapide. La masse choisie durant nos expériences est de 50 mgrs, en raison de la quantité disponible du matériau de départ.

La quantité de MeO est également un paramètre important. La dégradation du MeO, réalisée à partir d'une concentration de  $10^{-4}$  M jusqu'à sa disparition totale, a montré un comportement linéaire. D'autres paramètres pouvant influencer la dégradation, tel que la distance lampe UV-solution, ont été considérés ; elle a été fixée à 15 cm pour éliminer tout effet éventuel de l'illumination sur la dégradation du MeO, en l'absence du catalyseur.

L'adsorption du MeO sur la surface du catalyseur a aussi été prise en considération. Ce phénomène induit une baisse plus au moins importante de la concentration du MeO en solution, à cause du transfert de matière de la solution vers la surface des NPs  $\text{TiO}_2$  [57]. Pour étudier la cinétique de dégradation photocatalytique de la manière la plus précise possible, une étude sous obscurité a été menée dans le but d'estimer le taux d'adsorption. Une perte de 5% a pu être déterminée pour un temps d'équilibre de 10 minutes. Afin de s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution a été laissée au contact du catalyseur, à l'obscurité, pendant 30 minutes.

### **II.5 Approches spectroscopiques pour les caractérisations structurale, morphologique, optique et électronique des nanoparticules**

#### **II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)**

Dans le cadre du travail impliquant le broyage mécanique, les nanoparticules  $\text{TiO}_2$  ont été caractérisées, avant et après broyage, par diffraction des rayons X (DRX), pour permettre leur identification et apprécier leur structure cristalline. Elle permet d'obtenir des paramètres structuraux (paramètres de maille, empilement des atomes) et des informations sur la microstructure des échantillons (taille et forme des cristallites). Cette technique est très répandue dans l'étude des systèmes cristallins, grâce aux rayons X qui ont une longueur

d'onde de l'ordre de l'angström, ce qui correspond à la distance interatomique dans la matière.

Les informations que l'on peut obtenir à partir d'un diffractogramme de poudre, proviennent des angles de diffraction des pics observés, de leurs intensités et de leurs largeurs. Ces informations permettent de calculer la distance inter réticulaire  $d_{hkl}$  pour une famille de plans (hkl), en utilisant la loi de Bragg, Eq (II.15) :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{Eq (II.15)}$$

où  $\theta$  représente la position angulaire du pic,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident,  $d_{hkl}$  la distance inter réticulaire pour une famille de plans (hkl) et  $n$  un nombre entier (ordre de diffraction). Dans notre cas,  $n=1$ .

L'identification des phases présentes dans la poudre a été faite à l'aide des fichiers JCPDS, (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), enregistrés sous le numéro (21-1272).

Les paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et les angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  peuvent être calculés, par la relation de Bragg. Pour un système cubique. On a :  $a = b = c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ; la relation liant la distance  $d_{hkl}$  aux paramètres du maille est donnée par l'équation (II.16) :

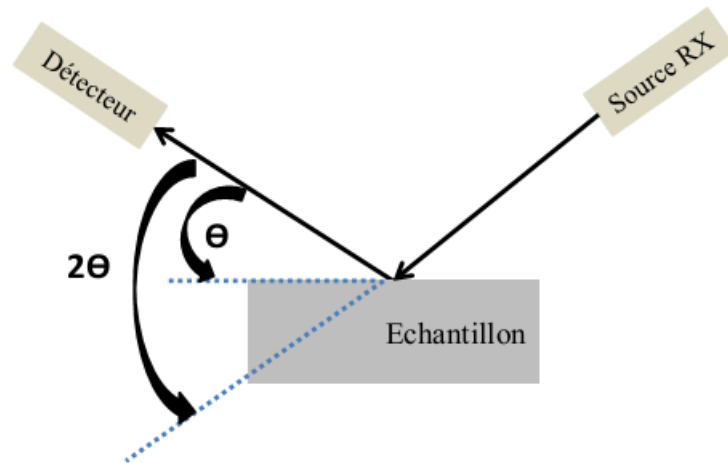
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Eq (II.16)}$$

Quant à la taille moyenne des cristallites  $D$ , elle peut être estimée à partir l'équation de Debye-Scherrer, Eq (II.17) :

$$D = \frac{k \times \lambda}{FWHM \times \cos \theta} \quad \text{Eq (II.17)}$$

où  $k$  est un facteur géométrique, égal à 0.94 [58] pour  $\text{TiO}_2$  et FWHM la largeur à mi-hauteur du pic maximum.

Le diffractomètre de diffraction des rayons X est constitué par une source de rayonnement X produit à l'aide d'une anticathode de cuivre et un détecteur pour collecter les rayonnements diffractés par l'échantillon analysé (Voir figure II.13).



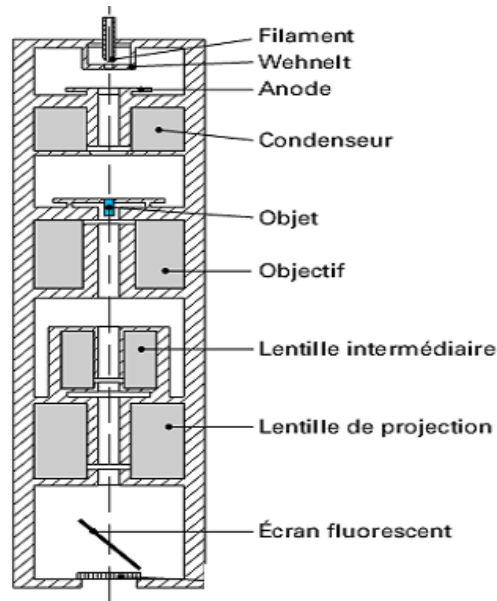
**Figure II.13:** Représentation schématique d'un diffractomètre de diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes pour notre étude ont été enregistrés par un diffractomètre de type *Panalytical Phillips X'Pert Pro*, équipé d'une anticathode de cuivre, émettant à une longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ nm}$ . L'angle d'incidence  $2\theta$  varie entre  $20^\circ$  and  $90^\circ$ , avec un pas de  $0.03^\circ$ .

### II.5.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

Le principe du MET consiste en la formation de l'image d'un échantillon mince par des électrons transmis. Le MET est constitué par un système de pompage destiné à assurer le vide nécessaire (ultra vide) dans l'enceinte du microscope, un canon pour la production des électrons, des lentilles électromagnétiques dont la fonction est de contrôler la trajectoire du faisceau d'électrons, le champ magnétique délivré par ces lentilles pouvant focaliser à volonté le faisceau d'électrons vers l'échantillon, d'un porte-échantillon qui permet l'introduction et les déplacements du spécimen et finalement, d'un écran d'observation.

La figure II.14 présente le microscope électronique en transmission TEM avec ses différents éléments.



**Figure II.14:** Schéma descriptif d'un microscope électronique en transmission (MET).

Les échantillons ont été caractérisés à l'Institut Charles Sadron (ISC), CNRS, Université de Strasbourg, au niveau de la plateforme de microscopie ICS, avec un microscope de type *Tecnai G2 20 Twin*. Il faut insister sur le fait que la bonne préparation de l'échantillon pour l'analyse est le garant d'une observation riche en information. Pour cela, la suspension aqueuse de NPs  $\text{TiO}_2$  a été soigneusement préparée pour une concentration de  $0.1 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ . Après une forte sonication de la suspension pendant 15 min, une goutte de  $5 \mu\text{l}$  est déposée sur la surface de la grille déjà recouverte par une couche de carbone d'une épaisseur de 20 nm, permettant ainsi de fixer les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ .

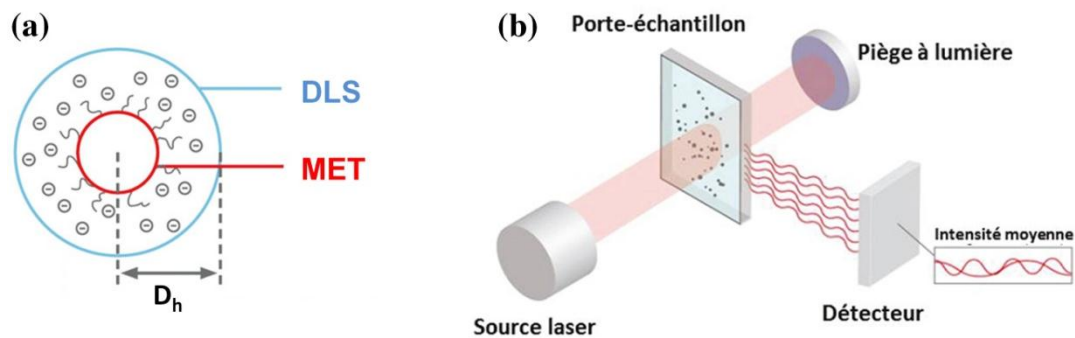
### II.5.3 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La technique de diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS), connue également sous le nom de diffusion quasi élastique de la lumière, est couramment utilisée pour déterminer la taille de particules en suspension, dont les dimensions sont submicroniques. Les particules en suspension subissent au mouvement aléatoire dit mouvement *Brownien*. Ce mouvement statistique est modélisé par l'équation de Stokes-Einstein, reliant le coefficient de diffusion  $D_t$  au diamètre hydrodynamique de la particule,  $D_h$ , Eq (II.18) :

$$D_h = \frac{k_b T}{3\pi \eta D_t} \quad \text{Eq (II.18)}$$

où  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\eta$ , la viscosité.

Le diamètre hydrodynamique mesuré par DLS, correspond au diamètre de l'objet (particule ou agrégat) et ainsi, au diamètre de la bicouche qui adhère sur la surface de la particule (cercle bleu de la figure II.15.a). La suspension est placée dans une cuvette qui est irradiée avec une source laser. Un détecteur placé à un angle de 90°, mesure l'intensité lumineuse générée par la diffusion du faisceau laser sur les nanoparticules. L'intensité moyenne mesurée permet de remonter à la taille des particules, dont la forme est considérée comme sphérique en mouvement. Le principe est décrit dans la figure II.15.



**Figure II.15 :** (a) Description du diamètre hydrodynamique. (b) Principe de la DLS [59].

La distribution de la taille des objets est fournie en intensité, en volume et en nombre. Les mesures, en volume et en intensité, dépendent du volume et de la surface exposée de la particule, respectivement. Néanmoins, dans notre cas, les mesures en nombre sont plus adéquates pour l'état d'agrégation des nanoparticules  $\text{TiO}_2$ .

Les suspensions dispersées après une sonication de 10 min, ont été caractérisées à l'aide de l'appareil Zetasizer Nano ZS (Malvern,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ). La mesure est faite avec une concentration donnée de NPs  $\text{TiO}_2$  ( $0.1 \text{ g.L}^{-1}$  dans notre cas), à température ambiante et en utilisant une cellule spécifique de format U.

#### II.5.4 Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse

Les propriétés optiques des nanoparticules ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible. La mesure de l'absorbance des poudres en suspension est très délicate, à cause des agrégats qui donnent lieu à des phénomènes de diffusion de la lumière (principe de la DLS). Pour pallier à ce problème, la mesure de l'absorbance est faite en réflexion diffuse, en utilisant des poudres à l'état solide. Cette méthode est très connue dans la littérature [60]–[65]. Elle permet de mesurer de l'absorbance et de remonter à la valeur de la bande interdite (gap optique), à partir de la méthode de Kubelka–Munk, [66], [67].



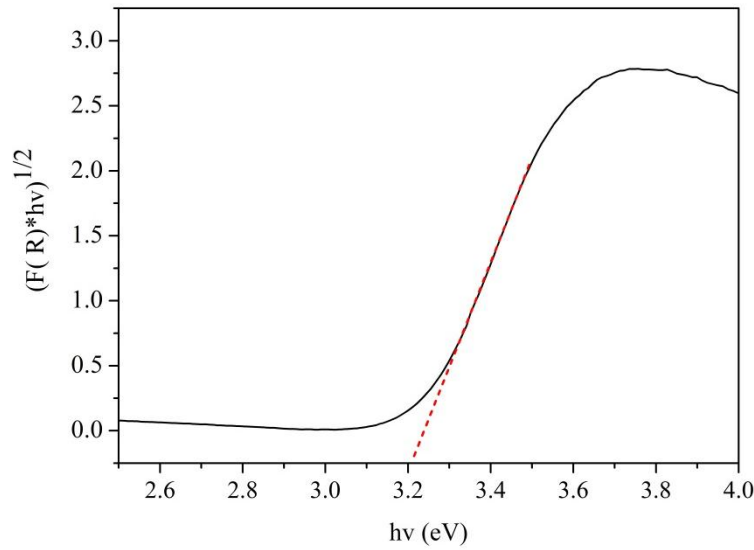
L'absorbance  $A$  et la réflectance  $R$  sont reliées par l'équation (II.19) , [68]–[70] :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Eq (II.19)}$$

$F(R)$  est équivalent au coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), tandis que  $R$  représente la réflectance. Sachant que  $\text{TiO}_2$ /phase anatase est un semi-conducteur à gap indirect, son énergie de gap ( $E_g$ ) est obtenue à partir de la relation de Tauc [71], [72] :

$$(F(R).h\nu)^{1/2} = A (h\nu - E_g) \quad \text{Eq (II.20)}$$

La valeur du gap optique est déterminée en traçant graphiquement  $(F(R).h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $(h\nu - E_g)$ . L'intersection de la tangente de la courbe avec l'axe des abscisses, correspond à la valeur de l'énergie de gap  $E_g = h\nu$ . Un exemple de détermination de  $E_g$  est présenté dans la figure II.16.



**Figure II.16 :** Exemple de détermination de l'énergie de gap  $E_g$ . L'intersection de la tangente de la courbe (Rouge) avec l'axe des abscisses détermine la valeur  $E_g$ .

La perturbation de la structure et le désordre des matériaux semi-conducteurs peuvent être estimés par une énergie dite d'Urbach,  $E_U$ , [73], [74]. Elle est extraite des données d'absorption UV-visible [73]. La relation entre le coefficient d'absorption et l'énergie incidente est donnée par la règle empirique d'Urbach , [75] :

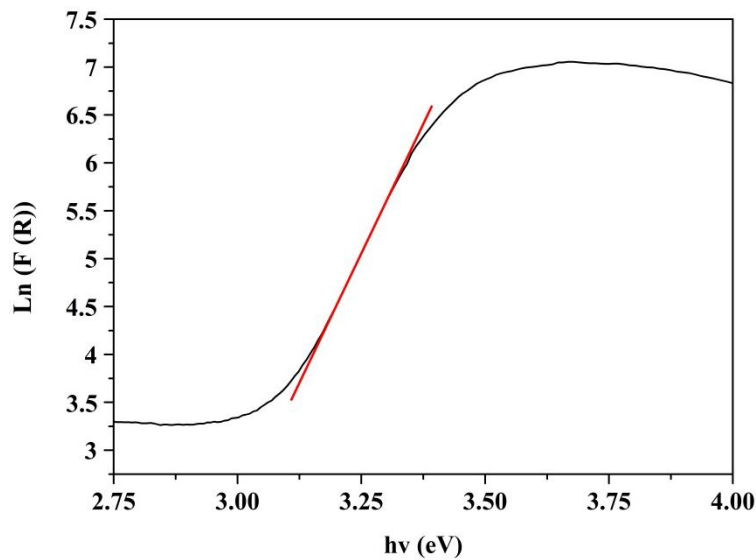
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E_0 - h\nu}{E_U}\right) \quad \text{Eq (II.21)}$$

$E_U$  est déterminé en traçant le logarithme du coefficient d'absorption  $F(R)$  en fonction de  $h\nu$  :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad \text{Eq (II.22)}$$

L'inverse de la pente de la partie linéaire de cette courbe est égal à l'énergie d'Urbach. La figure II.17 montre un exemple de détermination de  $E_U$ .

Les spectres d'absorption sont enregistrés en mode réflexion à température ambiante, par le spectromètre JASCO V-750, doté d'une sphère d'intégration de référence ILN-725. L'analyse est faite dans la gamme de longueurs d'onde, comprise entre 200 et 800 nm.



**Figure II.17 :** Exemple de détermination de l'énergie Urbach  $E_U$ . L'inverse de la pente de la partie linéaire (la droite rouge) détermine la valeur de  $E_U$ .

## II.6 Références bibliographiques

- [1] G. L. Caër, R. D. A. Pontès, D. Osso, S. Bégin-Colin, and P. Matteazzi, "Mécanosynthèse de composés et de composites nanocristallins," J. Phys. IV, vol. 04, no. C3, pp. C3-233-C3-241, Feb. 1994.
- [2] J. S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying," Metall. Trans., vol. 1, no. 10, pp. 2943–2951.

- [3] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, Jan. 2001.
- [4] P. R. Soni, *Mechanical alloying fundamentals and applications*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2001.
- [5] M. S. El-Eskandarany, *Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy*. 2015.
- [6] Y. Kimura and S. Takaki, "Microstructural Changes during Annealing of Work-Hardened Mechanically Milled Metallic Powders," *Mater. Trans. JIM*, vol. 36, no. 2, pp. 289–296, 1995.
- [7] S. Galdeano, "Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre," Paris 7, 2001.
- [8] Y. Chen and G. Martin, "Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse = Contribution to the physics of high energy ball milling," *Text*, 1992.
- [9] "Broyeurs planétaires." [Accessed: 10-May-2017].
- [10] J.-L. Guichard, *Élaboration et caractérisations de cermets alumine-métal à partir de poudres obtenues par mécanosynthèse*. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 1998.
- [11] J. Eckert, L. Schultz, and K. Urban, "Formation of quasicrystals by mechanical alloying," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 2, pp. 117–119, Jul. 1989.
- [12] L. Zhou, H. Zhang, H. Zhang, and Z. Zhang, "Homogeneous nanoparticle dispersion prepared with impurity-free dispersant by the ball mill technique," *Particuology*, vol. 11, no. 4, pp. 441–447, Aug. 2013.
- [13] R. B. Schwarz and C. C. Koch, "Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 3, pp. 146–148, Jul. 1986.
- [14] "CristalACTiV™ PC105." [Accessed: 22-Nov-2017].
- [15] R. K. Iler, "Multilayers of colloidal particles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 21, no. 6, pp. 569–594, Jun. 1966.
- [16] E. R. Kleinfeld and G. S. Ferguson, "Stepwise formation of multilayered nanostructural films from macromolecular precursors," *Science*, vol. 265, no. 5170, pp. 370–373, Jul. 1994.
- [17] N. A. Kotov, I. Dekany, and J. H. Fendler, "Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 35, pp. 13065–13069, Aug. 1995.
- [18] G. Decher, J. MacLennan, J. Reibel, and U. Sohling, "Highly-ordered ultrathin lc multilayer films on solid substrates," *Adv. Mater.*, vol. 3, no. 12, pp. 617–619, Dec. 1991.
- [19] G. Decher and J.-D. Hong, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces," *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, vol. 46, no. 1, pp. 321–327, Jun. 1991.
- [20] G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic

- polyelectrolytes on charged surfaces,” *Thin Solid Films*, vol. 210, pp. 831–835, Apr. 1992.
- [21] G. Decher, “Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites,” *Science*, vol. 277, no. 5330, pp. 1232–1237, Aug. 1997.
- [22] K. Zhu, D. Wang, and J. Liu, “Self-assembled materials for catalysis,” *Nano Res.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–29, Jan. 2009.
- [23] A. Osypova, *Design of multi-stimuli responsive films through layer-by-layer assembly for the control of protein adsorption*. Paris 6, 2015.
- [24] H. Jin, S. Choi, R. Velu, S. Kim, and H. J. Lee, “Preparation of Multilayered CdSe Quantum Dot Sensitizers by Electrostatic Layer-by-Layer Assembly and a Series of Post-treatments toward Efficient Quantum Dot-Sensitized Mesoporous TiO<sub>2</sub> Solar Cells,” *Langmuir*, vol. 28, no. 12, pp. 5417–5426, Mar. 2012.
- [25] I. Fenoglio, G. Greco, S. Livraghi, and B. Fubini, “Non-UV-induced radical reactions at the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles that may trigger toxic responses,” *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.*, vol. 15, no. 18, pp. 4614–4621, 2009.
- [26] U. G. Eriksson and T. N. Tozer, “Spin Labeling in Pharmacology,” *J. Pharm. Sci.*, vol. 75, no. 4, p. 431, Apr. 1986.
- [27] *Bioradicals Detected by ESR Spectroscopy* | Hiroaki Ohya-Nishiguchi | Springer. .
- [28] P. Demay-Drouhard, *Measuring nanometer-scale distances by high-field pulsed electron-electron double resonance using MnII spin labels*. Paris 6, 2015.
- [29] R. Marino, “PROPRIETES MAGNETIQUES ET OPTIQUES DE CRISTAUX DOPES TERRES RARES POUR L’INFORMATION QUANTIQUE,” *phdthesis*, Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2011.
- [30] *Assessing the Functional Structure of Molecular* | Matthias J.N.Junk | Springer. .
- [31] M. J. N. Junk, “Electron Paramagnetic Resonance Theory,” in *Assessing the Functional Structure of Molecular Transporters by EPR Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, 2012, pp. 7–52.
- [32] M. LORENZI, “Etude des transitions structurales dans les protéines flexibles par marquage de spin suivi par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE),” 2011. .
- [33] O. Delpoux, “Utilisation du spin électronique pour sonder la matière organique primitive contemporaine de l’apparition des planètes et de la vie : apport de la RPE impulsionnelle,” *phdthesis*, Chimie ParisTech, 2009.
- [34] E. Fermi, “Über die magnetischen Momente der Atomkerne,” *Z. Für Phys.*, vol. 60, no. 5–6, pp. 320–333, May 1930.
- [35] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [36] T. Hirakawa and Y. Nosaka, “Properties of O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> and OH• Formed in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions by Photocatalytic Reaction and the Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Some Ions,” *Langmuir*, vol. 18, no. 8, pp. 3247–3254, Apr. 2002.
- [37] J. Zhang and Y. Nosaka, “Mechanism of the OH Radical Generation in Photocatalysis with TiO<sub>2</sub> of Different Crystalline Types,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 20, pp. 10824–10832, May 2014.

- [38] P. P. Fu, Q. Xia, H.-M. Hwang, P. C. Ray, and H. Yu, "Mechanisms of nanotoxicity: Generation of reactive oxygen species," *J. Food Drug Anal.*, vol. 22, no. 1, pp. 64–75, Mar. 2014.
- [39] T. Uchino, H. Tokunaga, M. Ando, and H. Utsumi, "Quantitative determination of OH radical generation and its cytotoxicity induced by TiO<sub>2</sub>–UVA treatment," *Toxicol. In Vitro*, vol. 16, no. 5, pp. 629–635, Oct. 2002.
- [40] D. Zigah, J. Rodríguez-López, and A. J. Bard, "Quantification of photoelectrogenerated hydroxyl radical on TiO<sub>2</sub> by surface interrogation scanning electrochemical microscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 37, pp. 12764–12772, Aug. 2012.
- [41] D. Dvoranová, Z. Barbieriková, and V. Brezová, "Radical intermediates in photoinduced reactions on TiO<sub>2</sub> (an EPR spin trapping study)," *Mol. Basel Switz.*, vol. 19, no. 11, pp. 17279–17304, Oct. 2014.
- [42] C. S. Turchi and D. F. Ollis, "Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack," *J. Catal.*, vol. 122, no. 1, pp. 178–192, Mar. 1990.
- [43] A. Zeine and A. Razzak, Etude par résonance paramagnétique électronique (RPE) du piégeage des radicaux azotés NO et NO<sub>2</sub> par de nouveaux pièges diéniques. Aix-Marseille, 2015.
- [44] "La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique - Applications," Grenoble Sciences, 23-May-2014. [Online]. Available: <https://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr/ouvrage/la-spectroscopie-de-resonance-paramagnetique-electronique-applications-isbn-9782759811915>. [Accessed: 24-Nov-2016].
- [45] P. Dorlet, "APPLICATION DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE A CHAMP INTENSE A L'ETUDE DE RADICAUX ORGANIQUES DANS LES METALLOPROTEINES," phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2000.
- [46] E. G. Janzen, "[22] Spin trapping," vol. 105, B.-M. in *Enzymology*, Ed. Academic Press, 1984, pp. 188–198.
- [47] S. Darapond Sasiporn, Triampo, Wannapong, Morales, Noppawan Phumala, Triampo, "Kinetics and mechanism of hydroxyl radical formation studied via electron spin resonance for photocatalytic nanocrystalline titania : : effect of particle size distribution, concentration, and agglomeration," *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 9, no. 2, pp. 146–154, 2008.
- [48] V. Brezova, A. Stasko, S. Biskupic, A. Blazkova, and B. Havlinova, "Kinetics of Hydroxyl Radical Spin Trapping in Photoactivated Homogeneous (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and Heterogeneous (TiO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) Aqueous Systems," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 36, pp. 8977–8984, Sep. 1994.
- [49] E. G. Janzen and B. J. Blackburn, "Detection and identification of short-lived free radicals by an electron spin resonance trapping technique," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, no. 21, pp. 5909–5910, Oct. 1968.
- [50] K. Saito, K. Takeshita, J.-I. Ueda, and T. Ozawa, "Two reaction sites of a spin label, TEMPOL (4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl), with hydroxyl radical," *J. Pharm. Sci.*, vol. 92, no. 2, pp. 275–280, Feb. 2003.
- [51] L. J. Berliner, Ed., *Spin labeling II: theory and applications*. New York: Academic Press, 1979.

