

THESE

CO – TUTELLE ENTRE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE LEURS APPLICATIONS

UNIVERSITE DES SCIENCES A HO CHI MINH VILLE

PRESENTE PAR

Tien Khoa LE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : **Chimie Physique**

**Effet de la fluoration sur la réactivité de TiO₂ : applications
photocatalytiques**

Soutenance le : 28 juin 2012

Après avis de :

M.	D. L. Nguyen.....	Professeur Université de Danang	Rapporteur
M.	T. Djenizian.....	Professeur Université de Provence	Rapporteur

Membres du jury :

M ^{me} .	D. FLAHAUT	Maître de Conférences	Co-Directeur de thèse
M ^{me} .	D. GONBEAU	Directeur de Recherche CNRS	
M ^{me} .	T. K. X. HUYNH.....	Professeur	Co-Directeur de thèse
M.	H. MARTINEZ.....	Professeur	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens en premier lieu à exprimer ma plus grande reconnaissance à Monsieur Hervé Martinez – Professeur à l’Université de Pau et des Pays de l’Adour, Madame Delphine Flahaut – Maître de Conférences à l’Université de Pau et des Pays de l’Adour et Madame Huynh Thi Kieu Xuan – Maître de Conférences à l’Université nationale du Vietnam – Université des Sciences à Ho Chi Minh ville pour m’avoir accueilli dans leur équipe de recherche et pour avoir dirigé cette thèse. Je les remercie de m’avoir fait confiance, de m’avoir guidé dans mon travail et surtout pour m’avoir fait profiter de leurs connaissances et compétences mutuelles. Je les remercie également pour leur disponibilité tout au long de ces trois années de thèse, leur soutien et leurs qualités humaines toujours précieux qui m’ont aidé à mener à bien cette thèse.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers l’Agence Universitaire de la Francophonie qui a accepté de financer le travail de thèse. Ce travail s’inscrit dans le cadre d’une collaboration entre l’Université de Pau et des Pays de l’Adour et l’Université Nationale du Vietnam – Université des Sciences à Ho Chi Minh ville. Je voudrais profondément remercier Madame Danielle Gonbeau, Directrice de Recherche au CNRS à Pau et Directrice Adjointe de l’IPREM – Université de Pau et des Pays de l’Adour pour m’avoir accueilli dans son laboratoire et m’avoir permis de travailler dans les meilleures conditions.

Mes remerciements s’adressent également à Monsieur Thierry Djenizian, Maître de Conférences à l’Université de Provence et Monsieur Nguyen Dinh Lam, Maître de Conférences à l’Université de Danang – Ecole Polytechnique de Danang d’avoir pris le temps de lire ce manuscrit et de juger le travail qu’il présente en acceptant de faire partie des membres du jury.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Rémy Dédryvère et Monsieur Jean-Charles Dupin pour les caractérisations DRX, les analyses XPS, nos discussions et leur bonne humeur. Sachant que les analyses XPS jouent un rôle essentiel dans mon travail, je remercie aussi Monsieur Jean-Bernard Ledeuil qui m’a beaucoup aidé à utiliser les appareils XPS.

Je suis redevable à Monsieur Thierry Pigot et Monsieur Nguyen Huu Khanh Hung pour tous leurs soutiens et leurs conseils pendant la fabrication des réacteurs photocatalytiques et les tests photocatalytiques. Je ne serais oublier Madame Dominique Foix, Madame Sylvie Blanc, Monsieur Allouche Joachim qui m'ont initié à l'étude MEB, la diffuse réflectance UV-visible et la mesure BET. Je retiens d'eux leur sympathie, leur disponibilité, leurs connaissances et nos conversations. Sans vous rien n'aurait abouti.

Merci à tous les étudiants des laboratoires que j'ai côtoyés au quotidien pour l'ambiance agréable qui a toujours régné. Un très grand merci à Laurent Castro (mon précieux camarade, il m'a appris l'optimisme), Lucile Bodenes, Bertrand Philippe, Nathalie Andreu, Solenne Fleutot pour tous les bons moments passés ensemble.

J'aimerais aussi saluer l'ensemble des personnes qui n'ont pas forcément interagit avec le travail présenté ici, mais qui ont, par leur gentillesse, grandement contribué à la bonne ambiance au sein de l'ECP à Pau et du Département de la Chimie Inorganique au Vietnam. La liste est trop longue pour les énumérer. Qu'ils m'excusent de ne pas les nommer. Merci à eux en espérant sincèrement croiser à nouveau leur route.

Enfin, une pensée particulière à ma famille : mes parents, ma petite sœur et tous mes amis. Je les remercie pour avoir cru en moi, leur soutien permanent tout au long de ce travail m'a permis d'arriver là où j'en suis.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	5
I. Les surfaces d'oxydes de métaux de transition	6
I.1. La surface cristalline réelle	6
I.2. Défauts de surface	7
II. Le dioxyde de titane	8
II.1. Structures cristallines du TiO ₂	8
II.1.1. TiO ₂ anatase	8
II.1.2. TiO ₂ rutile.....	9
II.2. Propriétés électroniques	10
II.3. Les surfaces de TiO ₂	11
II.3.1. Surface de TiO ₂ rutile.....	11
II.3.1.1. Surface (110)	11
II.3.1.2. Surface (100)	12
II.3.2. Surface de TiO ₂ anatase	13
II.4. Adsorption sur les surfaces de TiO ₂	13
III. La photocatalyse hétérogène	15
III.1. Principe de la photocatalyse	16
III.2. Mécanisme photocatalytique.....	17
III.3. Facteurs affectant l'activité photocatalytique	20
II.3.1. Influence de la taille de particule	20
II.3.2. Influence de la température	21
II.3.3. Influence des défauts de la surface.....	21
II.3.4. Influence du pH	22
III.4. Modification du dioxyde de titane : Etat de l'art	22

III.4.1.	Amélioration de TiO ₂ sous irradiation UV	22
III.4.2.	Utilisation photocatalytique de TiO ₂ dans le visible.....	23
III.4.2.1.	Couplage du dioxyde de titane avec des colorants.....	23
III.4.2.2.	Dopage	23
III.4.3.	Intérêts de la fluoration de TiO ₂	24
III.4.3.1.	Méthodes de fluoration de TiO ₂	25
III.4.3.2.	Influence sur l'activité photocatalytique dans la zone UV	25
III.4.3.3.	Influence sur l'activité photocatalytique dans le visible	25
	Références du chapitre	27
 Chapitre II : Techniques de caractérisation		33
 I. La diffraction des rayons X sur poudre		34
 II. La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X		35
II.1.	Principe.....	36
II.2.	Appareillage et conditions d'analyse	38
 III. La nanosonde Auger		39
 IV. La mesure de la surface spécifique et porosimétrie		40
 V. Techniques spectrophotométriques		40
V.1.	Spectrophotométrie UV-Visible.....	41
V.2.	Réflectance diffuse UV-Visible	43
 VI. Etudes des propriétés acido-basiques des oxydes fluorés		48
VI.1.	Appareillage	48
VI.2.	Conditions d'analyse	50
 VII. Tests photocatalytiques		51
VII.1.	Réacteur photocatalytique	51
VII.2.	Protocole expérimental.....	52
	Références du chapitre	53

Chapitre III : Catalyseurs à base de TiO₂ issus des phases cristallographiques anatase ou rutile..... 55

I.	Synthèse et caractérisation des matériaux	56
I.1.	Synthèse des matériaux	56
I.2.	Caractérisation des catalyseurs monophasés anatase et rutile.....	58
I.2.1.	Structure cristallographique	58
I.2.1.1.	Catalyseurs issus de la phase anatase.....	58
I.2.1.2.	Catalyseurs issus de la phase rutile	61
I.2.2.	Morphologie des catalyseurs	63
I.2.2.1.	Morphologie des catalyseurs issus de la phase anatase.....	63
I.2.2.2.	Morphologie des matériaux issus de la phase rutile.....	65
I.2.3.	Conclusion.....	67
II.	Etude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X.....	67
II.1.	Analyses XPS des matériaux de références	68
II.1.1.	Analyse des précurseurs TiO ₂ issus des phases anatase et rutile.....	68
II.1.2.	TiF ₄	70
II.1.3.	KF.....	73
II.2.	Analyses XPS des catalyseurs fluorés issus de la phase anatase	74
II.2.1.	Pic de cœur Ti 2p	74
II.2.2.	Pic de cœur F 1s	75
II.2.3.	Pic de cœur O 1s.....	78
II.2.4.	Pic de cœur C 1s et K 2p.....	79
II.3.	Analyses XPS des catalyseurs fluorés issus de la phase rutile.....	83
II.3.1.	Pic de cœur Ti 2p	83
II.3.2.	Pic de cœur F 1s	84
II.3.3.	Pic de cœur O 1s.....	86
II.3.4.	Pic de cœur C 1s et K 2p.....	87
II.4.	Conclusion des résultats XPS.....	90
III.	Propriétés optiques	90
III.1.	Absorption UV-Vis des échantillons fluorés issus de la phase anatase	91

III.2.	Absorption UV-Vis des échantillons fluorés issus du rutile	92
III.3.	Conclusion.....	94
IV.	Tests photocatalytiques	94
IV.1.	Adsorption du bleu de méthylène.....	95
IV.2.	Activités photocatalytiques sous irradiation UV.....	97
IV.2.1.	Activités des catalyseurs issus de la phase anatase.....	97
IV.2.2.	Activités des catalyseurs issus de la phase rutile	98
IV.2.3.	Influences de la fluoration par choc thermique.....	100
IV.2.4.	Conclusion.....	101
IV.3.	Activités photocatalytiques sous irradiation visible.....	101
IV.3.1.	Activités des catalyseurs issus de l’anatase.....	101
IV.3.2.	Activités des catalyseurs issus du rutile	103
IV.3.3.	Influences de la fluoration par choc thermique.....	104
V.	Conclusion.....	106
	Références du chapitre	109
Chapitre IV : Catalyseurs issus de phases cristallographiques mixtes TiO₂ anatase/rutile.....		
		111
I.	Introduction	112
II.	Publication	113
II.1.	Introduction	114
II.2.	Experimental	115
II.2.1.	Fluorination of TiO ₂ P25.....	115
II.2.2.	Characterization	116
II.3.	Results and discussion.....	117
II.3.1.	Phase structures	117
II.3.2.	Morphology of the photocatalysts.....	120
II.3.3.	XPS analysis.....	122
II.3.4.	Optical properties	128
II.4.	Discussion	130

II.5.	Conclusion.....	132
III.	Tests photocatalytiques	132
III.1.	Adsorption du bleu de méthylène.....	133
III.2.	Activités photocatalytiques sous irradiation UV.....	134
III.3.	Activités photocatalytiques sous irradiation visible.....	136
IV.	Conclusion.....	139
	Références du chapitre	140
Chapitre V : Etude de la réactivité des catalyseurs TiO₂ fluorés .		145
I.	Etat de l'art.....	146
I.1.	Adsorption : physisorption et chimisorption.....	146
I.1.1.	La physisorption.....	146
I.1.2.	La chimisorption	147
I.2.	Propriétés acido-basiques de surface d'oxydes.....	147
I.2.1.	Généralités.....	147
I.2.2.	Adsorption à la surface des oxydes de métaux de transition d ⁰	148
I.2.3.	Les différents mécanismes d'adsorption	148
I.3.	Réactivité de surfaces des oxydes de titane TiO ₂	150
II.	Etude de la réactivité des catalyseurs de phases anatase et rutile ..	153
II.1.	Etude de la structure poreuse	153
II.2.	Propriétés basiques des catalyseurs issus des phases pures	154
II.2.1.	Pic de cœur F 1s	155
II.2.2.	Pic de cœur S 2p.....	156
II.2.3.	Conclusion.....	158
II.3.	Propriétés acides des catalyseurs issus des phases pures	159
II.3.1.	Pic de cœur N 1s.....	159
II.3.2.	Conclusion.....	161
III.	Etude de la réactivité des catalyseurs issus de la phase mixte anatase/rutile.....	161

III.1.	Etude de la structure poreuse	162
III.2.	Propriétés basiques des catalyseurs issus du TiO ₂ P25	162
III.2.1.	Pics de cœur F 1s.....	163
III.2.2.	Pics de cœur S 2p	163
III.3.	Propriétés acides des catalyseurs issus du TiO ₂ P25	165
III.3.1.	Pics de cœur F 1s.....	165
III.3.2.	Pics de cœur N 1s	166
III.4.	Conclusion.....	167
IV.	Conclusion.....	167
	Références du chapitre	169
	Conclusion générale.....	171
	Annexes.....	175
I.	Diffraction des rayons X.....	175
I.1.	Appareillage	175
I.2.	Affinement structural par la méthode de Rietveld	175
I.3.	Programme utilisé	177
II.	La Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)	178
II.1.	Mesure expérimentale de l'énergie de liaison.....	179
II.2.	Les pics de cœur	181
II.2.1.	Caractéristiques générales	181
II.2.2.	Déplacement chimique.....	182
II.2.3.	Couplage spin-orbite	184
II.3.	Effets d'état final.....	184
II.3.1.	Relaxation.....	184
II.3.2.	Raies additionnelles.....	185
II.4.	Intensités.....	187
II.5.	Spectres de valence	189
II.6.	Traitement numérique des données XPS	190
III.	La mesure de la surface spécifique et porosimétrie.....	191

III.1.	Mesure de la texture poreuse.....	191
III.2.	Mesure de la surface spécifique	193
Références de l'annexe	195

Introduction générale

Depuis plusieurs années, les oxydes de métaux de transition sont étudiés pour leur large gamme d'applications, notamment dans les domaines de la dépollution de l'air et de l'eau. De par leurs propriétés catalytiques, ils permettent la décomposition, l'oxydation partielle ou totale, la déshydrogénation, l'échange isotopique [1] de polluants organiques tels que les oxydes d'azotes, de soufre, le monoxyde de carbone etc... Parmi ces matériaux, TiO_2 est le plus utilisé de par son faible coût et la valeur de son gap compris entre 3,0 et 3,2 eV, qui lui permet de posséder des applications photocatalytiques. Le problème du traitement de l'eau domestique et des effluents industriels par photocatalyse est un enjeu crucial au Vietnam. Cette thèse, réalisée sous l'égide de l'agence universitaire de la francophonie (AUF), en collaboration entre l'université nationale du Vietnam à Ho Chi Minh ville et celle de Pau est dédiée, entre autre, à l'amélioration des propriétés photocatalytiques sous irradiation UV et visible du TiO_2 en milieu aqueux.

La photocatalyse consiste en l'accélération d'une réaction chimique grâce à l'absorption de photons par un solide (semi-conducteur) ou un composé moléculaire (par exemple, les porphyrines). De très nombreux exemples de réactions photocatalytiques peuvent être décrits. Parmi eux, la photolyse de l'eau en oxygène et hydrogène ou la dégradation de composés organiques peuvent être cités. Dans ce dernier cas, la photocatalyse va permettre de décomposer la molécule en sous-produits comme l'eau, le dioxyde de carbone ou d'autres composés volatils, voire des acides minéraux. A l'heure actuelle, les principales applications de la photocatalyse sont basées sur ces réactions de dégradation :

- dépollution de l'eau : purification et potabilisation de l'eau, traitement d'effluents industriels afin de limiter les rejets de composés toxiques ;
- dépollution de l'air : destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain (transformation des oxydes d'azote en nitrates, piégés ensuite dans l'eau).

De nombreux groupes de recherche travaillent sur l'amélioration des propriétés photocatalytiques de ces oxydes de métaux de transition par modification de leur surface et de leur structure. Les travaux portent sur la relation entre les structures de surface et les propriétés physico-chimiques des oxydes de métaux de transition engagés dans les réactions catalytiques. En effet, des modifications de surface et de structure des matériaux semi-conducteurs peuvent avoir une forte influence sur les processus de réactivité tels que les

propriétés acido-basiques, les processus catalytiques et photocatalytiques. Les propriétés de surface peuvent être modulées en contrôlant divers paramètres comme la porosité, la structure, le pH, le nombre de groupements hydroxyles.... Par exemple, une modification de l'acidité de surface par adsorption d'espèces très fortement électronégatives comme les halogènes engendre une augmentation de la vitesse d'oxydation de molécules organiques à la surface de TiO_2 telles que le phénol [2] et l'acétaldéhyde [3].

Malgré la haute capacité de dégradation photocatalytique du TiO_2 , ce semiconducteur présente encore de nombreux points faibles. Principalement, la faible activité photocatalytique due à la recombinaison des charges en surface et le fait que ce matériau soit principalement actif sous irradiation UV [4] peuvent être reportés. Par conséquent, les travaux actuels portent sur l'amélioration de l'activité sous irradiation UV et le développement de photocatalyseurs à base de TiO_2 capable de fonctionner sous irradiation visible.

Dans cette thèse nous nous intéresserons aux structures et propriétés de surface de TiO_2 , et plus particulièrement à la modification des propriétés de surface par halogénéation pour l'amélioration de l'activité photocatalytique sous irradiation UV et visible.

Le suivi de l'état chimique et du taux de dopage du fluor dans TiO_2 sont les paramètres clés pour mieux appréhender l'influence du dopage sur les propriétés optiques et photocatalytiques du TiO_2 modifié. La spectroscopie photoélectronique à rayonnement XPS est une technique de choix pour cette étude puisque les informations relatives à la composition, la structure électronique et l'environnement de chaque élément de la surface des photocatalyseurs synthétisés seront accessibles. La fluoration affecte également les propriétés de surface du TiO_2 et plus particulièrement la morphologie, le taux de lacunes d'oxygène, la surface spécifique et l'acidité de surface. L'activité photocatalytique peut également être altéré par la fluoration et modifier les processus de transfert de charge électron/trou. Une meilleure connaissance de l'impact de la fluoration sur l'état de surface nous permettra donc de mieux appréhender les paramètres mis en jeu dans les phénomènes photocatalytiques.

Ce manuscrit s'articule autour des points précédemment évoqués. Ainsi, le premier chapitre consiste en une présentation de la surface et la structure cristallographique et électroniques du TiO_2 . Un état de l'art de différentes voies pour améliorer la capacité de dégradation dans le visible est également présenté.

Le chapitre 2 est consacré à la description des techniques expérimentales utilisées lors de ce travail de thèse.

Dans les chapitres 3 et 4, sont développés les protocoles de fluoration par la méthode dite de « choc thermique » de surface des catalyseurs issus des phases TiO₂ anatase, rutile et mixte anatase/rutile. Ces matériaux ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X, imagerie en détection d'électrons secondaires pour l'étude des modifications structurales et morphologiques engendrées par la fluoration et la température de choc thermique. Afin de comprendre les mécanismes de ces réactions et la possibilité de transfert des halogènes, il est important de mener une étude fine de la surface de ces catalyseurs. Dans un second temps, la surface des matériaux synthétisés a été caractérisée par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X afin de connaître la composition et l'état chimique des éléments présents en surface. L'étude par réflectance diffuse nous a permis d'accéder aux valeurs de gap des échantillons fluorés synthétisés. Puis, des tests de dégradation du bleu méthylène sous irradiation visible et UV ont été réalisés en milieu aqueux selon un protocole établi lors de ce travail de thèse.

La dernière partie (chapitre 5) est consacrée à l'étude de la réactivité de surface aux sondes acides et basiques dont l'objectif est d'obtenir des informations quant à la nature, la force et la proportion des sites disponibles en surface après halogénéation. L'analyse de ces surfaces après chimisorption de NH₃ ou SO₂ a été effectuée par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X. De plus, l'évolution des transferts de charges et des degrés d'oxydation des éléments constitutifs de la surface après modification de la surface par halogénéation sera accessible par cette technique spectroscopique.

Références :

- [1] M.K. Dongare, V. Ramaswamy, C.S. Gopinath, A.V. Ramaswamy, S. Scheurell, M. Brueckner and E. Kemnitz, *J. Catal.* **199**, 209 (2001)
- [2] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino and E. Pelizzetti, *Langmuir* **16**, 8964 (2000).
- [3] D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiazny, H. Haneda, *J. Solid State Chem.* **178**, 3293 (2005).
- [4] Y. Matsumoto, H. Nagai and E.-I. Sato, *J. Phys. Chem.* **86**, 4664 (1982).

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Les surfaces d'oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition constituent une famille très large de matériaux dont les propriétés sont extrêmement diverses : A titre d'exemple, au niveau des propriétés électroniques, NiO, CoO, FeO [1] sont considérés comme isolant, TiO₂ [2], ZnO [3], SnO₂ [4] comme des semi-conducteurs et le composé YBaCuO [5] fait partie de la famille des supra-conducteurs. Ces matériaux sont utilisés pour diverses applications telles que les détecteurs magnétiques [6] ou les transistors transparents [7], les revêtements anticorrosifs [8] et la photocatalyse avec TiO₂ [9]. Les catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition ont la propriété d'avoir une sélectivité importante lors des processus chimiques de dégradation photocatalytique tels que l'oxydation de CO catalysée par CoO-CuO-MnO₂ [10] entre autres [11, 12, 13].

Les propriétés des matériaux varient avec la composition, la structure cristalline mais il faut également souligner le rôle primordial joué par la nature de leur surface. La surface diffère du solide par plusieurs aspects. En surface, les atomes et les ions sont très souvent sous-coordonnés ce qui induit une relaxation des positions atomiques sur plusieurs couches atomiques. La densité et la variété des défauts à la surface des matériaux ont une incidence directe sur les propriétés de surface dont les processus de réactivité ou la structure électronique. On peut également citer comme exemple l'influence des lacunes d'oxygène présentes à la surface de TiO₂ sur la largeur de la bande interdite [14, 15]. Les propriétés physiques et chimiques des oxydes dépendent donc fortement de leurs caractéristiques de surface et de leurs interfaces. Ainsi, le développement de techniques tels que la microscopie à effet tunnel (STM) ou la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X a permis à la communauté de mener de nombreuses études théoriques et expérimentales [16] portant sur les propriétés de surface des oxydes métalliques et surtout des oxydes de métaux de transition.

I.1. La surface cristalline réelle

La surface cristalline d'un oxyde de métal de transition est caractérisée par sa nature physico-chimique et par sa géométrie. La surface d'un cristal n'est jamais totalement plane et présente plusieurs catégories de défauts de surface.

La surface réelle d'un cristal (Figure I- 1) est constituée de plans d'atomes parallèles, appelés des terrasses, séparées entre elles par des marches provoquées par des dislocations de la structure de surface. Chaque terrasse d'une surface quasi-parfaite contient en moyenne 10^9

atomes/cm². Pour les cristaux métalliques ou ioniques, la densité des défauts est de l'ordre de 10⁶ à 10⁸ cm⁻² alors qu'elle est environ de 10⁴ à 10⁶ cm⁻² pour les isolants ou les semi-conducteurs. Une terrasse peut rencontrer des défauts à deux dimensions dans le réseau cristallin, par exemple des fautes d'empilement ou des doubles plans, et conduire à la formation de défauts linéaires à la surface [17].

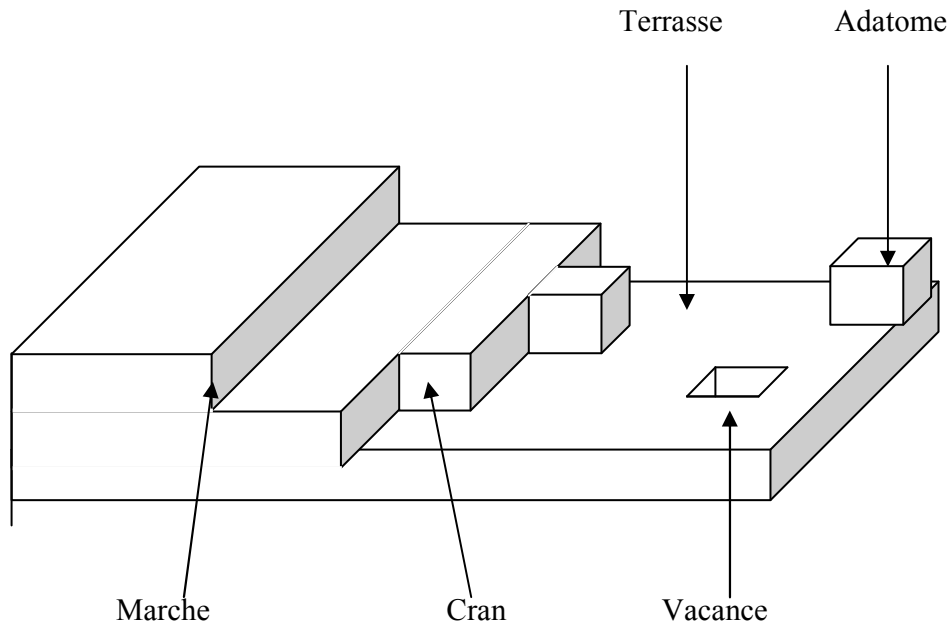


Figure I- 1 : La surface réelle d'un cristal

I.2. Défauts de surface

D'autres défauts peuvent être rencontrés à la surface : des marches de l'ordre de 0,5 à 1 nm, des lacunes, des adatoms et des défauts ponctuels de substitution ou d'insertion pour lesquels les ions ou atomes auront des coordinences plus basses que celles situées sur les terrasses. Pour TiO₂ (110), les cations situés sur les terrasses sont en coordinence 5 et ceux localisés aux marches ont une coordinence réduite à 4 [18]. A ce type de défauts, on peut également observer des crans (Figure I- 1), dont la structure dépend de leur position dans la maille et de l'orientation des marches. La coordinence des atomes qui se trouvent aux angles extérieurs de ces crans est encore plus faible, formant des sites de coordination hautement insaturés.

Lorsque les oxydes de métaux de transition sont soumis à un traitement thermique ou exposés à des rayonnements, des lacunes d'oxygène peuvent être créées en surface. Elles sont présentes à la surface de pratiquement tous les oxydes. Ces lacunes modifient les

coordinences et l'état d'oxydation des ions adjacents, conduisant à des changements significatifs de la structure électronique et influençant fortement la réactivité de la surface.

II. Le dioxyde de titane

Le titane fut découvert en 1791, en Angleterre, par William Gregor qui a identifié ce nouvel élément dans le minéral d'ilménite FeTiO_3 en étudiant des sables de la rivière Helford (Grande Bretagne). Quatre ans plus tard, Martin H. Klaproth a également identifié cet élément dans un minéral de rutile et lui a donné le nom de titane. Le titane propre de ce minéral ne peut pas être extrait et se trouve uniquement dans des corps composés comme le dioxyde de titane (TiO_2). Cet oxyde, relativement abondant dans l'écorce terrestre, bon marché et faiblement toxique, est connu depuis plusieurs décennies comme pigment blanc dans les peintures, les papiers et les plastiques ou comme excipient dans les médicaments. Au cours de la dernière décennie, ce composé a connu un regain d'intérêt en raison de la découverte de ces propriétés dans le domaine de la photoactivité (photocatalyse hétérogène [9, 19], photohydrophobicité [20]) et du photovoltaïque [21, 22].