- [52] Spin Labeling - Theory and Applications | Lawrence J. Berliner | Springer. .
- [53] B. Vilen, "ESR and Spin trapping (presentation)," 2015.
- [54] O. Delpoux, "Utilisation du spin électronique pour sonder la matière organique primitive contemporaine de l'apparition des planètes et de la vie : apport de la RPE impulsionnelle," phdthesis, Chimie ParisTech, 2009.
- [55] Y. Kato, Y. Shimizu, L. Yijing, K. Unoura, H. Utsumi, and T. Ogata, "Reversible half-wave potentials of reduction processes on nitroxide radicals," *Electrochimica Acta*, vol. 40, no. 17, pp. 2799–2802, Dec. 1995.
- [56] "Methyl Orange | Sigma-Aldrich." [Accessed: 31-Jan-2017].
- [57] D. Ljubas, G. Smoljanić, and H. Juretić, "Degradation of Methyl Orange and Congo Red dyes by using TiO<sub>2</sub> nanoparticles activated by the solar and the solar-like radiation," *J. Environ. Manage.*, vol. 161, pp. 83–91, Sep. 2015.
- [58] S. Sugapriya, R. Sriram, and S. Lakshmi, "Effect of annealing on TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 124, no. 21, pp. 4971–4975, Nov. 2013.
- [59] "Hydrodynamic diameter – fritsch.de." [Accessed: 06-Jul-2017].
- [60] H. Li et al., "Surface plasmon resonance-enhanced solar-driven photocatalytic performance from Ag nanoparticle-decorated self-floating porous black TiO<sub>2</sub> foams," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 220, pp. 111–117, Jan. 2018.
- [61] A. Morlando, V. Sencadas, D. Cardillo, and K. Konstantinov, "Suppression of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles encapsulated by chitosan through a spray-drying method with potential for use in sunblocking applications," *Powder Technol.*, vol. 329, pp. 252–259, Apr. 2018.
- [62] H. Song, R. Wu, J. Yang, J. Dong, and G. Ji, "Fabrication of CeO<sub>2</sub> nanoparticles decorated three-dimensional flower-like BiOI composites to build p-n heterojunction with highly enhanced visible-light photocatalytic performance," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 512, pp. 325–334, Feb. 2018.
- [63] J. Li, G. Zhang, S. Han, J. Cao, L. Duan, and T. Zeng, "Enhanced solar absorption and visible-light photocatalytic and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles," *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 7, pp. 723–726, Jan. 2018.
- [64] K. Xiao-dong, Z. Mei-wu, and Z. Jia-sheng, "Effects of nanoparticle size and morphology on IR diffuse reflection spectra," *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed*, vol. 18, no. 4, pp. 18–20, Dec. 2003.
- [65] M. M. Michailov, A. N. Lapin, S. P. Andriets, and N. V. Dedov, "Diffuse reflectance spectra of aluminum oxide micropowders, modified powders, and nanopowders and their changes upon electron irradiation," *Russ. Phys. J.*, vol. 52, no. 10, pp. 1036–1042, Oct. 2009.
- [66] W.-Y. Yin et al., "Synthesis, structure and adsorption studies of a nickel coordination polymer with selective removal on methyl orange," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 476, pp. 1–6, May 2018.
- [67] D. Chaudhary, S. Singh, V. D. Vankar, and N. Khare, "ZnO nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical water splitting," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 351, pp. 154–161, Jan. 2018.

- [68] G. Burgeth and H. Kisch, "Photocatalytic and photoelectrochemical properties of titania–chloroplatinate(IV)," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 230, no. 1–2, pp. 41–47, Aug. 2002.
- [69] E. L. Simmons, "Diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories," *Appl. Opt.*, vol. 14, no. 6, pp. 1380–1386, Jun. 1975.
- [70] G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [71] M. A. Khan, M. Al-Oufi, A. Toseef, M. A. Nadeem, and H. Idriss, "Comparing the Reaction Rates of Plasmonic (Gold) and Non-Plasmonic (Palladium) Metal Particles in Photocatalytic Hydrogen Production," *Catal. Lett.*, vol. 148, no. 1, pp. 1–10, Jan. 2018.
- [72] R. Zouzelka, M. Remzova, L. Brabec, and J. Rathousky, "Photocatalytic performance of porous TiO<sub>2</sub> layers prepared by quantitative electrophoretic deposition from organic solvents," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 227, pp. 70–78, Jul. 2018.
- [73] A. S. Hassanien and A. A. Akl, "Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films," *Superlattices Microstruct.*, vol. 89, pp. 153–169, Jan. 2016.
- [74] A. S. Hassanien and A. A. Akl, "Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd<sub>50</sub>S<sub>50</sub>–xSe<sub>x</sub> thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 648, pp. 280–290, Nov. 2015.
- [75] F. Urbach, "The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids," *Phys. Rev.*, vol. 92, no. 5, pp. 1324–1324, Dec. 1953.

## **Chapitre III : Influence du broyage sur l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>**



### III.1 Introduction

Ce chapitre traite de l'influence du broyage mécanique sur l'activité photocatalytique de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et porte sur la corrélation entre la capacité d'activation du semi-conducteur par l'énergie apportée par la lumière et les différentes propriétés structurales du dioxyde de titane, que sont la taille de grains, la structure cristalline, la densité de défauts et la surface spécifique. *A priori*, le broyage mécanique, en réduisant la taille de nanoparticules entraîne, à masse égale, une augmentation significative de la surface spécifique des NPs et par voie de conséquence, de l'activité photocatalytique.

Les effets du broyage mécanique sur l'activité photocatalytique des NPs de TiO<sub>2</sub> ont fait l'objet de plusieurs études ; par exemple, un travail mené par Saitow et Wakamiya [1] montre une augmentation de l'activité photocatalytique de NPs TiO<sub>2</sub> après broyage mécanique, de plus deux ordres de grandeurs au-delà de la référence commerciale en la matière (P-25, Evonik) [1]. Cette amélioration de l'activité photocatalytique est attribuée par les auteurs au désordre induit et à l'apparition de la phase srilinkite produite pendant le broyage. A l'opposé, Bégin et al [2] ont observé la dégradation des propriétés photocatalytiques des NPs TiO<sub>2</sub> broyées. Sans le démontrer, ils attribuent cette détérioration à de nouveaux canaux de recombinaison radiative formée par des défauts produits par le broyage. L'amorphisation de la surface des NPs et l'augmentation de la densité des défauts de surface offrent des voies de recombinaison des électrons (e<sup>-</sup>) et des trous (h<sup>+</sup>) photogénérés. En effet, la probabilité de recombinaison e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> en phase amorphe, est plus importante que pour la phase cristalline [3].

Dans ce contexte, Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence du temps et de la vitesse de broyage sur l'activité photocatalytique de NPs TiO<sub>2</sub> de structure anatase pure. Outre l'activité photocatalytique qui a été évaluée en fonction de la durée et de l'intensité de broyage des NPs de TiO<sub>2</sub> *via* la dégradation du colorant Méthyle Orange (MeO), les cinétiques de photogénération radicalaire résultantes ont également été sondées. Pour cela, une approche en piégeage du spin (spin scavenger) par RPE a été utilisée en suivant la réduction de la sonde paramagnétique TEMPOL (4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl). L'évolution des propriétés structurales et morphologiques des NPs TiO<sub>2</sub> durant le broyage, ont également été étudiées par la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique en transmission (MET) et la diffusion dynamique de la lumière (DLS pour *dynamic light scattering*). Les propriétés électroniques et optiques ont également été

analysées au moyen de la spectroscopie UV-Visible de l'état solide, en utilisant l'approche dite de Kubelka-Munk.

Notre étude confirme la dégradation de l'activité photocatalytique induit par le broyage, en pointant le phénomène de recombinaison comme un élément clé de cette détérioration.

## **III.2 Evolution des propriétés des nanoparticules de $\text{TiO}_2$ en fonction du temps et de l'énergie de broyage**

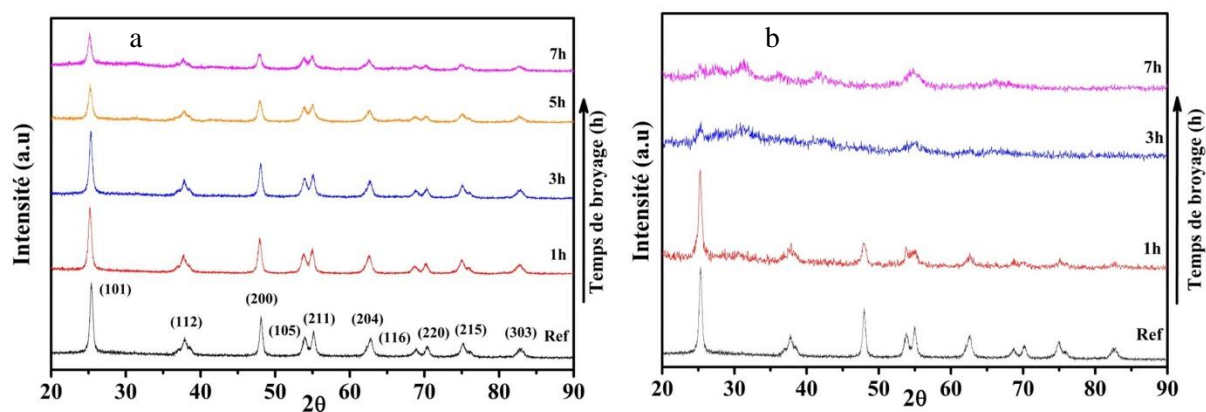
### **III.2.1 Evolution des propriétés structurales par DRX et MET**

Les propriétés structurales du nano- $\text{TiO}_2$  ont été caractérisées par DRX sur poudre et par MET, pour différentes conditions de broyage (temps, vitesses). Les résultats obtenus par ces deux techniques ont été comparés.

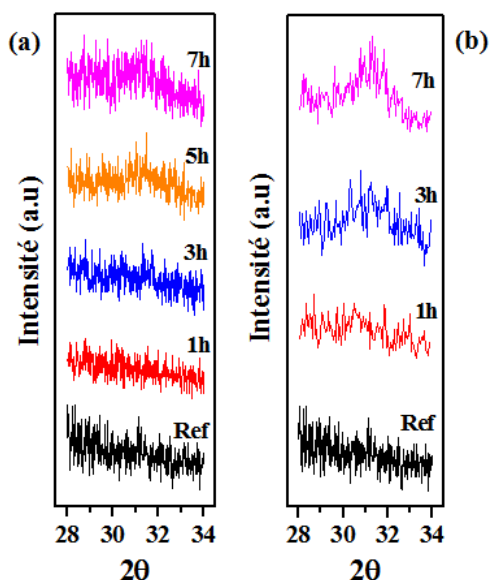
Les diagrammes de DRX de la poudre de  $\text{TiO}_2$  sont présentés dans la figure III.1, pour les deux valeurs de vitesse de broyage ( $\Omega = 200 \text{ tr.min}^{-1}$  et  $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$ ) et de temps de broyage  $t = 1, 3, 5$  et  $7$  heures, et comparées à l'échantillon de référence (Ref) non broyé ( $t = 0\text{h}$ ). Plusieurs pics de diffraction sont observés sur les diagrammes DRX pour la vitesse de  $\Omega = 200 \text{ tr.min}^{-1}$  (Figure III.1.a) aux positions angulaires :  $2\theta = 25^\circ, 37.8^\circ, 48.5^\circ, 53.95^\circ, 55^\circ, 62.6^\circ, 68.9^\circ, 70.1^\circ, 75^\circ$  et  $82^\circ$ . Ces pics ont été respectivement identifiés comme la réflexion des plans de Bragg suivants de la phase anatase : (101), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) et (303).

On note sur cette figure que les intensités des pics sont sensiblement constantes, pour une même valeur de temps  $t$ , dans tous les diagrammes DRX. Pour le broyage à basse énergie (avec la vitesse de  $\Omega = 200 \text{ tr.min}^{-1}$ ), à l'exception des temps de broyages les plus longs ( $5$  et  $7\text{h}$ ), aucun pic supplémentaire n'est observable. A ces temps de broyage, un épaulement apparaît autour de  $2\theta = 30.8^\circ$  (Figure III.2.a) qui peut être attribué à la phase brookite. De plus, à mesure que le temps de broyage augmente, le rapport S/N (signal/bruit) se dégrade et une courbure de la ligne de base aux petits angles se manifeste, synonyme de l'apparition d'une phase amorphe dans le matériau.

Pour le broyage à haute énergie avec la vitesse de  $\Omega = 400 \text{ tr.min}^{-1}$ , on observe clairement que les intensités des pics diminuent rapidement, et après  $t = 1\text{h}$ . Le  $\text{TiO}_2$  s'amorphise. La figure III.1.b traduit cela. On constate également l'apparition d'un pic autour de  $2\theta = 30.8^\circ$  (Figure III.2.b), ce qui indique une transformation partielle de la phase anatase en phase brookite [4].



**Figure III.1:** Diffractogrammes de poudre obtenus par DRX pour des nano- $\text{TiO}_2$  broyées à basse et haute énergies : (a) : 200 et (b) : 400  $\text{tr.min}^{-1}$ , pour différents temps de broyage :  $t = 0$  (Réf), 1, 3, 5 et 7 heures.



**Figure III.2:** Evolution du pic DRX attribué à la phase brookite (centré autour de  $2\theta = 30.8^\circ$ ) en fonction du temps de broyage, pour les vitesses (a) : 200 et (b) : 400  $\text{trs.min}^{-1}$ .

Le broyage mécanique n'influe pas uniquement sur la structure cristalline, mais également sur la taille des cristallites. Afin d'évaluer cet effet, la taille moyenne des grains a été estimée à l'aide des diffractogrammes DRX, par la formule de **Debye-Scherrer** et ce, à partir de la largeur des pics [5], [6]. Les résultats, conséquences de l'équation II.16, sont présentés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Taille moyenne des cristallites en fonction du temps de broyage, pour les vitesses 200 et 400 tr.min<sup>-1</sup>, obtenues par DRX

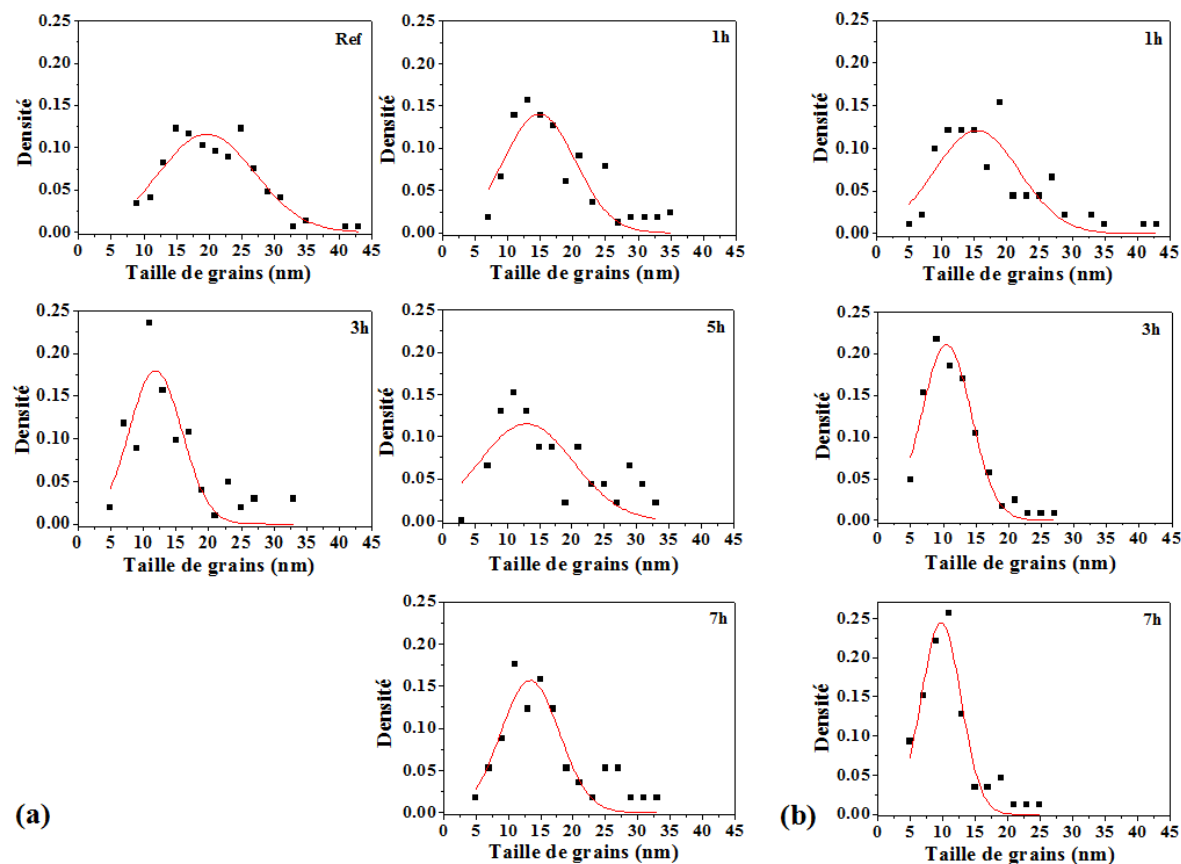
Temps (Heures)	0	1	3	5	7
Taille des grains (nm) DRX (200 tr.min <sup>-1</sup> )	23	18	13	13	13
Taille des grains (nm) DRX (400 tr.min <sup>-1</sup> )	23	19	/	/	/

La taille moyenne des NPs broyées à 5 et 7 heures pour la vitesse de 400 tr.min<sup>-1</sup>, n'a pas été estimée en raison de l'absence de pics et de l'importance du bruit dans les diffractogrammes DRX.

Une seconde approche a consisté en une étude statistique de distribution de tailles de particules observées par MET, *via* le programme de traitement **ImageJ** [7]. Les images de MET ont été traitées de façon à calculer la taille de toutes les particules figurant dans les images. Les données récoltées sont alors ajustées par une fonction gaussienne Eq (III.1), pour donner une taille moyenne  $x_c$  avec un écart-type exprimé par  $\sigma = w/2$

$$Y = Y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad \text{Eq (III.1)}$$

La Figure III.3 présente la distribution en taille des nanoparticules obtenue par MET, pour les deux vitesses de broyage. La taille moyenne des particules est distribuée entre 5 et 35 nm. Les résultats sont présentés dans le tableau III.2.



**Figure III.3 :** Distribution en taille des nanoparticules obtenue par mesure MET de nano- $\text{TiO}_2$  avant (Ref) et après broyage, à différents temps de broyage, avec une vitesse de (a) : 200  $\text{trs.min}^{-1}$  et (b) 400  $\text{trs.min}^{-1}$ .

**Tableau III.2:** Taille moyenne des cristallites en fonction du temps de broyage pour les vitesses 200 et 400  $\text{trs.min}^{-1}$ , obtenues par DRX et TEM

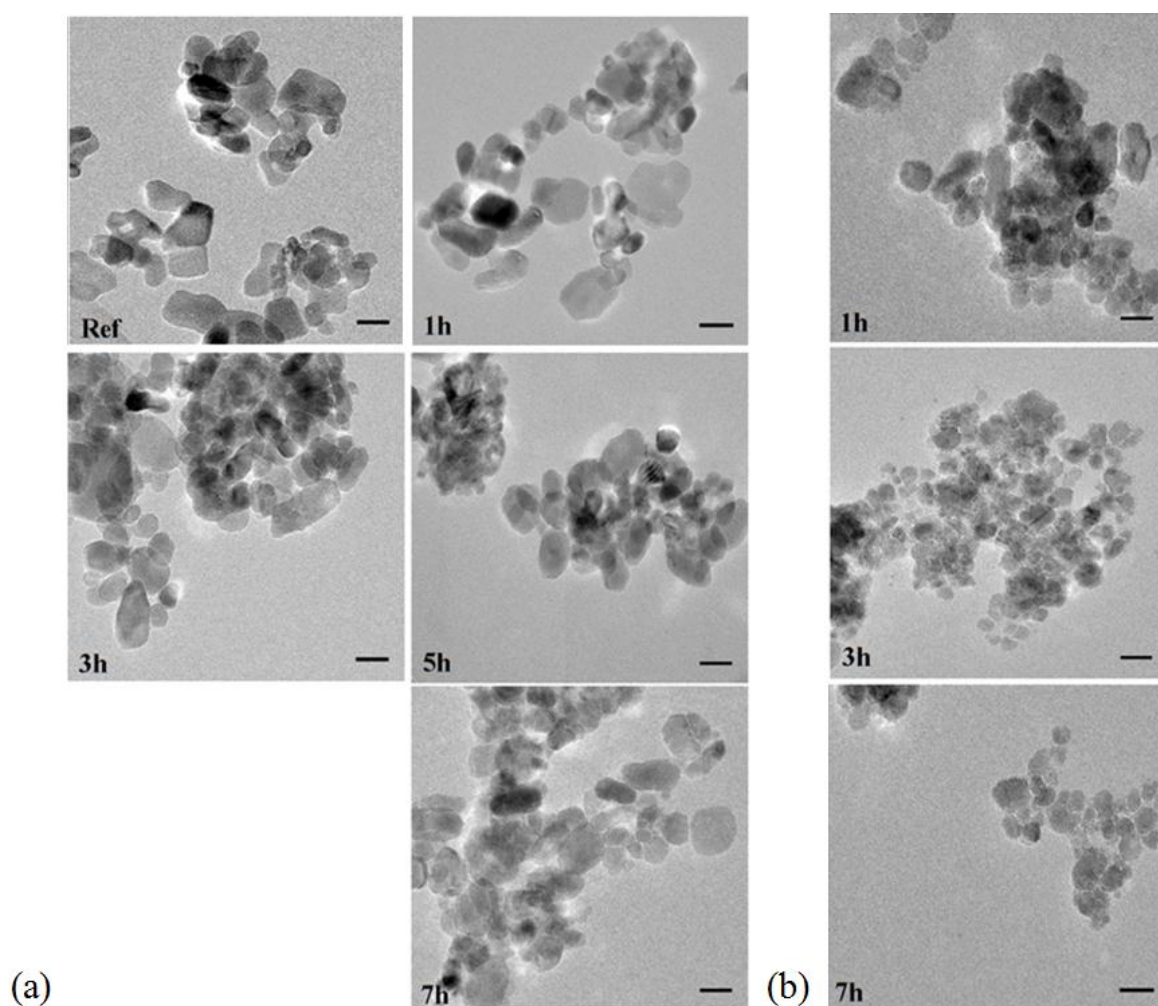
Temps (Heures)	0	1	3	5	7
Taille des grains (nm)					
TEM $\pm \sigma$ (200 $\text{trs.min}^{-1}$ )	$19.9 \pm 6.9$	$14.9 \pm 5.1$	$11.9 \pm 3.9$	$12.9 \pm 5.2$	$13.4 \pm 4.4$
Taille des grains (nm)					
TEM $\pm \sigma$ (400 $\text{trs.min}^{-1}$ )	$19.9 \pm 6.9$	$15.4 \pm 6.2$	$10.5 \pm 3.6$	/	$9.8 \pm 2.8$

A basse énergie (200  $\text{tr.min}^{-1}$ ) et quelque soit la méthode utilisée (DRX ou MET), la taille moyenne des grains diminue d'une vingtaine de nanomètres (Ref) à env. 13 nm, après 3 heures de broyage.

A haute énergie ( $400 \text{ tr.min}^{-1}$ ), les mesures de MET montrent une diminution de la taille des nanoparticules d'un facteur 2 (de 20 à 10 nm), après 3h de broyage.

On observe, comme attendu, que la taille des nanoparticules évolue en fonction du temps de broyage et de l'énergie appliquée. Dans les deux conditions énergétiques, la taille des nanoparticules ne semble plus varier de façon significative après 3h de broyage. Au-delà, le broyage n'affecte donc plus la taille des particules, mais peut dès lors modifier d'autres propriétés intrinsèques des particules, comme par exemple, la création des défauts qui sera discutée dans le paragraphe qui traite les propriétés optiques et électroniques (Voir paragraphe III.2.2).