II.1. Structures cristallines du TiO_2

Le dioxyde de titane cristallise selon plusieurs polymorphes qui sont au nombre de onze. Sept d'entre eux sont stables à température et pression ambiante : le rutile [23], l'anatase [24], le brookite [25], la hollandite ($\text{TiO}_2(\text{H})$) [26], le $\text{TiO}_2(\text{B})$ [27], la ramsdellite ($\text{TiO}_2(\text{R})$) [28] et la columbite isotype à $\alpha\text{-PbO}_2$ (ou $\text{TiO}_2\text{-II}$, columbite) [29] et les quatre autres ne sont stables qu'à haute pression. Pour toutes ces variétés de TiO_2 , le titane est en coordinence octaédrique TiO_6 . La structure des différentes variétés du TiO_2 diffère par l'arrangement de ces octaèdres TiO_6 , qui sont reliés entre eux soit par les arêtes et/ou par les sommets. Parmi les onze variétés du TiO_2 , le rutile et l'anatase sont les deux phases cristallines les plus répandues et sont utilisées pour les applications photocatalytiques.

II.1.1. TiO_2 anatase

La structure de l'anatase résulte d'un arrangement tridimensionnel d'octaèdres TiO_6 reliés entre eux par les arêtes pour former une chaîne en zig-zag (Figure I- 2a). L'association des chaînes par mise en commun des sommets constitue des feuillets dans le plan (001) (Figure I- 2b). Les couches s'associent entre elles par mise en commun d'arêtes pour former

un réseau tridimensionnel (Figure I- 2c). Les paramètres cristallographiques de l'anatase sont regroupés dans le Tableau I- 1.

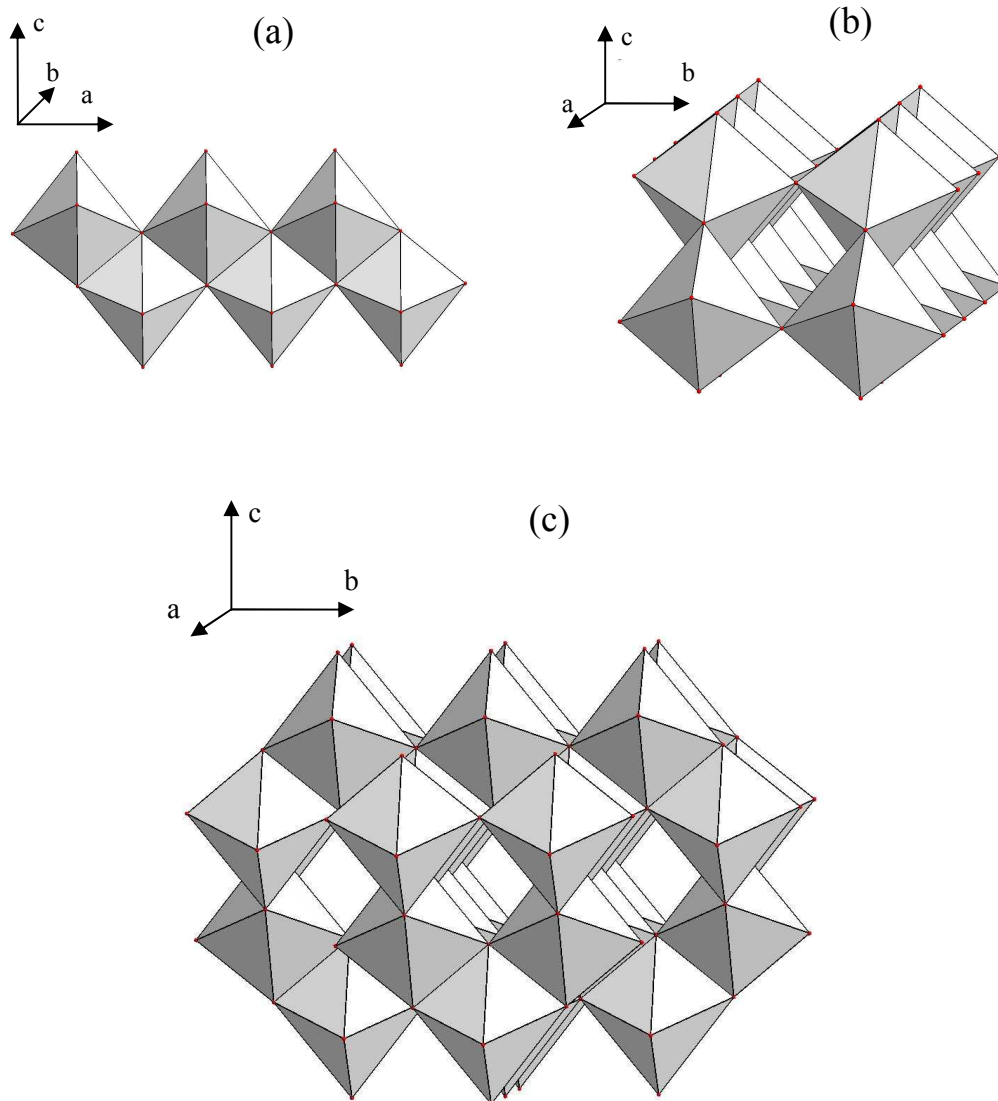


Figure I- 2 : Représentation de la structure cristalline de l'anatase : (a) chaîne d'octaèdres TiO_6 en zigzag selon l'axe c ; (b) association suivant l'axe b de deux chaînes en zigzag ; (c) développement d'un réseau 3D d'octaèdres TiO_6

II.1.2. TiO_2 rutile

La structure du rutile consiste en l'empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène où le titane occupe la moitié des sites octaédriques. Chaque octaèdre TiO_6 partage deux arêtes opposées avec des octaèdres adjacents pour former des chaînes infinies selon l'axe c (Figure I- 3a). Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun des sommets

faisant apparaître des tunnels à section carrée (Figure I- 3b). Les paramètres de maille du rutile sont également donnés au Tableau I- 1. La transformation de l’anatase en rutile a lieu pour une température de 823 K, cette dernière structure étant thermodynamiquement plus stable [30, 31]

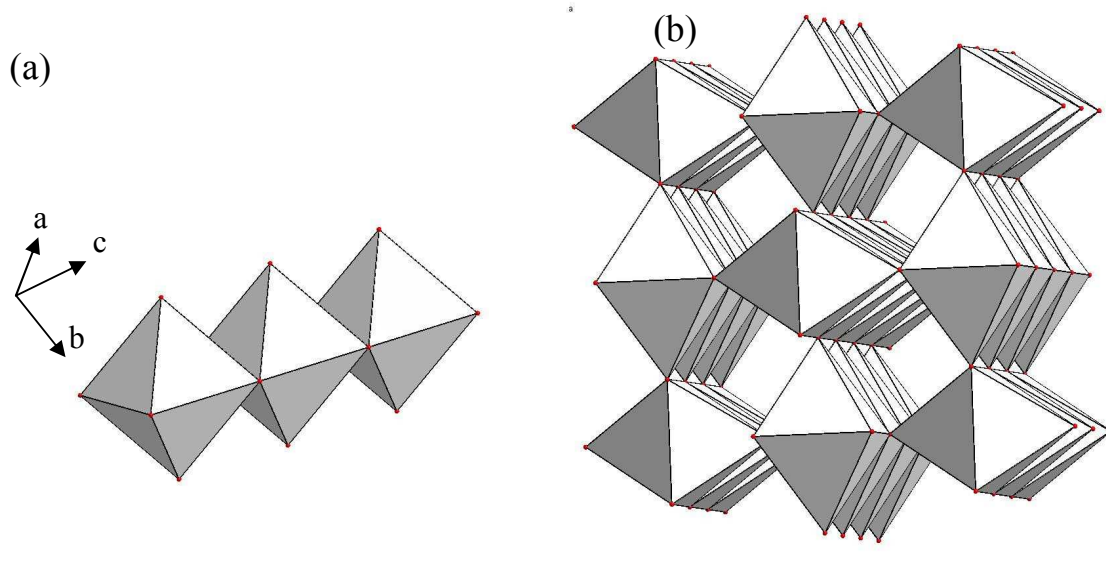


Figure I- 3 : Représentation de la structure cristalline du rutile : (a) chaîne d’octaèdres TiO_6 selon l’axe c ; (b) développement d’un réseau 3D d’octaèdres TiO_6

Phase cristalline	Anatase	Rutile
Système cristallin	Tétragonal	Tétragonal
Groupe d’espace	$D_{4h}^{19} - I4_1/amd$	$D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$
a (Å)	3,785	4,594
c (Å)	9,514	2,958
Nombre de motifs par maille Z	4	2
Distance Ti-Ti (Å)	3,790 et 3,040	3,570 et 2,960
Distance Ti-O (Å)	1,930	1,969
Densité	3,89	4,24

Tableau I- 1 : Paramètres cristallins des deux phases cristallographiques anatase et rutile [32, 33, 34]

II.2. Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur. A la différence d’un conducteur métallique qui possède un continuum d’états électroniques, les semi-conducteurs comme TiO_2 se caractérisent par une bande interdite de quelques électrons-volt (gap) entre la bande de

valence et la bande de conduction. La bande de valence est composée majoritairement des orbitales 2p des atomes d'oxygène et la bande de conduction des orbitales 3d des atomes de titane.

Le rutile présente une bande interdite de largeur 3,0 eV alors que celle de l'anatase est de 3,2 eV [35]. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « Gap », certains des électrons de valence peuvent être promus dans la bande de conduction. Les photons qui peuvent être absorbés par le rutile et l'anatase ont donc des longueurs d'onde de, respectivement, 400 nm et 380 nm, correspondant à des radiations du domaine de l'ultra-violet. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a alors formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou.

II.3. Les surfaces de TiO₂

Le dioxyde de titane est largement utilisé pour des applications dans le domaine de la photocatalyse où les propriétés de surface tiennent un rôle très important. Une connaissance approfondie de la surface de TiO₂ est donc primordiale pour comprendre les phénomènes mis en jeu lors des réactions se produisant à la surface.

II.3.1. Surface de TiO₂ rutile

Parmi les trois formes cristallines de TiO₂, le rutile est la phase la plus stable d'un point de vue thermodynamique. La poudre de TiO₂ rutile présente majoritairement trois orientations cristallographiques : (110) à 60%, (100) et (101) à 20% [36]. Les faces (001) et (111), bien que minoritaires, sont également observées expérimentalement et des monocristaux orientés peuvent être stabilisés. La surface (110) est la plus stable alors que la surface (001) est celle d'énergie la plus élevée [37].

II.3.1.1. Surface (110)

La surface du rutile (110) (Figure I- 4) [38, 39] peut être décrite par une maille élémentaire 1×1 de taille $a\sqrt{2} \times c = 19,54 \text{ \AA}^2$ (en pointillé rouge sur la Figure I- 4). Cette maille contient à la fois des atomes de titane en coordinence cinq et six, respectivement noté

Ti(5) et Ti(6), disposés le long de la direction $[001]$ pour former deux rangs distincts. Ces deux rangs de titane sont séparés par un rang d'atomes d'oxygène (coordination 3) dits de surface, notés O_s et liés à deux atomes Ti(5) et à un atome Ti(6). Il existe également un autre type d'atomes d'oxygène notés O_b , sous-coordinné, qui est un atome pontant entre deux atomes Ti(6).

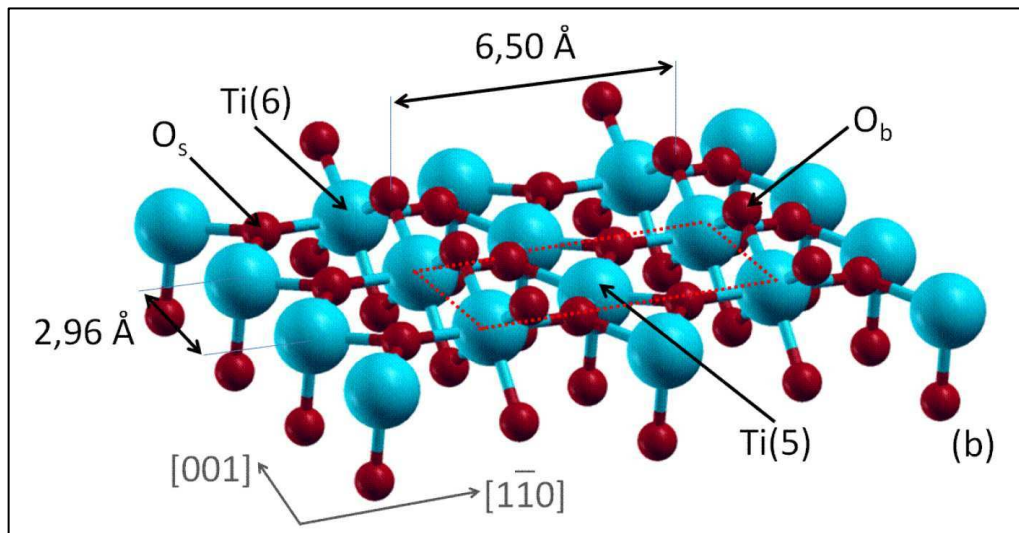


Figure I- 4 : Représentation de la surface (110) du rutile

Des études en microscopie à champ proche (AFM et STM) de cette surface indiquent que les lacunes d'oxygène sont présentes à hauteur de 7 ± 3 % par unité de surface [40, 41]. Elles peuvent diffuser dans le réseau cristallin et provoquer des défauts comme des lacunes d'oxygène en volume ou alors conduire à des atomes de titane en site interstitiels. La couleur du cristal peut varier du bleu léger au noir en fonction de leur concentration [42].

II.3.1.2. Surface (100)

La Figure I- 5 illustre la surface de TiO_2 stœchiométrique (100) [43]. Cette surface est d'allure ondulée en raison d'atomes d'oxygène pontant situés au-dessus du plan principal de la surface. Les cations Ti sont en coordination 5 (noté Ti(5)).

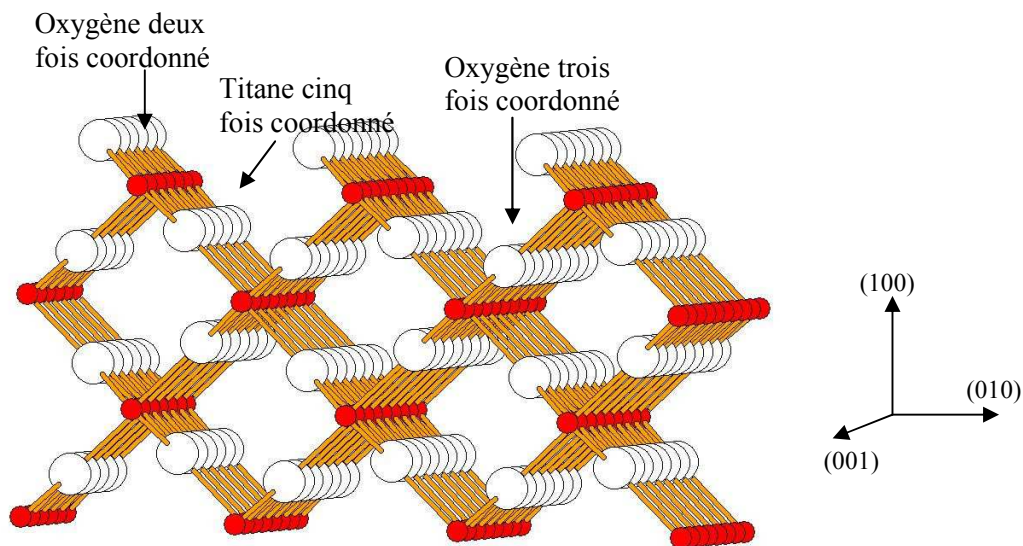


Figure I- 5 : Représentation de la surface (100) du rutile [43].

II.3.2. Surface de TiO₂ anatase

Les surfaces de l'anatase sont bien moins étudiées que celles du rutile. La littérature fait état d'études théoriques qui conduisent à une plus grande stabilité de la surface (101) [44]. Par microscopie à effet tunnel, Hebenstreit [45] a décrit la structure géométrique de la surface (101) comme des terrasses constituées d'atomes de titane de coordinence cinq et six et des atomes de titane de coordinence quatre sur les bords. Les oxygènes sont de deux types, l'un avec une coordinence deux et l'autre en coordinence trois.

La surface de l'anatase (001) est également stable et apolaire. Elle contient des atomes de titane en coordinence cinq avec les atomes d'oxygène. Jusqu'au présent, peu de travaux sont rapportés sur cette surface [46].

II.4. Adsorption sur les surfaces de TiO₂

Les propriétés de surface à l'échelle atomique et nanométrique telles que la structure géométrique, la composition, la nature des sites et des défauts de surface jouent des rôles déterminants dans les réactions de surface. Les défauts en surface sont considérés comme des sites actifs engagés dans les processus catalytiques et photocatalytiques. Leurs natures et leurs concentrations influencent donc directement les réactions à l'interface solide/gaz ou

solide/liquide. L'intérêt porté aux propriétés de chimisorption a débuté en 1972 suite à la découverte par Fujishima et Honda que l'eau peut être décomposée en dihydrogène et dioxygène par une cellule électrolytique dont l'une des électrodes est constituée de TiO_2 [47].

L'adsorption des molécules telles que l'oxygène et l'eau à la surface du rutile (110) dépend de la présence de défauts ponctuels. L'adsorption de O_2 peut avoir lieu sur les sites de Ti de coordinence 5 pour la surface TiO_2 (110) [48].

L'eau s'adsorbe selon deux mécanismes sur une surface parfaite ou non du rutile: soit en se dissociant soit de façon moléculaire. Toute surface de TiO_2 exposée à l'air aura des groupements hydroxyles OH^- suite à la dissociation de l'eau qui s'effectue via leur atome d'oxygène lié à un ion Ti en coordinence 5 tandis que l'ion H^+ se lie à un ion oxygène du réseau pour former une second type d'espèce OH^- adsorbées [49]. L'adsorption de H_2O est de type donneur/accepteur sans transfert de charge des cations de surface vers les espèces adsorbées.

Le mécanisme de l'adsorption de l'eau à la surface de l'anatase a également été étudié sur la base de calculs de dynamique moléculaire et DFT par Selloni et al. qui ont montré que l'eau s'adsorbe sous forme moléculaire à la surface de l'anatase TiO_2 (101) [50].

L'ammoniac, molécule basique, s'adsorbe de manière moléculaire sur les surfaces stoechiométriques de TiO_2 (110) et (001) à température ambiante [51]. Lorsque la surface présente des lacunes d'oxygène, la dissociation de NH_3 est favorisée par interaction de l'azote sur un site de titane de coordinence 5 [52, 53].

L'adsorption de SO_2 , molécule acide, sur les surfaces de type (110) fait encore l'objet de débats. Des études menées en photoémission et spectroscopie photoélectronique à rayonnements X [54, 55] montrent que cette surface n'adsorbe pratiquement pas de SO_2 alors que l'exposition de cette même surface réduite induit l'oxydation du Ti^{3+} en Ti^{4+} pour former des phases de type TiS_2 [55]. Divers travaux [56] mettent en évidence l'adsorption moléculaire de SO_2 à la surface de TiO_2 sur les sites de titane de coordinence 5, de sulfites SO_3^{2-} [57], de sulfate SO_4^{2-} via un atome d'oxygène pontant et également de sulfure relatifs à la dissociation de SO_2 sur les lacunes de surface [58].

III. La photocatalyse hétérogène

De par la valeur de son gap de 3,0 – 3,2 eV, le dioxyde de titane est le principal matériau utilisé pour les applications dans le domaine de la photocatalyse. Dès le milieu des années 90, l'équipe de Fujishima s'est intéressée aux propriétés photocatalytiques de TiO_2 pour des applications dans le secteur du bâtiment et plus particulièrement pour la conception de vitrages autonettoyants, matériaux dépolluants et antibuée [59]. La photocatalyse est également très importante pour le traitement de l'air et fait l'objet d'un engouement récent auprès de la communauté scientifique pour le traitement de l'air en milieu confiné [60]. Le problème du traitement de l'eau domestique et des effluents industriels par photocatalyse est un domaine en plein essor en Amérique du Nord et utilisé par la société Purifics, installée au Canada.

Historiquement, la poudre TiO_2 a été utilisée comme pigment blanc, pigments sensibles à la lumière avec comme conséquences le décollement des peintures et la dégradation des toiles. Des études scientifiques sur la photoactivité de ce pigment ont donc été conduites et ce depuis le début du 20^e siècle. En 1929, Kiedel [61] a découvert un phénomène de dégradation des certains additifs dans les peintures à base de TiO_2 . Il est également rapporté que l'absorption UV produisait des espèces d'oxygène actives, provoquant le photoblanchiment des teintures, sans dégradation de TiO_2 [62].

Il n'y a pas de références précises des premiers travaux concernant l'utilisation de TiO_2 pour les applications photocatalytiques même si les premiers travaux ont commencé dans les années 1950 [63]. Une première comparaison des activités photocatalytiques de deux formes allotropiques TiO_2 anatase et rutile a été réalisée par Mashio et al. [63] et a permis de mettre en évidence la plus haute activité d'auto-oxydation de l'anatase. C'est à partir des années 1960, en raison de la crise pétrolière, que l'intérêt de développer une source d'énergie alternative s'est avéré indispensable. L'électrolyse de H_2O en H_2 et O_2 photocatalysée par le TiO_2 réalisée par Honda et Fujishima en 1972 [64] a été déterminante pour la recherche sur les propriétés photocatalytiques de TiO_2 . Dès lors, de nombreux travaux ont porté sur l'utilisation de TiO_2 pour la dégradation photocatalytique et la minéralisation de polluants organiques. En 1977, Frank et Bard [65] ont décrit la dégradation de cyanure photocatalysée par la poudre de TiO_2 dispersée en milieu aqueux. Dans les années 1980, la détoxification possible de l'eau et l'air par l'utilisation de TiO_2 a été mise en évidence pour la dégradation de différentes pesticides [66] et d'organophosphates [67].

III.1. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. Cette technique permet donc d'accélérer la vitesse des réactions chimiques en présence d'un rayonnement lumineux et de catalyseurs, nommés photocatalyseurs.

De nombreux matériaux semi-conducteurs peuvent être utilisés comme photocatalyseurs : les oxydes TiO_2 , ZnO_2 ou des chalcogénures CdS , ZnS . Le Tableau I- 2 résume les valeurs de gap (E_g) et les longueurs d'onde (λ) d'excitation des principaux solides semi-conducteurs. Les chalcogénures (CdS , CdSe) sont intéressants de par leurs faibles valeurs de gap mais se corrodent facilement sous irradiation. De même, les oxydes tels que ZnO et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite), en raison de leur dégradation au cours des cycles photocatalytiques, ne sont pas appropriés pour la photocatalyse.

Le dioxyde de titane (TiO_2) apparaît comme le semi-conducteur le plus approprié pour la photocatalyse et plus particulièrement pour la dépollution. Il présente plusieurs avantages par rapport aux autres photocatalyseurs : il est biologiquement, chimiquement et photolytiquement inerte, très peu cher et capable de fonctionner efficacement pour une partie de la lumière solaire [68].

Semi-conducteur	E_g (eV)	λ (nm)
TiO_2 rutile [69]	3,0	413
TiO_2 anatase [70]	3,2	387
SnO_2 [71]	3,9	318
ZnO [72]	3,2	387
ZnS [73]	3,7	335
CdS [74, 75]	2,5	496
CdSe [74, 75]	1,7	729
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [76]	2,3	539

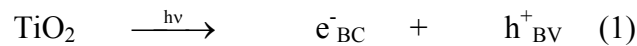
Tableau I- 2 : Valeurs des gaps et des longueurs d'onde d'excitation pour différents matériaux semi-conducteurs

III.2. Mécanisme photocatalytique

La photocatalyse de TiO₂ repose sur un processus électronique schématisé en cinq étapes successives :

a. Adsorption (ads) des molécules en surface des particules activées par la lumière : contrairement aux réactions photochimiques, la dégradation photocatalytique des molécules organiques nécessite l'adsorption de ces molécules en surface des particules du photocatalyseur au cours de la réaction.

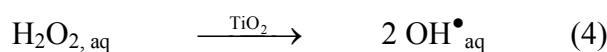
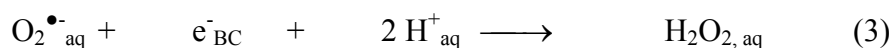
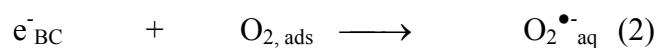
b. Production de paires électron/trou : lorsque le semi-conducteur TiO₂ est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à sa bande interdite, un électron peut passer de l'orbitale la plus haute en énergie (HOMO) de la bande de valence (BV) à l'orbitale la plus basse vacante (LUMO) de la bande de conduction (BC), en laissant un trou (h⁺).



c. Séparation et transfert des charges photogénérées vers la surface : la durée de vie des espèces chargées (e⁻, h⁺) est de quelques nanosecondes [77]. Leur recombinaison peut avoir lieu à l'intérieur du volume ou à la surface de TiO₂ et s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Elle peut être évitée par le transfert, le piégeage, la séparation des charges vers des niveaux d'énergies intermédiaires (défauts de structure, de surface...) ou grâce à la présence de photosensibilisateurs.

d. Réaction d'oxydation et de réduction : dès que les charges migrent à la surface du catalyseur, elles peuvent réagir avec les substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons à condition que ces substances possèdent un potentiel redox thermodynamiquement compatible avec les niveaux énergétiques des bandes de valence et conduction (Figure I- 6). Ceci conduit à des réactions d'oxydation et de réduction.

En solution aqueuse (aq), les électrons peuvent réagir avec l'oxygène dissous pour former les radicaux superoxydes O₂^{•-} (2). Il peut s'en suivre la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène (3), qui va ensuite être décomposé à la surface de TiO₂ en radical hydroxyle OH[•] (4).



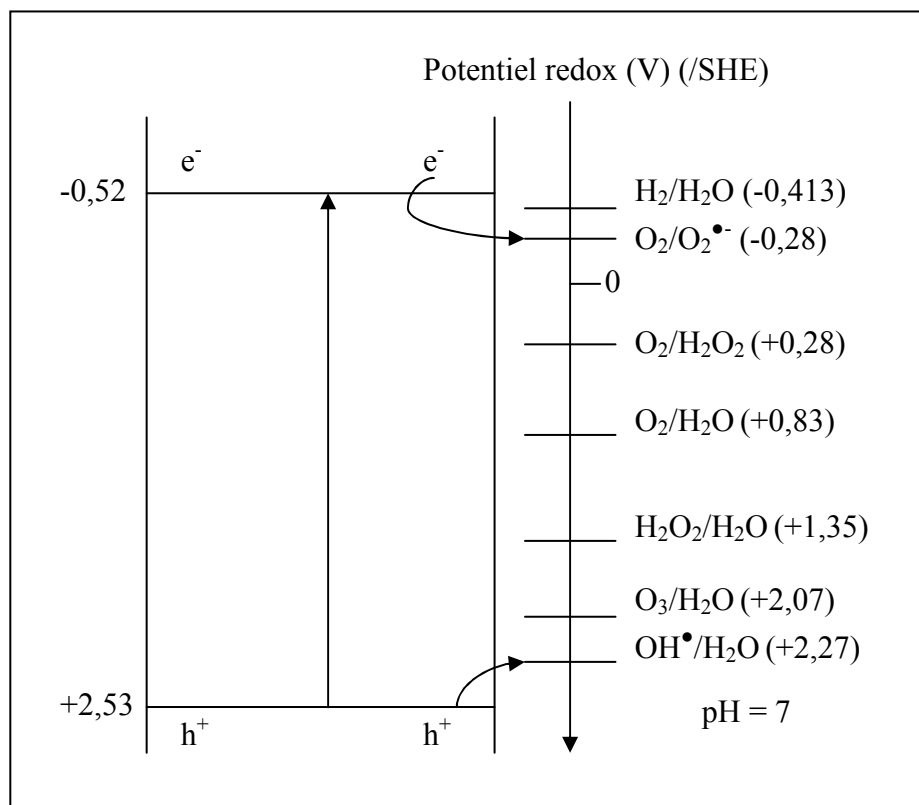
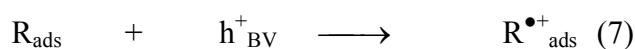
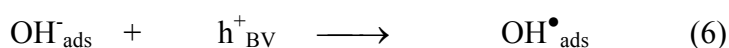


Figure I- 6 : Schéma des potentiels pour de différents processus redox à la surface de TiO_2 (SHE : électrode standard d'hydrogène)[9]

Les trous vont être piégés par les donneurs d'électrons tels que H_2O , OH^- pour former les radicaux hydroxyles OH^{\bullet} (5 et 6). Ils peuvent également directement oxyder les molécules organiques R en radicaux R^{\bullet} (7).



A leur tour, les radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}) sont très réactifs et peuvent oxyder des composés organiques adsorbés à la surface jusqu'à la minéralisation complète en CO_2 et H_2O .

e. Désorption des produits de réaction (CO_2 et H_2O).

Toutes les étapes peuvent être résumées dans la Figure I- 7.

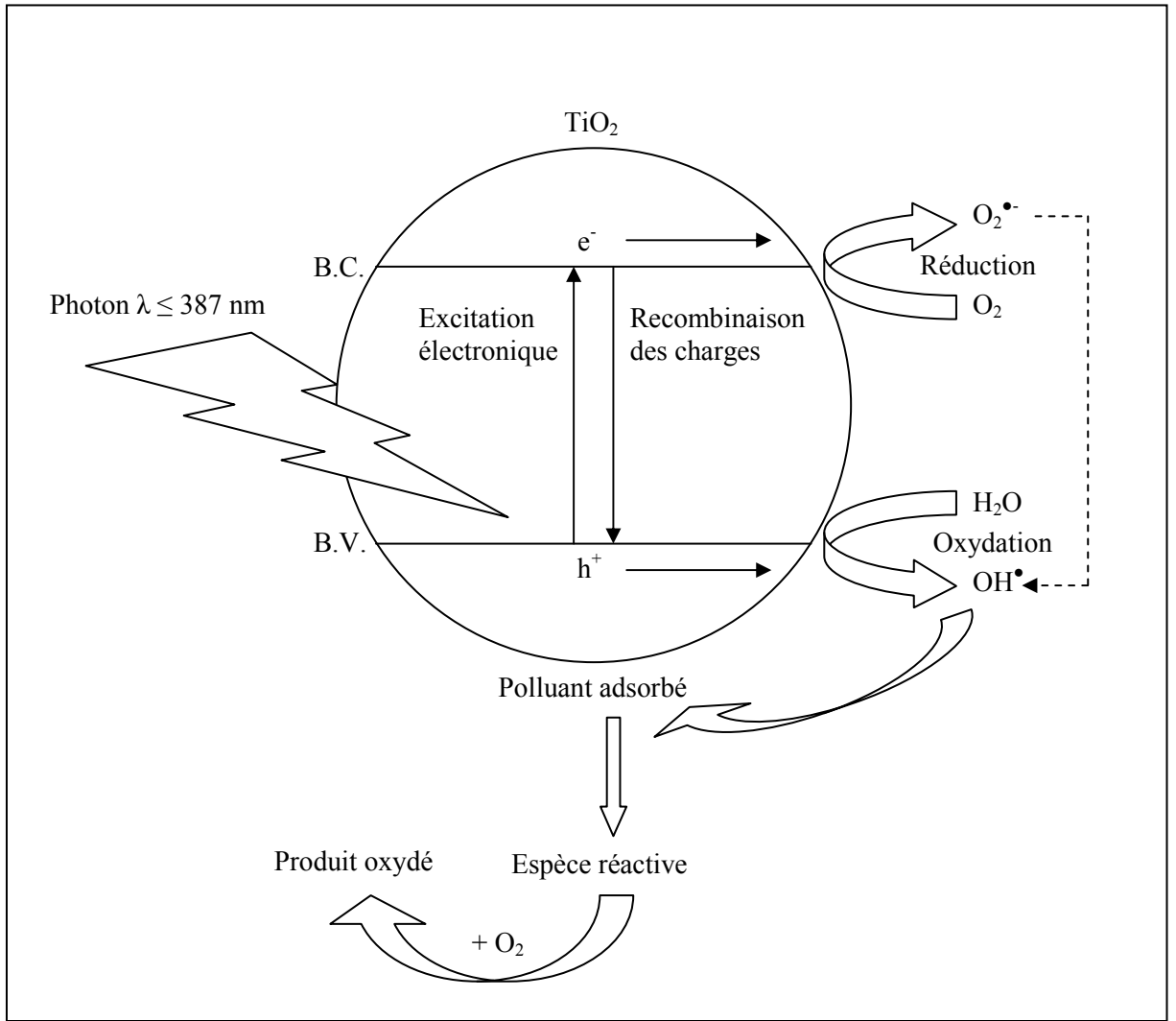


Figure I- 7 : Schéma des étapes de la photocatalyse sur TiO_2

Hypothèse du modèle cinétique de la photocatalyse sur TiO_2

En général, la vitesse de photodégradation d'une faible concentration de polluant dans l'eau suit la loi cinétique de Langmuir – Hinshelwood [78]. D'après le modèle, la réaction photocatalytique se produit à la surface du catalyseur selon deux mécanismes : le polluant et l'eau peuvent être ou pas en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur (cas I-1 et I-2).

Dans le cas I-2, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le polluant.

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC + K_s C_s} \quad (\text{I-1}) \quad (8)$$

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + K_s C_s} \quad (\text{I-2}) \quad (9)$$

avec v , la vitesse de dégradation ; θ_x , la fraction de la surface recouverte ; k_r , la constante de vitesse de la réaction ; K , la constante d'adsorption du solvant ; C , la concentration au temps t ; K_s , la constante d'adsorption du solvant ; C_s , la concentration du solvant.

Puisque $C_s \gg C$, on peut considérer que la concentration du solvant est constante. Alors, les deux expressions précédentes peuvent être intégrées pour obtenir :

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) + \frac{K}{1 + K_s C_s} (C_o - C) = \frac{k_r K}{1 + K_s C_s} t \quad (\text{I-1}) \quad (10)$$

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) + K(C_o - C) = k_r K t \quad (\text{I-2}) \quad (11)$$

avec C_o , la concentration initiale.

Si la concentration du polluant initiale C_o est très faible, on peut simplifier les équations (10) et (11) et écrire :

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = k' t \quad (12)$$

avec k' , la constante de vitesse apparente

Selon cette expression, si la dégradation suit le modèle de Langmuir – Hinshelwood, la variation de $\ln(C_o/C)$ sera proportionnelle au temps de réaction, ce qui est caractéristique d'une réaction de pseudo-premier ordre. Ainsi, nous pourrions obtenir la constante de vitesse apparente k' des réactions.

III.3. Facteurs affectant l'activité photocatalytique

L'activité photocatalytique de TiO_2 dépend principalement de sa structure cristalline. Sclafani [79] a mis en évidence que l'anatase a une activité plus élevée que le rutile pour le traitement des effluents aqueux et gazeux par dégradation de polluant [79]. Cette activité est reliée à une adsorption de l'oxygène et une hydroxylation plus importantes à la surface de l'anatase [80]. Elle peut aussi s'expliquer par un gap plus large 3,20 eV (387,8 nm), au lieu de 3,0 eV (413,6 nm) pour le rutile [35]. Les principaux facteurs sont décrits ci-dessous.

II.3.1. Influence de la taille de particule

La taille de particule des matériaux peut fortement affecter l'activité photocatalytique [81, 82, 83, 84, 85]. En effet, le rendement de quasi toutes les réactions photocatalytiques

augmente avec la réduction de la taille de particule et donc l'augmentation de la surface spécifique. Cependant, une taille de particule trop faible augmente la densité de recombinaison des espèces photogénérés [84, 86]. Il n'y a pas de linéarité entre l'augmentation de l'efficacité photocatalytique et la taille des particules [84, 85] mais l'activité photocatalytique de TiO_2 apparaît optimum pour des tailles comprises entre 3,8 et 40 nm, en fonction des conditions expérimentales comme les composés organiques à traiter ou la source d'illumination utilisée.

II.3.2. Influence de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour une gamme de températures comprises entre 20°C et 50°C et devient négative à plus haute température (entre 70°C et 80°C). Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood [87]. L'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique, est donc favorisée aux basses températures. De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80°C , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique.

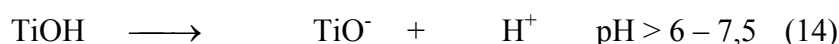
II.3.3. Influence des défauts de la surface

L'activité photocatalytique de TiO_2 dépend également de la nature des défauts présents au sein du réseau ou en surface. Les défauts et les lacunes d'oxygène peuvent intervenir en tant que centres de recombinaison des électrons et des trous photogénérés, réduire ainsi la durée de vie de ces espèces chargées et par conséquent diminuer l'activité photocatalytique [88, 89, 90, 91]. Néanmoins, ces défauts peuvent également contribuer à une augmentation de l'activité photocatalytique. En effet, la présence de lacune d'oxygène contribue à créer des sites Ti^{3+} [92, 93] qui, suite à la capture de photoélectrons, sont transférés à la surface pour former des entités $\text{Ti}^{3+}\text{-OH}$. Ils peuvent donc empêcher la recombinaison de charge et prolonger la durée de vie des électrons photogénérés [94, 95]. De plus, le processus d'adsorption des molécules d'oxygène à la surface est favorisé sur ces sites Ti^{3+} . Ces molécules d'oxygène adsorbées peuvent ainsi, lors de la création des paires électron-trou par

photoexcitation de TiO_2 , produire des espèces de superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ fortement engagées dans le processus de dégradation photocatalytique. Une bonne cristallinité et une surface spécifique élevée sont également des paramètres importants pour optimiser les performances photocatalytiques de TiO_2 .

II.3.4. Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte de manière importante la charge de surface du photocatalyseur. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle permet de définir le Point Charge Nulle, le PCN de TiO_2 étant situé autour de 6-7 (en unités de pH). Dans le cas de la poudre P25, qui est à l'heure actuelle la plus utilisée en photocatalyse expérimentale, il se situe autour de 6,5. Avant et après ce PCN, la surface hydroxylée de l'oxyde est alors chargée:



Dans ces conditions, si l'on envisage la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés, leur dégradation sera très influencée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du photocatalyseur diminuant la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur.

III.4. Modification du dioxyde de titane : Etat de l'art

Malgré la haute capacité de dégradation photocatalytique de TiO_2 , ce semiconducteur présente encore de nombreux points faibles dont principalement la limitation de l'activité photocatalytique due à la recombinaison des charges en surface et le fait que ce matériau soit principalement actif sous irradiation UV [96]. Par conséquent, les travaux actuels portent sur l'amélioration des activités de TiO_2 sous irradiation UV et le développement de photocatalyseurs à base de TiO_2 capable de fonctionner sous irradiation visible [97, 98, 99].

III.4.1. Amélioration de TiO_2 sous irradiation UV

De nombreux travaux portent sur l'influence du dopage de TiO_2 par des métaux nobles comme Pt ou Rh [100, 101, 102, 103, 104] pour l'élaboration de matériaux photocatalytiques hautement efficaces dans l'ultra-violet. Le dopage avec des éléments tels que le platine ou le rhodium permet une diffusion préférentielle des électrons vers ces particules et de localiser les

trous photogénérés à la surface de TiO_2 . Ceci a pour conséquence de différencier les sites réactionnels des réactions de réduction et d'oxydation, ce qui améliore l'activité photocatalytique.

L'activité photocatalytique de TiO_2 peut être également optimisée en le couplant avec des matériaux aux propriétés adsorbantes. Par exemple, le dépôt de TiO_2 sur des zéolites [105], de SiO_2 [106] ou WO_3 [107] permet de réduire la tailles de particules et d'exacerber l'acidité de TiO_2 , ce qui améliore la capacité d'adsorption des composés organiques hydrophiles à sa surface.

III.4.2. Utilisation photocatalytique de TiO_2 dans le visible

L'utilisation de la lumière solaire dans les processus photocatalytiques de TiO_2 constitue un enjeu majeur pour la recherche actuelle, comme en témoignent les nombreuses publications dans ce domaine [97]. Nous citerons ici les différentes approches développées pour rendre le TiO_2 photoactivable dans le visible.

III.4.2.1. Couplage du dioxyde de titane avec des colorants

Afin d'activer le dioxyde de titane dans la zone visible, différentes molécules organiques colorées comme la rhodamine B [108, 109], le bleu de méthylène [109] ou les photosensibilisateurs aromatiques tels que les porphyrines [110], les phtalocyanines [111] ont été couplées avec le TiO_2 par des processus de chimisorption ou physisorption de ces molécules à la surface de l'oxyde. Cette méthode de couplage permet d'étendre la gamme de la longueur d'onde d'excitation de TiO_2 via l'excitation des photosensibilisateurs qui est suivie par le transfert de charge vers le semi-conducteur TiO_2 . Les colorants possèdent souvent une orbitale LUMO d'énergie supérieure à celle de la bande de conduction de l'oxyde et sont capables d'absorber la lumière dans la zone visible. Ainsi, une fois excité, ils peuvent par sensibilisation de TiO_2 dégrader le phénol en milieu aqueux [110, 111], le dioxyde de soufre [112], l'éthanthiol [113] et le trichloroéthylène [109].

Dans ce cas, la structure électronique de TiO_2 n'est pas modifiée par l'action du photosensibilisateur.

III.4.2.2. Dopage

C'est au début des années 80 que la deuxième génération de photocatalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour suite à

des modifications par dopage. Les dopants peuvent se trouver sur différents sites, soit des sites de substitution de Ti et O, soit des sites interstitiels ou des dopants chimisorbés ou physisorbés, selon la nature chimique de ces dopants. L'introduction d'impuretés et de défauts dans la structure électronique de la bande interdite permet un déplacement de l'absorption de TiO₂ vers les grandes longueurs d'onde.

A cet effet, deux approches principales ont été utilisées :

➤ Dopage cationique

Le dopage avec des métaux de transition V, Cr, Mn, Fe, Ni... sur les sites Ti⁴⁺ de TiO₂ [114, 115, 116, 117, 118, 119] par diverses méthodes [120, 121, 122] est l'une des approches la plus répandue. Le point fort de cette approche est de pouvoir réduire la largeur de la bande interdite [119] mais il semble que ce type de dopage [123] augmente la recombinaison des charges (électrons et trous).

➤ Dopage anionique

C'est au début des années 1990 que le premier travail sur le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. [124] en utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'Asahi et al. en 2001 [125] pour obtenir une activité photocatalytique dans le visible suite au dopage à l'azote de TiO₂. Cette étude a permis le développement d'une seconde génération de TiO₂, qui soit à la fois active dans l'UV et dans la région du visible : l'azote N-TiO₂ [125], puis le soufre S-TiO₂ [126], et enfin le fluor F-TiO₂ [127].

L'approche la plus aisée et efficace semble être le dopage de l'azote sur les sites de l'oxygène dans la matrice de TiO₂ [125, 128, 129]. Le mécanisme de dégradation photocatalytique dans la zone visible est encore sujet à débat. Asahi et al. [125] ont reporté que l'insertion d'azote réduit de manière significative le gap de TiO₂ et permet ainsi de fonctionner sous la lumière visible. D'autres auteurs [130] proposent la création d'un niveau supplémentaire dans la bande interdite, du aux lacunes d'oxygène créées. Des dopages combinés de deux anions comme N et F [131] ont montré leur efficacité pour augmenter l'activité photocatalytique dans le domaine du visible.

III.4.3. Intérêts de la fluoration de TiO₂

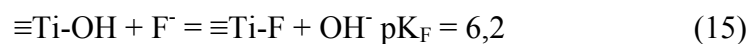
Ces dernières années, des résultats prometteurs ont été obtenus lors du dopage de TiO₂ par le fluor et ont mis en évidence une augmentation de l'activité photocatalytique sous irradiation UV et visible. La présence de cet élément à la surface ou au sein de la structure

modifie de manière significative les propriétés électroniques du dioxyde de titane et les propriétés d'absorption de TiO₂ [132].

III.4.3.1. Méthodes de fluoration de TiO₂

Plusieurs méthodes de synthèse permettent de synthétiser des photocatalyseurs TiO₂ fluorés comme l'hydrolyse, le sol-gel, la synthèse hydrothermale etc... La méthode sol-gel est un moyen simple de préparer des photocatalyseurs halogénés et de contrôler le taux de dopage et la taille des particules en fonction du pH, de la température de calcination et de la cinétique d'hydrolyse. La synthèse hydrothermale est utilisée plus spécifiquement pour l'obtention de nanoparticules de TiO₂ anatase ou rutile de formes diverses (nanofils, nanotubes [15, 133] dont la taille des pores peut varier de 5 nm [134] à 20 nm [15]).

La fluoration de TiO₂ peut également être réalisée par un échange simple de ligands entre le fluorure (NaF [135, 136, 137]) et les groupements hydroxyles de surface pour former les espèces ≡Ti-F de surface (15).



Ainsi, les atomes de fluor sont uniquement présents à la surface de TiO₂ par physisorption ou chimisorption [137, 138].

III.4.3.2. Influence sur l'activité photocatalytique dans la zone UV

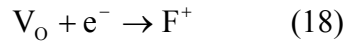
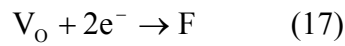
L'influence de la fluoration de TiO₂ sur son activité photocatalytique fait encore l'objet de débats. Diverses hypothèses ont été avancées : d'une part, le fluor peut occuper les lacunes d'oxygène ce qui réduit la cinétique de recombinaison des paires électron/trou, et d'autre part, la fluoration peut être responsable de l'augmentation du nombre de ces lacunes [14, 128, 131].

Lors de l'adsorption des anions F⁻ à la surface de TiO₂, la vitesse de dégradation photocatalytique [135, 139] augmente et résulterait de la formation de radicaux OH libres.

III.4.3.3. Influence sur l'activité photocatalytique dans le visible

Beaucoup de travaux reportent que le dopage au fluor ne permet pas de modifier les propriétés d'absorption de TiO₂. Cependant, Li et al. [131] ont constaté que l'insertion de fluor dans le réseau cristallin de TiO₂ peut promouvoir des réactions photocatalytiques dans cette gamme de longueur d'onde. L'origine de ce phénomène est attribuée à la formation de

lacunes d'oxygène de deux types : la paire d'électrons reste emprisonnée dans la lacune d'oxygène V_O donnant naissance à un centre coloré F ; un centre coloré F^+ est formé par l'association de la lacune en oxygène et d'un électron singulet.



Ces lacunes d'oxygène induisent des niveaux d'énergie situés entre la bande de valence et la bande de conduction de TiO_2 (Figure I- 8) et permettent ainsi de réduire l'énergie d'excitation nécessaire dans la zone visible [140].

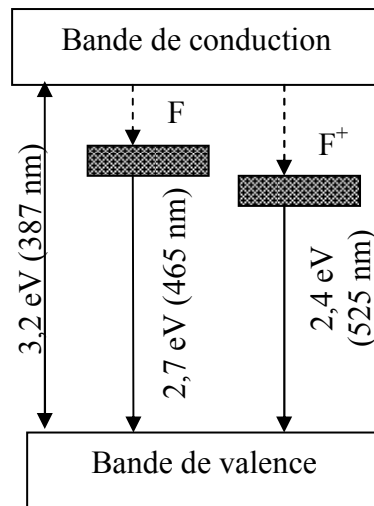


Figure I- 8 : Modèle de la structure électronique de TiO_2 dopé par F

De manière générale, l'augmentation de l'activité photocatalytique due à la fluoration est reliée à une augmentation de l'acidité de la surface, à la création de lacunes d'oxygène et à l'augmentation de sites actifs.

Références du chapitre

- [1] K. Hübner and G. Leonhardt, *Phys. Stat. Sol.* **68**, K175 (1975).
- [2] M. D. Earle, *Phys. Rev.* **61** (1–2), 56 (1942).
- [3] V. Srikant and D.R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **83**, 5447 (1998).
- [4] K. Ellmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 3097 (2001).
- [5] J.G. Bednorz and K.A. Mueller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [6] R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, A. Chainani, D.D. Sarma, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 3071 (1995).
- [7] A. Suresh, S. Novak, P. Wellenius, V. Misra and J.F. Muth, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 123501 (2009).
- [8] N. Bharat, “Applications of ZnO”, *Metallic Oxide Industries Pvt. Limited* (2009).
- [9] A. Fujishima, T.N. Rao and D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* **1**, 1 (2000).
- [10] M. Wojciechowska, W. Przystajko and M. Zieliński, *Catal. Today* **119**, 338 (2007).
- [11] A.M.E. Sánchez, A.F. Tena and M.C.M. Moreno, *React. Kinet. Catal. Lett.* **38**, 193 (1989).
- [12] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, *Appl. Catal. B: Environ.* **39**, 283 (2002).
- [13] T.M Yurieva, *Catal. Today* **51**, 457 (1999).
- [14] D. Li, H. Haneda, N. K. Labhsetwar, S. Hishita and N. Ohashi, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 579 (2005).
- [15] W. Ho, J.C. Yu and S. Lee, *Chem. Commun.*, 1115 (2006).
- [16] V.E. Henrich and P.A. Cox, *The surface science of metal oxides*, Cambridge University Press, Cambridge 1 (1994).
- [17] D.V. Martello, K.S. Vecchio, J.R. Diehl, R.A. Graham, J.P. Tamilia and S.S. Pollack, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4657 (1994).
- [18] R.L. Kurtz, *Surf. Sci.* **177**, 256 (1986).
- [19] J.M. Herrmann, *Catal. Today* **53**, 115 (1999).
- [20] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* **388**, 431 (1997).
- [21] M. Grätzel, *Nature* **414**, 338 (2001).
- [22] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.* **95**, 49 (1995).
- [23] R.J. Swope, J.R. Smyth and A.C. Larson, *Am. Mineral.* **80**, 448 (1995).

- [24] T.E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn and H. Fuess, *Ultramicroscopy* **81**, 263 (2000).
- [25] E.P. Maegher and G.A. Lager, *Can. Mineral.* **17**, 77 (1979).
- [26] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand and M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* **81**, 78 (1989).
- [27] R. Marchand, L. Brohan and M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.* **15**, 1129 (1980).
- [28] J. Akimoto, Y. Gotoh, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki and H. Akei, *J. Solid State Chem.* **113**, 27 (1994).
- [29] P.Y. Simons and F. Dacheille, *Acta Crystal.* **23**, 334 (1967).
- [30] X.Z. Ding, X.H. Liu and Y.Z. He, *J. Mater. Sci. Lett.* **15**, 1789 (1996).
- [31] R.G. Nair, S. Paul and S.K. Samdarshi, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **95**, 1901 (2011).
- [32] A.L. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates, *Chem. Rev.* **95**, 735 (1995).
- [33] F. A. Grant, *Rev. Mod. Phys.* **31**, 646 (1959).
- [34] G. V. Samsonov (Ed.), "The Oxide Handbook", 2nd Edition, IFI/Plenum, New York and London (1982).
- [35] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid and F. Levy, *J. Appl. Phys.* **75**, 2042 (1994).
- [36] P. Jones and J.A. Hockey, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 2669 (1971).
- [37] M. Ramamoorthy, R. King-Smith and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **49**, 7709 (1994).
- [38] J.P. Lafemina, *Crit. Rev. Surf. Chem.* **3**, 297 (1994).
- [39] Y. Gao and S.A. Chambers, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **401**, 85 (1996).
- [40] K.-I. Fukui, H. Onishi and Y. Iwasawa, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4202 (1997)
- [41] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid and P. Varga, *Surf. Sci.* **411**, 137 (1998).
- [42] M. Li, W. Hebenstreit, U. Diebold, A.M. Tyryshkin, M.K. Bowman, G.G Dunham and M.A. Henderson, *J. Phys. Chem. B* **104**, 4944 (2000).
- [43] P. Zschack, J.B. Cohen and Y.W. Chung, *Surf. Sci.* **262**, 395 (1992).
- [44] M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni, *Phys. Rev. B* **63**, 155409 (2001).
- [45] W. Hebenstreit, N. Ruzycki, G.S. Herman, Y. Gao, U. Diebold, *Phys. Rev. B* **64**, R16344 (2000).
- [46] A. Vittadini, A. Selloni, F.P. Rotzinger and M. Grätzel, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2954 (1998).
- [47] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [48] K. Reuter and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **65**, 035406 (2001).