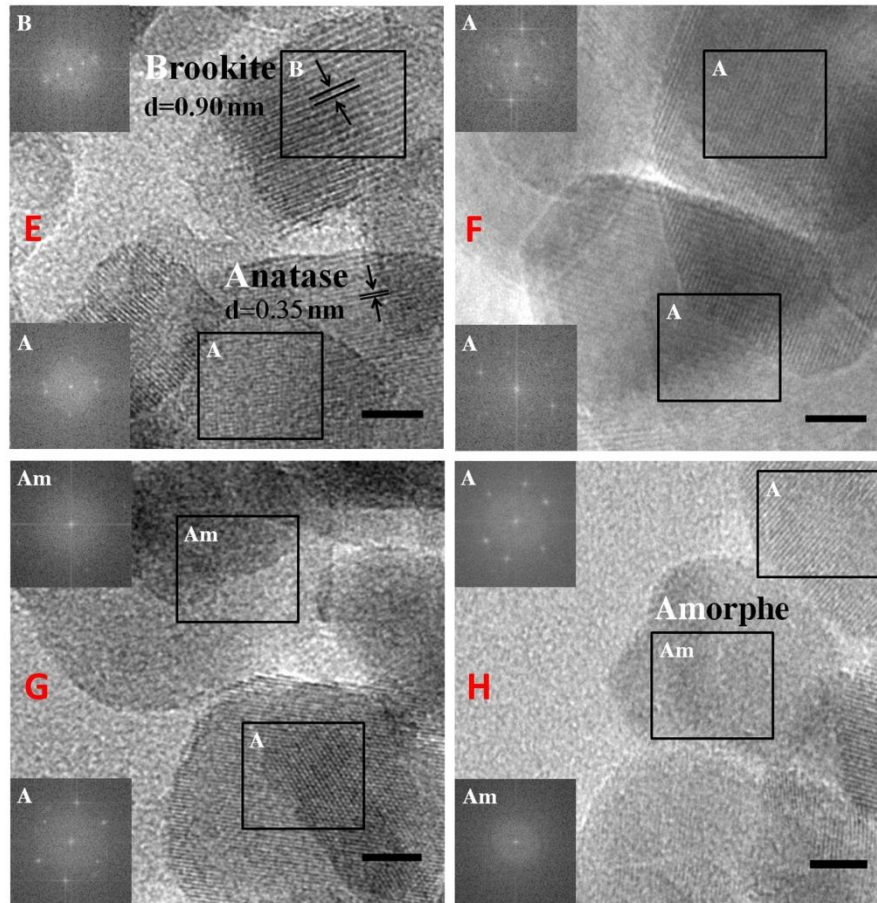
La figure III.4. Illustre les images MET à faible grossissement des NPs  $\text{TiO}_2$ , avant et après broyage, pour les deux vitesses de broyage  $200$  et  $400 \text{ tr.min}^{-1}$ , figures III.4.a et III.4.b, respectivement. Ces images indiquent clairement l'évolution progressive de la taille des particules car on observe l'apparition nouvelle des particules de petites tailles par comparaison avec celles observées pour l'échantillon de référence.



**Figure III.4:** Images MET présentant la morphologie des NPs TiO<sub>2</sub> avant et après broyage à  $t = 0$  (Ref), 1, 3, 5 et 7h, pour deux vitesses (a) : 200 et (b) : 400 trs.min<sup>-1</sup> de broyage. La barre d'échelle correspond à 20 nm.

On sait également qu'une des conséquences possibles du processus de broyage mécanique est l'apparition de phases amorphes et/ou phases instables [8]. Nous avons donc cherché à sonder ces changements structuraux. Pour cela, les images de MET obtenues ont été traitées à l'aide du logiciel de traitement et d'analyse d'image *ImageJ* [7], au moyen de transformées de Fourier rapide (FFT). L'objectif est de distinguer les zones amorphes et cristallines au sein des échantillons broyés. La figure III.5 présente des images de MET réalisées à fort grossissement, avant et après broyage. La zone encadrée en noir est la région sur laquelle la FFT a été effectuée.





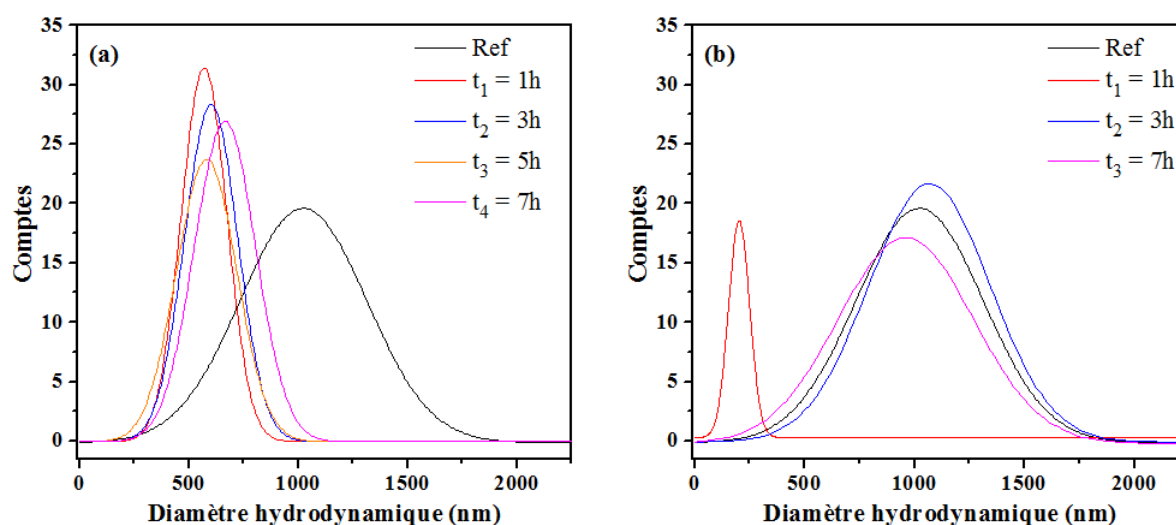
**Figure III.5 :** Images MET de haute résolution mettant en évidence la phase Anatase (A), la phase Brookite (B) et le domaine amorphe (Am). (F avant broyage, E et G après 3h de broyage à 200 trs.min<sup>-1</sup>, H après 3h de broyage à 400 trs.min<sup>-1</sup>). La région encadrée est celle sur laquelle est effectuée la transformée de Fourier rapide (FFT). La barre d'échelle correspond à 5 nm.

Les images obtenues par FFT correspondent à une simulation de clichés de diffraction et dans le cas où le domaine est cristallisé, on observe plusieurs points distribués selon la symétrie cristalline du matériau [9]. La figure III.5.F présente la phase anatase des NPs avant broyage, alors que la figure III.5.E indique la présence de deux structures cristallines après 3 h de broyage à 200 trs.min<sup>-1</sup>. Les distances interréticulaire mesurées,  $d = 0,35 \text{ nm}$  et  $d=0,9 \text{ nm}$ , sont attribuées respectivement au plan (101) de l'anatase (A) [10] et au plan (100) de la phase brookite (B) [10], [11]. De plus, les clichés simulés mettent également en évidence des zones amorphes pour lesquelles seul un point unique est calculé (Am). Les Figures III.5.G et III.5.H, correspondent respectivement au temps de broyage 3h, pour les vitesses de broyage 200 et 400 trs.min<sup>-1</sup>. Des résultats sont observés pour le reste des échantillons broyés, pour des temps supérieurs à 3h, à haute et basse énergies. L'apparition de la phase brookite comme l'amorphisation, sont en accord avec les résultats obtenus par DRX, précédemment décrits.



Une des hypothèses expliquant ces transformations structurales peut être les collisions « bille / poudre / bille » ou « bille / poudre / paroi », qui confèrent une énergie mécanique à la poudre et une énergie thermique par les collisions « bille / paroi » et « bille / bille », augmentant la température locale. Cet apport d'énergie se traduirait par l'amorphisation et l'apparition de phases de type brookite.

Il est connu que les oxydes de métaux de transition, tels que le  $\text{TiO}_2$ , s'agrègent considérablement en suspension aqueuse [12], [13]. Cette agrégation dépend de plusieurs paramètres qui ont été rapportés, à savoir : la valeur du pH de la solution, la force ionique et la densité de charge surfacique [14]–[16]. L'agrégation des NPs de  $\text{TiO}_2$  peut avoir un effet sur la génération d'espèces réactives se déroulant à l'interface eau/ $\text{TiO}_2$  et être influencée par l'état de surface comme de l'état d'agrégation (taille, accessibilité). Pour estimer la taille des agrégats en suspension (assimilée au diamètre hydrodynamique), la diffusion dynamique de la lumière (DLS) a été utilisée. Toutes les conditions de vitesses et temps de broyages ont été ainsi caractérisées en milieu aqueux (eau ultra pure de résistivité  $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Les distributions en taille ont été ajustées par une fonction gaussienne Eq (III.1). Pour des raisons de clarté, seuls les résultats d'ajustements sont représentés dans la figure III.6.



**Figure III.6:** Distribution du diamètre hydrodynamique dans une suspension aqueuse ( $\text{H}_2\text{O}$ ) des NP  $\text{TiO}_2$ , pour une référence ( $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et après broyage, avec deux vitesses de broyage (a) :  $200 \text{ trs}\cdot\text{min}^{-1}$  et (b) :  $400 \text{ trs}\cdot\text{min}^{-1}$ .

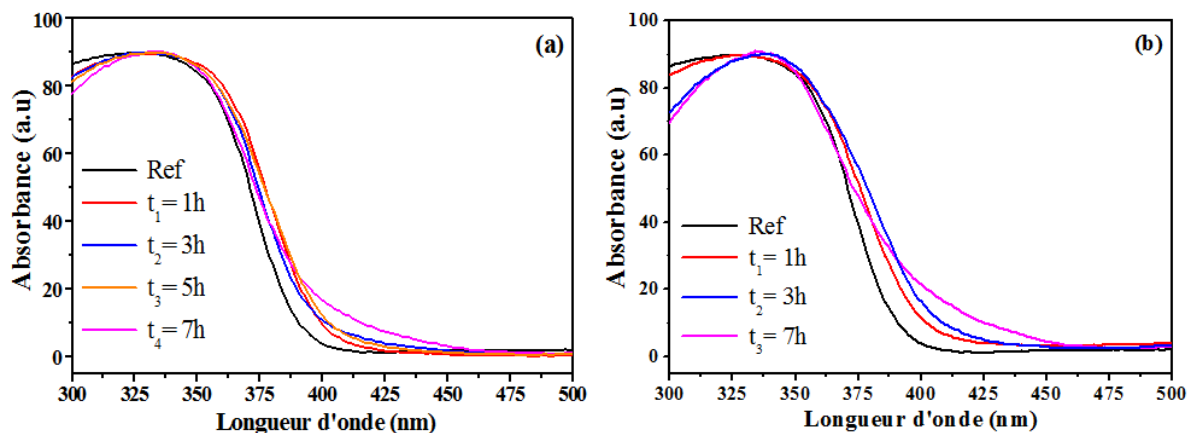
L'échantillon de référence, avant broyage ( $t = 0$ ) et en suspension, a un diamètre hydrodynamique maximal autour de  $1 \mu\text{m}$  (Figure III.6.a) ; on remarque que cette taille reste sensiblement constante autour de  $550 \text{ nm}$ , pour tous les NPs de  $\text{TiO}_2$  broyées à  $200 \text{ trs}\cdot\text{min}^{-1}$ . De manière surprenante mais reproductible, le diamètre hydrodynamique de l'échantillon

broyé à 400 trs.min<sup>-1</sup>, diminue pour atteindre une valeur moyenne centrée autour de 200 nm après 1 heure de broyage, et augmente jusqu'à atteindre 1 µm pour les échantillons broyés à 3 et 7 h, comparable à l'échantillon de référence (figure III.6.b). En outre, bien que les tailles de particules isolées, obtenues par DRX et MET pour des conditions de broyage équivalentes soient similaires (voir tableaux III.1 et III.2), le diamètre hydrodynamique des agrégats ne suit pas cette tendance. Cela suggère une influence importante du broyage sur la nature des états de surface des NPs TiO<sub>2</sub>.

Les propriétés structurales des nanoparticules en fonction des conditions de broyage ayant été caractérisées, nous nous sommes focalisés sur leurs propriétés électroniques et optiques.

### III.2.2 Evolution des propriétés électroniques et optiques

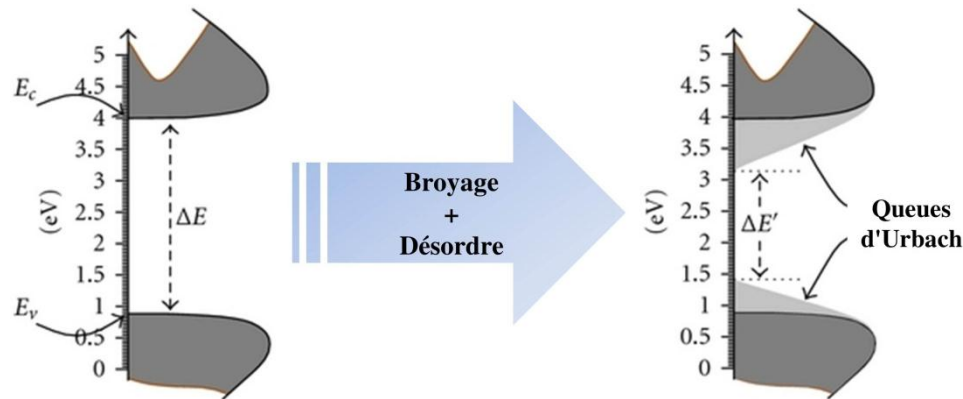
L'activité photocatalytique des NPs TiO<sub>2</sub> est non seulement influencée par les propriétés structurales (structure cristalline, taille des grains, aggrégation), mais aussi par les propriétés électroniques et optiques. Pour accéder à ces informations, la spectroscopie UV-visible a été utilisée en mode réflexion sur poudres et en sphères d'intégration, pour les NPs TiO<sub>2</sub> broyées à basse et haute énergies (Figure III.7).



**Figure III.7:** Spectres UV-visible en réflexion, selon l'approche de Kubelka-Munk, en fonction du temps de broyage :  $t = 0$  (Ref), 1, 3, 5 et 7h à (a) : 200 et (b) : 400 trs.min<sup>-1</sup>

Les courbes d'absorbance indiquent clairement deux régions distinctes : (i) une région de forte absorbance (300-380 nm, dans le domaine UV) (ii) et d'absorbance quasi nulle dans le domaine visible (400-500nm). Le processus de broyage induit un léger déplacement des limites d'absorption vers des valeurs de longueur d'onde plus élevées, par rapport à la poudre non broyée, quelle que soit la vitesse considérée. En conséquence, et sachant que le broyage mécanique génère des défauts de différents types (état de surface, déformations du réseau,

lacunes, interstitiels, dislocations, joints de grains...), des états électroniques supplémentaires apparaissent dans la bande interdite de TiO<sub>2</sub>, modifiant sa taille et la forme (queues de bande). Ces queues de bandes s'étendent des deux côtés du gap, soit vers le maximum énergétique de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction [17] (Figure III.8). Cette création de nouveaux états électroniques est la conséquence d'un désordre structural engendré par le broyage. Ce désordre peut être estimé par l'estimation de l'énergie de gap  $E_g$ , et de l'énergie d'Urbach  $E_U$  [18]–[20]

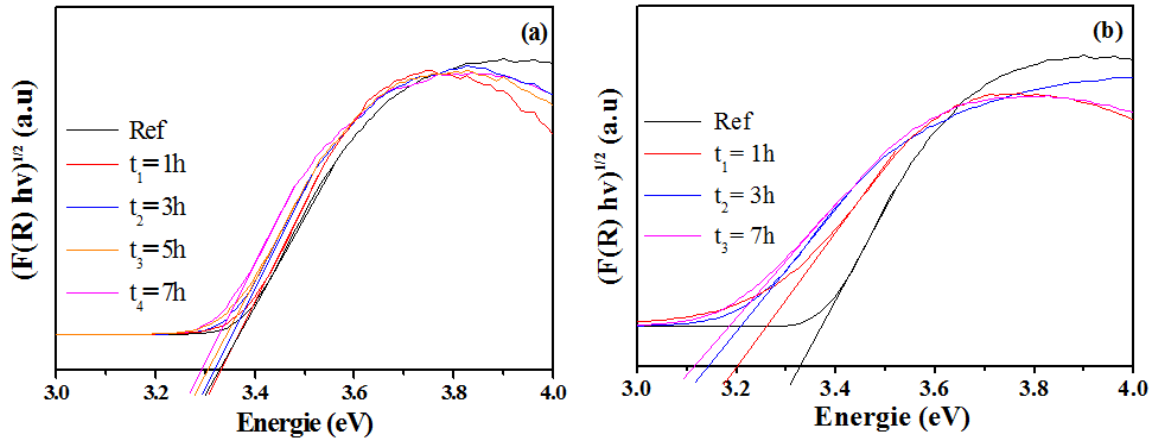


**Figure III.8.** Schéma de modification de la structure de bandes électroniques pour expliquer la diminution de l'énergie de gap et l'apparition des queues d'Urbach, lors du broyage

La Figure III.9 présente l'évolution de l'énergie de gap calculée par la relation de Tauc Eq (III.2), via l'approche de Kubelka-Munk [21]–[24] :

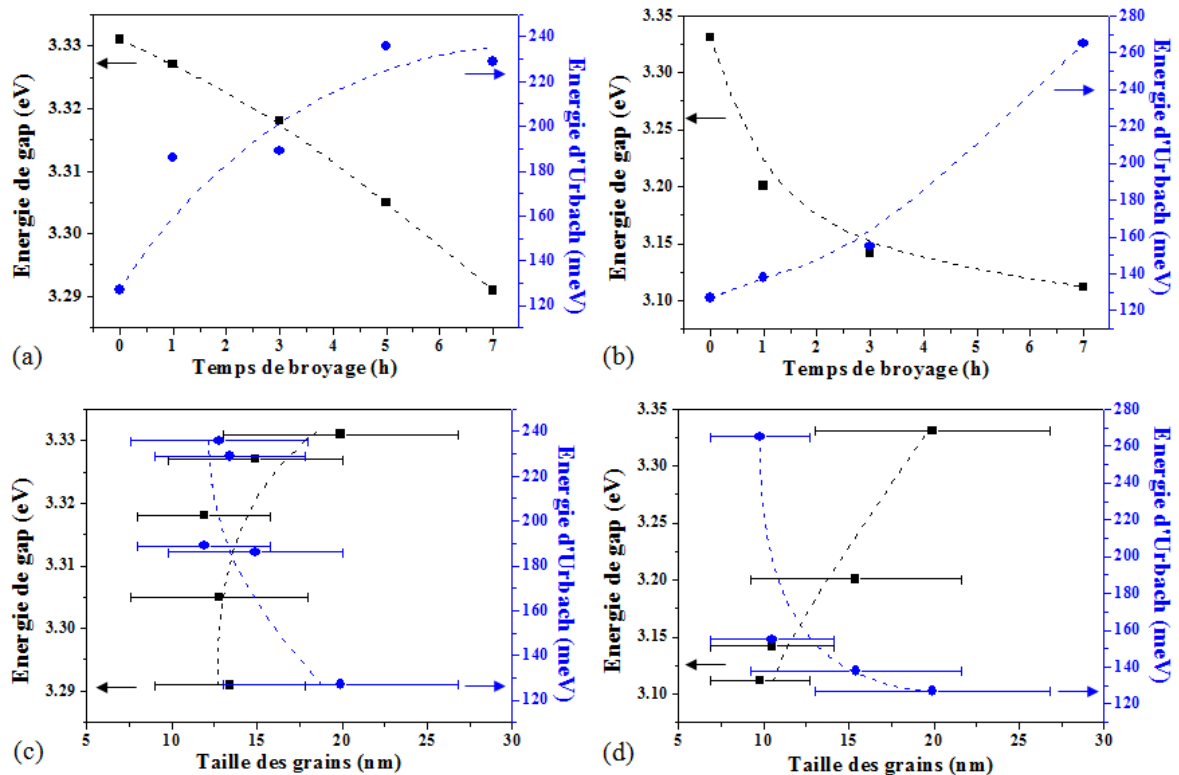
$$(F(R).h\nu)^{1/2} = A (h\nu - E_g) \quad \text{Eq (III.2)}$$

Selon ces résultats, il est clair que la variation de l'énergie de gap dépend des conditions de broyage, car on remarque que lors d'un broyage à haute énergie (400 trs.min<sup>-1</sup>), les énergies de gap varient d'une manière plus importante qu'à basse énergie, avec une baisse de la valeur de  $E_g$  de 3.32 eV pour la poudre de référence, à une valeur de 3.11 eV pour la poudre broyée durant 7h.



**Figure III.9 :** Variation de l'énergie de gap  $E_g$ , estimée par la relation de Tauc pour les NPs  $\text{TiO}_2$  broyées à (a) : 200 et (b) : 400 trs.min<sup>-1</sup>.

Les figures III.10.a et III.10.b représentent les variations respectives de  $E_g$  et  $E_U$  en fonction du temps de broyage, pour les deux valeurs de vitesses de broyage. On constate que, comme attendu,  $E_g$  et  $E_U$  ont des courbes d'évolution opposées. Néanmoins, plus la vitesse de broyage est élevée, plus son influence est évidente pour  $E_g$ , bien plus que pour  $E_U$ .



**Figure III.10 :** Variations de l'énergie de gap  $E_g$  (■) et de l'énergie d'Urbach  $E_U$  (●), en fonction du temps de broyage (panneau supérieur) et de la taille des grains (panneau inférieur) pour les deux vitesses de broyage (a et b) : 200 et (c et d) : 400 trs.min<sup>-1</sup>. L'ajustement en lignes pointillées, est utilisé comme guide pour les yeux.

Enfin, l'influence du broyage sur les variations de l'énergie d'Urbach  $E_U$  et du gap optique  $E_g$  en fonction de la taille de grains est mise en évidence sur les figures III.10.c et III.10.d. Bien que les résultats affichés soient assez dispersés, ils montrent des tendances assez claires dans l'évolution de ces paramètres : pour les deux vitesses,  $E_g$  et  $E_U$  ont des comportements réguliers et dans ce cas aussi opposés.

Dans les NPs de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  est entouré de six ions oxygène formant l'octaèdre  $\text{TiO}_6$  [25]. Le broyage mécanique à haute énergie modifie l'arrangement des ions oxygène autour de  $\text{Ti}^{4+}$ , conduisant à des lacunes d'oxygène, tout en brisant les liaisons Ti-O [26]. Cela augmente la largeur de la bande de défauts et, à son tour, augmente l'énergie d'Urbach. Par conséquent, l'écart de bande diminue [27], ce qui prouve la création des défauts durant le broyage. La densité des défauts augmente donc en fonction du temps et de la vitesse de broyage.