- [49] M. A. Henderson, *Langmuir* **12**, 5093 (1996).
- [50] G.S. Herman, Z. Dohnalek, N. Ruzycski, and U. Diebold, *J. Phys. Chem. B* **107**, 2788 (2003).
- [51] U. Diebold, T.E. Madey, *Springer Ser. Surf. Sci.* **31**, 284 (1993).
- [52] U. Diebold, T. E. Madey, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 2470 (1992).
- [53] W. S. Epling, C. H. F. Peden, M. A. Henderson, U. Diebold, *Surf. Sci.* **412**, 333 (1998).
- [54] K.E. Smith, J.L. Mackay and V.E. Henrich, *Phys. Rev. B* **35**, 5822 (1987).
- [55] K.E. Smith and V.E. Henrich, *J. Vac. Sci. Technol.* **7**, 1967 (1989).
- [56] H. Raza, S. P. Harte, C. A. Muryn, P. L. Wincott, G. Thornton, R. Casanova, and A. Rodriguez, *Surf. Sci.* **366**, 519 (1996).
- [57] H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **193**, 33 (1988).
- [58] D. R. Warburton, D. Purdie, C. A. Muryn, K. Prabhakaran, P. L. Wincott, and G. Thornton, *Surf. Sci.* **269**, 305 (1992).
- [59] M. Anpo, *Pure Appl. Chem.* **72**, 1265 (2000).
- [60] C.H. Ao, S.C. Lee, C.L. Mak and L.Y. Chan, *Appl. Catal. B* **42**, 119 (2003).
- [61] E. Keidel and F. Zeitung **34**, 1242 (1929).
- [62] C. F. Doodeve and J. A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 902 (1938).
- [63] S. Kato and F. Mashio, *Abtr. Book Annu. Meet. Chemical Society of Japan*, 223 (1956).
- [64] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [65] S. N. Frank and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 303 (1977).
- [66] C.K. Gratzel, M. Jirousek and M. Gratzel, *J Mol Catal.* **60** (1990) 375.
- [67] K.E. O'Shea, S. Beightol, I. Garcia, M. Aguilar, D.V. Kalen and W.J. Cooper, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **107**, 221 (1997).
- [68] M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Banheman, *Chem.Rev.* **95**, 69 (1995).
- [69] J. Pascual, J. Camassel and H. Mathieu, *Phys. Rev. B* **18**, 5606 (1978).
- [70] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy and G. Burri, *Solid State Commun.* **87**, 847 (1993).
- [71] S. Belgacem and R. Bennaceur, *Revue Phys. Appl.* **25**, 1245 (1990).
- [72] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo and T. Steiner, *Prog. Mater. Sci.* **50**, 293 (2005).
- [73] A.H. Eid, S.M. Salim, M.B. Sedik, H. Omar, T. Dahy and H.M. Abou Elkhair, *J. Appl. Sci. Res.* **6**, 777 (2010).

- [74] N. Serpone and E. Pelizzetti, *Photocatalyseur Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons **1** (1989).
- [75] Y. Xu and M.A.A Schoonen, *Am. Mineral.* **85**, 543 (2000).
- [76] J. Bandara, J.A. Mielczarski, A. Lopez and J. Kiwi, *Appl. Catal. B* **34**, 321 (2001).
- [77] Y. Nosaka and M.A. Fox, *J. Phys. Chem.* **92**, 1893 (1988).
- [78] F. Bosc, "Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mésostructurées à base de TiO₂ anatase", Thèse de doctorat, Université de Montpellier II (2004).
- [79] A. Sclafani and J. M. Herrmann: *J. Phys. Chem.* **100**, 13655 (1996).
- [80] A. Sclafani, L. Palmisano and M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* **94**, 829 (1990).
- [81] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama and Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.* **91**, 4305 (1987).
- [82] K. Tanaka, M.F.V. Lapule and T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.* **187**, 73 (1991).
- [83] C.B. Almquist and P. Biswas, *J. Catal.* **212**, 145 (2002).
- [84] H. Lin, C.P. Huang, W. Li, C. Ni, S.I. Shah and Y.-H. Tseng, *Appl. Catal. B* **68**, 1 (2006).
- [85] K. Kočí, L. Obalová, L. Matějová, D. Plachá, Z. Lacný, J. Jirkovský and O. Šolcová, *Appl. Catal. B* **89**, 494 (2009).
- [86] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria and J.Y. Ying, *J. Phys. Chem.* **102**, 10871 (1998).
- [87] A. Piscopo, "Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau", Thèse de doctorat, Université de Metz (2002).
- [88] B. Ohtani, Y. Ogawa and S. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B* **101**, 3746 (1998).
- [89] K.Y. Jung, S.B. Park, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **127**, 117 (1999).
- [90] M.I. Litter, *Appl. Catal. B-Environ.* **23**, 89 (1999).
- [91] K. Prabakar, T. Takahashi, T. Nezuka, T. Nakashima, Y. Kubota and A. Fujishima, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24** (4), 1156 (2006).
- [92] G. Lu, A. Linsebigler, J.T. Yates Jr., *J. Phys. Chem.* **98**, 11733 (1994).
- [93] V. Henrich, R.L. Kurtz, *Phys. Rev. B* **23**, 6280 (1981).
- [94] D.-R. Park, J. Zhang, K. Ikenue, H. Yanashita and M. Anpo, *J. Catal.* **185**, 114 (1999).
- [95] S.H. Szczepankiewicz, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9842 (2000).
- [96] Y. Matsumoto, H. Nagai and E.-I. Sato, *J. Phys. Chem.* **86**, 4664 (1982).
- [97] M. Anpo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 1427 (2004).
- [98] M. Anpo, *Pure Appl. Chem.* **72**, 1265 (2000).
- [99] M. Anpo, *Pure Appl. Chem.* **72**, 1787 (2000).

- [100] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama and Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.* **91**, 4305 (1987).
- [101] A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita and M. Anpo, *Chem. Phys. Lett.* **336**, 424 (2001).
- [102] A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita and M. Anpo, *Res. Chem. Intermed.* **27**, 177 (2001).
- [103] T. Sano, N. Negishi, K. Takeuchi and S. Matsuzawa, *Sol. Energy* **77**, 543 (2004).
- [104] K.-C. Cho, K.-C. Hwang, T. Sano, K. Takeuchi and S. Matsuzawa, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **161**, 155 (2004).
- [105] P. Monneyron, M.H. Manero, J.N. Foussard, F. Benoit-Marquie and M.T. Maurette, *Chem. Eng. Sci.* **58**, 971 (2003).
- [106] H. Chun, W. Yizhong and T. Hongxiao, *Appl. Catal. B* **30**, 277 (2001).
- [107] H. Yang, D. Zhang and L. Wang, *Mater. Lett.* **57**, 674 (2002).
- [108] F. Yang, Y. Chu, L. Huo, Y. Yang, Y. Liu and J. Liu, *J. Solid State Chem.* **179**, 457 (2006).
- [109] D. Chatterjee and A. Mahata, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **153**, 199 (2002).
- [110] G. Mele, R. Del Sole, G. Vasapollo, G. Marci, E. Garcia-Lopez, L. Palmisano, J.M. Coronado, M.D. Hernandez-Alonso, C. Malitesta and M.R. Guascito, *J. Phys. Chem. B* **109**, 12347 (2005).
- [111] G. Mele, R. Del Sole, G. Vasapollo, E. Garcia-Lopez, L. Palmisano and M. Schiavello, *J. Catal.* **217**, 334 (2003).
- [112] A.P. Hong, D.W. Bahnemann and M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **91**, 6245 (1987).
- [113] T. Stuchinskaya, N. Kudo, L. Gogina, U. Schubert, A. Lorenz, V. Maizlish, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **140**, 235 (1999).
- [114] M. Anpo, H. Yamashita and Y. Ichihashi, *Optronics* **186**, 161 (1997).
- [115] M. Anpo, Y. Ichihashi, M. Takeuchi and H. Yamashita, *Res. Chem. Intermed.* **24**, 143 (1998).
- [116] M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto and M. Anpo, *Catal. Lett.* **66**, 185 (2000).
- [117] M. Anpo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130**, 157 (2000).
- [118] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, Y. Ichihashi, F. Goto, M. Ishida, T. Sasaki and M. Anpo, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 569 (2001).
- [119] M. Anpo and M. Takeuchi, *J. Catal.* **216**, 505 (2003).
- [120] S. Klosek and D. Raferty, *J. Phys. Chem. B* **105**, 2815 (2001).

- [121] A. Fuerte, M.D. Hernandez-Alonso, A.J. Maira, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J.S. Conesa and J. Soria, *Chem. Comm.* 2718 (2001).
- [122] X.Z. Li, F.B. Li, C.L. Yang and W.K. Ge, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **141**, 209 (2001).
- [123] S.T. Martin, C.L. Morrison and M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **98**, 13695 (1994).
- [124] S. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **123**, 126 (1986).
- [125] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Science* **293**, 269 (2001).
- [126] K. Takeshita, A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, K. Nishijima and T. Ohno, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **177**, 269 (2006).
- [127] J. C. Yu, J. G. Yu, W. K. Ho, Z. T. Jiang and L. Z. Zhang, *Chem. Mater.* **14**, 3808 (2002).
- [128] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, *Mater. Sci. Eng. B* **117**, 67 (2005).
- [129] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou and X. Chen, *J. Phys. Chem. B* **108**, 1230 (2004).
- [130] H. Irie, Y. Watanaba and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **107**, 5483 (2003).
- [131] D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiazny, H. Haneda, *J. Solid State Chem.* **178**, 3293 (2005).
- [132] Q. Wang, C. Chen, D. Zhao, W. Ma and J. Zhao, *Langmuir* **24**, 7338 (2008).
- [133] J. Yu, W. Wang, B. Cheng and B.-L. Su, *J. Phys. Chem. C* **113**, 6743 (2009).
- [134] C. Yu, J.C. Yu and M. Chan, *J. Solid State Chem.* **182**, 1061 (2009).
- [135] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino and E. Pelizzetti, *Langmuir* **16**, 8964 (2000).
- [136] S.Y. Yang, Y.Y. Chen, J.G. Zheng and Y.J. Cui, *J. Environ. Sci.* **19**, 86 (2007).
- [137] Y. Chen, F. Chen and J. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 6290 (2009).
- [138] H. Park and W. Choi, *J. Phys. Chem. B* **108**, 4086 (2004).
- [139] A. Vijayabalan, K. Selvam, R. Velmurugan, M. Swaminathan, *J. Hazard. Mater.* **172**, 914 (2009).
- [140] W. Ho, J.C. Yu and S. Lee, *Chem. Commun.* **10**, 1115 (2006).

Chapitre II

Techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, les différentes techniques utilisées lors de ce travail de thèse sont décrites de manière succincte ainsi que les conditions expérimentales associées. Les détails de chaque technique sont donnés en annexe.

I. La diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction de rayons X (DRX) nous a permis dans ce travail de déterminer la structure cristallographique, la composition de phase des précurseurs TiO₂ anatase, TiO₂ rutile et TiO₂ P25 et de suivre l'évolution de la structure des catalyseurs en fonction de la fluoration et de la température de choc thermique.

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode de caractérisation structurale non destructive des matériaux cristallisés. Elle ne s'applique qu'à des poudres cristallines qui présentent des arrangements périodiques, ordonnés ou des plans d'atomes réticulaires tridimensionnels. Cette méthode consiste en l'acquisition des rayons diffractés (réflexion des plans réticulaires (h,k,l)) par un échantillon lorsqu'il est soumis à un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde de l'ordre de 0,5 à 2 Å. D'après la loi de Bragg, la diffraction est obtenue lorsque l'angle θ_{hkl} entre les rayons X incidents et les plans réticulaires obéit à l'expression suivante [1]:

$$\sin \theta_{hkl} = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}$$

avec d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller (h,k,l), en Å

θ : angle de Bragg (°)

n : ordre de diffraction (nombre entier), ici n = 1

λ : longueur d'onde du rayon X incident (Å)

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux ont été enregistrés sur un diffractomètre de type Debye – Scherrer INEL CPS 120 équipé d'une anticathode en cuivre associée à un monochromateur germanium (111), produisant le rayonnement K _{α 1} de longueur d'onde $\lambda = 1,5406$ Å. Les conditions d'enregistrement ont été les suivantes :

- Angle de balayage : 10 – 90°
- Pas : 0,029°

L'affinement de la structure selon la méthode de Rietveld a été effectué dans ce travail en utilisant le logiciel Fullprof [2]. Ce logiciel utilise un fichier de données issu du diffractogramme expérimental et un fichier de commande où l'on insère les valeurs de départ, le nombre des paramètres à affiner, les contraintes, etc. pour calculer et ajuster les données structurales. Il génère ensuite un fichier de résultat contenant les facteurs de corrélation du calcul et un certain nombre d'informations.

Pour que le calcul du logiciel converge, il faut affiner tout d'abord les paramètres les plus influents sur la forme du diffractogramme tels que l'échelle, le bruit de fond et ajuster progressivement les paramètres structuraux de moins en moins importants, tels que l'asymétrie, le facteur thermique. La séquence des paramètres à affiner est la suivante :

- i. Facteur d'échelle
- ii. Paramètres du bruit de fond
- iii. Décalage angulaire de l'échantillon
- iv. Paramètre de maille
- v. Paramètre W de la largeur de raie
- vi. Positions atomiques x, y, z
- vii. Paramètre a de profil de raie pseudo-Voigt
- viii. Paramètres U et V de largeur de raie
- ix. Paramètre b de profil de raie pseudo-Voigt
- x. Taux d'occupation des atomes dans les sites cristallographiques
- xi. Asymétrie des pics, orientation préférentielle
- xii. Facteurs d'agitation thermique (isotropes ou anisotropes)

II. La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X

Afin de mieux comprendre la réactivité et les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de réactions catalytiques, l'établissement de relations entre la structure, la composition et la nature des sites actifs sont nécessaires. Dans un milieu réactionnel liquide ou gazeux, l'activité des catalyseurs hétérogènes dépend essentiellement de leurs propriétés de surface.

Dans notre travail, nous avons donc caractérisé la surface de nos échantillons par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X. Cette technique, qui est une technique de choix pour l'étude de surface des matériaux, apporte différentes informations:

- La composition élémentaire de surface
- L'environnement chimique des atomes et la structure électronique des solides

II.1. Principe

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X est une méthode d'analyse d'extrême surface (5 à 10 nm) qui permet l'identification de tous les éléments présents au sein d'un matériau, à l'exception de H et He. Cette technique repose sur l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis suite à l'irradiation de la surface de l'échantillon du rayonnement X monochromatique de faible énergie. L'application de la loi de conservation d'énergie permet de déterminer l'énergie de liaison du photoélectron k selon les relations :

$$h\nu + E_{\text{initial}}^k(N) = E_{\text{final}}^k(N-1) + E_{\text{cinétique}}^k$$

$$\text{or } E_{\text{liaison}}^k = E_{\text{final}}^k(N-1) - E_{\text{initial}}^k(N)$$

$$\text{d'où } E_{\text{liaison}}^k = h\nu - E_{\text{cinétique}}^k$$

où E_{liaison}^k est l'énergie de liaison du photoélectron k

$E_{\text{cinétique}}^k$ est l'énergie cinétique du photoélectron k

$h\nu$ est l'énergie du photon incident (Al K α = 1486,6 eV)

$E_{\text{initial}}^k(N)$ et $E_{\text{final}}^k(N-1)$ sont les énergies totales du système à l'état fondamental initial (neutre à N électrons) et à l'état final (ionisé à N-1 électrons).

Le niveau de Fermi est utilisé comme référence.

Après la photoexcitation, le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental par les deux processus : l'effet Auger et la fluorescence X :

- l'effet Auger : un électron d'une orbitale plus externe comble la vacance laissée par le photoélectron et communique l'énergie libérée à un autre électron plus externe, éjecté à son tour de l'ion. Ce processus se produit couramment pour les atomes légers ($Z < 35$).

- la fluorescence X : un électron d'une orbitale plus externe comble, là aussi, la vacance laissée par le photoélectron – cette désexcitation du système se traduit par l'émission de rayons X. La fluorescence se rencontre le plus souvent pour les atomes lourds.

On distingue généralement les potentiels d'ionisation de valence (≈ 0 à 30 eV) et de coeur (≈ 30 à 1000 eV) (Figure II- 1).

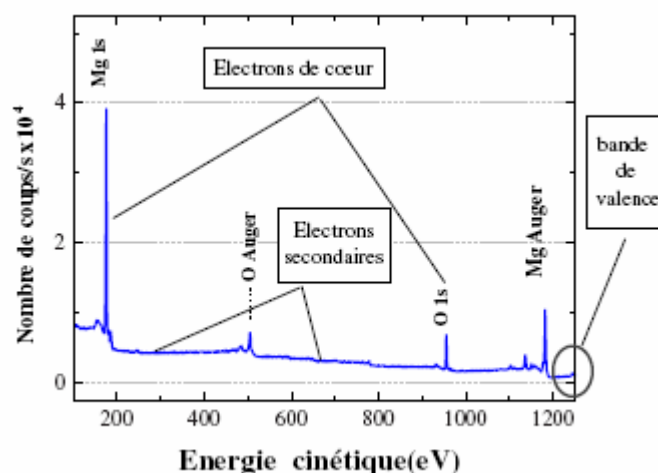


Figure II- 1 : Exemple de spectre XPS obtenu sur un monocristal MgO avec une source d'Al

L'intérêt de la détermination des énergies de liaison associées aux pics de coeur réside dans la sensibilité de ces paramètres à l'environnement des atomes. Les variations d'énergie de liaison ou déplacement chimique peuvent s'interpréter sur la base des propriétés liées à l'état initial et, au premier ordre, sont fonction de la charge portée par l'atome considéré. Ainsi, l'analyse en haute résolution des potentiels d'ionisation de coeur, qui constitue le mode d'exploitation principal de cette technique, fournit des informations sur les environnements des atomes à l'échelle locale, sur les transferts électroniques, les degrés d'oxydation...

Il convient toutefois de souligner qu'il existe deux « sondes » complémentaires dont l'exploitation bien que moins courante n'en est pas moins riche d'informations :

- les pics satellites (pics secondaires d'ionisation) : ils se révèlent dans certains cas mieux adaptés que les déplacements chimiques pour différencier des degrés d'oxydation,
- les bandes de valence (visualisation expérimentale des densités d'états du matériau) : leur analyse requiert fréquemment le support de modélisations théoriques.

Par ailleurs, l'exploitation des résultats nécessite un traitement des spectres qui s'effectue sur la base de différents critères déduits de l'analyse de composés de référence.

Enfin, il est important de noter que les discussions sont généralement menées sur la base de degrés d'oxydation caractérisés par des charges formelles entières, sachant qu'en réalité beaucoup de nuances peuvent exister et qu'elles sont difficilement quantifiables.

II.2. Appareillage et conditions d'analyse

Les analyses XPS des échantillons TiO_2 et TiO_2 fluorés monophasés et biphasés ont été réalisées à partir d'un spectromètre de type Thermo K alpha (Figure II- 2). Ce spectromètre est couplé à une boîte à gants équipée d'un système de régénération puissant (taux de O_2 et H_2O inférieure à 10 ppm). Il utilise une lentille à immersion pour augmenter l'angle solide de collection des photoélectrons, la raie K_α de l'aluminium (1486,6 eV) monochromatique focalisée (dimension du spot : $200 \times 200 \mu\text{m}^2$) fonctionnant à 450 W sous une pression dans la chambre d'analyse de l'ordre de 10^{-8} mBar.



Figure II- 2 : Spectromètre Thermo K-alpha

Le spectromètre a été calibré en utilisant comme référence la raie de photoémission de l'or $\text{Ag } 3d_{5/2}$ (énergie de liaison de 368,3 eV, largeur à mi-hauteur de 0,61 eV). L'analyseur hémisphérique fonctionne avec une énergie passante de 20 eV pour enregistrer les spectres de haute résolution et de 200 eV pour les spectres de basse résolution. Toutes les énergies de liaisons ont été calibrées selon le pic C 1s à 285 eV dû à la contamination de carbone en surface des échantillons.

III. La nanosonde Auger

La caractérisation morphologique des catalyseurs synthétisés lors de ce travail a été réalisée en utilisant une nanosonde Auger de type JEOL JAMP 9500F. Le principe de cette méthode est fondé sur la détection des électrons secondaires émis de la surface après interaction d'un faisceau d'électrons balayant cette même surface. Elle permet d'obtenir une micrographie de contraste topographique et ainsi de visualiser la morphologie des surfaces et la taille des particules des matériaux solides, à l'échelle microscopique ou sub-microscopique.

❖ Appareillage et conditions d'analyse

Les images ont été enregistrées par l'instrument Microsonde Auger JEOL JAMP 9500F (Figure II- 3). Les échantillons sont broyés et disposés dans les rainures créées à la surface d'un porte échantillon en graphite. Le porte échantillon en graphite est indispensable pour éviter les effets de charge lorsqu'on travaille avec les solides faiblement conducteurs ou isolants. Les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau suivant.

Paramètre de travail du microscope électronique en balayage – JAMP 9500F	
Tension d'accélération	30 keV
Courant de sonde	10^{-10} A
Type d'échantillon à analyser	Poudre broyée
Résolution	3,0 nm
Agrandissement	De 10000 à 180000

Tableau II- 1 : Conditions d'enregistrement des micrographies



Figure II- 3 : Microsonde Auger JEOL JAMP 9500F

IV. La mesure de la surface spécifique et porosimétrie

L'adsorption d'un gaz inerte à la surface d'un échantillon est une technique permettant de caractériser l'échantillon sous la forme de poudre, en atteignant plusieurs paramètres tels que la surface spécifique, la distribution de la taille des pores, la forme des pores et le volume mésoporeux. Cette méthode est basée sur l'exploitation des isothermes d'adsorption d'un gaz inerte sur la surface de l'échantillon à étudier selon le modèle d'adsorption physique de plusieurs monocouches de gaz à basse température.

❖ Appareillage et conditions d'analyse

La surface spécifique des poudres TiO_2 et des échantillons fluorés a été déterminée à partir des isothermes d'adsorption mesurés sur un appareil de type ASAP 2010 Micropore (Micromeritics). Les échantillons ont été préalablement broyés et placés dans une cellule de mesure. Ils ont été chauffés à 110°C pendant 24 heures afin d'éliminer les gaz résiduels et l'eau adsorbés à la surface des échantillons. Puis, ces poudres ont été refroidies à $77,2\text{ K}$ (température d'ébullition de N_2) et soumis à l'analyse d'adsorption. Le volume mort, c'est-à-dire le volume de la cellule de mesure non occupé par l'échantillon lui-même, a également été déterminé.

L'isotherme d'adsorption est obtenu par la méthode volumétrique : une certaine quantité de gaz inerte a été introduite à la surface d'une quantité connue d'échantillon. L'azote N_2 est le gaz le plus souvent utilisé. La température d'adsorption est fixée à celle d'ébullition de l'azote. La pression P est mesurée avant et à l'équilibre d'adsorption afin de déduire la quantité correspondante de gaz adsorbé (V) par l'échantillon. L'isotherme est alors établi à partir du tracé des courbes du volume de gaz adsorbé V en fonction des pressions relatives P/P_0 , avec P_0 la pression de vapeur saturante du gaz adsorbé.

V. Techniques spectrophotométriques

Le principe de la spectrophotométrie est de mesurer la quantité absorbée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le montage expérimental comporte une source de lumière rendue monochromatique, soit par un système dispersant (prisme), soit par un système diffractant (réseau). Le faisceau est dédoublé, une composante traverse l'échantillon tandis que l'autre sert de référence. Un photomultiplicateur enregistre l'intensité

de lumière et il suffit de faire varier la longueur d'onde sur une plage adéquate de manière à obtenir un spectre électronique.

V.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible en transmission permet de mesurer directement la concentration d'espèces grâce à la quantité de lumière absorbée au travers de la loi de Beer-Lambert. La spectrophotométrie UV-Visible permet l'analyse quantitative des ions métalliques de transition, des composés organiques ou des macromolécules biologiques en solution lorsque ceux-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueur d'onde 200 – 800 nm. Cette technique sera utilisée afin de suivre la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps lors de la dégradation photocatalytique. Son principe est basé sur la loi de Beer-Lambert : lorsqu'un rayonnement d'intensité I_0 traverse une solution, une partie d'intensité de cette lumière est absorbée par des solutés. La lumière transmise a l'intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance est définie selon l'expression suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

avec A : absorbance de la solution à analyser

La loi de Beer-Lambert décrit que l'absorbance de cette solution est proportionnelle à la concentration de leurs solutés et à la distance sur laquelle le rayonnement traverse la solution, dite longueur de trajet optique.

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda LC$$

avec A_λ : l'absorbance de la solution à la longueur d'onde donnée λ

C : la concentration de la solution, en mol.m^3

L : la longueur de trajet optique, en m

ε_λ : le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution à la longueur d'onde λ , en $\text{mol}^{-1}.\text{m}^2$

❖ Appareillage et conditions d'analyse

L'absorbance des solutions de bleu de méthylène après équilibre et après tests photocatalytiques a été mesurée par le spectrophotomètre Thermo Scientifique Helios Omega avec une fibre optique utilisant une lampe de tungstène. La longueur d'onde, à laquelle est

mesurée l'absorbance des solutions, est 664 nm (Figure II- 4), ce qui correspond au maximum d'absorbance du BM.