### **III.3 Etude de l'activité photocatalytique des NPs de $\text{TiO}_2$ broyées à haute et basse énergies, par la dégradation du Méthyle Orange (MeO)**

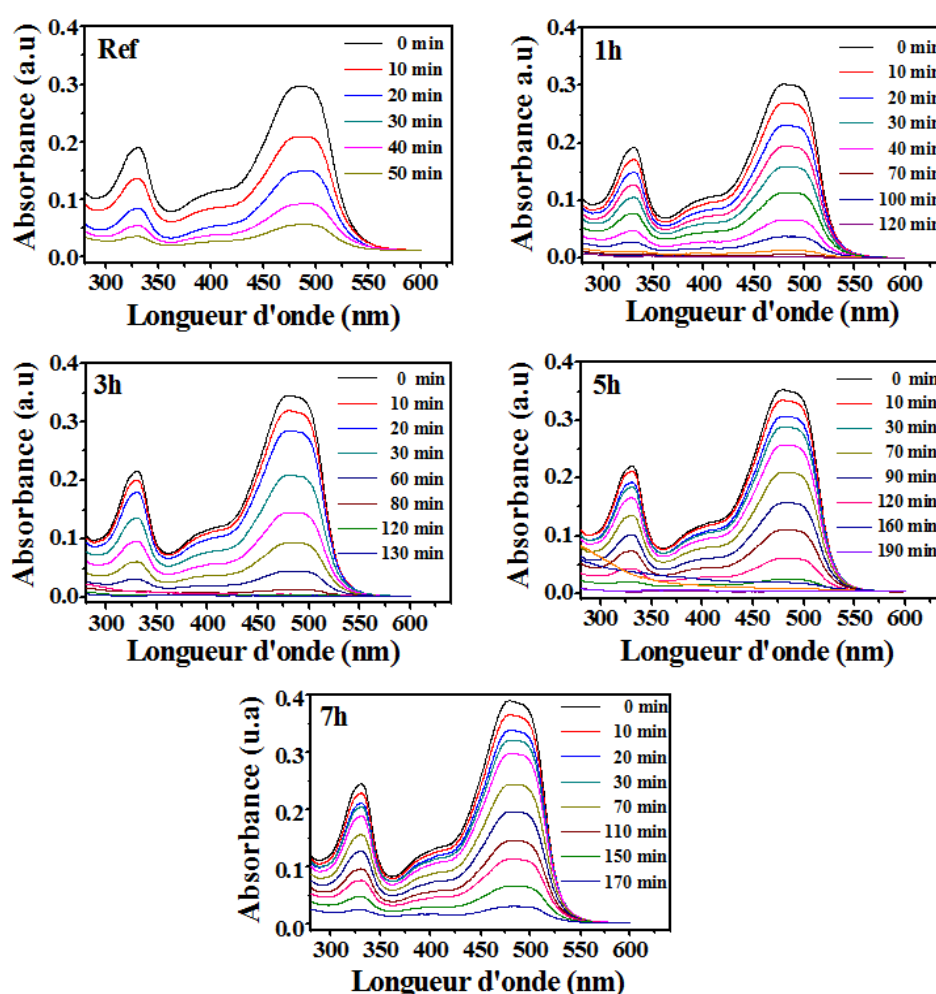
La photoactivité du dioxyde de titane a été découverte en 1972 par Fujishima et Honda [28], en effectuant la photolyse de l'eau à la surface d'une électrode de  $\text{TiO}_2$ . Depuis, l'étude de la photoactivité du  $\text{TiO}_2$  s'est fortement répandue, notamment pour dégrader divers polluants. Nous pouvons citer à titre d'exemple les pesticides [29]–[31], les insecticides [32]–[34], les composés azotés [35]–[39] et les colorants [40]–[45].

Le méthyl Orange (MeO) est utilisé comme molécule modèle dans le cadre des études de photodégradation relative aux polluants [46]. Dans notre cas, sa dégradation sous l'action d'espèces réactives (de type ERO) générés par du  $\text{TiO}_2$  en suspension, se caractérise par une décoloration du MeO. Ceci est dû à la suppression de la conjugaison de la molécule, du fait de la rupture de la liaison  $\text{N}=\text{N}$  qui entraîne la génération d'intermédiaires de dégradation contenant le cycle benzénique [47]. Dai et al [48] montrent que cette dégradation est impliquée dans trois processus intermédiaires non indentifiables séparément: dé-méthylation, méthylation et hydroxylation. Le radical  $\text{OH}^\bullet$  est impliqué dans chacun de ces processus.

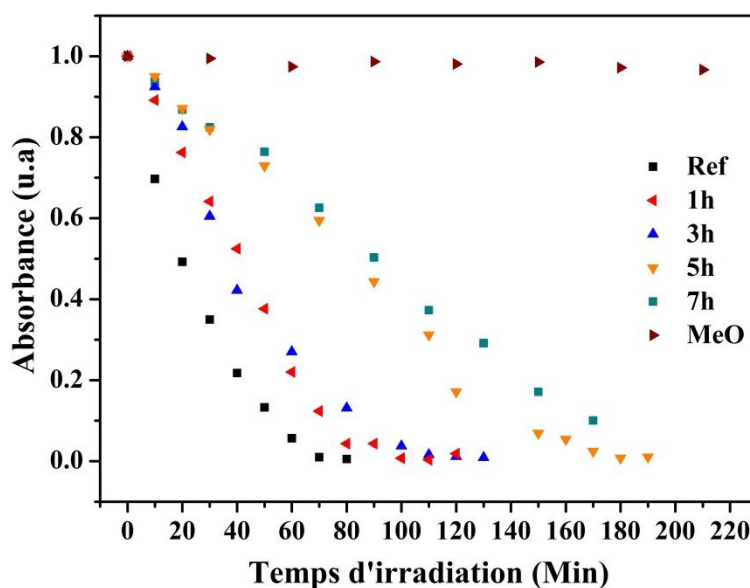
L'activité photocatalytique a été évaluée par la photodégradation du MeO sous irradiation UV, en présence des NPs  $\text{TiO}_2$  broyées à basse et forte énergies. Les résultats seront présentés et discutés dans les paragraphes suivants.

### III.3.1 A basse énergie de broyage et en fonction du temps de broyage

L'irradiation UV d'une solution de MeO dans l'eau, en présence d'une suspension des NPs TiO<sub>2</sub>, conduit à une diminution progressive des deux bandes d'absorption principale du méthyle orange, comme le montre la figure III.11. La comparaison de la cinétique de la dégradation entre les différents échantillons est obtenue par le calcul de l'intensité maximale de chaque spectre à  $\lambda = 480$  nm. Les courbes de dégradations induites par les échantillons broyés à basse énergie sont présentées dans la figure III.12. On observe que la cinétique de dégradation la plus rapide correspond à celle produite par les NPs non broyées et la cinétique de dégradation des échantillons broyés est ralentie lorsque le temps de broyage augmente.



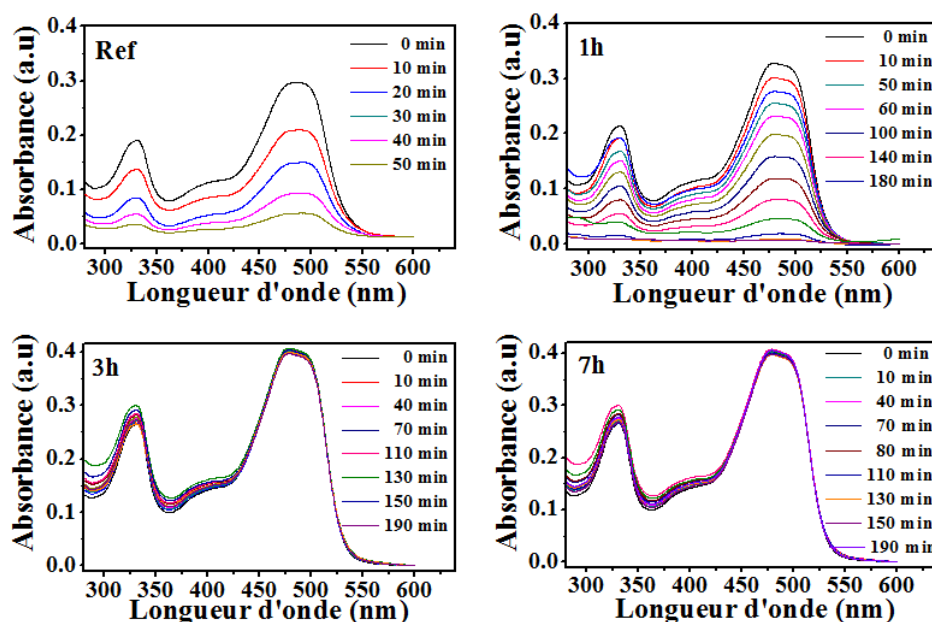
**Figure III.11:** Evolution des spectres d'absorption du MeO sous irradiation UV, en présence de NPs TiO<sub>2</sub> broyées, avec une vitesse 200 trs.min<sup>-1</sup>, à  $t = (\text{Ref}), 1, 3, 5$  et  $7$  heures.



**Figure III.12:** Evolution de la dégradation photocatalytique de MeO, en absence et présence de NPs de  $\text{TiO}_2$ , en fonction du temps d'irradiation UV, pour des temps de broyage  $t = (\text{Ref})$ , 1, 3 et 7 heures, à une vitesse  $200 \text{ trs.min}^{-1}$

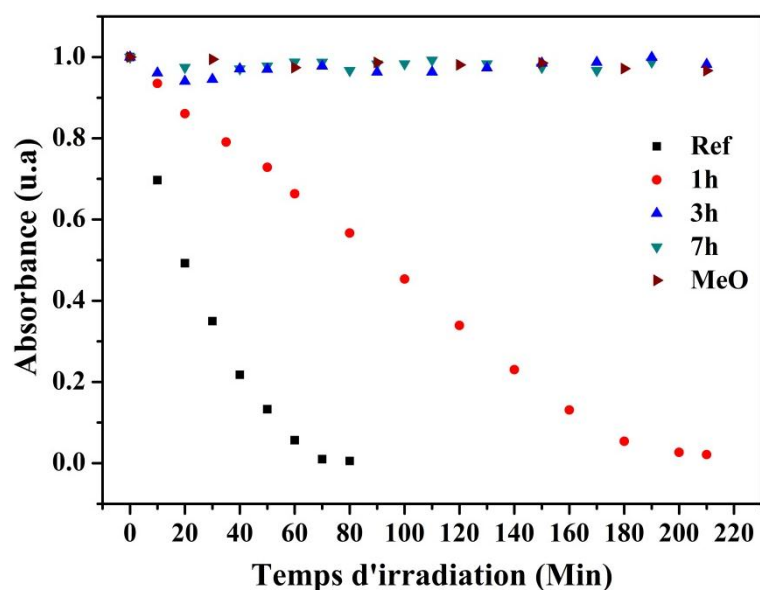
### III.3.2 A haute énergie de broyage et en fonction du temps de broyage

D'après les spectres d'absorption de MeO (Figure III.13), la photodégradation de MeO n'est observé uniquement que pour les NPs ayant subi 1 heure de broyage à  $400 \text{ trs.min}^{-1}$ . Au-delà (3 et 7 h), aucune dégradation significative n'est observée.



**Figure III.13 :** Evolution des spectres d'absorption du MeO, sous irradiation UV, en présence de NPs  $\text{TiO}_2$  broyées, à  $t = (\text{Ref})$ , 1, 3 et 7heures, avec une vitesse  $400 \text{ trs.min}^{-1}$ .





**Figure III.14:** Dégradation photocatalytique, en fonction du temps d'irradiation UV, de MeO en solution aqueuse, en présence de NPs  $\text{TiO}_2$ , pour des temps de broyage  $t = (\text{Ref}), 1, 3$  et  $7\text{h}$  à une vitesse  $400\text{ trs.min}^{-1}$ .

Clairement, l'effet du broyage à haute énergie a un impact plus important qu'à basse énergie. En effet, une diminution drastique de la cinétique de dégradation est constatée après seulement 1 heure de broyage. Mais au-delà de 1h et pour les échantillons broyés durant 3 et 7 heures, on observe la disparition de l'activité photocatalytique (Figure III.14).

En conclusion, malgré la diminution en taille des NPs durant le broyage, qui a pour conséquence directe une augmentation de la surface spécifique, l'activité photocatalytique des NPs broyées a été fortement impactée jusqu'à sa disparition. Cette effet peut avoir plusieurs origines : (1) l'augmentation du degré d'amorphisation durant le broyage, cette dernière, la phase amorphe, étant photocatalytiquement inactive [49], [50], (2) la création de défauts qui contribuent à l'augmentation de la recombinaison électrons/trous, limitant leur rôle dans la génération des ERO. Afin d'investiguer ce processus, nous avons étudié par RPE l'effet du broyage mécanique sur la génération d'espèces réactives.



### III.4 Etude de la photogénération radicalaire des NPs broyées à haute et basse énergies par RPE, couplée au piégeage de spin.

#### III.4.1 Préparation des suspensions

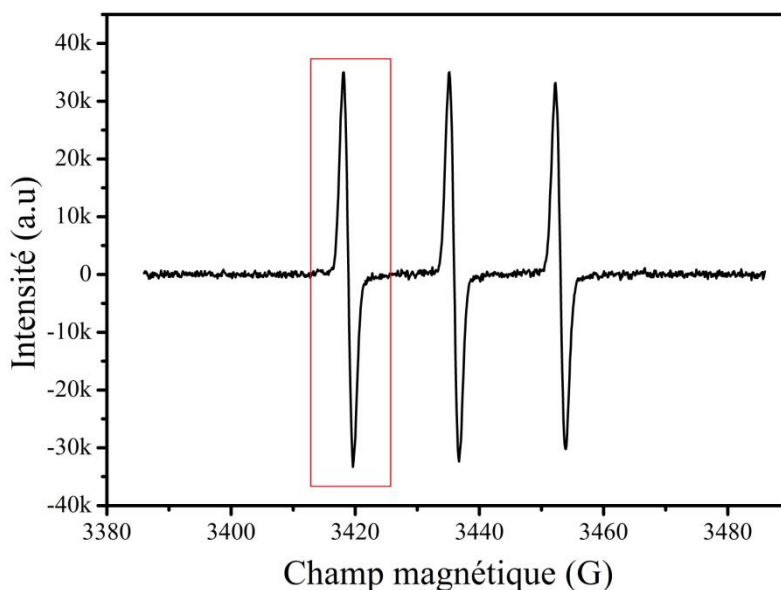
La préparation des échantillons suit un protocole appliqué à tous les échantillons, avec une concentration de NPs  $\text{TiO}_2$  de  $0.1 \text{ g.L}^{-1}$  et une concentration de molécule piège (TEMPOL) de  $200 \text{ }\mu\text{M}$  ; la suspension est préparée dans l'eau ultra pure ( $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ) (Figure III.15). Ce protocole est décrit ci-après :

- Un volume de  $100 \text{ }\mu\text{L}$  de NPs  $\text{TiO}_2$  d'une suspension mère à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  est ajouté à un volume de  $860 \text{ }\mu\text{L}$  d'eau ultra pure.
- Un volume de  $40 \text{ }\mu\text{L}$  TEMPOL à  $5 \text{ mM}$  est ajouté dans la suspension et agité (vortex).
- $50 \text{ }\mu\text{L}$  de la suspension (NP  $\text{TiO}_2$  / TEMPOL) sont ensuite transférés dans des capillaires (Hirschmann ringcaps) et scellés aux deux extrémités.
- Le capillaire est immédiatement placé dans la cavité du spectromètre de RPE afin d'enregistrer un spectre à  $t = 0$  avant l'irradiation. Celui-ci correspond à l'intensité du signal de référence  $I_0 = I(t=0)$ .



**Figure III.15:** Schéma d'un capillaire rempli par la suspension NPs  $\text{TiO}_2$  / TEMPOL et scellé aux deux extrémités.

Le calcul de l'intensité du signal RPE des spectres TEMPOL est obtenu à l'aide de programmes développés au laboratoire et basés sur la boîte à outils *Easyspin*, sous environnement MATLAB, créés et développés par le Dr. Stefan Stoll [51]. L'intensité du signal est estimée par la double intégrale de la raie à bas champ du spectre du TEMPOL, comme indiqué (cadre rouge) dans la Figure III.16, et après correction de la ligne de base par un polynôme d'ordre 1.

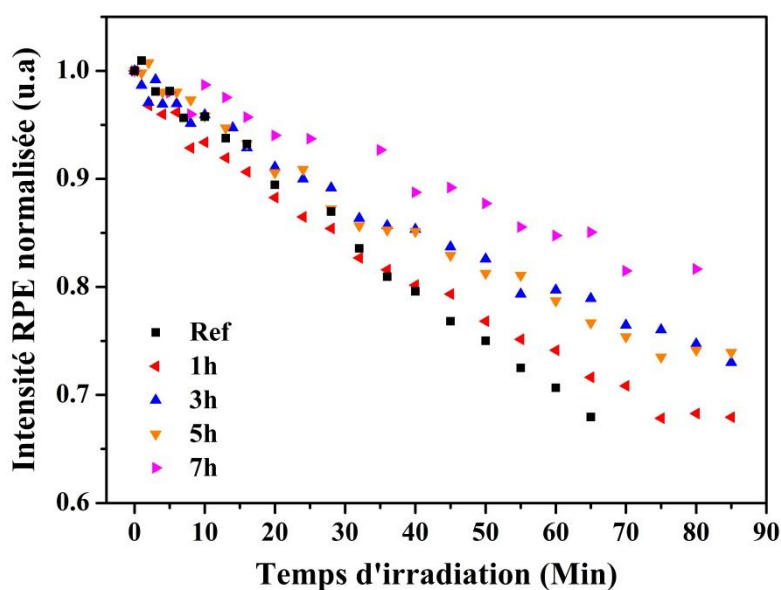


**Figure III.16:** Signal RPE du TEMPOL. La raie à bas champ encadrée est utilisée pour évaluer l'intensité du signal RPE par double intégration.

L'intensité ainsi déterminée est donc inversement proportionnelle à la quantité des radicaux piégés par le TEMPOL, pour un temps d'irradiation donné. L'intensité du signal de RPE est normalisée par rapport à l'intensité du signal avant illumination  $I_0 = I(t=0)$ .

#### III.4.2 A basse énergie de broyage et en fonction du temps de broyage

La Figure III.17 montre l'évolution relative de l'intensité du signal du TEMPOL  $I = I(t)$  en fonction du temps (t) d'illumination de la suspension sous UV. Cette diminution est attribuée à la réduction du TEMPOL en sous-produits (diamagnétiques) non détectables en RPE, suite à la réaction de la sonde paramagnétique avec les espèces photogénérées ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$  et/ou  $\text{e}^-$ ) [52]. En effet, L'intensité du signal TEMPOL est constante sous irradiation UV en absence de NPs  $\text{TiO}_2$  [53].

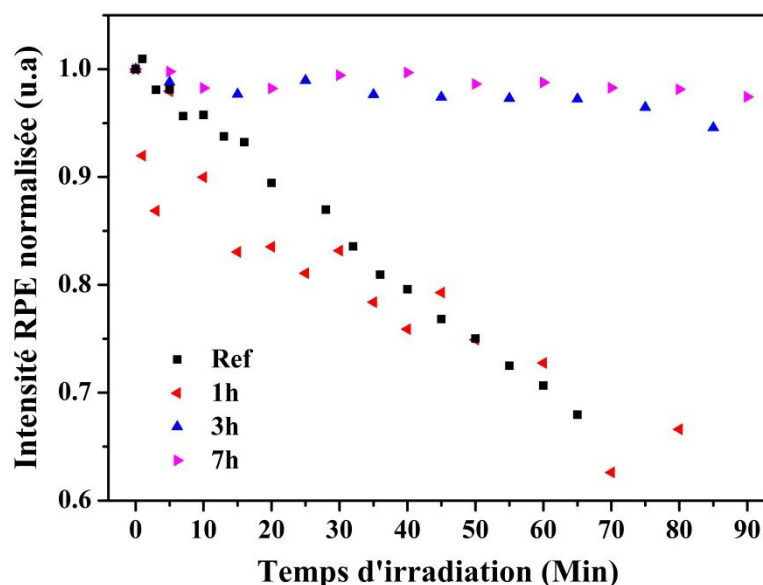


**Figure III.17:** Evolution de l'intensité  $I = I(t)$  du signal RPE de TEMPOL en fonction du temps d'irradiation, en suspension aqueuse ( $\text{NP TiO}_2$   $0.1 \text{ g.L}^{-1}$ ), normalisée par l'intensité obtenue avant illumination ( $I_0$ ). Les données présentées concernent les NPs broyées avec une vitesse de  $200 \text{ trs.min}^{-1}$ , à différents temps de broyage  $t = 1, 3, 5$  et  $7$  heures, ainsi que les NPs non broyées (Ref).

L'allure générale des cinétiques de photogénération d'espèces radicalaires pour les NPs broyées à basse énergie présentent clairement un ralentissement en fonction du temps de broyage.

### III.4.3 A haute énergie de broyage et en fonction du temps de broyage

Concernant les NPs broyées à haute énergie, la cinétique de la photogénération des ERO est encore plus drastiquement affectée : comme observé pour la dégradation du méthyl orange (voir paragraphe III.3.2), au-delà de 1 heure de broyage, aucune activité significative n'est observée (Figure III.18) et ce, jusqu'à 90 minutes d'exposition aux UV.

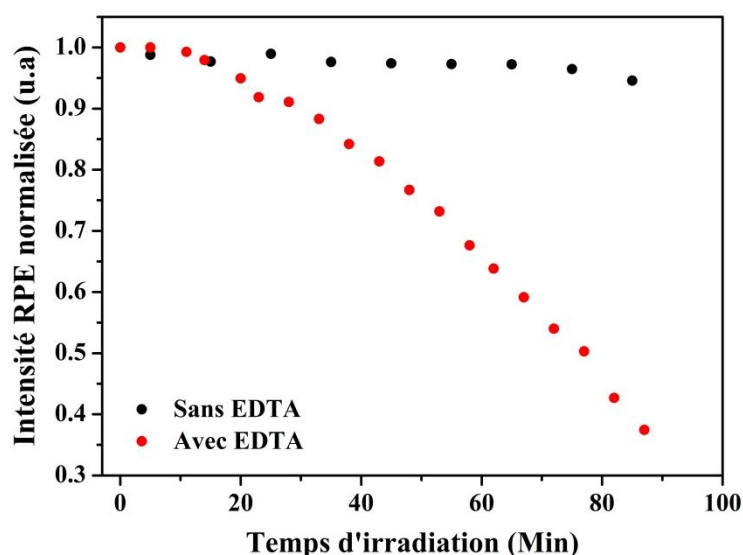


**Figure III.18:** Evolution de l'intensité  $I = I(t)$  du signal RPE de TEMPOL en fonction du temps d'irradiation, en suspension aqueuse ( $\text{NP TiO}_2$   $0.1 \text{ g.L}^{-1}$ ), normalisée par l'intensité obtenue avant l'illumination ( $I_0$ ). Les données présentées concernent les NPs broyées avec une vitesse de  $400 \text{ trs.min}^{-1}$ , à différents temps de broyage  $t = 1, 3$  et  $7$  heures, ainsi les NPs non broyées (Ref).

De même que dans le cas de photodégradation du MeO, la cinétique de la disparition de la sonde paramagnétique en fonction du temps d'irradiation UV est ralentie lorsque le temps et / ou la vitesse de broyage augmente (Figures III.17 et III.18). La dégradation des propriétés photocatalytiques observées pour les deux expériences (la dégradation du MeO et la réduction du TEMPOL), est fortement affectée par l'apparition de la phase amorphe et/ou l'augmentation de la densité de défauts, fortement corrélées au temps et à l'intensité du broyage.

#### III.4.4 Photogénération radicalaire des NPs $\text{TiO}_2$ amorphes

Il a été rapporté que la phase amorphe de  $\text{TiO}_2$  est moins photocatalytique que les phases cristallines : anatase, brookite et Rutile [3], et que la phase amorphe est photocatalytiquement inactive [50] ; effectivement, ce résultat a été obtenu dans notre étude (Voir figure III.14). Cependant, dans une étude approfondie que nous avons effectuée et qui consiste à suivre la photogénération radicalaire par les NPs  $\text{TiO}_2$  broyées pendant 7h à haute énergie ( $400 \text{ trs.min}^{-1}$ ) et qui présente un amorphe (Voir figure III.1.b), la photogénération radicalaire par un amorphe est possible en présence d'un donneur sacrificiel d'électron EDTA « acide éthylène diamine tétra-Acétique » (en anglais Ethylenediaminetetraacetic acid).



**Figure III.19:** Evolution de l'intensité  $I = I(t)$  du signal RPE de TEMPOL en fonction du temps d'irradiation, en suspension aqueuse de NPs TiO<sub>2</sub> amorphe (7h à 400 trs.min<sup>-1</sup>), en présence et absence du donneur sacrificiel EDTA d'une concentration 0.1 M et un PH = 6.5.

La figure III.19 illustre l'évolution du signal RPE du TEMPOL, en présence et absence d'EDTA dans la suspension TiO<sub>2</sub>. En absence d'EDTA, l'intensité du signal TEMPOL est maintenue constante ; néanmoins en présence d'EDTA, on constate une disparition de l'intensité du signal TEMPOL durant le temps d'irradiation. La présence d'EDTA au sein de la suspension sous irradiation UV, contribue à la diminution du taux de recombinaison des charges  $e^-/h^+$  dans le matériau amorphe et augmente la possibilité aux électrons d'atteindre la surface, ce qui engendre une réactivation de la photogénération radicalaire de la phase amorphe de NPs TiO<sub>2</sub>, représentée par la dégradation de l'intensité du TEMPOL.

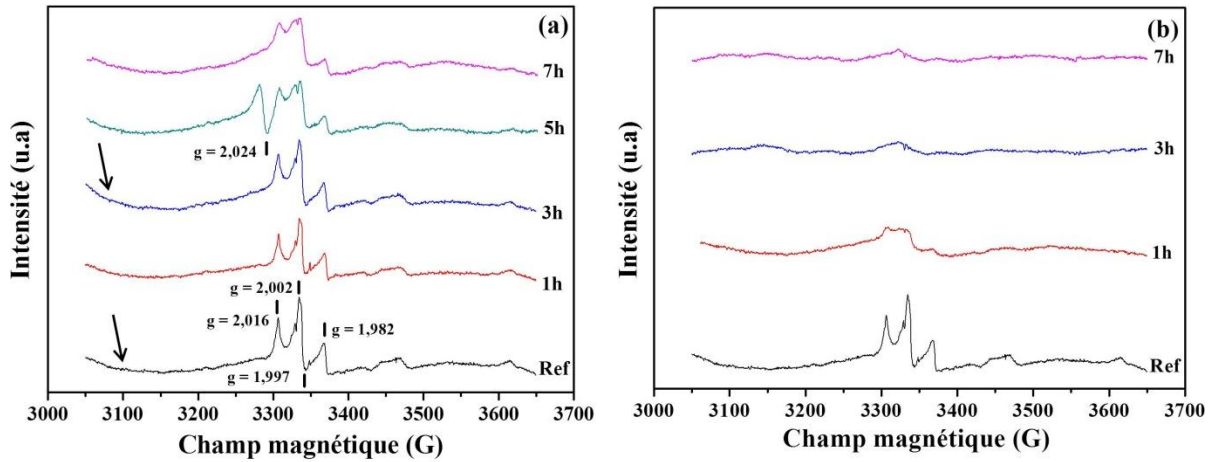
Attendu que les mécanismes de photogénération sont des phénomènes de surface, l'utilisation de la RPE à basse température peut être employée comme technique pouvant sonder l'évolution des états de surfaces paramagnétiques situés en surface des nanoparticules broyées [54], [55].

### III.5 Caractérisation par RPE en onde continue et à basse température des NPs TiO<sub>2</sub> broyées

Un certain nombre de travaux dans la littérature portent sur la caractérisation par RPE des états de surfaces du TiO<sub>2</sub> [56]–[59]. Ceux-ci sont susceptibles d'être impliqués dans la photogénération de radicaux. Pour ce faire, les conditions expérimentales imposent de

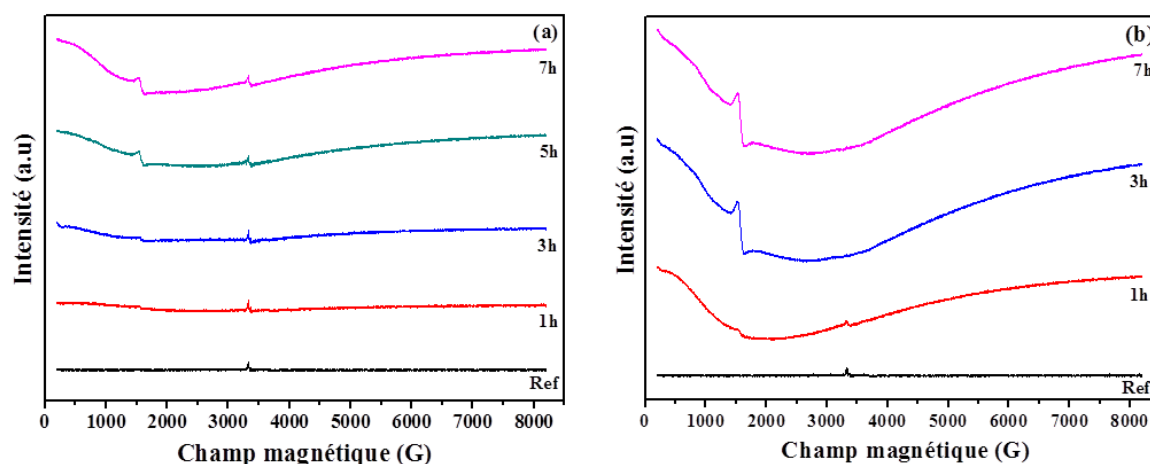
travailler à basse température [59] pour permettre l'accession aux états électroniques des défauts et états de surfaces.

L'évolution du signal RPE caractéristique de la phase anatase à basse température (25 K), suivant les conditions de broyage, est présentée dans les figures III.20 et III.21.



**Figure III.20:** Spectres RPE enregistrés à basse température (25 K) sous atmosphère contrôlée (30 mbars d'hélium) de NPs TiO<sub>2</sub> (60 mgrs) broyées ou non à (a) : 200 trs.min<sup>-1</sup> et (b) : à 400 trs.min<sup>-1</sup>.

Les valeurs du facteur g calculées par l'équation (II.16) pour l'échantillon de référence, établissent la signature RPE du TiO<sub>2</sub> dans sa phase anatase. Plus précisément, les valeurs de g  $\approx$  2.016 et 2.002 sont attribuées respectivement à la présence d'ions superoxydes de type  $O_2^{\bullet-}$  et  $O^{\bullet-}$  à la surface des nanoparticules, tandis que les signaux à g  $\approx$  1.997 et 1.982 sont attribués au Ti<sup>3+</sup> dans la phase anatase [54], [57], [58]. A basse énergie (Figure III.20.a), il apparaît que cette signature caractéristique de ces états de surface est altérée de façon progressive en fonction du temps de broyage. L'effet est obtenu plus rapidement à haute énergie (Figure III.20.b) où la forte altération structurale induite par le broyage, se traduit par une disparition du signal spécifique après 1h de broyage. Ce comportement corrobore directement les résultats obtenus pour la photogénération d'espèces réactives, tant par piégeage de spin que par dégradation du méthyle orange. La disparition des états paramagnétiques liés à l'altération de la surface lors du broyage, contribue à la diminution de la photogénération et aussi à la dégradation de l'activité photocatalytique des NPs après broyage.



**Figure III.21 :** Spectres RPE enregistrés à 25 K, pour différents temps de broyage (heures) sous vide (30 mbars), pour 60 mgrs de NPs  $\text{TiO}_2$  broyées à (a) : 200 trs.min<sup>-1</sup> et à (b) : 400 trs.min<sup>-1</sup>

L'apparition d'une large ligne de base visible à bas champ (*ca.* 3100 G Figure III.20.a (flèche)) nous a incités à sonder une plus large gamme de champs (8000 G) pour les deux vitesses de broyage (Figure III.21). Deux aspects sont à noter : (1) la présence d'un signal à  $g \approx 4.31$  attribué à l'ion  $\text{Fe(III)}$  et (2) un signal très large attribué au fer métallique [60], [61]. Cette contamination est attribuée au processus de broyage planétaire par des sphères métalliques. La contamination par des entités paramagnétiques dans la poudre semble être plus importante et obtenue plus rapidement à haute qu'à basse énergie. Une telle contamination est probablement due à l'usure des matériels utilisés pour le broyage et pourrait contribuer à la baisse de l'activité photocatalytique des NPs broyées. Il peut apparaître paradoxal que l'activité catalytique disparaisse après introduction d'ions fer, du fait que son activité catalytique est connue dans de nombreux systèmes [19], [62], [63] (*eg.* Réaction de Fenton [64]). On peut supposer que la contamination par le fer se trouve sous forme de particules de fer métallique oxydées en surface ( $\text{Fe(III)}$ ), qui n'ont aucun impact sur les propriétés photophysiques de l'oxyde de titane.

### III.6 Conclusion

Les propriétés photocatalytiques des poudres TiO<sub>2</sub> traitées par broyage mécanique ont été évaluées vis-à-vis de la dégradation photocatalytique de la molécule méthyle orange MeO, ainsi que par l'étude de la photogénération radicalaire réalisée par spectrométrie de RPE. Dans les deux cas, le broyage montre un effet délétère quant à l'activité photocatalytique des NPs. Cette altération est la conséquence du changement de différentes propriétés des NPs lors du broyage. D'une part, la caractérisation des propriétés structurales par DRX et TEM a bien montré la transformation de la phase anatase vers la phase brookite, parallèlement à une amorphisation. S'il est établi que la brookite est moins photoactive que l'anatase, l'état amorphe est quant à lui complètement inactif, du fait d'une très forte probabilité de recombinaison des paires  $e^-/h^+$  photogénérés sur la surface et dans le volume de la particule. Cet effet a été expérimentalement mis en évidence dans ce travail, à l'aide d'un donneur d'électron sacrificiel. En effet, en comblant les trous photogénérés et donc en limitant leur recombinaison avec les électrons de la bande de conduction, une photoactivité conséquente est retrouvée, alors qu'en absence de donneur d'électron, aucune activité n'est observée. C'est donc bien la forte probabilité de recombinaison des paires électrons trous qui est le facteur limitant de la photoactivité des particules broyées mécaniquement et présentant une forte altération structurale. D'autre part, la caractérisation des propriétés optiques et électroniques, effectuée par spectroscopie UV-visible, met en évidence la création de défauts au sein de la structure cristalline. Ceux-ci sont impliqués dans la baisse d'activité, car les défauts contribuent à augmenter le taux de la recombinaison électron / trous et empêchent leur présence en surface pour participer à la génération des espèces réactives. De plus, l'étude en RPE à basse température a clairement mis en évidence : (1) la détérioration de la signature caractéristique de la phase anatase du TiO<sub>2</sub> susceptible d'être impliquée dans la photogénération d'espèces réactives et ce, jusqu'à sa totale disparition à haute énergie, pour des temps de broyage supérieurs à 1h. (2) la présence de contaminants métalliques (fer), issus du matériel de broyage et ne participant pas aux phénomènes impliqués.

Lors des études menées en suspension, il a été remarqué que des paramètres intrinsèques à cette approche et difficilement contrôlables, influent sur l'efficacité des processus de photogénération (**ref 2016 david**). A titre d'exemple, l'état d'agrégation des NPs de TiO<sub>2</sub> en solution aqueuse, nivelle la surface spécifique accessible, cet état semblant difficilement contrôlable. De plus, le phénomène de sédimentation induit une évolution continue dans le temps, délicat à considérer. Afin de pallier à ces difficultés rencontrées, inhérentes à la



suspension, une approche alternative et originale est proposée dans le chapitre qui suit pour étudier le mécanisme de photogénération d'électrons, de façon reproductible et quantifiable, nécessaire à toute compréhension fondamentale et modélisation.

### III.7 Références Bibliographiques

- [1] K. Saitow and T. Wakamiya, "130-fold enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalytic activities by ball milling," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 3, p. 031916, Jul. 2013.
- [2] S. Bégin-Colin et al., "On the Origin of the Decay of the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Powders Ground at High Energy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 38, pp. 16589–16602, Sep. 2009.
- [3] H. Kominami, S. Murakami, J. Kato, Y. Kera, and B. Ohtani, "Correlation between some physical properties of titanium dioxide particles and their photocatalytic activity for some probe reactions in aqueous systems," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 40, pp. 10501–10507, 2002.
- [4] A. A. Vargeese and K. Muralidharan, "Anatase–brookite mixed phase nano TiO<sub>2</sub> catalyzed homolytic decomposition of ammonium nitrate," *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 3, pp. 1314–1320, Sep. 2011.
- [5] S. Sugapriya, R. Sriram, and S. Lakshmi, "Effect of annealing on TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 124, no. 21, pp. 4971–4975, Nov. 2013.
- [6] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, Apr. 1978.
- [7] "ImageJ." [Accessed: 03-Nov-2016].
- [8] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, Jan. 2001.
- [9] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, and G. Oskam, "Phase-pure TiO(2) nanoparticles: anatase, brookite and rutile," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 14, p. 145605, Apr. 2008.
- [10] L. Pan, H. Huang, C. Keat Lim, Q. Yao Hong, M. Siu Tse, and O. Kiang Tan, "TiO<sub>2</sub> rutile –anatase core–shell nanorod and nanotube arrays for photocatalytic applications," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 11, pp. 3566–3571, 2013.
- [11] H. Zhao, L. Liu, J. M. Andino, and Y. Li, "Bicrystalline TiO<sub>2</sub> with controllable anatase–brookite phase content for enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction to fuels," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 28, pp. 8209–8216, Jun. 2013.
- [12] A. A. Keller et al., "Stability and Aggregation of Metal Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrices," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 6, pp. 1962–1967, Mar. 2010.
- [13] F. Loosli, P. Le Coustumer, and S. Stoll, "TiO<sub>2</sub> nanoparticles aggregation and disaggregation in presence of alginate and Suwannee River humic acids. pH and concentration effects on nanoparticle stability," *Water Res.*, vol. 47, no. 16, pp. 6052–6063, Oct. 2013.
- [14] R. A. French, A. R. Jacobson, B. Kim, S. L. Isley, R. L. Penn, and P. C. Baveye, "Influence of Ionic Strength, pH, and Cation Valence on Aggregation Kinetics of Titanium Dioxide Nanoparticles," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 5, pp. 1354–1359, Mar. 2009.
- [15] K. A. Dunphy Guzman, M. P. Finnegan, and J. F. Banfield, "Influence of Surface Potential on Aggregation and Transport of Titania Nanoparticles," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 24, pp. 7688–7693, Dec. 2006.

- [16] I. Chowdhury, S. L. Walker, and S. E. Mylon, "Aggregate morphology of nano-TiO<sub>2</sub>: role of primary particle size, solution chemistry, and organic matter," *Environ. Sci.: Processes Impacts*, vol. 15, no. 1, pp. 275–282, Dec. 2012.
- [17] S. Indris et al., "Preparation by High-Energy Milling, Characterization, and Catalytic Properties of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 49, pp. 23274–23278, Dec. 2005.
- [18] J. A. Olley, "Structural disorder and the urbach edge," *Solid State Commun.*, vol. 13, no. 9, pp. 1437–1440, Nov. 1973.
- [19] S. Larumbe, M. Monge, and C. Gomez-Polo, "Comparative study of (N, Fe) doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 327, pp. 490–497, Feb. 2015.
- [20] T. Toyoda, H. Kawano, Q. Shen, A. Kotera, and M. Ohmori, "Characterization of electronic states of TiO<sub>2</sub> powders by photoacoustic spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 39, no. 5B, pp. 3160–3163, May 2000.
- [21] J. Torrent and V. Barron, "Diffuse reflectance spectroscopy," *Methods Soil Anal. Part*, vol. 5, pp. 367–387, 2008.
- [22] J. H. Nobbs, "Kubelka—Munk Theory and the Prediction of Reflectance," *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, vol. 15, no. 1, pp. 66–75, Jun. 1985.
- [23] A. R. Nanakkal and L. K. Alexander, "Graphene/BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: tuning band gap energies for superior photocatalytic activity under visible light," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 13, pp. 7997–8006, Jul. 2017.
- [24] T. M. Khedr, S. M. El-Sheikh, A. Hakki, A. A. Ismail, W. A. Badawy, and D. W. Bahnemann, "Highly active non-metals doped mixed-phase TiO<sub>2</sub> for photocatalytic oxidation of ibuprofen under visible light," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 346, pp. 530–540, Sep. 2017.
- [25] S. Paul and A. Choudhury, "Investigation of the optical property and photocatalytic activity of mixed phase nanocrystalline titania," *Appl. Nanosci.*, vol. 4, no. 7, pp. 839–847, Oct. 2014.
- [26] M. C. Hidalgo, G. Colón, and J. A. Navío, "Modification of the physicochemical properties of commercial TiO<sub>2</sub> samples by soft mechanical activation," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 148, no. 1–3, pp. 341–348, May 2002.
- [27] Y. Zhang, J. Chen, and X. Li, "Preparation and Photocatalytic Performance of Anatase/Rutile Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Nanotubes," *Catal. Lett.*, vol. 139, no. 3–4, pp. 129–133, Nov. 2010.
- [28] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972.
- [29] S. Devipriya and S. Yesodharan, "Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 86, no. 3, pp. 309–348, Mar. 2005.
- [30] X. Zhu, C. Yuan, Y. Bao, J. Yang, and Y. Wu, "Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO<sub>2</sub> particles," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 229, no. 1–2, pp. 95–105, Mar. 2005.
- [31] J.-M. Herrmann and C. Guillard, "Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters," *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIC - Chem.*, vol. 3, no. 6, pp. 417–422, Nov. 2000.

- [32] A. Topalov, D. Molnár-Gábor, B. Abramović, S. Korom, and D. Peričin, "Photocatalytic removal of the insecticide fenitrothion from water sensitized with TiO<sub>2</sub>," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 160, no. 3, pp. 195–201, Aug. 2003.
- [33] V. J. Guzsvány, J. J. Csanádi, S. D. Lazić, and F. F. Gaál, "Photocatalytic degradation of the insecticide acetamiprid on TiO<sub>2</sub> catalyst," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 20, no. 1, pp. 152–159, 2009.
- [34] N. A. Mir, A. Khan, M. Muneer, and S. Vijayalakshmi, "Photocatalytic degradation of a widely used insecticide Thiamethoxam in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>: Adsorption, kinetics, product analysis and toxicity assessment," *Sci. Total Environ.*, vol. 458–460, pp. 388–398, Aug. 2013.
- [35] G. K. C. Low, S. R. McEvoy, and R. W. Matthews, "Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 3, pp. 460–467, Mar. 1991.
- [36] S. B. Kim, H. T. Hwang, and S. C. Hong, "Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas–solid interface of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst," *Chemosphere*, vol. 48, no. 4, pp. 437–444, Jul. 2002.
- [37] K. Nagaveni, G. Sivalingam, M. S. Hegde, and G. Madras, "Photocatalytic Degradation of Organic Compounds over Combustion-Synthesized Nano-TiO<sub>2</sub>," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 5, pp. 1600–1604, Mar. 2004.
- [38] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, B. Neppolian, and M. Anpo, "Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO<sub>2</sub> catalysts: Fe ion-implanted TiO<sub>2</sub>," *Catal. Today*, vol. 84, no. 3–4, pp. 191–196, Sep. 2003.
- [39] D. Jiang, S. Zhang, and H. Zhao, "Photocatalytic Degradation Characteristics of Different Organic Compounds at TiO<sub>2</sub> Nanoporous Film Electrodes with Mixed Anatase/Rutile Phases," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 1, pp. 303–308, Jan. 2007.
- [40] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, no. 1, pp. 1–14, Apr. 2004.
- [41] X. Shang, B. Li, T. Zhang, C. Li, and X. Wang, "Photocatalytic Degradation of Methyl Orange with Commercial Organic Pigment Sensitized TiO<sub>2</sub>," *Procedia Environ. Sci.*, vol. 18, pp. 478–485, 2013.
- [42] J. Liao, S. Lin, L. Zhang, N. Pan, X. Cao, and J. Li, "Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using a TiO<sub>2</sub>/Ti Mesh Electrode with 3D Nanotube Arrays," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 1, pp. 171–177, Jan. 2012.
- [43] C. Zhu et al., "Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO<sub>2</sub> + UV in aqueous solution," *Chemosphere*, vol. 41, no. 3, pp. 303–309, Aug. 2000.
- [44] L. Andronic, S. Manolache, and A. Duta, "Photocatalytic degradation of methyl orange: influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the TiO<sub>2</sub>-based system," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 2, pp. 728–732, Feb. 2008.
- [45] Z. Xu, M. Zhang, J. Wu, J. Liang, L. Zhou, and B. L., "Visible light-degradation of azo dye methyl orange using TiO<sub>2</sub>/β-FeOOH as a heterogeneous photo-Fenton-like catalyst," *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.*, vol. 68, no. 10, pp. 2178–2185, 2013.

- [46] D. Ljubas, G. Smoljanić, and H. Juretić, "Degradation of Methyl Orange and Congo Red dyes by using TiO<sub>2</sub> nanoparticles activated by the solar and the solar-like radiation," *J. Environ. Manage.*, vol. 161, pp. 83–91, Sep. 2015.
- [47] T. Shen, C. Jiang, C. Wang, J. Sun, X. Wang, and X. Li, "A TiO<sub>2</sub> modified abiotic–biotic process for the degradation of the azo dye methyl orange," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 72, pp. 58704–58712, 2015.
- [48] K. Dai, H. Chen, T. Peng, D. Ke, and H. Yi, "Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles," *Chemosphere*, vol. 69, no. 9, pp. 1361–1367, Nov. 2007.
- [49] B. Ohtani, Y. Ogawa, and S. Nishimoto, "Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium (IV) oxide particles suspended in aqueous solutions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 19, pp. 3746–3752, 1997.
- [50] Y. Ide et al., "Remarkable Charge Separation and Photocatalytic Efficiency Enhancement through Interconnection of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Hydrothermal Treatment," *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, vol. 55, no. 11, pp. 3600–3605, Mar. 2016.
- [51] S. Stoll and A. Schweiger, "EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR," *J. Magn. Reson. San Diego Calif 1997*, vol. 178, no. 1, pp. 42–55, Jan. 2006.
- [52] D. Martel, A. Guerra, P. Turek, J. Weiss, and B. Vilen, "Pertinent parameters in photo-generation of electrons: Comparative study of anatase-based nano-TiO<sub>2</sub> suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 467, pp. 300–306, Apr. 2016.
- [53] M. Twardoch, *Layer-by-layer modification of textiles: development of self-decontaminating functionalized textiles*. Strasbourg, 2016.
- [54] I. Fenoglio, G. Greco, S. Livraghi, and B. Fubini, "Non-UV-induced radical reactions at the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles that may trigger toxic responses," *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.*, vol. 15, no. 18, pp. 4614–4621, 2009.
- [55] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, "Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using EPR," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 19, pp. 4545–4549, May 2003.
- [56] I. Fenoglio, G. Greco, S. Livraghi, and B. Fubini, "Non-UV-induced radical reactions at the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles that may trigger toxic responses," *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.*, vol. 15, no. 18, pp. 4614–4621, 2009.
- [57] A. L. Attwood, D. M. Murphy, J. L. Edwards, T. A. Egerton, and R. W. Harrison, "An EPR study of thermally and photochemically generated oxygen radicals on hydrated and dehydrated titania surfaces," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 29, no. 5, pp. 449–465, Jul. 2003.
- [58] C. P. Kumar, N. O. Gopal, T. C. Wang, M.-S. Wong, and S. C. Ke, "EPR investigation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with temperature-dependent properties," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 11, pp. 5223–5229, Mar. 2006.
- [59] M. Chiesa, M. C. Paganini, S. Livraghi, and E. Giamello, "Charge trapping in TiO<sub>2</sub> polymorphs as seen by Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 24, pp. 9435–9447, May 2013.
- [60] M. Graetzel and R. F. Howe, "Electron paramagnetic resonance studies of doped titanium dioxide colloids," *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 6, pp. 2566–2572, Mar. 1990.

- [61] K. Nagaveni, M. S. Hegde, and G. Madras, "Structure and Photocatalytic Activity of Ti<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2±δ</sub> (M = W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) Synthesized by Solution Combustion Method," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 52, pp. 20204–20212, Dec. 2004.
- [62] M. Safari, R. Talebi, M. H. Rostami, M. Nikazar, and M. Dadvar, "Synthesis of iron-doped TiO<sub>2</sub> for degradation of reactive Orange16," *J. Environ. Health Sci. Eng.*, vol. 12, p. 19, Jan. 2014.
- [63] M. Crişan et al., "Sol–gel iron-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders with photocatalytic activity," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 504, pp. 130–142, Sep. 2015.
- [64] A. S. Giri and A. K. Golder, "Fenton, Photo-Fenton, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Photolysis, and TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for Dipyrone Oxidation: Drug Removal, Mineralization, Biodegradability, and Degradation Mechanism," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 4, pp. 1351–1358, Jan. 2014.

## **Chapitre IV : Dépôts LbL de couches minces de TiO<sub>2</sub>, et mécanismes de la photogénération radicalaire**

## IV.1 Introduction

Comme discuté précédemment, l'étude du mécanisme de la photogénération radicalaire par un système de nanoparticules en suspension, est intrinsèquement limitée notamment par : (1) l'état et le degré d'agrégation des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> [1] et (2) le phénomène de sédimentation de ces dernières [2], [3].

La formation d'agrégats de NPs TiO<sub>2</sub> en suspension, est difficilement contrôlable et conduit irrémédiablement à diminuer la surface spécifique accessible des NPs participant à la photogénération radicalaire. Les agrégats formés favorisent le phénomène de sédimentation qui limite la stabilité du système dans le temps ; ils peuvent également augmenter la possibilité de la recombinaison des électrons / trous, diminuant ainsi la probabilité, pour eux, d'atteindre la surface et donc de participer à la photogénération d'espèces réactives.

Cette situation, fortement préjudiciable, nous a conduits à considérer une approche originale, permettant de contrôler le système photoactif. Pour ce faire, nous avons développé un protocole conduisant au dépôt solide de NPs TiO<sub>2</sub>, à l'intérieur de capillaires submillimétriques, habituellement utilisés lors des investigations en RPE. Cette étude fait suite aux travaux de thèse du Dr. Marek Twardoch auxquels j'ai participé [4]. L'approche implique la mise en œuvre d'une méthode expérimentale dite de « couche par couche » (ou *layer by layer, LbL*)[5], [6]. La procédure, décrite en détail dans le chapitre II, permet de maîtriser la quantité de NPs TiO<sub>2</sub> déposée *via* le nombre d'étapes de déposition. Elle peut également permettre un contrôle relatif, à l'échelle nanométrique, de la géométrie des dépôts réalisés. Notre travail a permis d'établir un protocole fiable et reproductible, permettant de nous affranchir des problèmes rencontrés en suspension.