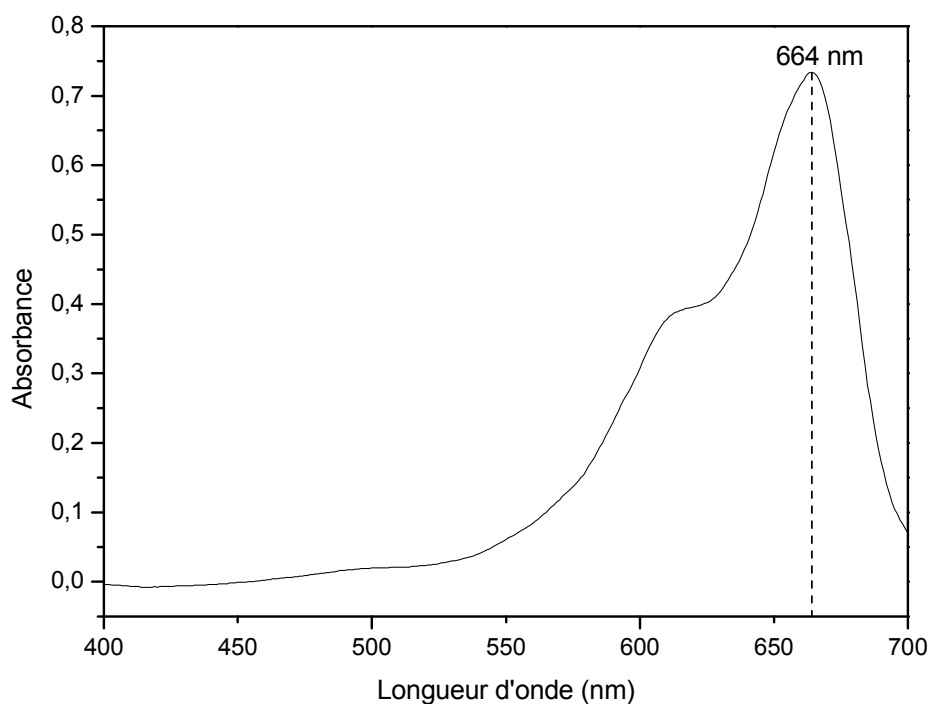


Figure II- 4 : Spectre d'absorption UV-Visible du BM

Nous avons vérifié la validité de la loi de Beer – Lambert pour notre travail en mesurant l'absorbance d'une gamme de concentrations connues de BM en solution aqueuse. Ces données obtenues sont présentées dans le Tableau II- 12 et la loi de Beer-Lambert est valide sur toute la gamme de concentration considérée (Figure II- 5).

N°	0	1	2	3	4	5
Volume de solution BM 10^{-4} mol.L ⁻¹ (ml)	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
Volume d'eau distillée (ml)	50,0	49,0	48,0	47,0	46,0	45,0
Concentration de BM (10^{-6} mol.L ⁻¹)	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Absorbance	0,000	0,166	0,333	0,505	0,671	0,824

Tableau II- 2 : Absorbances des solutions du BM

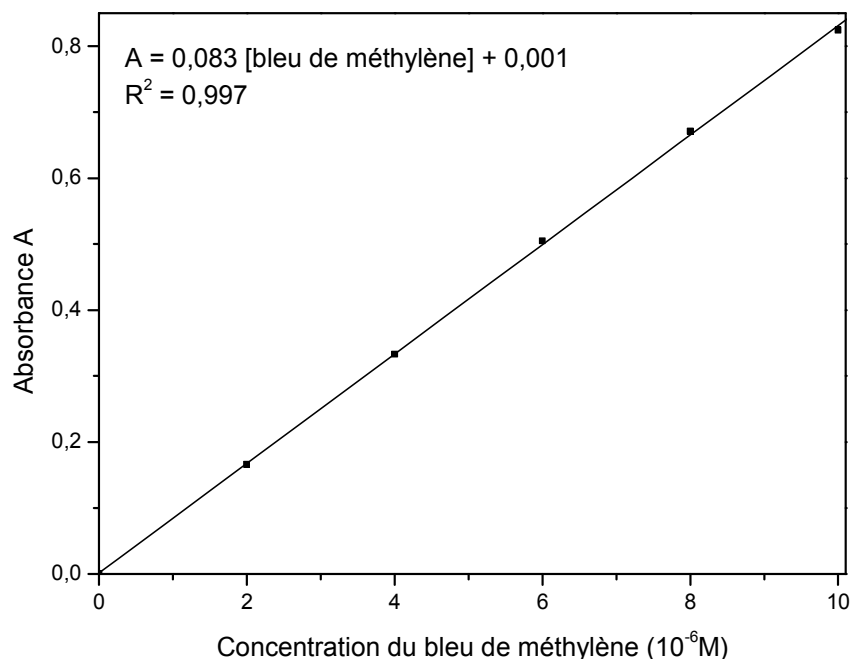


Figure II- 5 : Courbe d'étalonnage de la solution de BM

V.2. Réflectance diffuse UV-Visible

Pour l'analyse quantitative mais surtout qualitative des solides, la spectroscopie d'absorption appropriée est la réflectance diffuse R. Elle peut être considérée comme la résultante de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur des particules orientées de façon aléatoire (la composante spéculaire est éliminée). Elle est définie par l'équation :

$$R = \frac{I_R}{I_I} \times 100$$

avec I_R l'intensité du faisceau réfléchi et I_I l'intensité du faisceau incident.

L'allure du spectre de réflexion diffuse de l'échantillon dépend majoritairement de sa structure électronique, mais également de sa morphologie et de la taille des particules.

❖ La théorie Kubelka-Munk :

Plusieurs modèles décrivent l'absorption et la diffusion de la lumière dans les milieux inhomogènes. Le plus répandu est celui de Kubelka et Munk [3, 4] qui considère deux flux de lumière se propageant en sens opposés dans un échantillon d'épaisseur infinie avec un chromophore non luminescent (Figure II- 6). Considérons un solide d'épaisseur X ayant une

surface infinie de manière à pouvoir négliger l'influence des bords. Soient i_T le flux lumineux descendant (incident) et i_R le flux lumineux ascendant (réfléchi) à l'altitude x :

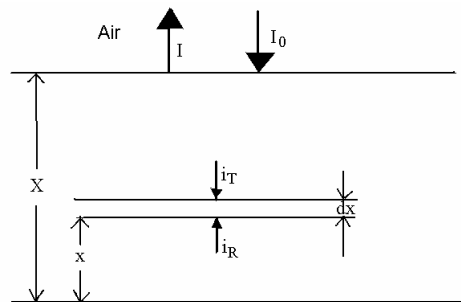


Figure II- 6 : Illustration du phénomène de réflectance

K correspond à la fraction du flux lumineux qui est absorbée par unité d'épaisseur (coefficient d'absorption, en cm^{-1}) et S à la fraction du flux qui est diffusée par unité d'épaisseur (coefficient de diffusion, en cm^{-1} , qui dépend de l'aspect de la surface du matériau considéré et de la granulométrie des particules dans le cas des poudres). Ces deux grandeurs dépendent de la longueur d'onde λ . Le modèle suppose que la couche est homogène en profondeur donc que les coefficients d'absorption et de diffusion ne varient pas dans la couche étudiée. Le bilan des flux traversant une couche infinitésimale d'épaisseur dx se trouvant à l'altitude x , conduit à un système d'équations différentielles linéaires à coefficients constants pour les variations des flux en chaque sens. Lorsque l'épaisseur du solide tend vers l'infini, la résolution de l'équation différentielle, aboutit à la relation de rémission (Kubelka-Munk) $F(R)$ qui montre que la réflectance diffuse infinie R_∞ ne dépend que du rapport de K sur S :

$$F(R_\lambda) = (1 - R_{\lambda,\infty})^2 / 2R_{\lambda,\infty} = K_\lambda / S_\lambda$$

Si la dépendance de S_λ en fonction de λ est lente, S peut être alors considéré constant et en l'absence d'interactions moléculaires K s'exprime par $K = \epsilon_\lambda \times C$ (ϵ_λ et C étant respectivement le coefficient d'extinction molaire et la concentration de l'adsorbat), ce qui fait que $F(R)$ devient une fonction linéaire de la concentration C :

$$F(R_\lambda) = (1 - R_{\lambda,\infty})^2 / 2R_{\lambda,\infty} = \epsilon_\lambda \times C / S$$

La réflectance diffuse UV-Visible est une technique usuelle pour mesurer les propriétés optiques des matériaux. Il est possible d'évaluer, à partir du coefficient d'absorption issu de la

fonction de Kubelka-Munk, l'énergie E_g du band gap. La méthode la plus souvent utilisée, appelée courbe de Tauc [5, 6] consiste à tracer la variation du coefficient d'absorption $F(R)$ en fonction de l'énergie du photon selon l'équation suivante :

$$F(R) hv = \alpha_0 (hv - E_g)^\gamma$$

où α_0 est une constante (10^5 à $10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ pour des oxydes semi-conducteurs), hv l'énergie du photon, et où γ peut prendre différentes valeurs selon le type de transition. Il faut noter que dans un solide, il existe deux types de transition d'électron de la bande de valence à la bande de conduction : transition directe et transition indirecte (Figure II- 7).

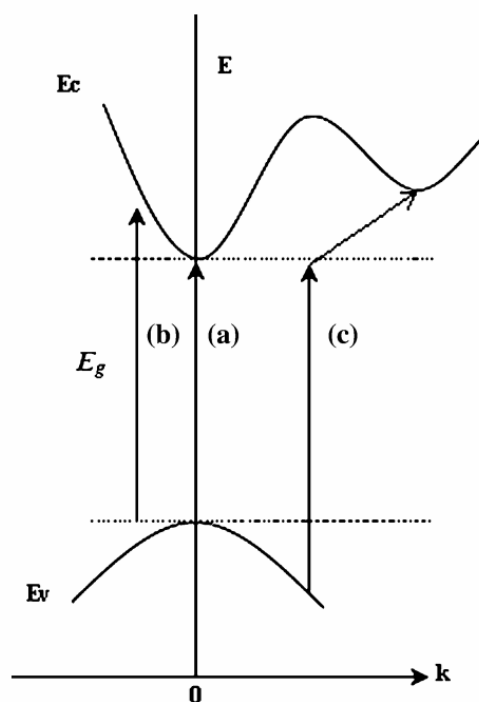


Figure II- 7 : Représentation des transitions de bande : (a) transition directe autorisée, (b) transition directe interdite, (c) transition indirecte

- Une transition est dite directe (autorisée) si les moments des électrons et des trous sont identiques dans la bande de conduction et la bande de valence. Ainsi, une absorption d'un photon avec l'énergie E_g correspondant à un gap direct peut se produire sans assistance d'un phonon pour conserver le moment. Une transition directe interdite tient compte d'un faible moment des photons et donc est moins susceptible de se produire.

- Une transition est dite indirecte si pendant la transition, l'électron doit passer par un état intermédiaire et nécessite un phonon pour transférer le moment de cet électron à celui du réseau cristallin.

La variable γ vaut 1/2 pour une transition directe autorisée, 3/2 pour une transition directe interdite, 2 pour une transition indirecte autorisée et 3 pour une transition indirecte interdite.

Cependant il faut également rappeler que les semiconducteurs sont considérés comme des matériaux ayant des transitions autorisées directes ($\gamma = 0,5$) ou indirectes ($\gamma = 2$). De plus, la plupart des auteurs considèrent, qu'à l'échelle nano, les semiconducteurs ont une transition indirecte. Ils en déduisent donc l'énergie du band gap à partir de la relation suivante entre $F(R)$ et l'énergie du photon $h\nu$, en extrapolant la valeur pour $F(R)=0$ dans la partie linéaire de la courbe.

$$(F(R)h\nu)^{1/2} = \alpha_0 (h\nu - E_g) \quad [7, 8]$$

❖ Appareillage et conditions d'analyse



Figure II- 8: Spectrophotomètre UV-Visible Perkin Elmer Lambda 850

Nos mesures de réflectance diffuse ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-visible (PerkinElmer UV 850 doté d'un double faisceau) (Figure II- 8) entre 250 et 800 nm avec un pas de 1 nm et un défilement de 100 nm/min. Les mesures sont faites en utilisant une sphère d'intégration (Labsphere PELA-1001, 15 cm de diamètre, porte échantillon horizontal au-dessous de la sphère) dont le schéma est donné sur la Figure II- 9. L'appareil mesure successivement, pour une longueur d'onde donnée, l'intensité réfléchie par la sphère et l'intensité réfléchie par l'échantillon puis délivre le rapport I/I_0 . Pour obtenir des valeurs quantitatives, il faut aussi tenir compte du rendement du montage expérimental; c'est

pourquoi tous les spectres sont mesurés par rapport au spectralon certifié (Labsphere, North Sutton, USA) dont le spectre est enregistré sur l'ordinateur et doivent être corrigés avant d'être interprétés. Il faut connaître les valeurs R_0 , réflectance mesurée en absence de lumière, $R_{standard}$ valeur de la réflectance d'un échantillon de spectralon certifié (Labsphere, North Sutton, USA) et R_{ref} correspondant au spectre de cet étalon enregistré sur notre appareil. Les valeurs de la réflectance des échantillons utilisées dans la formule de Kubelka Munk $R_{échan,corrigé}$ sont calculées à partir des mesures $R_{échan,mesuré}$ selon la formule suivante :

$$R_{échan,corrigé} = [(R_{échan,mesuré} - R_0)/(R_{standard} - R_0)] \times R_{ref}$$

Ce sont ces valeurs corrigées qui sont alors utilisées pour la fonction de rémission.

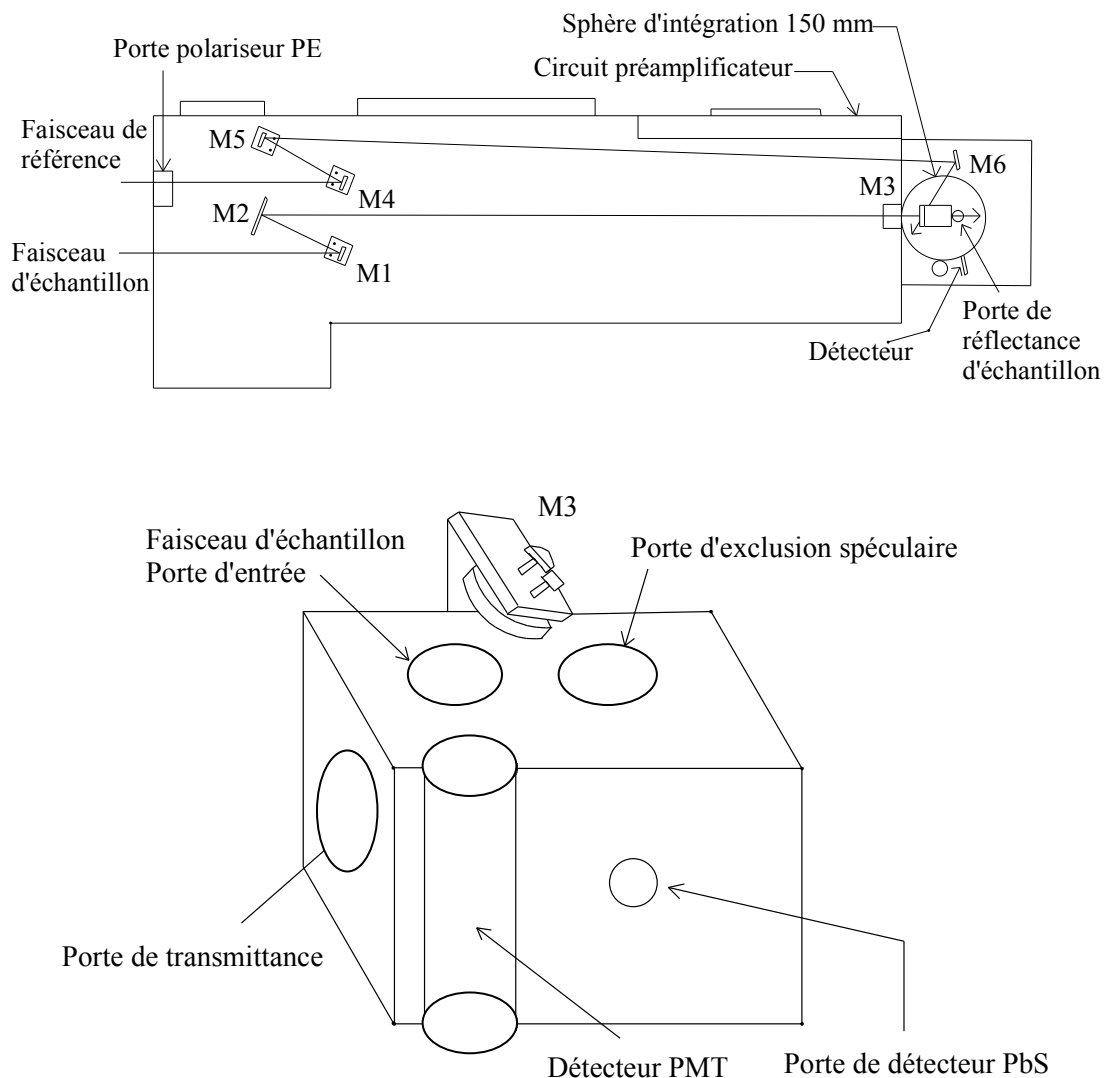


Figure II- 9 : Schéma optique de la sphère d'intégration utilisée pour les mesures de réflectance et transmission.

VI. Etudes des propriétés acido-basiques des oxydes fluorés

Le couplage entre la chimisorption de sondes gazeuses et la spectroscopie XPS a trouvé une large gamme d'application dans la caractérisation de la réactivité des solides. Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser l'ammoniac comme sonde gazeuse basique. L'étude de la réactivité a été également effectuée avec la sonde gazeuse acide, le dioxyde de soufre (SO₂). L'adsorption des sondes NH₃ et SO₂ à la surface des échantillons est suivie d'une analyse XPS. Elle nous permet de déterminer la nature et la quantité de molécules sondes adsorbées à la surface des échantillons, ce qui fournit des informations concernant le caractère acido-basique des surfaces des oxydes étudiés.

VI.1. Appareillage

L'étude de la réactivité de surface des catalyseurs TiO₂ fluorés a ainsi été réalisée par l'utilisation conjointe d'un instrument de chimisorption de type Autochem 2920 (Micromeritics) (Figure II- 10) et du spectrophotomètre photoélectronique X Kalpha (Thermo).



Figure II- 10 : Micromeritics Autochem 2920

L'appareil Autochem est composé de quatre voies principales (Figure II- 11):

- la voie préparation « Prep »,
- la voie gaz sonde « Loop » qui permet soit d'injecter automatiquement des pulses de gaz de volume connu sur la voie de balayage soit de se mélanger au gaz de balayage dans des proportions fixées par l'opérateur,

- la voie référence,
- la voie mesure.

Toutes ces voies sont confinées dans une enceinte thermostatée dont la température a été fixée à 110°C.

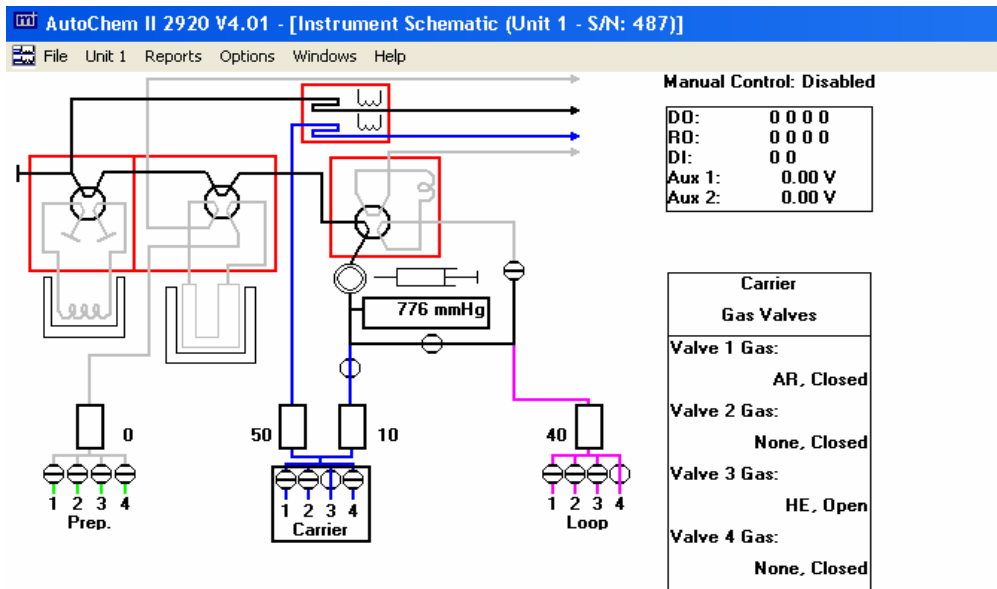


Figure II- 11 : Synopsis de l'Autochem 2920

La détection à conductibilité thermique est constituée de deux voies de gaz (référence et mesure) et de quatre filaments qui forment un pont de Wheatston.

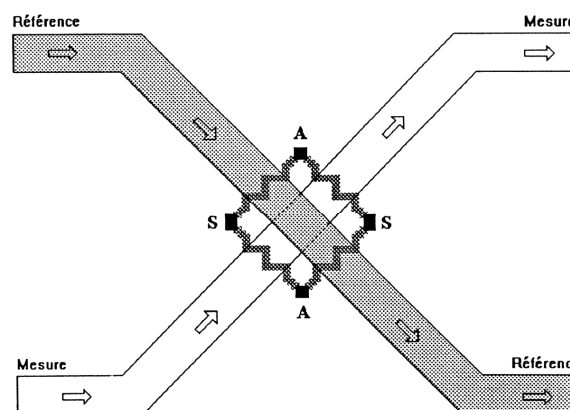


Figure II- 12 : Détecteur à conductibilité thermique (catharomètre)

Un courant d'intensité variable selon le gaz vecteur utilisé alimente les filaments entre les points notés A de la Figure II- 12. Ce courant entraîne un échauffement des filaments par

effet Joule. Chaque voie étant balayé par un gaz, celui-ci va échanger avec une paire de filament une certaine quantité de chaleur selon sa composition et son débit. Ces échanges calorifiques vont modifier la température et donc la résistivité des filaments et il sera alors possible de lire aux bornes S un signal qui sera représentatif du débit et de la nature du gaz utilisé.

Le four de l'appareil permet d'obtenir une température maximale de 1000°C avec une rampe de montée de température de 1 à 90 °C/min.

VI.2. Conditions d'analyse

Préalablement à chaque adsorption, les échantillons ont été broyés finement, puis déposés sur un fritté en acier inoxydable situé à l'intérieur d'un réacteur en quartz (Figure II-13). La quantité d'échantillon analysé est identique pour toutes les analyses, 100 ± 1 mg. Ce réacteur est connecté à l'Autochem 2920. Le réacteur a été adapté afin que l'échantillon, après chimisorption, soit conservé sous une atmosphère contrôlée lors de son transfert dans la boîte à gant du spectrophotomètre.



Figure II- 13 : Réacteur utilisé pour la chimisorption

Les poudres ont été tout d'abord prétraitées à 30°C pendant 1 heure sous flux d'argon (50 cc/min). L'adsorption a ensuite été effectuée sous un flux continu d'un mélange de gaz constitué de 80% du gaz sonde (SO₂ ou NH₃ à 5 % dans l'He) et de 20% d'hélium (débit : 50 cc/min, température : 30°C pendant 10 minutes). Ces conditions nous permettent d'atteindre la saturation des sites actifs de la surface des échantillons. Les échantillons ont été ensuite maintenus à 30°C pendant 1 heure sous flux d'hélium (50 cc/min). Les températures

de travail n'excèdent pas 35°C car nous avons observé, que pour des températures plus élevées, la surface des échantillons est modifiée, et plus particulièrement l'environnement du fluor. Après adsorption, le réacteur a été introduit dans la boîte à gant couplée au spectromètre Thermo K-alpha sans aucun contact avec l'atmosphère. Les conditions d'enregistrement des spectres XPS sont les mêmes que celles décrites dans la partie II-2.

VII. Tests photocatalytiques

VII.1. Réacteur photocatalytique

Les tests photocatalytiques ont été effectués à l'aide du réacteur représenté à la Figure II- 14. Ce réacteur consiste en :

- un bécher, contenant la suspension de catalyseur, placé sous agitation et au centre d'un système de circulation d'eau afin de maintenir une température constante lors des tests,
- une lampe visible (420 nm) ou ultra-visible (350 nm) placée à 10 cm de la surface de la suspension pour permettre son irradiation.

Tous ces éléments sont placés dans un cadre en verre et couvert de papier aluminium.



Figure II- 14 : Le réacteur photocatalytique

Avant d'évaluer l'activité des photocatalyseurs, nous avons vérifié que l'évaporation de la solution est négligeable lors du test et que la température est maintenue à 30°C. La

conception de ce réacteur permet donc de limiter les influences extérieures sur les réactions photocatalytiques.

VII.2. Protocole expérimental

Nous avons tout d'abord suivi l'adsorption du bleu de méthylène (BM), colorant commercial employé dans ce travail comme modèle de polluant organique, à l'équilibre à la surface des catalyseurs que nous avons synthétisés. Nous avons ensuite évalué l'activité photocatalytique des matériaux via la dégradation du BM.

Le suivi de l'adsorption du BM en fonction du temps a été suivi par spectrophotométrie UV-Visible. Des suspensions de catalyseurs de concentration massique $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ont été préparées pour 250 mL de solution aqueuse de BM à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les suspensions ont ensuite été homogénéisées par sonde à ultrason pendant 10 minutes et maintenues à l'abri de la lumière sous agitation. Des prélèvements de 5 mL effectués toutes les 30 minutes ont permis de suivre la concentration en BM de la suspension jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption du BM à la surface du catalyseur soit atteint. Le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre du BM à la surface des catalyseurs a ainsi été déterminé.

L'activité photocatalytique des catalyseurs a ensuite été évaluée selon un protocole que nous avons établi. Les suspensions de catalyseurs ont été préparées comme décrit ci-dessus. Une fois l'équilibre d'adsorption atteint, la suspension contenant le BM et le catalyseur a été irradiée par une lampe visible (420 nm) ou ultra-visible (350 nm) pendant 4 heures. Le suivi de la dégradation photocatalytique a été réalisé par analyse en spectrophotométrie UV-Visible de prélèvements (5 mL toutes les 30 minutes) de cette suspension après centrifugation

Références du chapitre

- [1] W.L. Bragg, Proc. Roy. Soc. A **89**, 248 (1944).
- [2] J. Rodriguez–Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin, <http://www.ill.eu/sites/fullprof> (2011).
- [3] P. Kubelka and F. Munk, Z. Tech. Phys. **11a**, 593 (1931).
- [4] V. Weidner and J. Hsia, J. Opt. Soc. Am. **71**, 856 (1981).
- [5] J. Tauc, Mater. Res. Bull. **5**, 721 (1970).
- [6] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, Phys. Stat. Sol. **15**, 627 (1966).
- [7] K.A. Michalow, D. Logvinovich, A. Weidenkaff, M. Amberg, G. Fortunato, A. Heel, T. Graule and M. Rekas, Catal. Today **144**, 7 (2009).
- [8] A.B. Murphy, Sol. Energ. Mat. Sol. C **91**, 1326 (2007).

Chapitre III

Catalyseurs à base de TiO₂ issus des phases cristallographiques anatase ou rutile

Dans le domaine de la photocatalyse, l'essentiel des travaux et applications actuelles repose sur l'utilisation de semi-conducteurs et plus particulièrement du dioxyde de titane (TiO_2) [1]. Ce matériau possède de nombreux avantages parmi lesquels on peut citer : sa stabilité chimique, son faible coût, sa très faible toxicité, son pouvoir oxydant à température ambiante... Néanmoins, l'activité photochimique du dioxyde de titane est limitée pour des applications pratiques, la largeur de sa bande interdite ($E_g = 3,0 - 3,2$ eV en fonction de la nature cristalline ou du caractère amorphe) de cet oxyde exigeant comme source d'excitation des rayonnements de longueur d'onde se situant dans l'ultra-violet (UV). Les applications sous irradiation dans le domaine du visible sont donc limitées.

Dans ce chapitre, afin d'obtenir des matériaux à base d'oxyde de titane photoactivables dans l'UV mais également dans le visible, nous avons évalué l'intérêt des atomes chimisorbés de fluor à la surface du composé TiO_2 sous sa forme anatase et rutile. La méthode d'élaboration est celle dite du « choc thermique ». La première partie de ce chapitre est donc consacrée à une description de la fluoration du TiO_2 anatase et du TiO_2 rutile. La deuxième partie présente l'étude de l'influence de la température d'élaboration pour la fluoration sur la structure et la morphologie des catalyseurs. Les deux dernières parties se concentrent plus particulièrement sur leurs propriétés de surface et propriétés optiques, dont le rôle respectif est essentiel vis-à-vis de la cinétique et du mécanisme de la réaction photocatalytique. L'étude de l'activité photocatalytique de ces oxydes modifiés sous irradiations UV et visible est également reportée.

I. Synthèse et caractérisation des matériaux

I.1. Synthèse des matériaux

Différentes températures de fluoration ont été étudiées dans le cadre de ce travail pour deux formes cristallographiques de dioxyde de titane : la phase anatase et la phase rutile. Ces phases commerciales (Sigma Aldrich) sont d'une pureté, respectivement, de 99,5 – 99,7 % et possèdent des tailles de particules inférieures à 100 nm.

Le fluorure de potassium (KF) utilisé dans le cadre de la méthode dite du « choc thermique » a été également obtenu chez le fournisseur Sigma Aldrich (anhydrite, pureté de 99,99 %). Toutes les substances chimiques sont utilisées dans cette étude sans purification.

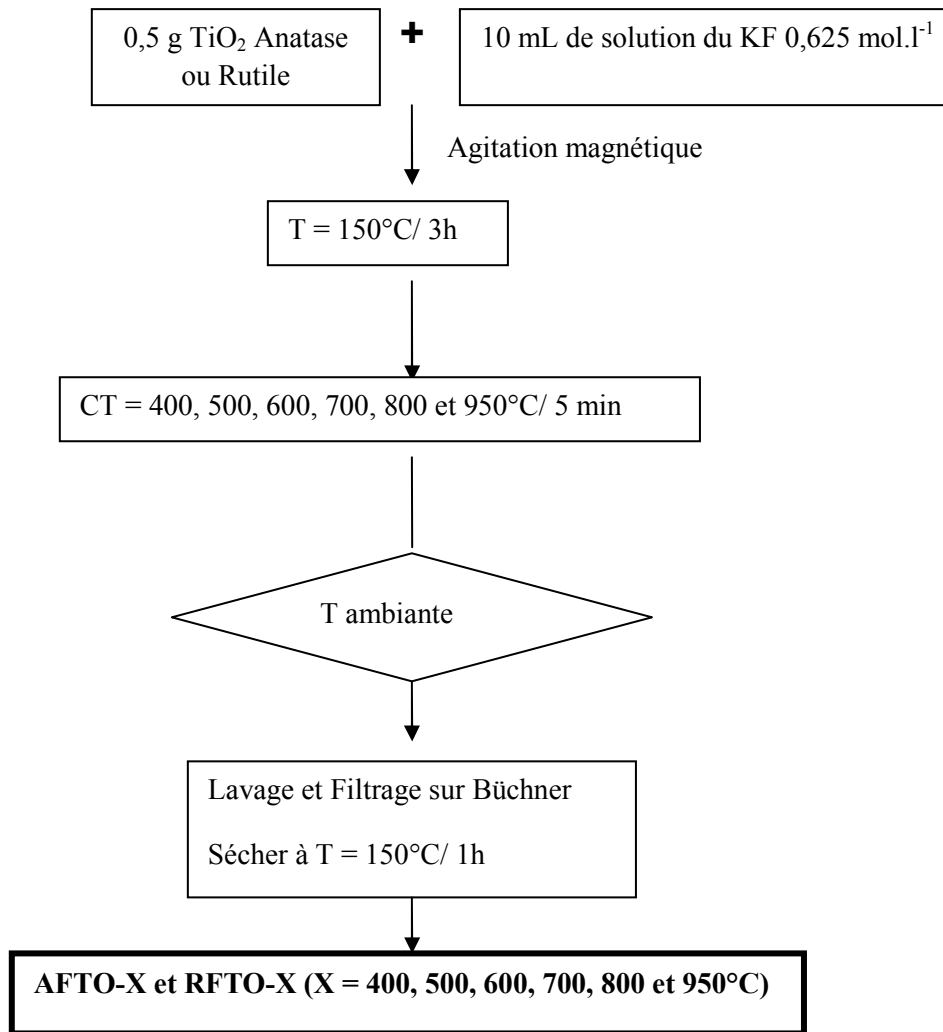
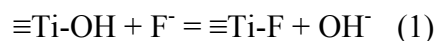


Figure III- 1 : Représentation schématique du processus de synthèse des catalyseurs fluorés

La méthode du « choc thermique » (CT) consiste en deux étapes principales et est décrite schématiquement à partir de la Figure III- 1:

- L'échange simple de ligand en solution aqueuse entre les ions fluorures et les groupements hydroxyles de surface de TiO₂.
- Le choc thermique à différentes températures (400, 500, 600, 700, 800 et 950°C).

L'échange simple de ligand en solution aqueuse débute dès l'ajout de 10 mL de solution de KF à 0,625 mol.L⁻¹ à 0,5 g de poudre TiO₂ anatase ou rutile pour atteindre le rapport atomique 1:1 de titane et fluor. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 15 minutes afin d'obtenir une suspension de particules TiO₂ correctement dispersées. Lors de l'agitation, l'échange de ligand se produit selon la réaction (1) [2, 3, 4] :



La suspension est ensuite séchée à 150°C pendant 3 heures à l'étuve afin d'évaporer l'eau résiduelle. Les poudres obtenues sont soumises à un CT de 400, 500, 600, 700, 800 ou 950°C pendant 5 minutes. Les échantillons sont trempés à l'air. Ils sont ensuite lavés à l'eau distillée via une membrane de filtration afin d'éliminer les ions potassium et fluorure qui peuvent être physisorbés à la surface. Enfin, les poudres sont séchées de nouveau à 150°C pendant 1 heure à l'étuve. Les échantillons fluorés issus des phases anatase et rutile sont nommés comme AFTO-X et RFTO-X (ou X représente la température du CT : 400, 500, 600, 700, 800, 950°C).

I.2. Caractérisation des catalyseurs monophasés anatase et rutile

I.2.1. Structure cristallographique

I.2.1.1. Catalyseurs issus de la phase anatase

L'analyse par diffractions de rayons X (DRX) permet de suivre l'influence de la fluoration par la méthode dite du choc thermique sur la structure et la composition de la phase cristalline de TiO₂. La Figure III- 2 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les échantillons TiO₂ issus de la phase anatase brute et fluorés. Nous avons ainsi déterminé la composition de phase cristalline et les paramètres de maille pour tous les échantillons synthétisés, présentés dans le Tableau III- 1.

Le diffractogramme de l'échantillon brut présente la phase unique TiO₂ anatase (groupe d'espace I4₁/amd, a = 3,7826 Å, c = 9,498 Å, JCPDS N°21-1272). Les raies de diffraction caractéristiques sont représentées par "a" sur le diffractogramme et correspondent aux raies (101), (004), (200) et (105).

Jusqu'à des températures de 500°C, le diffractogramme ne révèle aucune altération de la structure. Les paramètres de maille présentés dans le Tableau III- 1 sont pratiquement identiques à ceux de la phase anatase brute.

Pour des températures supérieures, des raies supplémentaires (Figure III- 2) se distinguent de la phase anatase. Pour l'échantillon AFTO-600, deux types de raies additionnelles sont observées (représentées par "r" et "*"). Le premier type est associé à la phase cristallographique rutile (groupe d'espace P4₂/mm, a = 4,532 Å, c = 2,983 Å, JCPDS N°21-1276). La présence de cette phase est cohérente puisque la transition anatase/rutile

s'effectue aux alentours de 700°C [5]. Le deuxième type est attribué à la présence de la phase $K_2Ti_6O_{13}$ (groupe d'espace C2/m, $a = 15,51 \text{ \AA}$, $b = 3,7994 \text{ \AA}$, $c = 9,111 \text{ \AA}$, JCPDS N°73-1398). Il s'agit d'une structure en zig-zag qui se compose d'octaèdres TiO_6 reliés par les sommets pour former des tunnels rectangulaires le long de l'axe b , tunnels occupés par les ions potassium (Figure III- 3). Les paramètres de maille de cette phase déterminés, à partir des diffractogrammes de rayons X enregistrés, sont en accord avec la littérature [6].

Il faut noter que la structure de type $K_2Ti_6O_{13}$ appartient à la famille des titanates d'alcalin, ayant la formule générale $A_2Ti_xO_{2x+1}$ ($A = K$ ou Na , $n = 2, 4, 6$). Alors que les titanates avec $n = 6$ ($K_2Ti_6O_{13}$) possèdent une structure de type tunnel, les titanates avec $n = 2$ et 4 ($K_2Ti_2O_5$ et $K_2Ti_4O_9$) présentent une structure lamellaire [7].

Certains travaux [8, 9] rapportent que la synthèse de $K_2Ti_6O_{13}$ est possible par voie solide entre KF et TiO_2 à haute température. La présence de cette phase à partir d'une température de CT de 600°C s'explique donc par nos conditions de synthèse du TiO_2 fluoré. L'augmentation de la température jusqu'à 950°C induit la transformation presque complète des phases anatase et rutile en $K_2Ti_6O_{13}$.

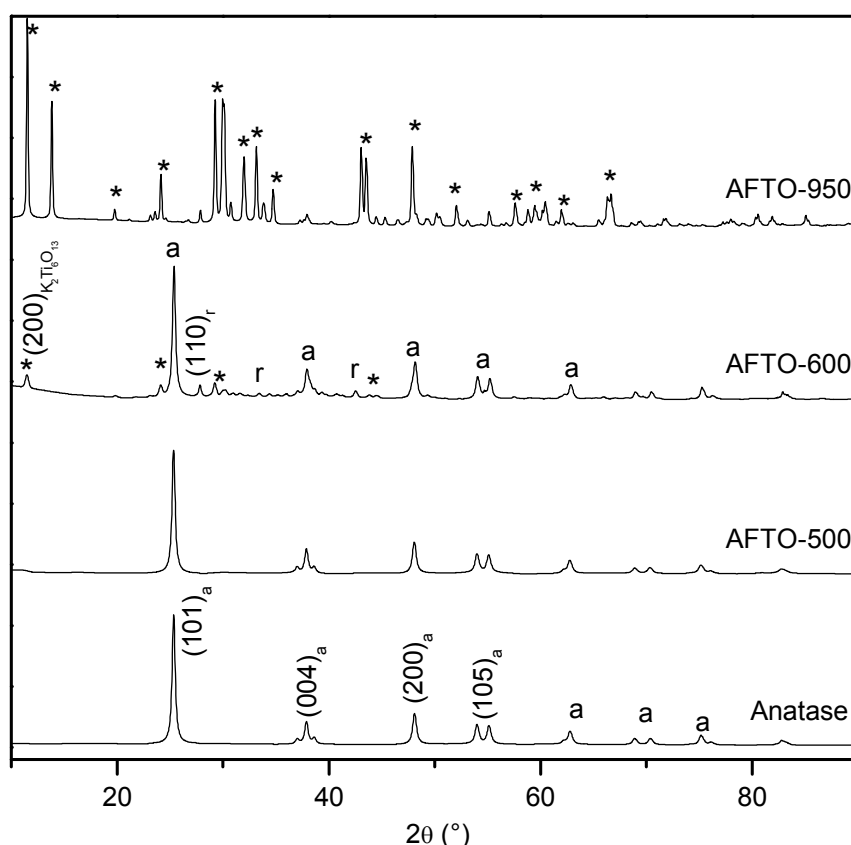


Figure III- 2 : Diffractogrammes RX des échantillons non fluorés et fluorés issus de la phase anatase (a, r, * respectivement pour anatase, rutile et $K_2Ti_6O_{13}$)

Echantillons	Anatase		Rutile		K ₂ Ti ₆ O ₁₃	
	Fraction (%) (R _{Bragg} / R _f)	Paramètres de maille	Fraction (%) (R _{Bragg} / R _f)	Paramètres de maille	Fraction (%) (R _{Bragg} / R _f)	Paramètres de maille
Anatase	100 ± 2 (7,56 / 8,27)	a = b = 3,7826(7) Å c = 9,498(2) Å				
AFTO-500	100 ± 2 (14,2 / 13,5)	a = b = 3,7843(9) Å c = 9,498(3) Å				
AFTO-600	80 ± 2 (18,0 / 14,2)	a = b = 3,7767(9) Å c = 9,490(3) Å	5,8 ± 0,8 (34,2 / 27,4)	a = b = 4,532(3) Å c = 2,983(6) Å	14,1 ± 0,7 (48,8 / 45,0)	a = 15,51(2) Å b = 3,7994(2) Å c = 9,00(1) Å β = 96,5(4)°
AFTO-950					100 ± 2 (19,7 / 22,6)	a = 15,595(3) Å* b = 3,7972(4) Å c = 9,111(1) Å β = 99,787(9)°

Tableau III- 1 : Composition de phase et paramètres de mailles des échantillons non fluorés et fluorés issus de la phase anatase

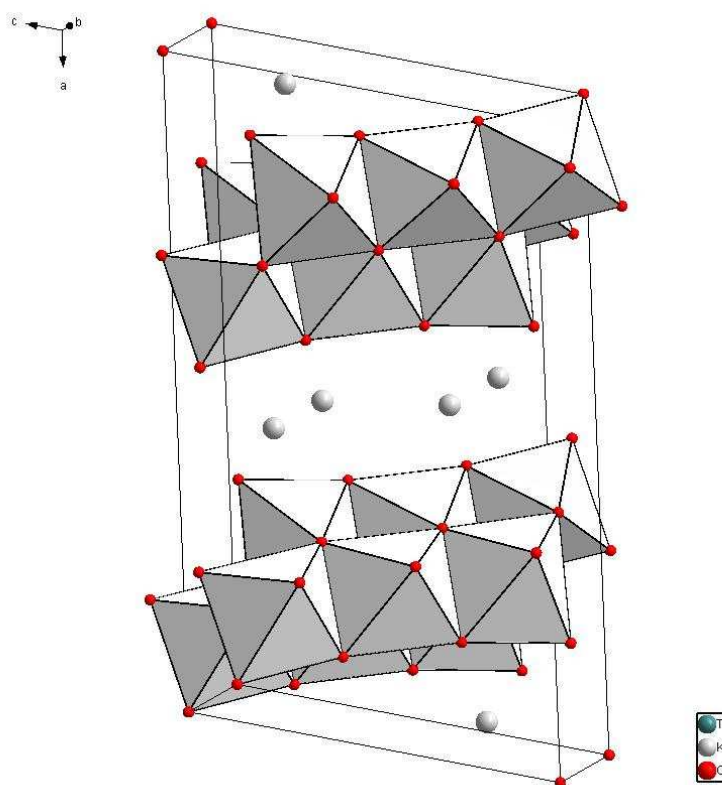


Figure III- 3 (a): Schéma de la structure de K₂Ti₆O₁₃ : Structure de la maille de K₂Ti₆O₁₃

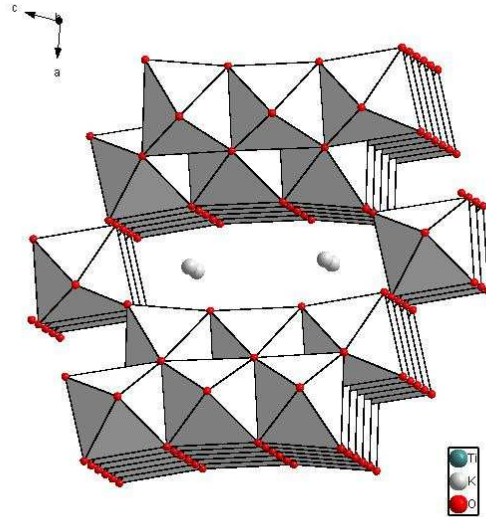


Figure III- 3 (b): Schéma de la structure de $K_2Ti_6O_{13}$: Tunnels rectangulaires occupés par les ions potassium

I.2.1.2. Catalyseurs issus de la phase rutile

La Figure III- 4 compare les diffractogrammes de rayons X de l'échantillon TiO_2 rutile brut avec ceux des échantillons TiO_2 fluorés. Leur composition de phase et leurs paramètres de maille sont présentés dans le Tableau III- 2. Pour l'échantillon brut, l'ensemble des raies ((110), (101), (111) et (220)) peut être indexé et correspond aux données de la littérature. Jusqu'à $500^\circ C$, la structure des catalyseurs fluorés est semblable à la phase TiO_2 rutile.

Comme précédemment, la phase $K_2Ti_6O_{13}$ est observée à partir $600^\circ C$ (*). Pour des températures supérieures, la teneur en $K_2Ti_6O_{13}$ augmente jusqu'à transformation totale de la phase de rutile en phase titanate, comme observée pour les catalyseurs fluorés issus de la phase anatase.

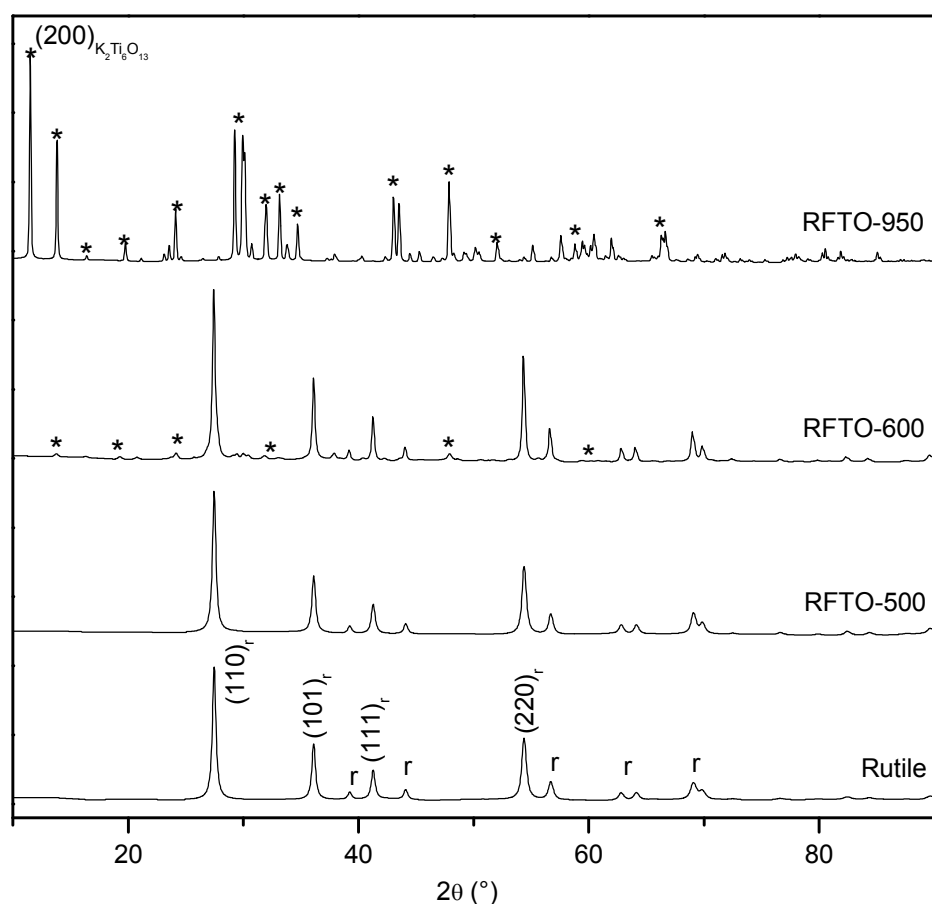


Figure III- 4 : Diffractogrammes des échantillons non fluorés et fluorés issus de la phase rutile (r, * respectivement pour rutile et $K_2Ti_6O_{13}$)

Echantillons	Rutile		$K_2Ti_6O_{13}$	
	Fraction (%) (R_{Bragg} / R_f)	Paramètres de maille	Fraction (%) (R_{Bragg} / R_f)	Paramètres de maille
Rutile	100 ± 2 (10,8 / 17,2)	a = b = 4,591(1) Å c = 2,9587(7) Å		
RFTO-500	100 ± 2 (9,5 / 11,0)	a = b = 4,5908(9) Å c = 2,9581(6) Å		
RFTO-600	91 ± 2 (17,9/14,4)	a = b = 4,5962(7) Å c = 2,9573(5) Å	8,9 ± 0,5 (48,1/31,0)	a = 15,43(2) Å ; b = 3,7963(4) Å c = 9,349(9) Å β = 98,83(9)°
RTO-950			100 ± 2 (20,3 / 27,4)	a = 15,602(2) Å ; b = 3,7988(3) Å c = 9,1118(9) Å β = 99,798(7)°

Tableau III- 2 : Composition des phases et paramètres de mailles des échantillons non fluorés et fluorés issus de la phase rutile

I.2.2. Morphologie des catalyseurs

La caractérisation des catalyseurs synthétisés a été complétée par une étude microscopique en détection d'électrons secondaires, possible à partir d'un équipement de type nanosonde Auger JEOL JAMP 9500F.

I.2.2.1. Morphologie des catalyseurs issus de la phase anatase

L'image obtenue à partir de l'échantillon TiO₂ anatase brut (grossissement ×100000 - Figure III- 5a) révèle une agglomération de particules sphériques. La distribution de taille (moyenne pour dix particules) est de 25 à 45 nm, ce qui est cohérent avec la faible largeur à mi-hauteur des raies de diffraction (Figure III- 2). La morphologie et la taille des particules de l'échantillon fluoré ayant subi un CT à 500°C apparaissent inchangées (Figure III- 5b).

Par ailleurs, le diamètre des cristallites peut être évalué à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction en utilisant la formule Debye – Scherrer (2). Les pics de diffraction les plus intenses pour l'anatase (101) et le rutile (110) ont été sélectionnés.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Pour cette formule,

D_{hkl} correspond à la taille de cristallite,

k = constante dépendant de la forme de cristallite ($k = 0,9$),

λ = longueur d'onde de la radiation Cu K_α (1,5405 Å),

β = largeur à mi-hauteur du pic le plus intense,

θ l'angle de diffraction.

Les tailles des particules sont reportées dans le Tableau III- 3. Les résultats obtenus par la méthode Debye – Scherrer sont cohérents avec ceux obtenus à partir des images présentées sur la figure III-5. Il s'avère que la fluoration à une température inférieure ou égale à 500°C ne modifie ni la taille de particule, ni la structure cristalline.

Echantillons	Phase	2 θ (°)	FWHM (°)	D _{hkl} (nm)	D _{images} (nm)
Anatase	Anatase	25,3	0,3	28	25-45
AFTO-500	Anatase	25,3	0,3	27	25-45
	Anatase	25,4	0,3	29	25-45
AFTO-600	Rutile	27,8	0,2	38	25-45
	K ₂ Ti ₆ O ₁₃				70-100
AFTO-950	K ₂ Ti ₆ O ₁₃				100-1000

Tableau III- 3 : Position, largeur à mi-hauteur de pic caractéristique et taille de cristallites des catalyseurs issus de la phase anatase obtenue à partir de la formule de Debye-Sherrer et à partir des images en électrons secondaires.

Par contre, au-delà d'une température de 600°C, la fluoration commence à dénaturer la structure de TiO₂. La formation des phases rutile et K₂Ti₆O₁₃ détectée par DRX pour les échantillons fluorés dans cette gamme de température est cohérente avec les images observées. L'image de l'échantillon AFTO-600 (Figure III- 5c) présente des particules sphériques semblant s'agglomérer pour former des amas de taille supérieure et dont la forme est moins bien définie. La proportion de phase rutile (6%) semble trop faible pour distinguer des particules de forme rectangulaire caractéristique. On peut également remarquer la présence d'une faible quantité de particules sous la forme de bâtonnets. Ceux-ci ont une taille d'environ 70 – 100 nm de long et 20 – 30 nm de large, correspondant à la structure tridimensionnelle de K₂Ti₆O₁₃ (a = b ≠ c). L'absence de plaquettes caractéristiques de la structure lamellaire de K₂Ti₂O₅ et K₂Ti₄O₉ confirme bien la formation de la phase parasite K₂Ti₆O₁₃ déterminée par DRX. La longueur des bâtonnets K₂Ti₆O₁₃ et la proportion de leur phase augmentent avec la température. A 950°C (Figure III- 5d), nous observons majoritairement des bâtonnets de tailles variables dont la longueur varie de 100 nm à plus d'1µm, et dont la largeur s'étend de 20 à 210 nm. Ces résultats sont en accord avec les données de diffraction X.