L'objet de ce chapitre est double, il consiste dans un premier temps, à procéder à l'élaboration de films de TiO<sub>2</sub> nanoparticulaire, constitués d'un nombre variable de couches déposées selon la méthode décrite plus haut, de les caractériser optiquement et morphologiquement, afin d'en apprécier la qualité et de les investiguer par la RPE pour suivre l'évolution du signal, caractéristique de la dégradation de la molécule TEMPOL en fonction du temps. Dans une deuxième étape, forts des résultats obtenus, une étude plus fondamentale, relative à la compréhension des mécanismes impliqués dans la photogénération radicalaire par le TiO<sub>2</sub> est développée.

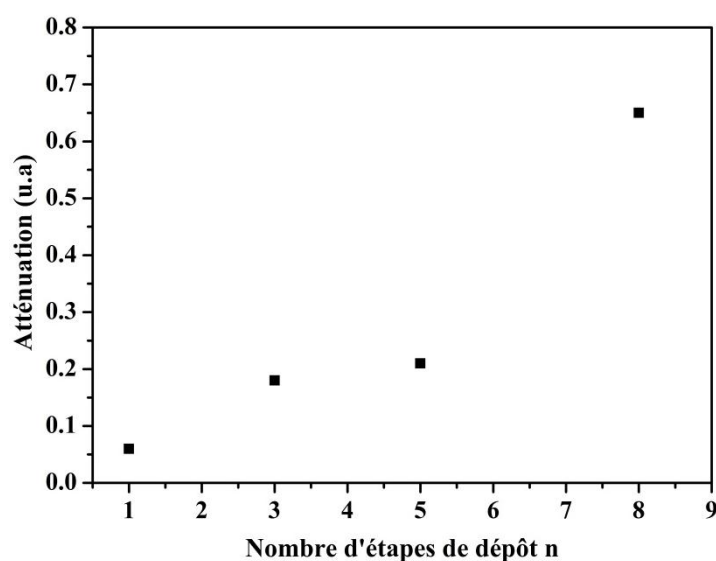


## IV.2 Caractérisations optiques et morphologiques des films préparés par LbL

### IV.2.1 Caractérisation optique

Les couches LbL ont été caractérisées optiquement dans un spectromètre UV-Visible, travaillant en transmission. Il est important de souligner que la géométrie des capillaires, ainsi que celle des couches déposées, ne permettent pas une analyse directe de leurs propriétés optiques. Nous avons donc été amenées à préparer dans les mêmes conditions de l'expérience, des substrats plans, sur lesquels des couches de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> ont été déposées, émettant l'hypothèse que les résultats obtenus rendent compte, de manière satisfaisante, de ceux qui auraient été trouvés pour les capillaires.

La Figure IV.1 montre l'évolution de l'atténuation, correspondant à la somme de l'absorption et de la diffusion de la lumière, obtenue en fonction du nombre,  $n$ , d'étapes de déposition de (TiO<sub>2</sub>/PDDA) <sub>$n$</sub> , pour une longueur d'onde  $\lambda = 365$  nm, telle qu'utilisée lors de l'illumination.

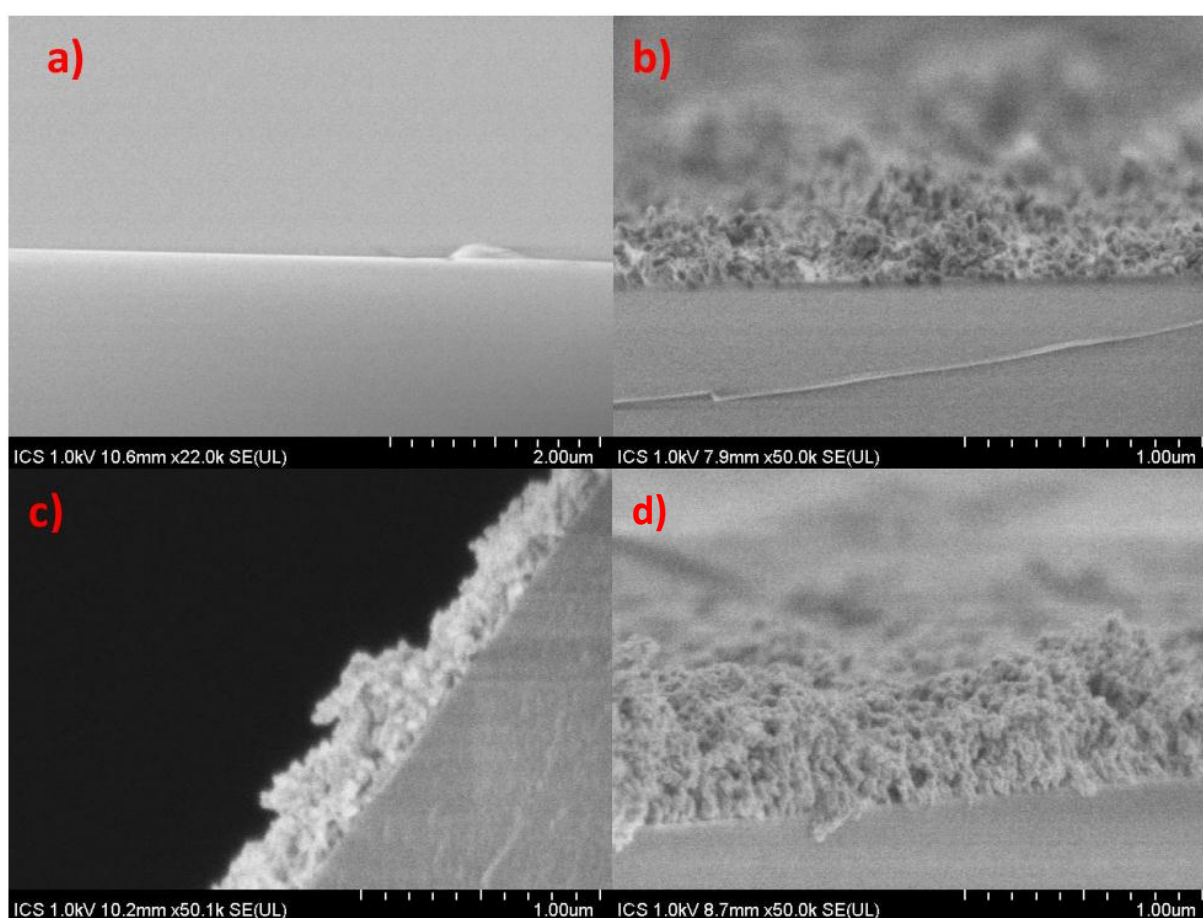


**Figure IV.1:** Evolution de l'atténuation en fonction du nombre  $n$  d'étapes de dépôts (TiO<sub>2</sub>/PDDA) <sub>$n$</sub> , avec  $n = 1, 3, 5$  et  $8$  et à une longueur d'onde  $\lambda = 365$  nm.

Il apparaît, logiquement, que l'atténuation est d'autant plus importante que le nombre de couches déposées  $n$ , donc la masse des NPs, augmente. Il est cependant difficile d'attribuer une forme mathématique à cette évolution. Néanmoins, en tenant compte d'incertitudes expérimentales, difficiles à quantifier, il est possible de conférer à cette courbe un caractère quasi-linéaire.

## IV.2.2 Caractérisation morphologique

L'estimation de l'épaisseur des films préparés dans un capillaire a nécessité leur caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour cela, les capillaires en verre ont été soigneusement sectionnés afin d'accéder à leur surface intérieure. Les images MEB ont été successivement réalisées sur un capillaire nu, c'est-à-dire non recouvert par  $\text{TiO}_2$  et sur des capillaires recouverts par différentes épaisseurs de dépôts, le but étant de procéder aux comparaisons nécessaires. Les résultats présentés dans la figure IV.2 montrent des images MEB obtenues sur différents capillaires (Ces images proviennent de la thèse du Dr. Marek Twardoch [4]).



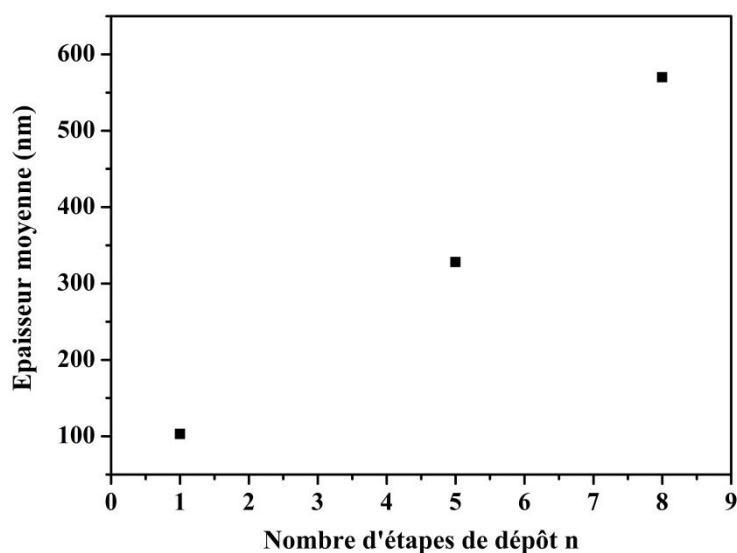
**Figure IV.2:** Images MEB de différentes sections de capillaires, couverts ou non, de dépôts de nano- $\text{TiO}_2$  de type de  $(\text{TiO}_2/\text{PDDA})_n$ . (a) : capillaire nu, (b) :  $n = 1$ , (c) :  $n = 5$  et (d) :  $n = 8$ . [4]

L'épaisseur moyenne obtenue pour des dépôts correspondant à  $n = 1, 5$  et  $8$  couches, a été déterminée en les analysant à l'aide du programme ImageJ [7]. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1:** Valeurs de l'épaisseur moyenne des films déposés dans les capillaires.

Capillaire recouvert	Valeur minimale mesurée (nm)	Valeur maximale mesurée (nm)	<b>Epaisseur moyenne (nm)</b>
$(\text{TiO}_2 / \text{PDDA})_1$	0	298	<b>103</b>
$(\text{TiO}_2 / \text{PDDA})_5$	221	445	<b>328</b>
$(\text{TiO}_2 / \text{PDDA})_8$	452	666	<b>570</b>

Là encore et de manière attendue, l'épaisseur des couches de  $\text{TiO}_2$  augmente avec  $n$ . La visualisation graphique de son comportement est matérialisée sur la figure IV.3



**Figure IV.3 :** Evolution de l'épaisseur en fonction du nombre  $n$  d'étapes de dépôts  $(\text{TiO}_2/\text{PDDA})_n$ , avec  $n = 1, 5$  et  $8$

On peut estimer qualitativement que la courbe d'évolution de l'épaisseur moyenne des couches en fonction du nombre de dépôts admet une forme quasi-linéaire, aux inévitables incertitudes près.

Il faut toutefois noter l'existence de fortes disparités dans la mesure de l'épaisseur moyenne des couches obtenues et ce, sur plusieurs points des dépôts.

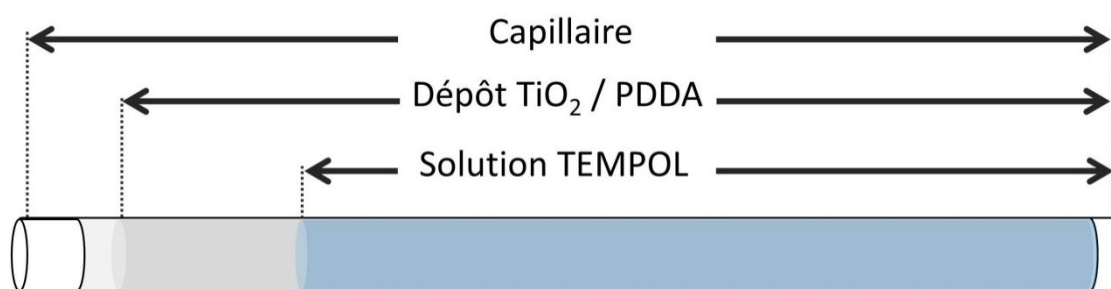
### IV.3 Etude de la photogénération radicalaire par la technique de piégeage de spin

La photogénération radicalaire a été étudiée en suivant la diminution de l'intensité du TEMPOL, introduit dans les capillaires, sous illumination contrôlée et en fonction du temps [8]. L'expérience a été réalisée à température ambiante et sous pression atmosphérique.

Pour cela, un protocole expérimental, strict et précis, a été adopté après différents tests et validations, nous allons successivement les présenter.

#### IV.3.1 Préparation des capillaires pour la mesure en RPE

Les capillaires à la surface intérieure desquels des dépôts de nano-TiO<sub>2</sub> ont été initialement réalisés, sont remplis avec 50  $\mu$ L d'une solution de 200  $\mu$ M TEMPOL et scellés aux deux extrémités. La figure IV.4 schématise le dispositif adopté.



**Figure IV.4:** Schéma d'un capillaire au sein duquel des couches de (TiO<sub>2</sub>/PDDA)<sub>n</sub> ont été déposées sur sa paroi intérieure et rempli par une solution TEMPOL à 200  $\mu$ M.

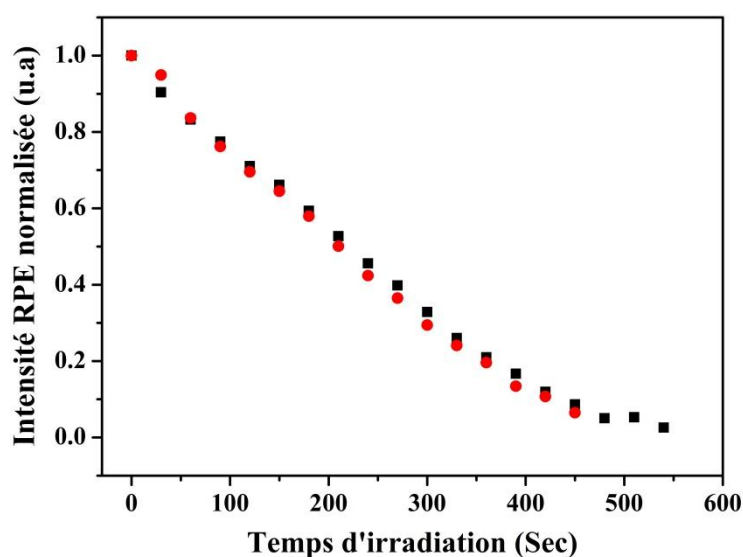
Entre deux étapes de mesure par RPE, les capillaires sont illuminés par une lampe UV ( $\lambda = 365$  nm), de puissance moyenne par unité de surface de 1.5 mW/cm<sup>2</sup>. Le calcul des intensités successives des spectres RPE du TEMPOL est effectué par la double intégration de la raie à base champ, telle que décrite au chapitre III. L'intensité du signal RPE  $I = I(t)$  est normalisée par rapport à l'intensité du signal  $I_0 = I(t = 0)$ , précédant toute illumination.

#### IV.3.2 Fiabilité et reproductibilité du protocole

##### Reproductibilité – Instrumentation

En préambule, nous avons réalisé deux expériences identiques sur deux spectromètres/cavités différentes (EMX/HSW et ECS106/Te102). Les résultats obtenus à partir des deux

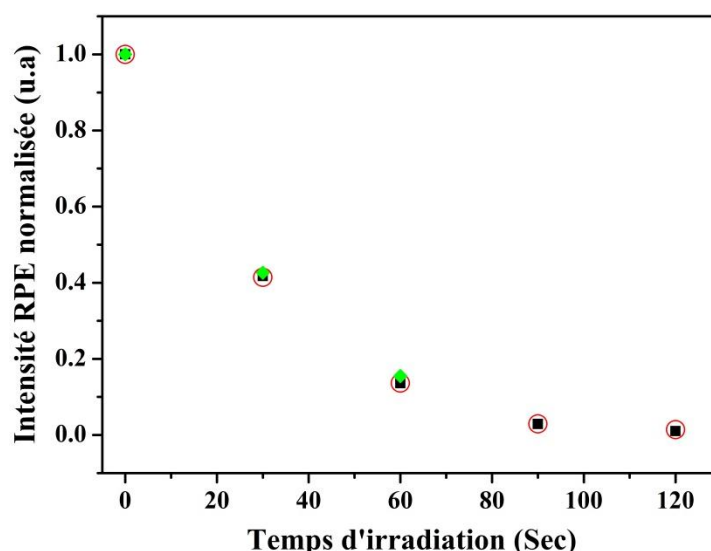
spectromètres sont superposables (Figure IV.5), notre approche est donc indépendante de l'instrumentation utilisée.



**Figure IV.5 :** Décroissance de l'intensité RPE  $I/I_0$  en fonction du temps d'illumination pour des capillaires couverts de  $(\text{TiO}_2 / \text{PDDA})_n$ , avec  $n = 8$ , préparés avec la même suspension de P25, mais mesurés avec différents spectromètres. EMX (●), ESC 106(■). Les capillaires sont remplis à 50  $\mu\text{l}$ , avec une solution de TEMPOL à 200  $\mu\text{M}$ , en présence d'oxygène.

#### Reproductibilité – Vieillissement du capillaire

Nous avons voulu vérifier si une première série de mesures modifient ou altèrent les propriétés de photogénération radicalaire du capillaire. Pour ce faire, nous avons réitéré l'expérience plusieurs fois avec un même capillaire. Après une série de mesures, le capillaire est vidé, nettoyé, puis rempli à nouveau de TEMPOL pour une nouvelle acquisition. Les résultats de la figure IV.6 indiquent qu'après 3 essais, les résultats obtenus restent invariables.

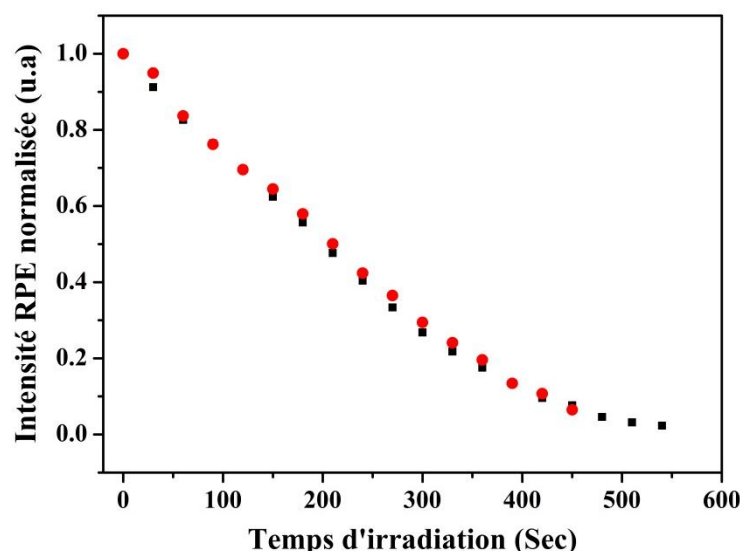


**Figure IV.6 :** Décroissance de l'intensité RPE  $I/I_0$  en fonction du temps d'illumination pour un même capillaire couvert de  $(\text{TiO}_2 / \text{PDDA})_n$  avec  $n = 5$ . (○) 1er essai, (■) 2ème essai, (◆) 3ème essai. Le capillaire est rempli à 50  $\mu\text{l}$  avec une solution de TEMPOL à 200 $\mu\text{M}$  et d'EDTA à 0.1 M, en absence d'oxygène.

#### Reproductibilité – préparation de la suspension

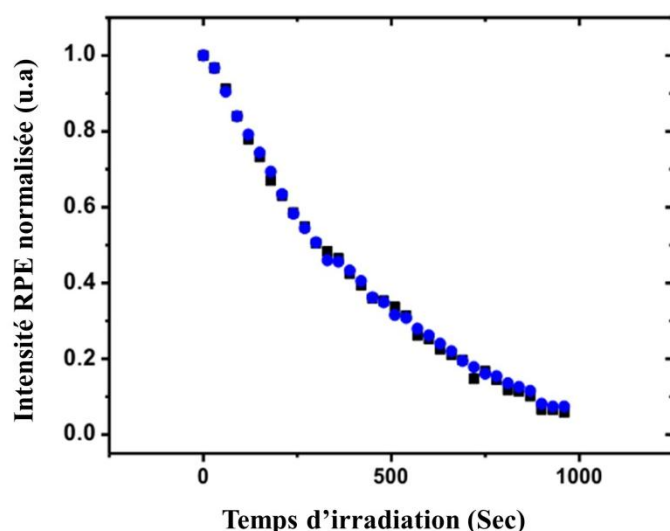
Dans une étude précédente [4], nous avons démontré que l'utilisation de deux suspensions différentes lors de la préparation de capillaires fonctionnalisés, mettait à mal la reproductibilité des résultats : les résultats sont suspension-dépendants, c'est à dire que la préparation "identique" de deux suspensions ne fournit pas tout à fait les mêmes évolutions cinétiques. Ceci peut être vu comme un problème ou pointe une forte sensibilité de la méthode à toute variation de paramètre d'une suspension (taille d'agrégat par exemple) qui se trouve alors sondé. Afin d'éviter ce désagrément pour nos propres expériences, le protocole de préparation des suspensions de P25 utilisées pour les dépôts a donc été modifié et au final, différents capillaires avec deux suspensions mères différentes ont été préparés.

La figure IV.7 montre que pour un même nombre d'étapes de dépôts, lorsque nous réalisons des acquisitions avec des capillaires préparés avec différentes suspensions, les mêmes résultats sont obtenus. Nous pouvons en déduire que le protocole nouvellement utilisé garantit des suspensions préparées reproductibles, donc de même nature.



**Figure IV.7 :** Décroissance de l'intensité RPE  $I/I_0$  en fonction du temps d'illumination pour des capillaires couverts de  $(\text{TiO}_2 / \text{PDDA})_n$ , avec  $n=8$ , mais préparés avec différentes suspensions de P25. Suspension 1 (●), suspension 2 (■). Les capillaires sont remplis à 50  $\mu\text{l}$ , avec une solution de TEMPOL à 200  $\mu\text{M}$ , en présence d'oxygène.

La reproductibilité des résultats expérimentaux a été confirmée par un autre test, en prenant deux capillaires préparés dans les mêmes conditions, avec une épaisseur de dépôt correspondant à  $(n = 1)$ , à partir de la même suspension de TiO<sub>2</sub>. Les capillaires sont remplis par 50  $\mu\text{L}$  de TEMPOL de la même solution. Les résultats obtenus sur la figure IV.8 montrent des résultats expérimentaux identiques.

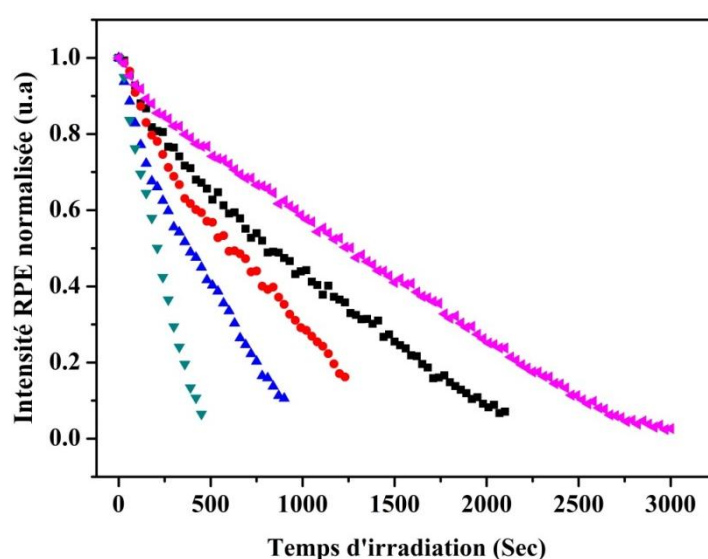


**Figure IV.8:** Décroissance de l'intensité RPE  $I/I_0$  en fonction du temps d'illumination pour deux capillaires, 1 (■) et 2 (●), couverts de  $(\text{TiO}_2 / \text{PDDA})_n$ , avec  $n= 1$ . Les capillaires ont été préparés à partir de la même suspension de TiO<sub>2</sub> (Le mode de sonication a changé pour cette préparation) et sont remplis par une solution TEMPOL à 200  $\mu\text{M}$ .

### IV.3.3 Influence du nombre de dépôts

La Figure IV.9 présente l'évolution de l'intensité RPE normalisée du TEMPOL, en fonction du nombre d'étapes  $n$  de dépôts de (TiO<sub>2</sub>/PDDA)<sub>n</sub>.