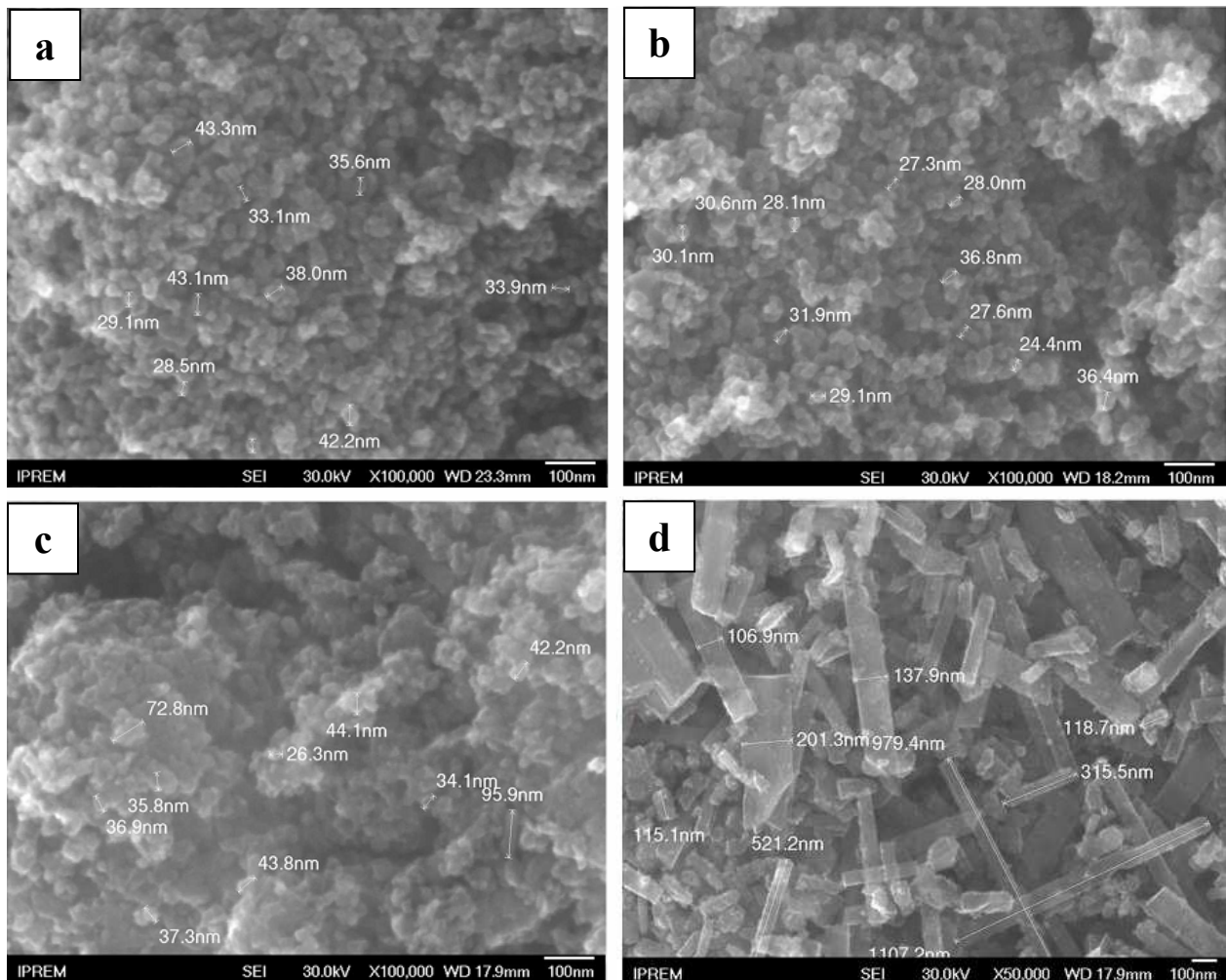


Figure III- 5 : Images en mode de détection d'électrons secondaires de (a) TiO_2 anatase, (b) AFTO-500, (c) AFTO-600 and (d) AFTO-950.

I.2.2.2. Morphologie des matériaux issus de la phase rutile

L'étude de la morphologie du rutile et des échantillons de TiO_2 rutile fluorés a été également effectuée à partir de la sonde Auger. L'image de la phase rutile brute (grossissement $\times 100000$ - Figure III- 6a) présente des agrégats contenant les particules de forme rectangulaires caractéristiques de la structure de type rutile. Ces particules bien cristallisées ont une taille (moyenne pour dix particules) allant de 30 à 90 nm de long et de 20 à 40 nm de large. Pour une température de fluoration de 500°C , les particules rectangulaires gardent une taille identique à celle du rutile brut (Figure III- 6b). Les calculs basés sur la formule de Debye – Scherrer (tableau III-4) révèlent que les particules issues de la phase rutile brute ont une taille de l'ordre de 27 nm, identique à celle des cristallites de l'échantillon RFTO-500. Même si certains travaux [10, 11] reportent la formation de la phase anatase et la

croissance des cristallites lors de la fluoration, nos résultats permettent d'affirmer que le traitement thermique à 500°C n'induit pas de changement ni au niveau de la structure cristalline, ni au niveau de la morphologie.

Echantillons	Phase	2θ (°)	FWHM (°)	d _{hkl} (nm)	D _{image} (nm)
Rutile	Rutile	27,5	0,33	27,3	30-90
RFTO-500	Rutile	27,5	0,32	27,8	30-90
RFTO-600	Rutile	27,5	0,26	33,8	30-90
	K ₂ Ti ₆ O ₁₃				70-130
RFTO-950	K ₂ Ti ₆ O ₁₃				200-1000

Tableau III- 4 : Position, largeur à mi-hauteur de pic caractéristique et taille de cristallites des catalyseurs issus de la phase rutile obtenue à partir de la formule de Debye-Sherrer et à partir des images en électrons secondaires.

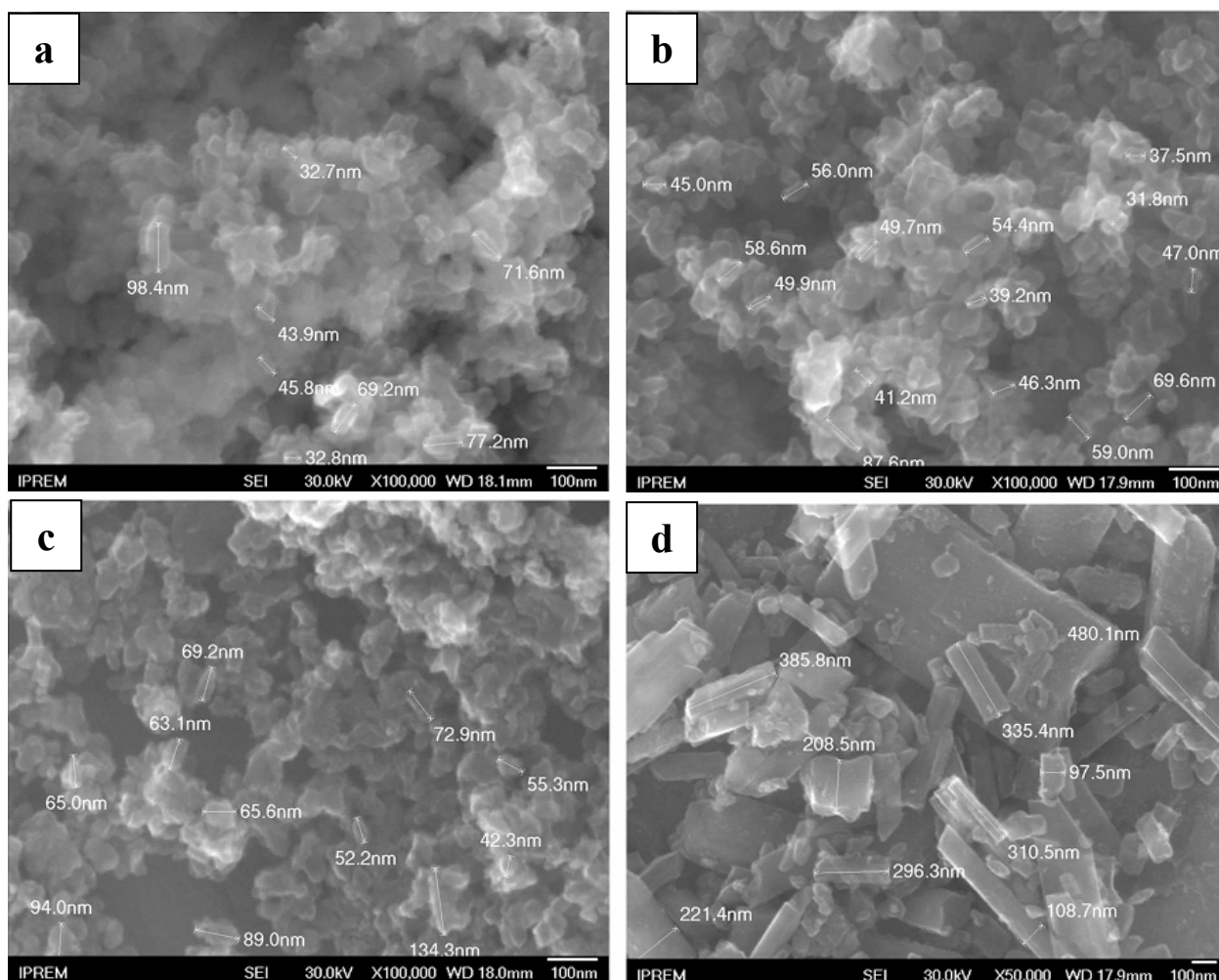


Figure III- 6 : Images en mode de détection d'électrons secondaires de (a) TiO₂ rutile, (b) RFTO-500, (c) RFTO-600 and (d) RFTO-950

Au-delà d'une température de 600°C (Figure III- 6c), nous observons la même évolution que dans l'échantillon AFTO-600. Les particules forment des amas de plus grandes tailles avec une structure moins bien définie. Parmi les particules rectangulaires, quelques-unes sont sous la forme de bâtonnets avec une taille d'environ 70 à 130 nm de long, correspondant à la formation de la phase $K_2Ti_6O_{13}$. Lorsque la température de « choc thermique » augmente, la proportion de bâtonnets suit la même évolution. Ceux-ci atteignent des longueurs de 200 à 1000 nm pour le TiO_2 rutile fluoré à 950°C (Figure III- 6d).

I.2.3. Conclusion

Les résultats permettent de caractériser sur le plan structural et morphologique les catalyseurs fluorés en fonction de la température de CT :

- Lorsque les TiO_2 anatase et rutile sont fluorés jusqu'à 500°C, la structure cristalline et la morphologie ne sont pas modifiées.
- A partir de 600°C, la fluoration commence à dénaturer la structure des oxydes bruts. Pour les matériaux issus de la phase anatase, la transformation de structure cristalline se traduit par des cristallites de formes différentes, anatase, rutile et $K_2Ti_6O_{13}$, cette dernière étant reliée à l'apparition de bâtonnets. La présence de la phase de type $K_2Ti_6O_{13}$ est cohérente avec les conditions de synthèse. La formation de cette phase est également observée pour les catalyseurs issus de la phase rutile.
- Pour une température de 950°C, les matériaux présentent une structure de type $K_2Ti_6O_{13}$.

II. Etude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X permet de déterminer la composition chimique de la surface ainsi que l'environnement à l'échelle locale des différents éléments en présence. Elle permet également de suivre les influences de la fluoration par CT sur la surface des catalyseurs.

II.1. Analyses XPS des matériaux de références

L'analyse XPS préalable des composés de référence (TiO_2 anatase, TiO_2 rutile, KF et TiF_4) est nécessaire afin de pouvoir identifier l'environnement chimique et l'état d'oxydation des éléments dans les catalyseurs fluorés issus des phases anatase ou rutile.

II.1.1. Analyse des précurseurs TiO_2 issus des phases anatase et rutile

Les précurseurs TiO_2 anatase et TiO_2 rutile ont été analysés en XPS. Les résultats obtenus à partir de ces analyses XPS sont reportés dans le Tableau III- 5. Les figures III-7 et III-8 reportent les spectres correspondant aux pics de cœur Ti 2p et O 1s.

Le pic C 1s pour l'anatase et le rutile peut être décomposé en trois composantes : la composante principale située à 285,0 eV est caractéristique des atomes de carbone de contamination (liaison carbone-carbone), les deux autres composantes, de faibles intensités, situées à 286,6 eV et 289,1 eV sont respectivement associées aux atomes de carbone en environnement de type CO et CO_2 .

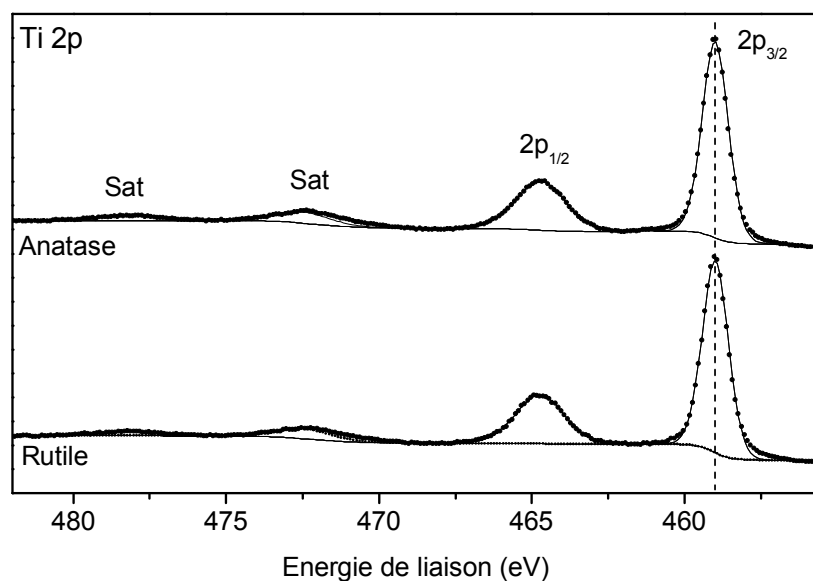


Figure III- 7 : Pics de cœur Ti 2p des échantillons TiO_2 anatase et TiO_2 rutile

En raison du couplage spin-orbite, le pic de cœur 2p du titane est présent sous forme d'un doublet séparé par une énergie de 5,7 eV caractéristique des composantes $\text{Ti } 2p_{3/2}$ et $\text{Ti } 2p_{1/2}$. Le doublet présente une légère asymétrie qui est souvent observée pour les métaux de transition. Les énergies de liaison associées sont respectivement de 459,0 eV et 464,7 eV et sont représentatives des ions Ti^{4+} dans un environnement d'oxygéné de type TiO_6 . Ces

données sont cohérentes avec les données XPS obtenues pour TiO₂ par notre laboratoire [12, 13, 14] et dans la littérature [15, 16].

De plus, chaque pic principal des composantes Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2} est accompagné d'un pic satellite situé à une énergie de liaison de 13 eV supérieure à celle du pic principal. L'origine des pics satellites de Ti 2p fait encore l'objet de débat. L'une des explications est la forte hybridation covalente entre l'orbitale d du métal et les orbitales p des atomes d'oxygène [17].

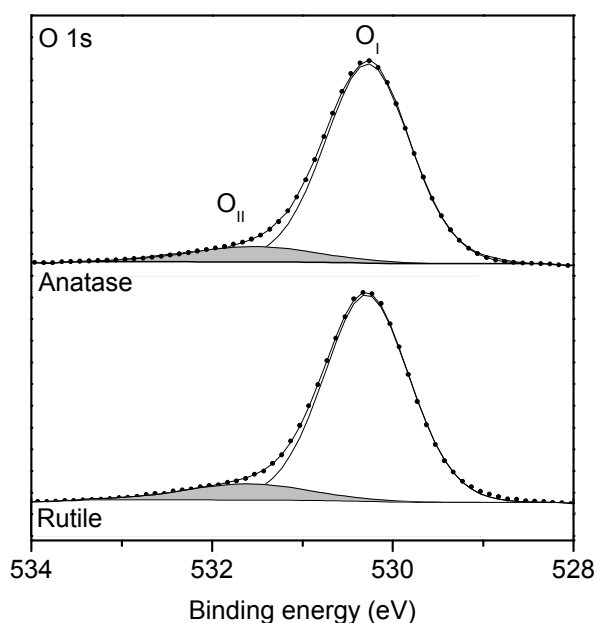


Figure III- 8: Pics de cœur O 1s des échantillons TiO₂ anatase et TiO₂ rutile

Les spectres de cœur O 1s (Figure III- 8) présentent deux composantes principales : la composante majoritaire (O_I), localisée à 530,3 eV, est associée aux ions O²⁻ du réseau cristallin de l'oxyde, la composante minoritaire (O_{II}), située à une énergie de liaison de 531,6 eV, correspond aux groupements hydroxyles de surface [13].

Les pics Ti 2p et O 1s des deux oxydes sont très similaires, en accord avec des environnements très proches au sein des deux structures. Néanmoins, le calcul du rapport O_I/Ti montre que la phase rutile est légèrement sur-stœchiométrique en oxygène alors que la phase anatase présente un rapport exact de 2 pour 1. Les rapports O_{II}/Ti ont également été calculés pour suivre l'évolution de la teneur en groupements hydroxyles de surface lors de la fluoration. Ces groupements jouent un rôle déterminant pour les propriétés photocatalytiques car ils peuvent intervenir, suite à l'irradiation, en tant que radicaux libres OH[•].

	Anatase		Rutile	
	E _L (FWHM) eV	%	E _L (eV)	%
C 1s	285,0 (1,5)	11,2	285,0 (1,5)	11,1
	286,6 (1,5)	1,9	286,7 (1,2)	1,4
	289,1 (1,5)	1,2	289,0 (1,5)	1,2
Ti 2p _{3/2-1/2}	459,0-464,7 (1,0-1,9)		459,0-464,7 (1,0-1,9)	
Satellites	471,8-478,2		471,8-478,1	
O 1s I	530,3 (1,1)	53,1	530,3 (1,1)	53,3
O 1s II	531,6 (1,6)	6,0	531,6 (1,6)	6,7
O _I /Ti	2,00		2,02	
O _{II} /Ti	0,23		0,26	

Tableau III- 5 : Energie de liaison (eV), largeur à mi-hauteur (eV), pourcentage atomique des éléments constitutifs de TiO₂ anatase et TiO₂ rutile, et rapport des pourcentages atomiques entre les composantes O 1s et les pics de cœur Ti 2p

II.1.2. TiF₄

L'analyse XPS du composé TiF₄ a fait l'objet de conditions expérimentales particulières (porte-échantillon et chambre d'analyse à environ -140°C grâce à un dispositif de refroidissement à l'azote liquide) afin d'éviter la sublimation possible et la dégradation de ce composé lors de l'analyse. Ce composé est très hygroscopique. Le tétrafluorure de titane est un composé polymérique qui se compose de dimères ou trimères d'octaèdres TiF₆ reliés par les sommets [18]. Les résultats de cette analyse XPS sont reportés dans le Tableau III- 6.

Le spectre de cœur C 1s comprend plusieurs composantes. Les composantes situées à 285,0, 286,4 et 289,8 eV sont respectivement attribuées aux atomes de carbone de contamination C-C, aux atomes de carbone en environnement de type CO et CO₂. Les composantes situées à 297,3, 298,5, 295,7 et 300,3 eV sont associées aux atomes de carbone en environnement de fluor [19].

La Figure III- 9 présente le spectre de cœur Ti 2p_{3/2-1/2} du composé TiF₄. Deux composantes principales (respectivement notées A et B en indice) peuvent être associées à ce pic. La composante B située à haute énergie de liaison 463,0-469,0 eV est accompagnée de trois pics satellites [20] situés respectivement à 3,7, 6 et 12,9 eV des pics principaux. Ceux-ci correspondent aux atomes de titane environnés d'atomes de fluor comme dans TiF₄ [20, 21]. La deuxième composante A, située à plus basse énergie de liaison (461,3-467,1 eV), est

accompagnée de deux pics satellites à 471,1 et 477,4 eV. Son énergie de liaison est intermédiaire entre celle rencontrée pour un environnement oxygéné comme dans TiO_2 (Ti $2p_{3/2}$: 459,1 eV) et un environnement fluoré comme dans TiF_4 . Le titane se trouve donc en environnement mixte oxygène/fluor. Ces positions énergétiques sont cohérentes avec une interprétation au premier ordre d'un déplacement chimique lié à un effet d'état initial, basé sur la charge nette des atomes liée à l'électronégativité de son environnement.

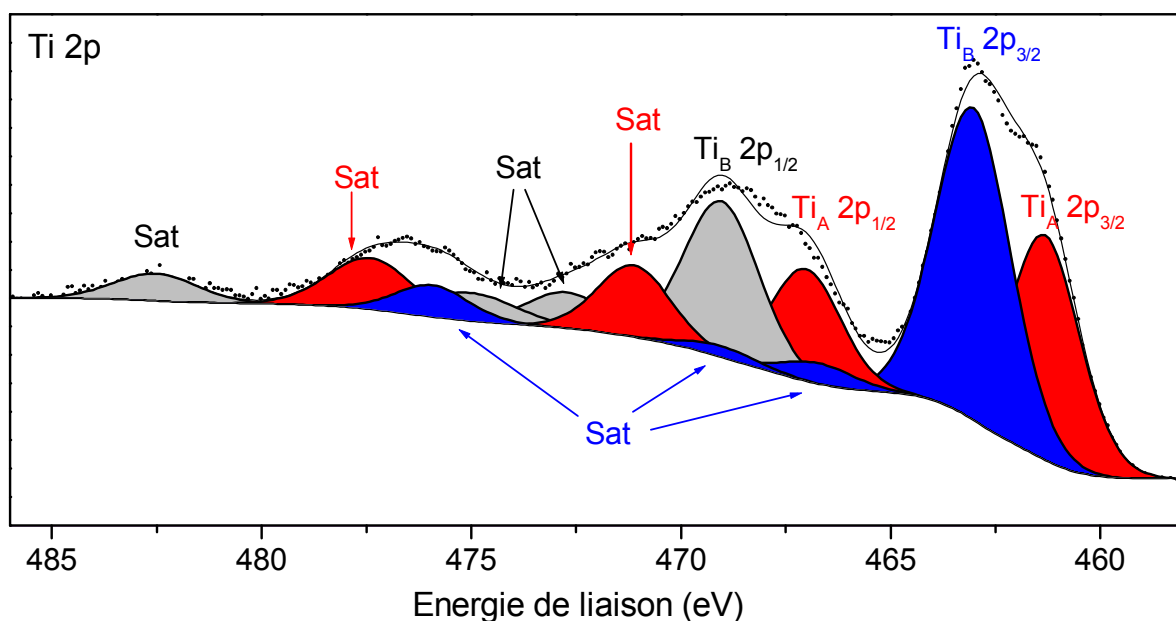


Figure III- 9 : Pics de cœur Ti 2p de l'échantillon TiF_4 : pic principal de $\text{Ti}_B 2p_{3/2}$ et ses satellites en bleu, $\text{Ti}_B 2p_{1/2}$ et ses satellites en gris ; pics principaux $\text{Ti}_A 2p$ et leurs satellites en rouge

Le spectre F 1s de l'échantillon TiF_4 (Figure III- 10) montre un pic asymétrique qui peut être décomposé en deux composantes. Le premier pic F_B situé à 685,7 eV est attribué aux atomes de fluor de TiF_4 [20], ce qui est également confirmé par le rapport F_B/Ti_B égal à 4,35. Le deuxième pic F_A localisé à 686,8 eV est attribué aux atomes F du TiF_4 oxygéné. Le rapport F_A/Ti_A est égal à 4,15, inférieur à celui du F_B/Ti_B . Ceci rejoint l'observation relative à l'environnement mixte fluor/oxygène du titane, associé à la composante A du pic de cœur Ti 2p, et confirme la présence d'atomes d'oxygène à la surface de TiF_4 , probablement lié à son caractère fortement hygroscopique.

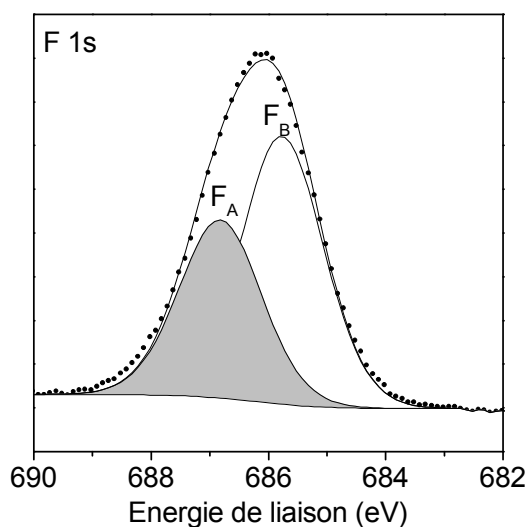


Figure III- 10 : Pics de cœur F 1s de l'échantillon TiF₄

TiF ₄		
	E _L (FWHM) eV	%
C 1s	285,0 (1,6)	2,9
	286,4 (1,6)	1,0
	289,8 (1,6)	0,3
	297,3-298,5-295,7-300,3 (1,5-1,6-1,6-1,5)	1,7
Ti 2p _{3/2-1/2} A	461,3-467,1 (2,0-2,0)	6,7
Satellites	471,1-477,4	
Ti 2p _{3/2-1/2} B	463,0-469,0 (2,1-2,1)	9,6
Ti 2p _{3/2} satellites	466,7-469,0-475,9	
Ti 2p _{1/2} satellites	472,7-475,0-482,5	
O 1s I	531,9 (1,6)	5,6
O 1s II	533,5 (1,6)	1,7
O 1s III	534,8 (1,6)	0,9
F 1s B	685,8 (1,6)	41,8
F 1s A	686,8 (1,6)	27,8
F _I /Ti _B	4,34	
F _{II} /Ti _A	4,14	

Tableau III- 6 : Energie de liaison (eV), largeur à mi-hauteur (eV), pourcentage atomique des éléments constitutifs du composé TiF₄, et rapports des pourcentages atomiques entre les composantes F 1s et les pics de cœur Ti 2p

II.1.3. KF

Le fluorure de potassium cristallise dans une structure de type NaCl (groupe d'espace Fm3m) dans lequel le cation occupe la totalité des sites octaédriques du réseau cubique faces centrées formé par les anions. Le spectre de cœur K 2p (Figure III- 11) contient deux composantes correspondant à K 2p_{3/2} et K 2p_{1/2} en accord avec le couplage spin-orbite (rapport d'aire 2/1). Ces deux composantes symétriques se situent respectivement à 292,8 et 295,6 eV, caractéristiques des cations K⁺ en environnement fluoré. Le spectre de cœur F 1s (Figure III- 11) présente deux composantes : une largement majoritaire F_A située à 683,0 eV liée aux ions F⁻ du composé ionique KF et une composante minoritaire F_B à 684,5 eV liée à un environnement partiellement oxydé.