Une mesure de contrôle a été réalisée avec une solution de TEMPOL introduite dans un capillaire non modifié et montre que l'intensité RPE du TEMPOL est constante en fonction du temps d'illumination [4]. Les résultats obtenus (figure IV9) indiquent que la décroissance observée avec des capillaires modifiées, est uniquement due à la photogénération de radicaux et d'électrons.



**Figure IV.9 :** Décroissance de l'intensité RPE  $I/I_0$  en fonction du temps d'illumination pour les capillaires couverts de (TiO<sub>2</sub> / PDDA)<sub>n</sub>,  $n = 1$  (■),  $n = 3$  (●),  $n = 5$  (▲),  $n = 8$  (▼) et une suspension (0.1 g.L<sup>-1</sup>) de TiO<sub>2</sub> (◆). Tous les capillaires ont été préparés à partir de la même suspension de TiO<sub>2</sub> et sont remplis avec 50  $\mu$ L d'une solution de TEMPOL à 200  $\mu$ M.

Les différentes évolutions  $I/I_0$  observées en fonction du temps d'irradiation ont également été comparées à celle obtenue dans le cas d'une suspension de TiO<sub>2</sub> (0.1 g.L<sup>-1</sup>).

Il apparait clairement que la pente de la courbe représentant la décroissance du signal RPE pour la suspension, est plus faible que celles associées aux courbes correspondant aux différents dépôts ( $n = 1$  à 8).

Néanmoins, il faut souligner qu'une comparaison directe entre résultats obtenus sur une suspension et sur des capillaires n'est pas évidente, car il est difficile d'obtenir des masses de TiO<sub>2</sub> égales.



De plus, des processus d'agrégation et de sédimentation apparaissent inéluctablement lors de la formation de la suspension, impliquant ainsi des masses « actives », de plus en plus réduites, dans le phénomène. Cela étant, plus que la masse, le paramètre pertinent est la surface accessible au solvant. Il faut garder à l'esprit que le but de ce travail n'est pas d'optimiser un système en tant que photogénérateur électronique, mais de contrôler les paramètres (géométrique, morphologique, quantité de matière relative impliquée...), afin de comprendre les mécanismes physiques mis en jeu dans le processus de dégradation des polluants comme le méthyle orange (MeO). Par conséquent, l'influence du nombre d'étapes de dépôt et donc de la quantité de nano-TiO<sub>2</sub> mis en jeu, sur la cinétique de décroissance du signal TEMPOL, est clairement mise en évidence.

En effet, la réduction de 50% de l'intensité du TEMPOL est atteinte à  $t \approx 780, 600, 360$  et  $210$  s pour  $n = 1, 3, 5$  et  $8$ , respectivement. Cette différence est directement liée à la différence de quantité de TiO<sub>2</sub> déposée : plus  $n$  est élevé, plus la quantité de TiO<sub>2</sub> est importante et plus l'intensité de signal de TEMPOL diminue rapidement.

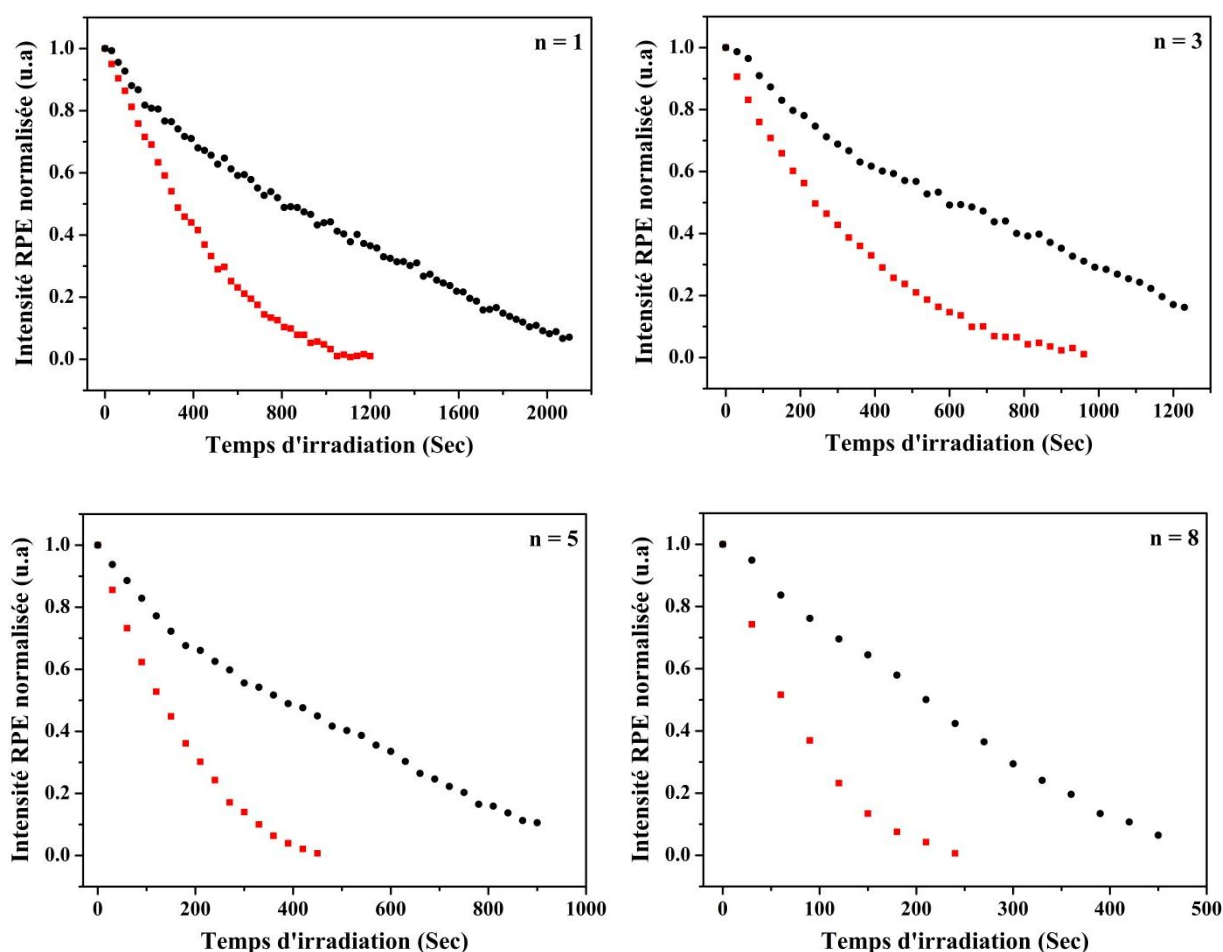
#### **IV.3.4 Influence de paramètres annexes : Oxygène moléculaire et donneur sacrificiel d'électrons**

##### Effet de l'oxygène moléculaire

Dans le paragraphe précédent, les expériences ont été menées en présence d'oxygène moléculaire. En prenant en compte la solubilité d'O<sub>2</sub> à température ambiante (env. 20°C), soit environ 250  $\mu$ M, l'effet de la présence d'oxygène moléculaire O<sub>2</sub> en solution sur la photogénération radicalaire, a été étudié. Pour cela, une solution aqueuse de 200  $\mu$ M de TEMPOL a été dégazée par argon (Ar), à flux constant, pendant 10 minutes. Les capillaires modifiés ont ensuite été remplis et scellés dans une chambre saturée à l'argon.

Des résultats obtenus (Figure IV.10), nous estimons qu'une réduction de l'ordre de 50% de l'intensité du TEMPOL est atteinte à  $t \approx 330, 240, 120$  et  $60$  s pour  $n = 1, 3, 5$  et  $8$ , respectivement. En comparaison directe avec les résultats obtenus en présence d'oxygène, la décroissance du signal RPE en absence d'O<sub>2</sub>, est sensiblement plus rapide qu'en présence d'O<sub>2</sub>. En sachant que l'oxygène moléculaire dans son état fondamental est un accepteur d'électrons, tout comme le TEMPOL, il y a logiquement une compétition entre les deux réactifs pour capter les électrons photogénérés. En l'absence ou à faible teneur d'O<sub>2</sub>, on peut considérer que toute recombinaison électronique mise à part, le seul accepteur d'espèces

photogénérés est le TEMPOL. Cela se traduit donc par une réduction plus rapide de la sonde, par rapport à une situation au sein de laquelle l'oxygène est présent.



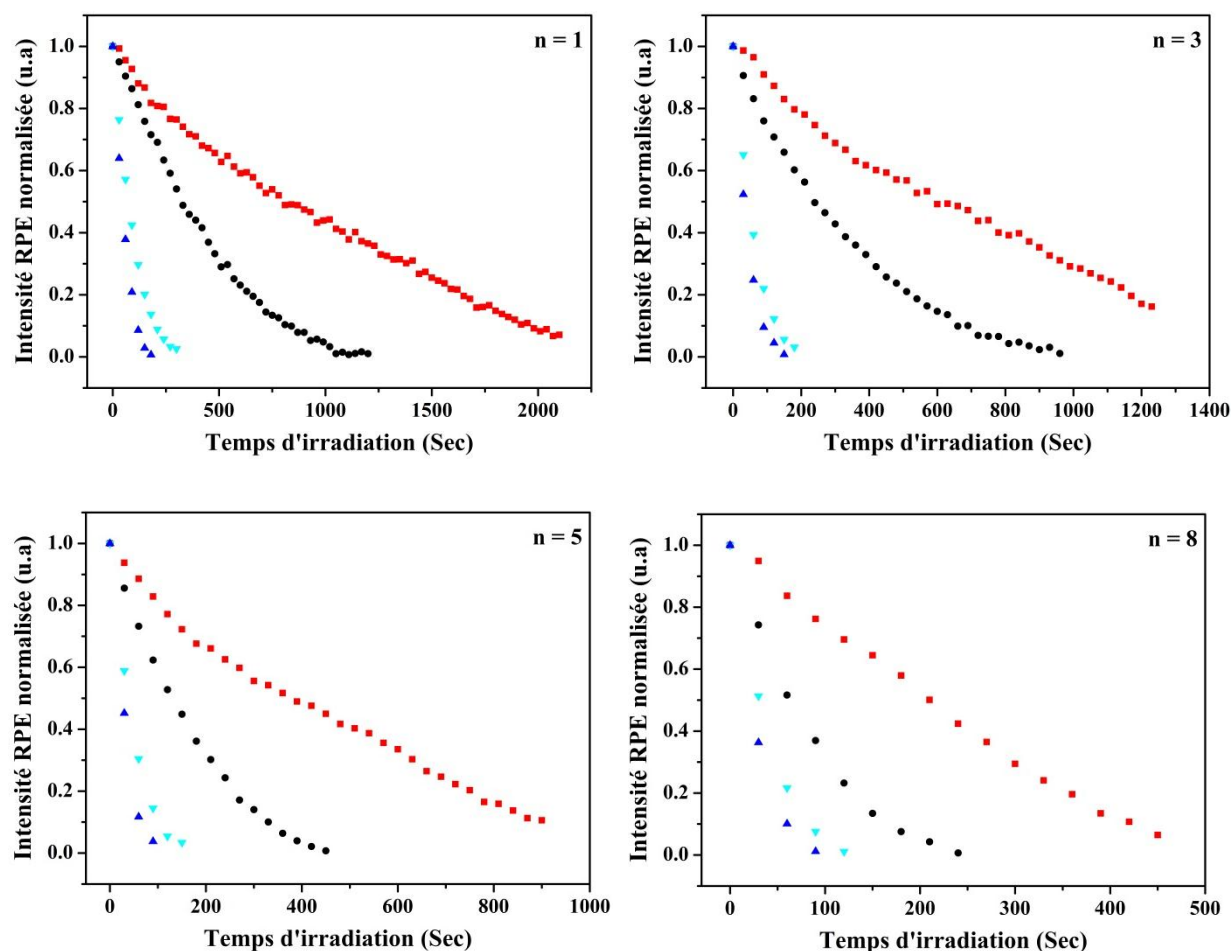
**Figure IV.10:** Décroissance de l'intensité RPE  $I/I_0$  en fonction du temps d'illumination, pour les capillaires couverts de  $(\text{TiO}_2 / \text{PDDA})_n$ , avec  $n = 1, 3, 5$  et  $8$  : en présence d'oxygène (■), en absence d'oxygène (●). Les capillaires sont remplis avec 50  $\mu\text{L}$  d'une solution de TEMPOL à 200  $\mu\text{M}$ .

#### Effet de la présence de donneur sacrificiel d'électrons

L'influence d'un donneur sacrificiel d'électrons en suspension a également été mise en évidence. Dans une solution de TEMPOL dégazée, on rajoute le donneur sacrificiel d'électrons EDTA, d'une concentration 0.1 M.

Sachant que le donneur EDTA joue un rôle de réservoir d'électrons, il s'ensuit que lors du processus d'illumination, l'EDTA va réagir avec les trous photogénérés lors de la création de paires  $e^-/h^+$  et les annihiler ; ainsi, il permet d'obtenir un nombre d'électrons disponibles plus conséquent, provoquant une décroissance du signal RPE plus rapide qu'en absence de

donneur sacrificiel. La Figure IV.11 résume les résultats obtenus en présence ou absence d'oxygène et d'EDTA.



**Figure IV.11 :** Décroissance de l'intensité RPE  $I/I_0$  en fonction du temps d'illumination, pour des capillaires couverts de  $(\text{TiO}_2\text{-PDDA})_n$ , avec  $n = 1, 3, 5$  et  $8$ . Les capillaires sont remplis par  $50 \mu\text{l}$  d'une solution TEMPOL de  $200 \mu\text{M}$ , avec les paramètres suivants : présence d'oxygène (■), absence d'oxygène (●), présence d'EDTA / présence d'oxygène (▼), présence EDTA/absence d'oxygène (▲).

L'approche proposée ici permet une comparaison directe, en rapport avec le changement éventuel de ces paramètres (présence ou absence d'EDTA et d'oxygène) et ceci, pour toutes les conditions présentées. Ceci n'est pas envisageable dans le cas des études en suspension : par exemple, la présence ou l'absence d'EDTA, engendre des variations significatives de tailles d'agrégats et de surfaces spécifiques disponibles, ne permettant pas ainsi une comparaison immédiate des évolutions. Cette situation n'apparaît pas dans le cadre d'un dépôt où aucun changement structural ne se produit, dans des conditions expérimentales identiques.

En conclusion de cette étude, l'influence des paramètres sur le mécanisme de la génération radicalaire a été identifiée : (1) La présence de l'EDTA a pour conséquences de diminuer fortement le taux de la recombinaison des paires électrons / trous photogénérés, donc une augmentation de leurs probabilités d'atteindre la surface et participer ainsi à la photogénération radicalaire. (2) La captation importante des électrons photogénérées par l'accepteur qu'est l'oxygène moléculaire dissout en solution, est mise en évidence, avec pour conséquence, une augmentation de la génération des EROs.

#### IV.4 Eléments d'analyse des résultats expérimentaux

Le présent paragraphe a pour but de confronter les résultats relatifs à l'évolution de l'intensité RPE, c'est-à-dire la dégradation de TEMPOL en fonction du temps, avec des modèles théoriques susceptibles de refléter la réalité physique du problème. Pour cela, nous avons développé plusieurs axes de travail.

Le premier a consisté à ne considérer qu'un strict effet cinétique, impliquant une démarche purement analytique. Dans une seconde étape, nous avons émis l'hypothèse qu'un processus diffusionnel, s'ajoutant au premier, pouvait être pris en considération. L'équation aux dérivées partielles qui en est ressortie, a été solutionnée d'abord analytiquement et ensuite numériquement, en utilisant le programme FreeFem ++.

##### IV.4.1 Approche purement cinétique

Dans une investigation cinétique, l'hypothèse principale est que les radicaux photogénérées EROs,  $R^\bullet$ , réagissent avec la molécule TEMPOL,  $T^\bullet$ , au niveau (ou à proximité immédiate) de la surface intérieure du dispositif, selon la relation :



$K_+$  et  $K_-$  sont les constantes de réaction, relatives à la formation ou à la destruction du complexe  $(T^\bullet, R^\bullet)$ , respectivement.

La vitesse de réaction correspondante s'écrit :

$$\frac{dT}{dt} = k' [T^\bullet] [R^\bullet] \quad \text{Eq (IV.2)}$$

où  $k'$  est la constante de la réaction,

$[T^\bullet]$ , la concentration de TEMPOL et  $[R^\bullet]$ , la concentration des radicaux.

Durant l'expérience, l'illumination est faite de manière discrète (étapes de 30 secondes). Les radicaux photogénérés se caractérisent par une durée de vie extrêmement courte, leur vitesse de création peut donc être considérée égale à celle de leur disparition, ( $[R^\bullet] \approx \text{cste}$ ) ; de ce fait, il n'y a pas d'accumulation de radicaux dans le temps, ce qui implique  $\frac{d([R^\bullet])}{dt} \approx 0$ .

Il s'ensuit que l'équation Eq (IV.2) peut être reformulée de la façon suivante :

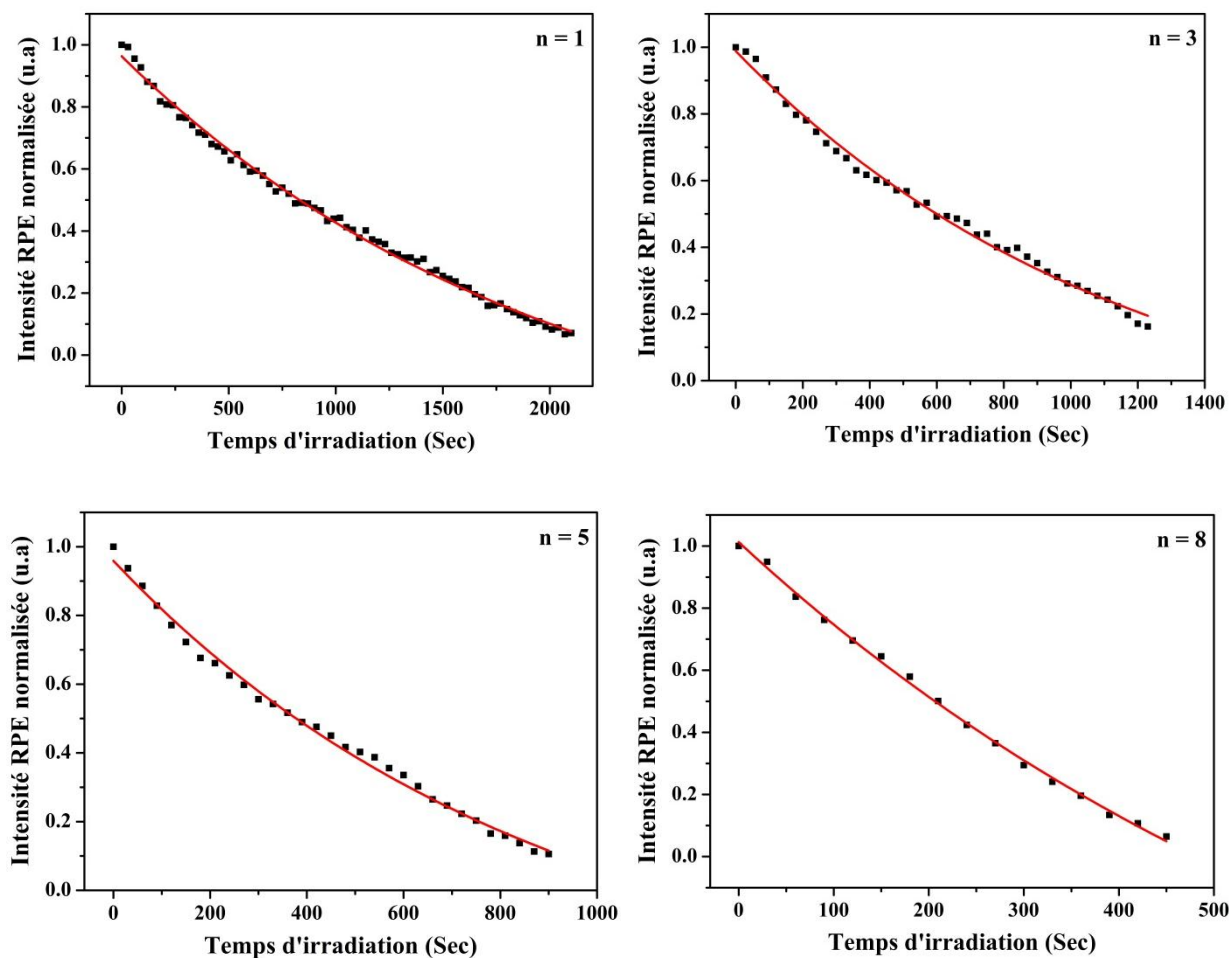
$$\frac{d[T^\bullet]}{[T^\bullet]} = -k dt \quad \text{Eq (IV.3)}$$

avec  $k = k' [R]$

L'intégration de cette dernière, en prenant en compte les conditions aux limites ( $t = 0$ ,  $[T^\bullet] = [T_0^\bullet]$ ), permet d'aboutir à une forme exponentielle classique :

$$\frac{[T^\bullet]}{[T_0^\bullet]} = \exp(-kt) \quad \text{Eq (IVIV.4)}$$

Les résultats de l'ajustement sont illustrés dans la figure IV.12.



**Figure IV.12:** Ajustement des courbes de décroissance de l'intensité RPE  $I/I_0$  en fonction du temps d'illumination, pour des capillaires couverts de  $(\text{TiO}_2 / \text{PDDA})_n$ , avec  $n=1, 3, 5$  et  $8$ , en utilisant l'approche exponentielle.

Les résultats obtenus montrent que l'ajustement est assez satisfaisant. Ceci est conforté par les différentes valeurs qui représentent la qualité de l'ajustement de  $\chi^2$  et  $R^2$ , présentées dans le tableau IV.2. De plus, les pentes de chaque courbe ont été déterminées et consignées dans le même tableau, à partir de l'équation (IV.4).

**Tableau IV.2 :** Valeurs de pentes obtenues par l'ajustement exponentiel décroissant et valeurs  $R^2$  et  $\chi^2$  correspondant à la qualité de l'ajustement.

Nombre de couches (n)	$k \times 10^{-3}$	$R^2$	$\chi^2$
1	0.51	0.9956	0.00029
3	0.85	0.9929	0.00039
5	1.13	0.9936	0.00041
8	1.31	0.9978	0.00021

Il apparaît que le paramètre  $k$ , qui est assimilable à une fréquence ( $s^{-1}$ ), est une fonction croissante avec  $n$ , traduisant ainsi le fait que, plus il y a des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, plus la photogénération de porteurs électrons / trous est conséquente, donc plus l'existence de ERO est importante et, in fine, plus la concentration de TEMPOL diminue, suite à leur réaction avec les ERO.

#### IV.4.2 Processus cinétiques et diffusionnels

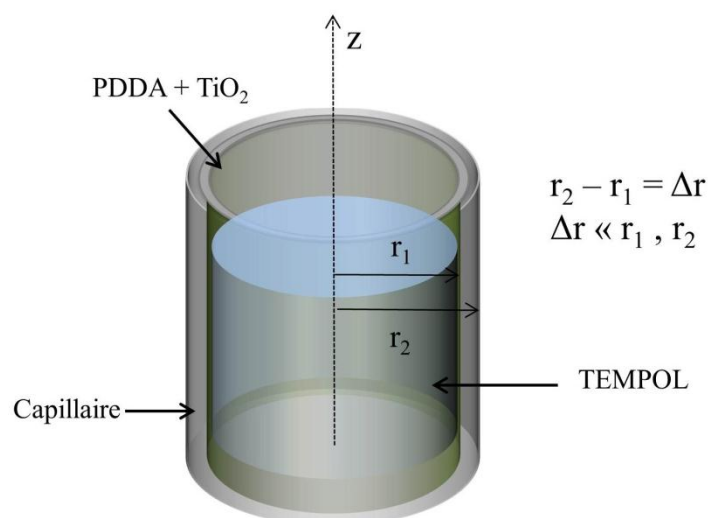
De légères oscillations apparaissent dans les courbes de décroissance en fonction du temps d'irradiation, engendrant localement des ajustements non optimaux. Pour ce faire, nous émettons l'hypothèse, vraisemblable, d'une réaction à l'interface TEMPOL/TiO<sub>2</sub>, accompagnée d'un phénomène de diffusion, d'où une nouvelle équation aux dérivées partielles.

Deux approches sont proposées, la première est purement analytique et nécessite l'utilisation des équations de Bessel, du 1<sup>er</sup> et de 2<sup>ème</sup> ordre, tandis que la seconde fait appel à l'analyse numérique.

##### IV.4.2.1 Equation aux dérivées partielles

La démarche consiste à écrire la deuxième équation de Fick, qui traduit la conservation de la matière. Pour des raisons de symétrie, nous avons naturellement opté pour l'utilisation de coordonnées cylindriques.

La figure IV.13 schématise la géométrie du dispositif étudié



**Figure IV.13 :** Géométrie du dispositif étudié.

Le capillaire étudié est un cylindre de rayons, intérieur  $r_1$  et extérieur  $r_2$ , très proches l'un de l'autre. Des couches de TiO<sub>2</sub> nanoparticulaires et de PDDA, en nombre variable, sont déposées sur sa surface interne, tandis que le TEMPOL remplit le volume restant.

La deuxième loi de Fick suggère que la variation de la concentration de TEMPOL,  $[T^\bullet]$ , en fonction du temps, est la somme de deux termes :

Le premier caractérise la réaction à l'interface, il est purement cinétique et s'écrit, comme avant,  $-k[T^\bullet](r, t)$ .

Quant au deuxième terme, il traduit un phénomène de diffusion. Du fait de la géométrie du problème, seule la composante radiale est considérée, imposante donc l'utilisation de coordonnées cylindriques. Mathématiquement, elle s'écrit comme :

$$D \left[ \frac{\partial^2 [T^\bullet]}{\partial r^2} (r, t) + \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial [T^\bullet]}{\partial r} (r, t) + \frac{\partial^2 [T^\bullet]}{\partial z^2} (r, t) \right] \quad \text{Eq (IV.5)}$$

Par conséquent, l'équation de Fick peut se résumer de la manière suivante :

$$\frac{\partial [T^\bullet]}{\partial t} (r, t) = D \left[ \frac{\partial^2 [T^\bullet]}{\partial r^2} (r, t) + \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial [T^\bullet]}{\partial r} (r, t) + \frac{\partial^2 [T^\bullet]}{\partial z^2} (r, t) \right] - k[T^\bullet](r, t) \quad \text{Eq (IV.6)}$$

Le dispositif étudié fait apparaître une homogénéité en  $z$  de la concentration de TEMPOL, mais pas suivant le rayon du capillaire ; il s'ensuit qu'il n'y a pas de gradient de concentration le long de l'axe  $z$ , le terme  $\frac{\partial^2 [T^\bullet]}{\partial z^2} (r, t)$  de l'équation IV.6 est donc nul.

L'équation différentielle, ainsi simplifiée, devient :

$$\frac{\partial [T^\bullet]}{\partial t} (r, t) = D \left[ \frac{\partial^2 [T^\bullet]}{\partial r^2} (r, t) + \left( \frac{1}{r} \right) \frac{\partial [T^\bullet]}{\partial r} (r, t) \right] - k[T^\bullet](r, t) \quad \text{Eq (IV.7)}$$

Ce type d'équation différentielle aux dérivées partielles (EDP), qui est le point de départ de notre démarche, peut admettre une solution analytique qui dépend des conditions aux limites et initiales imposées. Nous allons présenter les grandes lignes du calcul effectué.

Dans notre cas, les espèces réactives sont photogénérées à la surface intérieure du capillaire, dont le diamètre est d'environ 500µm. Les molécules de TEMPOL occupent le vide restant et sont en nombre suffisamment important pour qu'on puisse considérer qu'elles sont en



concentration constante à l'interface, on peut donc la considérer comme une condition aux limites. De plus, nous supposons que le TEMPOL ne diffuse pas à travers le capillaire, et que le TEMPOL est totalement consommé après un certain temps, supposé très long.

Cela se traduit par :

$$T(r_1, 0) = T_0 = \text{Constante} ; T(r_2, 0) = 0 ; \lim_{t \rightarrow \infty} T(r_1, t) = 0 \quad \text{Eq (IV.8)}$$

La démarche la plus classique consiste à réécrire la relation (IV.7), moyennant des changements de variable, de manière à ce qu'elle puisse « coller » à des équations différentielles « classiques » dont la résolution répond à une méthodologie bien connue et identifiée.

Pour ce faire, nous avons d'abord utilisé les transformées de Laplace. L'équation Eq (IV.7) devient ainsi :

$$\frac{\partial^2 \bar{T}(r, s)}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r}\right) \frac{\partial \bar{T}(r, s)}{\partial r} - \left(\frac{k+s}{D}\right) \bar{T}(r, s) + \frac{s_0}{D} = 0 \quad \text{Eq (IV.9)}$$

Introduisons les paramètres :  $y = T(r, s)$ ,  $b = \frac{k-s}{D}$ ,  $c = \frac{s_0}{D}$  et  $x = r$

L'équation IV.9 devient :  $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{a}{x} \frac{\partial y}{\partial x} + by + c = 0$ , avec  $a=1$

$$\text{ou encore} \quad \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{a}{x} \frac{\partial y}{\partial x} + by = 0 \quad \text{Eq (IV.10)}$$

Le but de l'opération est de lui conférer une forme connue, celle de Bessel.

Pour cela, considérons le changement de variable suivant :

$$y = x^p u + \frac{c}{b} \quad \text{avec} \quad p = \frac{1-a}{2} \quad \text{Eq (IV.11)}$$

Calculons ensuite les dérivées première et seconde de  $y$ , et injectons le tout dans la relation (IV.11); on trouve :

$$u'' + \frac{1}{x} u' - \left(\frac{p^2}{x^2} + b\right) u = 0 \quad \text{Eq (IV.12)}$$

C'est une équation de type de Bessel, dont la solution de l'équation (IV.12) passe par la connaissance des fonctions de Bessel, du premier et du deuxième ordre,  $I_p(\alpha)$  et  $K_p(\alpha)$ , respectivement.

$\alpha$  est défini comme étant égal à  $x\sqrt{b}$ .

On trouve que la solution est de la forme :

$$u(\alpha) = \beta_0 I_p(\alpha) + \beta_1 K_p(\alpha), \quad \text{avec } \beta_0 \text{ et } \beta_1 \in \mathbb{R} \quad \text{Eq (IV.13)}$$

où

$$I_p(\alpha) = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^p \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{2n}}{\Gamma(n+p+1)} \frac{1}{n!}$$

et

$$K_p(\alpha) = \frac{\pi}{2 \sin(\pi p)} [I_{-p}(\alpha) - I_p(\alpha)]$$

$\Gamma$  est la fonction factorielle. Remarquons que  $p = 0$ , puisque  $a = 1$ , le calcul de  $I_0(\alpha)$  et  $K_0(\alpha)$  est alors immédiat.

Par conséquent, il devient aisé d'exprimer la transformée de Fourier de la concentration de TEMPOL  $\bar{T}(r, s)$ .

Tous calculs effectués, on trouve :

$$\bar{T}(r, s) = u_0(\alpha) + \frac{s_0}{k-s}, \quad \text{avec } \alpha = r \sqrt{\frac{k-s}{D}} \quad \text{Eq (IV.14)}$$

$T(r, s)$  est déterminée à partir de la transformée de Laplace de  $\bar{T}(r, s)$  :

$$T(r, s) = \int_0^{\infty} e^{-st} \bar{T}(r, s) dt \quad \text{Eq (IV.15)}$$

on obtient :

$$T(r, s) = T_0 e^{-kt} \quad \text{Eq (IV.16)}$$

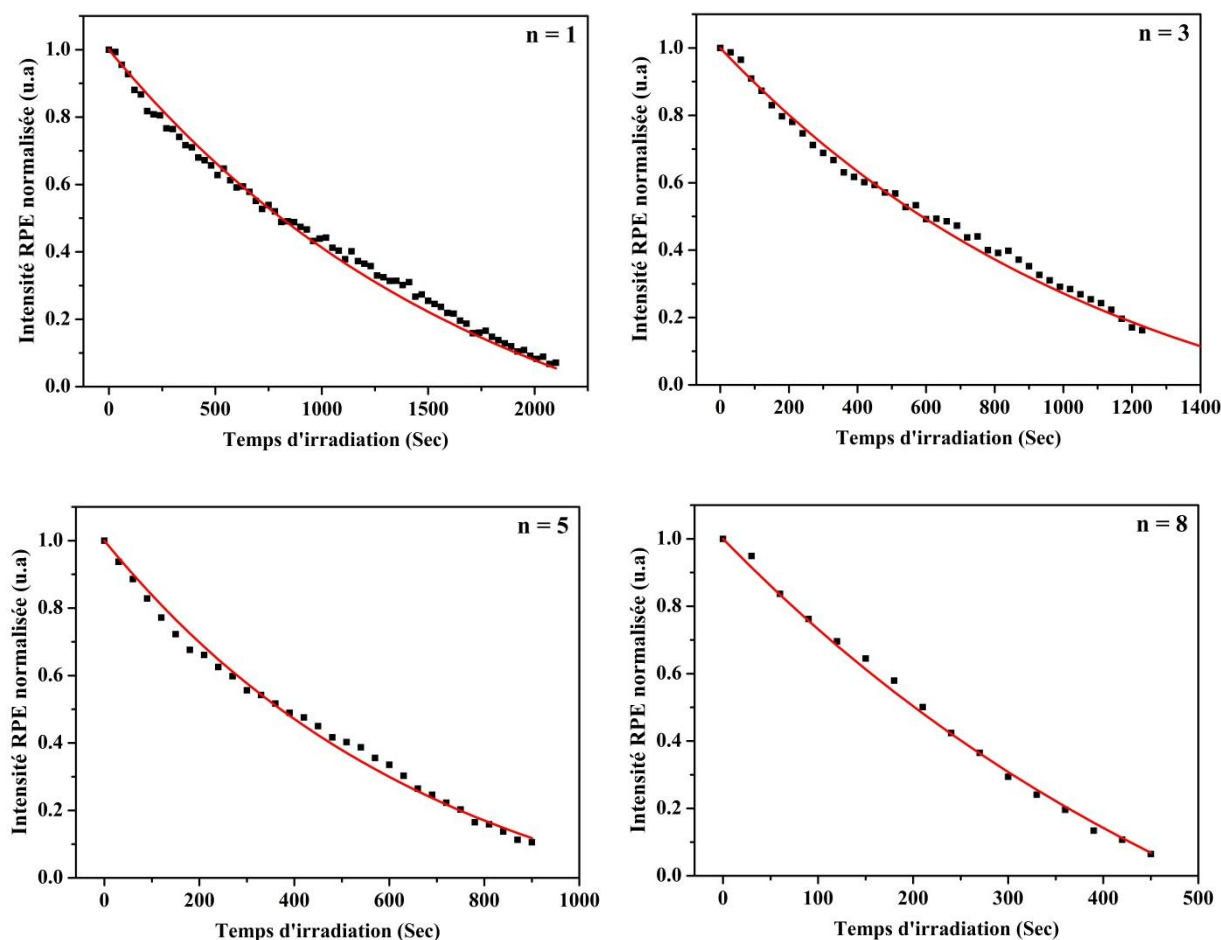
On constate que cette solution est identique à celle obtenue dans le cas cinétique pure. On remarque de plus que l'équation Eq (IV.16) est indépendante du paramètre  $r$ . Ceci confirme un caractère cinétique sinon unique, du moins dominant. Afin de confirmer cette conclusion,

nous avons opté pour une approche numérique en utilisant FreeFem ++, un logiciel permettant de résoudre numériquement des équations différentielles par éléments finis [9].

#### IV.4.2.2 Ajustement par la méthode des éléments finis

Le protocole expérimental impose des étapes d'illumination de 30 s, ce qui correspond à un processus discontinu. Ce point a été pris en compte dans la simulation : après chaque étape d'illumination, l'hypothèse de l'homogénéisation de la concentration en TEMPOL est assurée. Une condition de bord propre à notre approche expérimentale a également été imposée dans la simulation numérique. La réaction chimique étant induite par la photogénération d'espèces à l'interface semi-conducteur/solvant, c'est-à-dire sur les bords du capillaire, les conditions classiques de bord : (1) une concentration nulle (condition de Dirichlet) [10] ou (2) il n'existe pas de gradient de concentration (condition de Neumann) [10], ne correspondent pas à la réalité physique de notre système. Une quantité  $W$  est définie, elle représente la quantité d'électrons photogénérés pendant une étape d'illumination ; elle est donc introduite afin d'obtenir une condition de bord correspondant à la concentration totale en TEMPOL diminuée de  $W$ , à cause des réactions opérées.

De tous les paramètres nécessaires à la simulation, seuls  $W$  et  $k$  qui représente la constante cinétique apparente de l'évolution de la concentration de TEMPOL, sont utilisés comme variables d'ajustement. Les autres paramètres, qui sont : le rayon (500  $\mu\text{m}$ ), la concentration initiale de TEMPOL (200  $\mu\text{M}$ ) et le coefficient de diffusion du TEMPOL ( $1.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) [11], sont définis et considérés comme constants. Les résultats de l'ajustement expérience/théorie, avec  $k$  et  $W$  comme paramètres, sont présentés dans la figure IV.14.



**Figure IV.14:** Simulation des courbes de décroissance de l'intensité RPE  $I/I_0$  en fonction du temps d'illumination, pour des capillaires couverts de  $(\text{TiO}_2 / \text{PDDA})_n$ , avec  $n = 1, 3, 5$  et  $8$ .

Le premier constat que l'on pourrait faire est que l'ajustement des courbes de décroissance de l'intensité RPE est assez satisfaisant, particulièrement pour le cas  $n=8$  ; néanmoins, cette situation est comparable à celle obtenue sur les figures IV.13, caractéristiques d'un processus strictement chimique. On pourrait donc avancer l'idée que le mécanisme diffusionnel n'est pas prédominant. Cette assertion est confirmée par les résultats de  $W$  obtenus et consignés sur le tableau IV.3.

**Tableau IV.3 :** Valeurs de  $k$  et  $W$  pour chaque  $n$ , ainsi que celles relatives à la constante cinétique  $k'$ .

Nombre de couches ( $n$ )	$k \times 10^{-3} (\text{S}^{-1})$	$W \times 10^{-8} (\text{mol.L}^{-1})$	$k' = (W \cdot 10^{-8} / k \cdot 10^{-3})$
1	0.60	0.7	1.166
3	0.90	0.8	0.888
5	1.50	1.1	0.733
8	1.70	4.5	2.647

En effet, on peut dire qualitativement que la valeur maximale de la concentration de TEMPOL consommée est égale au produit de  $W$  par le nombre de points d'une courbe quelconque (une quarantaine), ce qui donne une estimation de l'ordre de  $4.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ , c'est-à-dire près de cinq cents (500) fois moins que la concentration initiale de TEMPOL ( $200 \text{ mol.L}^{-1}$ ). L'influence de  $W$  et par voie de conséquence, de la diffusion puisqu'elle peut lui être associée, n'est à l'évidence, pas prépondérante.

Notons, par ailleurs, que les valeurs de  $k$  déduites sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans le cadre d'une démarche analytique et purement cinétique, validant ainsi les propos tenus précédemment.

Concernant  $k'$ , qui est assimilable à une vitesse de réaction, son équation aux dimensions étant un nombre par unité de volume et de seconde, il apparaît que son expression est équivalente à sa définition initiale, en ce sens que la concentration de radicaux est égale à celle des porteurs générés.

Les valeurs obtenues montrent que son comportement n'est pas monotone.

## IV.5 Conclusion

Des dépôts successifs de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et de polyélectrolyte (PDDA), ont été réalisés à l'intérieur de capillaires submillimétriques en verre, par la technique dite de couche par couche. Les propriétés optiques (mesure d'atténuation) et morphologiques (étude par MEB) ont été effectuées afin de caractériser les films préparés. Cette approche originale a permis de disposer d'un système stable et reproductible. Nous avons montré une augmentation, avec une forme mathématique difficilement appréciable, de l'atténuation en fonction du nombre de couches de dépôts. La fiabilité et la reproductibilité du protocole de préparation des dépôts et des résultats expérimentaux obtenus, ont été validées par RPE couplée au piégeage de spin (TEMPOL). L'influence de la présence d'oxygène moléculaire et d'un donneur sacrificiel (EDTA) sur le mécanisme de photogénération radicalaire, a été investiguée dans cette étude par la cinétique de réduction du TEMPOL. Une comparaison circonstanciée de l'influence de ces paramètres a pu être réalisée : (1) l'oxygène moléculaire, accepteur d'électrons, entre en compétition directe avec la sonde piège, (2) la probabilité de recombinaison radiative des excitons apparaît largement majoritaire, ceci est mis clairement en évidence par l'ajout d'EDTA qui, en remplissant les trous photogénérés, accroît significativement la cinétique (3) la compétition  $\text{O}_2$  vs. TEMPOL semble évoluer en faveur de ce dernier en présence d'EDTA, ceci est indicatif d'un probable changement de mécanisme du transfert électronique.

Enfin, les courbes de décroissance de la cinétique de TEMPOL en fonction du temps d'illumination, ont été ajustées selon plusieurs approches : (1) un modèle purement cinétique (mono-exponentiel). Les ajustements réalisés admettent des accords théorie/expérience assez satisfaisants, particulièrement pour les dépôts épais ; (2) un modèle prenant en compte la diffusion de la sonde paramagnétique, en plus de la dimension cinétique du processus. Deux démarches ont été, pour cela, adoptées à savoir, une résolution purement analytique de l'équation aux dérivées partielles caractéristique du problème envisagé, ainsi que l'utilisation de méthodes numériques pour solutionner la seconde équation de Fick. Il apparaît que la solution analytique, qui s'est avérée une solution faible au regard des conditions de bord utilisées, est formellement identique à la solution analytique obtenue pour le cas strictement cinétique. Concernant les solutions numériques, les résultats obtenus n'ont pas amélioré de manière notable la qualité de l'ajustement, par rapport à ceux déduits du modèle cinétique, impliquant ainsi que la contribution de la diffusion à la réalité physique du problème n'est pas prépondérante. Ceci est également confirmé par la comparaison entre les valeurs de la

concentration de radicaux photogénérés donc celle de TEMPOL consommée,  $W$ , déterminées et celle de la concentration initiale de TEMPOL,  $T_0$ , dans laquelle il apparaît que  $W$  est négligeable.

## IV.6 Références bibliographiques

- [1] A. A. Keller et al., "Stability and Aggregation of Metal Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrices," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 6, pp. 1962–1967, Mar. 2010.
- [2] B. Racine, *Agrégation de nanoparticules d'oxydes métalliques dans divers milieux liquides*. Université de Sherbrooke, 2012.
- [3] X. Liu, G. Chen, and C. Su, "Effects of material properties on sedimentation and aggregation of titanium dioxide nanoparticles of anatase and rutile in the aqueous phase," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 363, no. 1, pp. 84–91, Nov. 2011.
- [4] M. Twardoch, *Layer-by-layer modification of textiles: development of self-decontaminating functionalized textiles*. Strasbourg, 2016.
- [5] G. Decher and J.-D. Hong, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces," *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, vol. 46, no. 1, pp. 321–327, Jun. 1991.
- [6] G. Decher, "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites," *Science*, vol. 277, no. 5330, pp. 1232–1237, Aug. 1997.
- [7] "ImageJ." [Accessed: 03-Nov-2016].
- [8] D. Martel, A. Guerra, P. Turek, J. Weiss, and B. Vilen, "Pertinent parameters in photo-generation of electrons: Comparative study of anatase-based nano-TiO<sub>2</sub> suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 467, pp. 300–306, Apr. 2016.
- [9] "Freefem++ Home Page (March 2015)." [Accessed: 31-Jul-2017].
- [10] A. H.-D. Cheng and D. T. Cheng, "Heritage and early history of the boundary element method," *Eng. Anal. Bound. Elem.*, vol. 29, no. 3, pp. 268–302, Mar. 2005.
- [11] A. L. Kovarski and O. N. Sorokina, "Study of local magnetic fields and magnetic ordering in fluid and solid matrices containing magnetite nanoparticles using TEMPOL stable radical," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 311, no. 1, pp. 155–161, Apr. 2007.



## **Chapitre V : Conclusion générale**

Cette étude avait pour ambition de contribuer à la compréhension de la corrélation entre l'activité photocatalytique de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et les différentes propriétés structurales du dioxyde de titane que sont la taille de grains, la structure cristalline, la densité de défauts et la surface spécifique.

La première partie de ce travail a consisté à synthétiser d'abord des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , de différentes tailles de cristallites, en utilisant la technique du broyage mécanique (M.A). Les produits obtenus ont ensuite été caractérisés structurellement (DRX), morphologiquement (MET) et optiquement (UV-Visible).

Les caractérisations structurales et morphologiques ont bien montré une transformation progressive de la phase anatase vers la phase brookite, en même temps qu'un incontournable processus d'amorphisation, associé au mode d'obtention des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ .

L'évaluation de leurs propriétés optiques et électroniques, a permis de mettre en évidence l'abaissement de l'énergie de Gap  $E_g$ , et l'augmentation de l'énergie Urbach en fonction du temps de broyage et de la vitesse de rotation du dispositif de broyage. Ces variations ont été attribuées à la quantité et à la nature des défauts créés au sein de la structure cristalline, ainsi qu'à l'amorphisation.

Dans une deuxième étape, les échantillons broyés de  $\text{TiO}_2$  ont fait l'objet d'une étude photocatalytique par résonance paramagnétique électronique (RPE), afin de suivre l'évolution de la photogénération de radicaux (ROS), responsables de la dégradation de molécules polluantes, MeO ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ ) en l'occurrence, qui ont été volontairement mélangées à une suspension de  $\text{TiO}_2$ .

Les résultats montrent que les différentes transformations de phase occasionnées ont engendré une baisse de l'activité photocatalytique globale des NPs  $\text{TiO}_2$ . En effet, la phase de départ, l'anatase, admet une activité photocatalytique beaucoup plus importante que celle des phases restantes, c'est-à-dire les phases brookite et amorphe. Il s'en est suivi que la transformation progressive de l'anatase a impliqué la diminution de sa contribution, au détriment de celles des deux autres, au résultat final.

De plus, l'augmentation de la concentration de défauts a fait évoluer le taux de recombinaison électron/trous et empêché leur participation à la génération des ROS sur la surface, entraînant ainsi une baisse de l'activité photocatalytique des NPs  $\text{TiO}_2$  broyé.

Une caractérisation par RPE à basse température a confirmé ce résultat en ce sens qu'elle a indiqué que le broyage mécanique a affecté les centres paramagnétiques caractéristiques de la phase anatase, la plus active de toutes, centres qui sont responsables de la génération des radicaux.

La deuxième partie de cette étude a consisté à élaborer un système multicouches de NPs  $\text{TiO}_2$ /PDDA (*Polychlorure de diallyldiméthylammonium*), déposé à l'intérieur de capillaires submillimétriques, par la technique LbL.

Les propriétés optiques et morphologiques des films préparés ont, ensuite, été caractérisées par spectroscopie UV-Visible et MET, respectivement. Il a été constaté une augmentation de l'épaisseur moyenne du dépôt, ainsi que du coefficient d'atténuation du signal, en fonction du nombre des couches (n) déposées.

Dans une troisième étape, l'évolution de la photogénération radicalaire en fonction du temps d'irradiation, caractérisée par la dégradation de la molécule piège, le TEMPOL (*4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl*), a été suivie expérimentalement.

Parallèlement à cela, les mécanismes réactionnels aux interfaces TEMPOL / NPs de  $\text{TiO}_2$ , et de transport de matière sous l'effet d'un gradient de concentration local de TEMPOL au cours des différentes réactions, ont été modélisés et ce, en adoptant deux démarches.

La première, strictement cinétique, est mathématiquement matérialisée par une forme exponentielle de la décroissance de la concentration du TEMPOL en fonction du temps d'illumination.

Quant au second modèle, un terme diffusionnel, caractérisant un processus de transport de matière de TEMPOL, a été rajouté au terme cinétique. L'équation aux dérivées partielles, traduisant la 2<sup>ème</sup> loi de Fick, qui a été obtenue, a été solutionnée de deux manières, l'une analytique et l'autre faisant appel à une méthode numérique.

Les résultats montrent que la solution analytique obtenue, que l'on peut considérer comme faible au regard de conditions initiales contraignantes, est la même que celle qui a été déduite d'un processus purement cinétique, impliquant, à ce niveau, que la contribution dominante au processus est d'ordre cinétique.

Concernant la solution numérique, les résultats montrent clairement que l'ajustement expérience/théorie n'améliore pas, de manière notable, ceux précédemment obtenus, tout en

constatant que l'ajustement le plus convaincant concerne le cas  $n=8$ , c'est-à-dire la quantité de matière de  $\text{TiO}_2$  mise en jeu la plus importante.

Les paramètres d'ajustement, la constante de réaction,  $k$ , et la concentration de porteurs électroniques photogénérés,  $W$ , admettent des évolutions assez erratiques qui ne permettent pas de dégager des tendances claires.