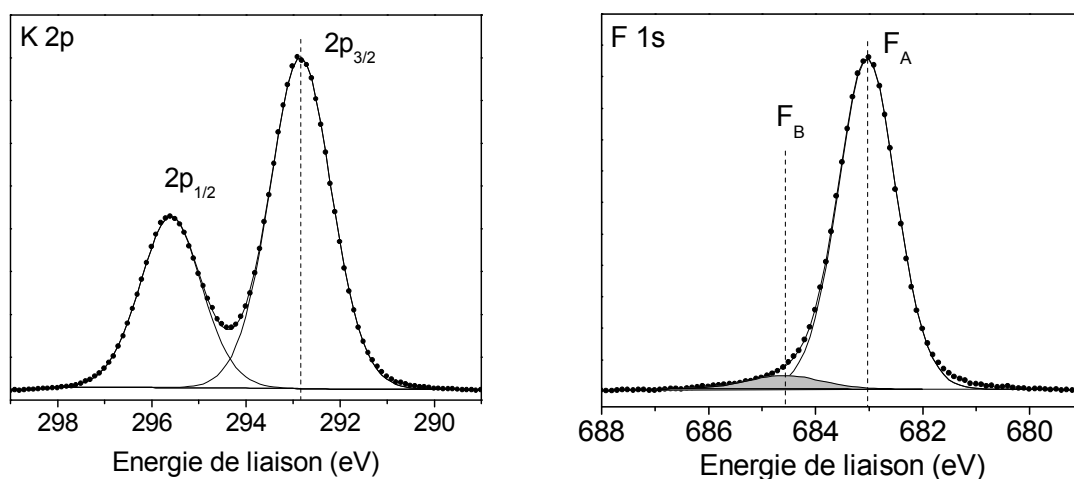


Figure III- 11 : Pics de cœur K2p et F 1s du composé KF

KF		
	E _L (FWHM) eV	%
C 1s	285,0 (1,6)	1,9
	285,5 (1,6)	2,0
K 2p _{3/2-1/2}	292,8–295,6 (1,5-1,5)	50,6
F 1s A	683,0 (1,3)	38,9
F 1s B	684,5 (1,6)	2,2
O 1s III	530,3 (1,9)	4,4
K/F _A	1,30	

Tableau III- 7 : Energie de liaison (eV), largeur à mi-hauteur (eV), pourcentage atomique des éléments constitutifs du composé KF, et rapport des pourcentages atomiques entre les composantes F 1s et les pics de cœur K 2p

II.2. Analyses XPS des catalyseurs fluorés issus de la phase anatase

L'analyse XPS des pics de cœur (Ti 2p, O 1s, K 2p, C 1s, F 1s) des éléments constitutifs des catalyseurs fluorés a été ensuite effectuée. L'objectif est de pouvoir caractériser les différents environnements chimiques de surface suite au processus de choc thermique, en identifiant l'effet de la température. Les résultats obtenus sur les matériaux AFTO-X sont reportés dans le Tableau III- 8.

II.2.1. Pic de cœur Ti 2p

Les spectres de cœur Ti 2p pour les échantillons fluorés sont comparés à celui du TiO₂ anatase (Figure III- 12). Lorsque cette phase est fluorée à des températures variant entre 400 et 950°C, nous n'observons aucune modification majeure. Les deux composantes Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2}, sont toujours situées à 459,1 eV et 464,7 eV, caractéristiques des ions Ti⁴⁺ en environnement octaédrique oxygéné. Les pics satellites sont localisés à environ 13 eV de chaque pic principal vers les hautes énergies de liaison. Ces résultats confirment que la fluoration par la méthode dite de choc thermique n'influence pas l'état d'oxydation et l'environnement chimique des atomes de titane à la surface du TiO₂.

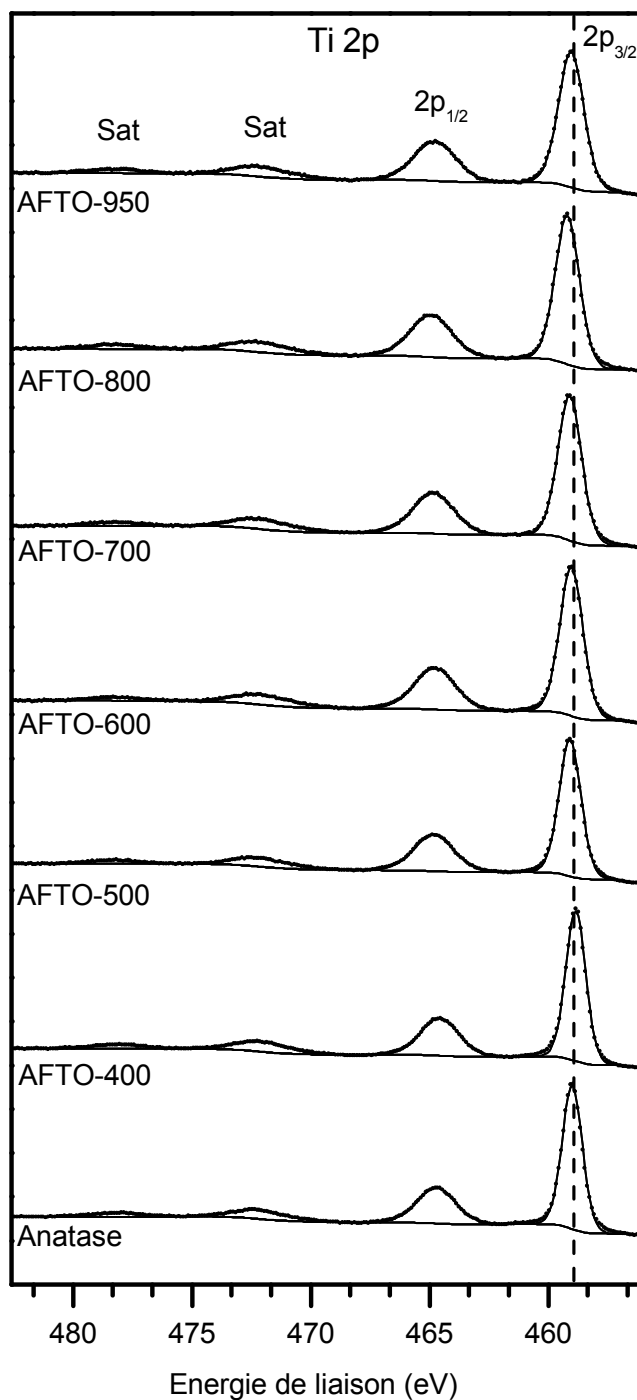


Figure III- 12 : Pics de cœur Ti 2p des catalyseurs AFTO-X

II.2.2. Pic de cœur F 1s

La Figure III- 13 présente les pics de cœur F 1s des catalyseurs fluorés issus du TiO_2 de la phase anatase. Pour une température de 400°C , nous observons la présence d'un pic F 1s asymétrique qui peut être décomposé en deux composantes : une composante principale située

à 684,8 eV (F_{I}) et un pic secondaire à 686,4 eV (F_{II}). L'énergie de liaison de la composante principale est comprise entre celles des composantes relatives au composé TiF_4 (685,8 eV) et celle relative à KF (683,0 eV). Les atomes de fluor de l'oxyde apparaissent donc sous la forme d'ions fluorures chimisorbés à la surface comme il est reporté dans la littérature [3, 22, 23]. Sur le plan quantitatif, la proportion d'ions F^- chimisorbés à la surface augmente avec la température jusqu'à 700°C, pour atteindre la valeur F_I/Ti de 0,25 et diminue au-delà de cette température.

La deuxième composante F_{II} localisée à plus haute énergie de liaison (686,4 eV) traduit au premier ordre des ions fluor de charge moins négative que les anions F^- chimisorbés à la surface. En conséquence, le pic F_{II} 1s pourrait être attribué aux atomes de fluor d'une solution solide $TiO_{2-x}F_x$, provenant de la substitution des ions O^{2-} par des ions F^- comme envisagé dans la littérature [23, 24, 25], substitution facilitée par le rayon ionique des anions F^- ($\sim 1,3 \text{ \AA}$) proche celui des anions O^{2-} ($\sim 1,4 \text{ \AA}$) [26]. De plus, cette interprétation est en accord avec l'énergie de liaison du pic F 1s pour le composé TiF_4 lorsqu'il est oxydé. A partir de 800°C, plusieurs composantes additionnelles de faibles intensités apparaissent à plus hautes énergies de liaison (687,8 et 689,5 eV). Elles peuvent correspondre :

- aux atomes de fluor insérés dans le réseau cristallin du TiO_2 pour former la solution solide $TiO_{2-x}F_x$ [24, 27, 28] avec un rapport de O/F croissant
- aux ions fluor insérés ou substitués dans la phase TiO_2 et $K_2Ti_6O_{13}$

L'augmentation de la teneur en F_{II} et l'apparition de ces nouvelles composantes montrent que les hautes températures favorisent l'insertion/substitution des atomes fluor dans les premières couches atomiques du réseau de l'oxyde.

Par ailleurs, à côté des énergies de liaison (E_L) des pics de cœur et des commentaires précédents, il est intéressant d'examiner les différences entre les énergies de liaison (ΔE_L) des différents éléments. Ces données présentent l'avantage d'être indépendantes de tout choix de calibration et donc de conduire à un plus grand degré de précision. De plus, dans une même série de composés, les évolutions de ΔE_L , entre deux éléments A et B, peuvent être considérées comme des indicateurs du changement du caractère iono-covalent de la liaison chimique A-B. Ceci s'appuie sur la sensibilité des E_L (A) à la modification de distribution électronique autour de l'atome ionisé A (ΔE_L (A) \leftrightarrow q (A), où q (A) représente la charge nette de l'atome A, et ΔE_L (A) la variation d'énergie de liaison par rapport à une référence donnée). Dans le cas d'un cation A caractérisé par une énergie de liaison plus élevée que celle de

l'anion B, un accroissement de ΔE_L (A-B) sera indicatif d'une augmentation du caractère ionique de la liaison A-B et inversement.

Pour tous les échantillons AFTO, aucune modification majeure de ΔE_L n'est observée (Ti $2p_{3/2}$ -F₁ 1s), ce qui indique que le caractère iono-covalent de la liaison Ti-F₁ est inchangé en fonction de la température de CT.

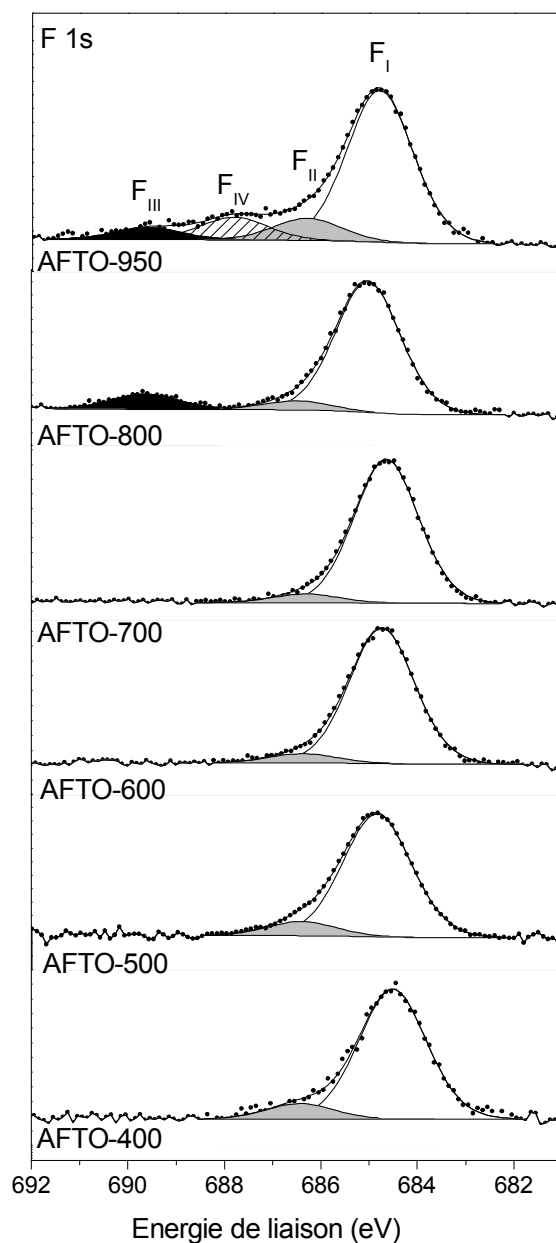


Figure III- 13 : Pics de cœur F 1s des catalyseurs AFTO-X

II.2.3. Pic de cœur O 1s

La Figure III- 14 compare le spectre de cœur O 1s de l'anatase brut avec ceux des catalyseurs fluorés à différentes températures. L'allure globale des pics O 1s demeure identique au composé de départ. Le calcul du rapport O_{II}/Ti est effectué pour tous les matériaux (Tableau III- 8) analysés. Ce rapport est systématiquement supérieur à celui de la phase anatase TiO_2 brute. Ceci indique que la fluoration par choc thermique augmente la teneur en groupements hydroxyles à la surface du matériau et permet d'assurer l'électroneutralité lors de la fluoration. Ce rapport O_{II}/Ti est maximal pour l'échantillon AFTO-600 ($O_{II}/Ti = 0,39$).

Le rapport O_I/Ti est inférieur à deux pour les échantillons fluorés ce qui est significatif de la formation de lacunes d'oxygène (Tableau III- 8). Ces lacunes d'oxygène créent des cations de titane trivalents qui ne sont pas détectés en XPS en raison de leur faible concentration. Les lacunes d'oxygène peuvent être comblées par le fluor en substitution dans l'oxyde. Ces fluors apparaissent sous la composante F_{II} située à plus haute énergie de liaison en raison de l'environnement oxygéné dans lequel se trouve le fluor de substitution. Cette composante prend également en compte les atomes de fluor insérés dans le réseau puisque la somme des rapports $F_{II}/Ti + O_I/Ti$ est supérieure 2.

A partir de 400°C, il apparaît une faible composante additionnelle de très faible intensité localisée autour de 532,9 eV (O_{III}). Ce pic, difficilement attribuable, peut être relié à des molécules d'eau piégées à la surface du catalyseur [29], et/ou des atomes d'oxygène liés au carbone C-O.

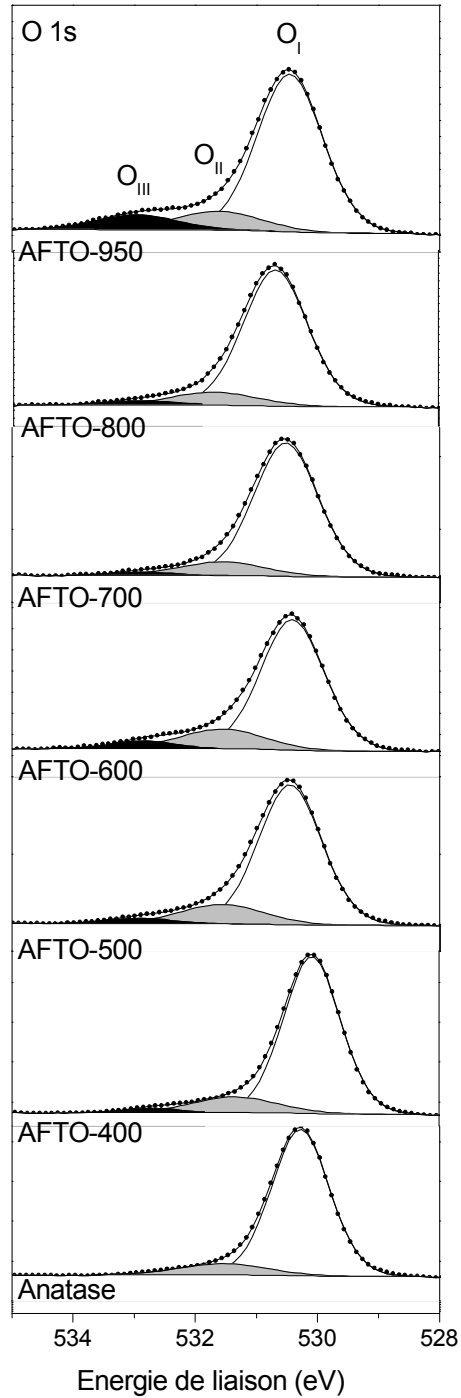


Figure III- 14 : Pics de cœur O 1s des catalyseurs AFTO-X

II.2.4. Pic de cœur C 1s et K 2p

Le Figure III- 15 présente les spectres de cœur C 1s et K 2p des échantillons. Pour la plupart des échantillons, le pic C 1s présente 3 composantes : la composante principale située à 285,0 eV est caractéristique des atomes de carbone de contamination (liaison carbone-

carbone), les deux autres composantes situées à 286,6 eV et 289,1 eV sont respectivement associées aux atomes de carbone en environnement de type de CO et CO₂.

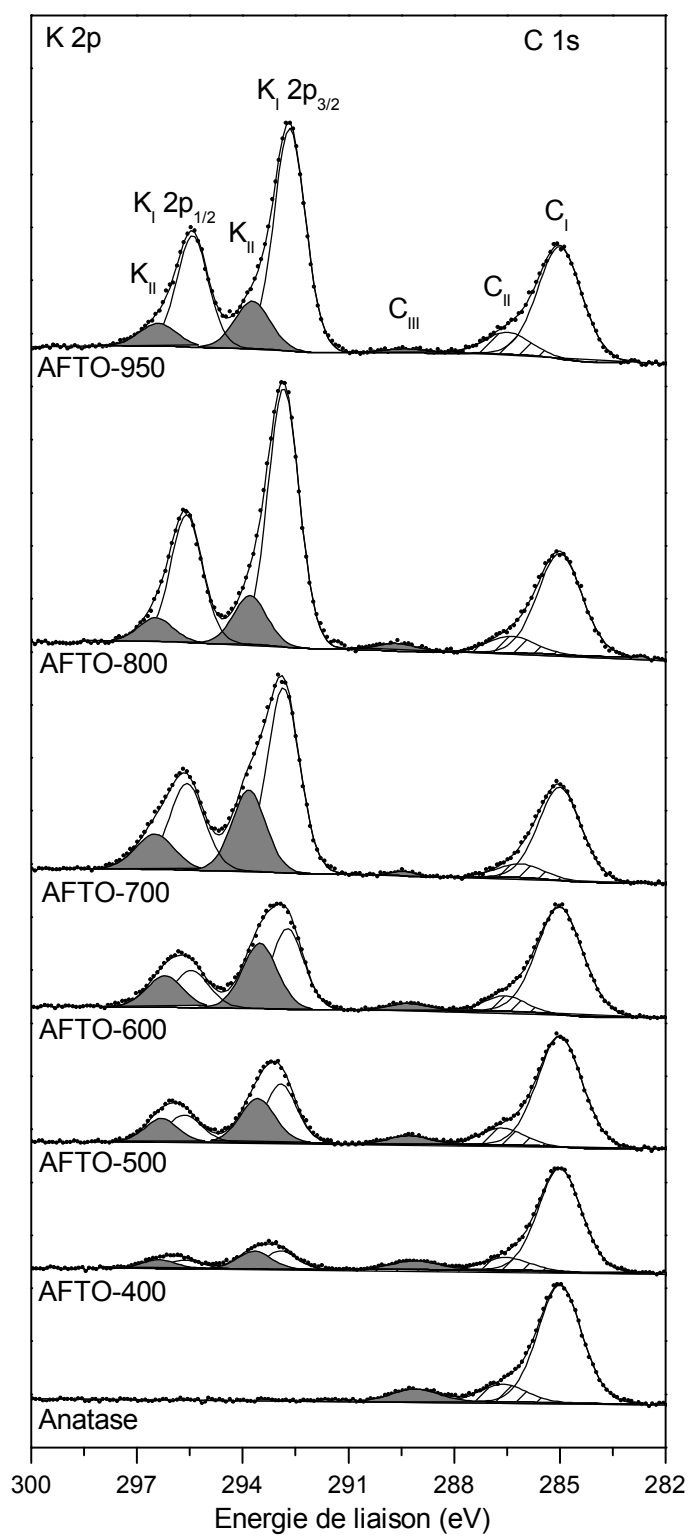


Figure III- 15 : Pics de cœur C 1s et K 2p des catalyseurs AFTO-X

En raison du couplage spin-orbite, les pics K 2p se divisent en deux composantes K $2p_{3/2}$ et K $2p_{1/2}$ avec un rapport d'intensité 2/1. Le spectre K 2p présente deux types d'environnement du potassium : K_I et K_{II} . Les composantes apparaissent respectivement à 292,9-295,6 eV et 293,6-296,3 eV. L'énergie de liaison de la composante K_I [30] est attribuée au potassium de KF, qui n'a pas été complètement éliminé lors de l'étape de lavage de la synthèse, et de la phase $K_2Ti_6O_{13}$. Pour les pics K_{II} 2p, leurs énergies de liaison sont supérieures à celles des pics K_I 2p, mais encore inférieures à celles des composantes principales K 2p du potassium métallique (K $2p_{3/2}$ 294,6 eV et K $2p_{1/2}$ 297,4 eV [31]). Ceci suggère que cette deuxième forme de potassium correspond aux ions de potassium positivement chargés en environnement de titane. Bien que les études de DRX et MEB indiquent la formation de la phase $K_2Ti_6O_{13}$ à partir de la température de CT de 600°C, la présence des pics K 2p dans tous les échantillons fluorés montre que la fluoration par la méthode dite de choc thermique à partir de 400°C produit des espèces K à la surface du TiO_2 . Le pourcentage de ces espèces augmente également avec la température de CT.

	Anatase		AFTO-400		AFTO-500	
	E _L (FWHM) eV	%	E _L (eV)	%	E _L (eV)	%
C 1s	285,0 (1,5)	11,2	285 (1,4)	10,8	285,0 (1,5)	8,5
	286,6 (1,5)	1,9	286,5 (1,5)	1,3	286,6 (1,4)	0,7
	289,1 (1,5)	1,2	289,1 (1,6)	1,0	289,3 (1,4)	0,4
Ti 2p _{3/2-1/2}	459,0-464,7 (1,0-1,9)		458,8-464,6 (1,0-1,9)		458,9-464,6 (1,0-1,9)	
Satellites	471,8-478,2		471,7-478,1		471,7-478,4	
O 1s I	530,3 (1,1)	53,1	530,1 (1,1)	49,2	530,1 (1,1)	50,8
O 1s II	531,6 (1,6)	6,0	531,4 (1,6)	7,0	531,5 (1,6)	7,3
O 1s III			532,7 (1,6)	1,7	532,9 (1,6)	0,8
F 1s I			684,5 (1,6)	2,4	684,4 (1,6)	3,3
F 1s II			686,4 (1,6)	0,3	686,5 (1,6)	0,2
K 2p _{3/2-1/2} I			292,9-295,6 (1,1-1,1)	0,5	292,9-295,6 (1,0-1,1)	1,1
K 2p _{3/2-1/2} II			293,7-296,4 (1,1-1,1)	0,5	293,6-296,3 (1,1-1,1)	1,0
O _I /Ti	2,00		1,94		1,94	
O _{II} /Ti	0,23		0,28		0,28	
F _I /Ti			0,09		0,13	
F _{II} /Ti			0,01		0,01	

	AFTO-600		AFTO-700		AFTO-800		AFTO-950	
	E _L (eV)	%	E _L (eV)	%	E _L (eV)	%	E _L (eV)	%
C 1s	285,0 (1,5)	11,1	285,0 (1,4)	8,3	285,0 (1,5)	8,3	285,0 (1,5)	9,7
	286,6 (1,4)	1,4	286,1 (1,6)	0,7	286,4 (1,6)	1,2	286,5 (1,5)	1,9
	289,3 (1,3)	0,6	289,4 (0,7)	0,2	289,6 (1,4)	0,6	289,4 (1,5)	0,3
Ti 2p _{3/2-1/2}	459,0-464,8 (1,1-2,0)		459,1-464,8 (1,2-2,0)		459,2-464,9 (1,2-2,1)		459,0-464,8 (1,3-2,1)	
Satellites	471,8-478,2		471,9-478,3		472,1-478,2		471,7-478,2	
O 1s I	530,4 (1,2)	43,8	530,5 (1,2)	46,5	530,7 (1,3)	47,2	530,5 (1,3)	42,2
O 1s II	531,6 (1,6)	8,5	531,6 (1,6)	6,8	531,7 (1,6)	5,7	531,6 (1,6)	6,2
O 1s III	532,9 (1,6)	2,8	532,9 (1,6)	1,1	532,9 (1,6)	2,0	532,9 (1,6)	5,4
F 1s I	684,7 (1,6)	4,6	684,7 (1,6)	5,8	685,0 (1,6)	4,0	684,8 (1,6)	4,7
F 1s II	686,7 (1,6)	0,3	686,3 (1,6)	0,4	686,5 – 689,6 (1,6)	0,8	686,7 – 688,0 – 689,7 (1,6)	1,7
K 2p _{3/2-1/2} I	292,7-295,5 (1,1-1,2)	2,2	292,8-295,6 (1,1-1,2)	4,5	292,8-295,6 (1,0-1,1)	5,61	292,7-295,4 (1,1-1,1)	5,2
K 2p _{3/2-1/2} II	293,5-296,2 (1,2-1,2)	2,0	293,8-296,5 (1,1-1,3)	1,9	293,8-296,5 (1,1-1,1)	1,15	293,7-296,4 (1,2-1,2)	1,4
O _I /Ti	1,94		1,98		1,99		1,99	
O _{II} /Ti	0,38		0,29		0,24		0,29	
F _I /Ti	0,20		0,25		0,17		0,22	
F _{II} /Ti	0,01		0,02		0,03		0,08	

Tableau III- 8 : Energie de liaison (eV), largeur à mi-hauteur (eV), pourcentage atomique des éléments constitutifs des catalyseurs fluorés issus de la phase anatase, et rapport des pourcentages atomiques entre les composantes O 1s, F 1s et les pics de cœur Ti 2p

II.3. Analyses XPS des catalyseurs fluorés issus de la phase rutile

L'analyse XPS des pics de cœur des éléments constitutifs des catalyseurs TiO₂ fluorés issus de la phase fluorés est présentée dans la suite de ce chapitre. Le Tableau III- 9 présente l'ensemble des résultats.

II.3.1. Pic de cœur Ti 2p

Comme pour les catalyseurs fluorés issus de l'anatase, les spectres de cœur Ti 2p des échantillons fluorés issus du rutile ne présentent aucune différence majeure par rapport à celui du TiO₂ rutile brut (Figure III- 16). Les deux composantes Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2} situées à environ 458,9 eV et 464,5 eV sont accompagnées des pics satellites localisés à 13 eV des pics principaux vers les hautes énergies de liaison. L'énergie de liaison des pics principaux, l'écart énergétique entre les pic principaux et les pics satellites sont donc presque identiques à ceux observées pour le spectre de TiO₂ rutile brut, indiquant que la fluoration par CT n'a aucune influence sur l'état d'oxydation et l'environnement chimique des cations Ti⁴⁺ du rutile, comme pour les catalyseurs fluorés issus de la phase anatase.

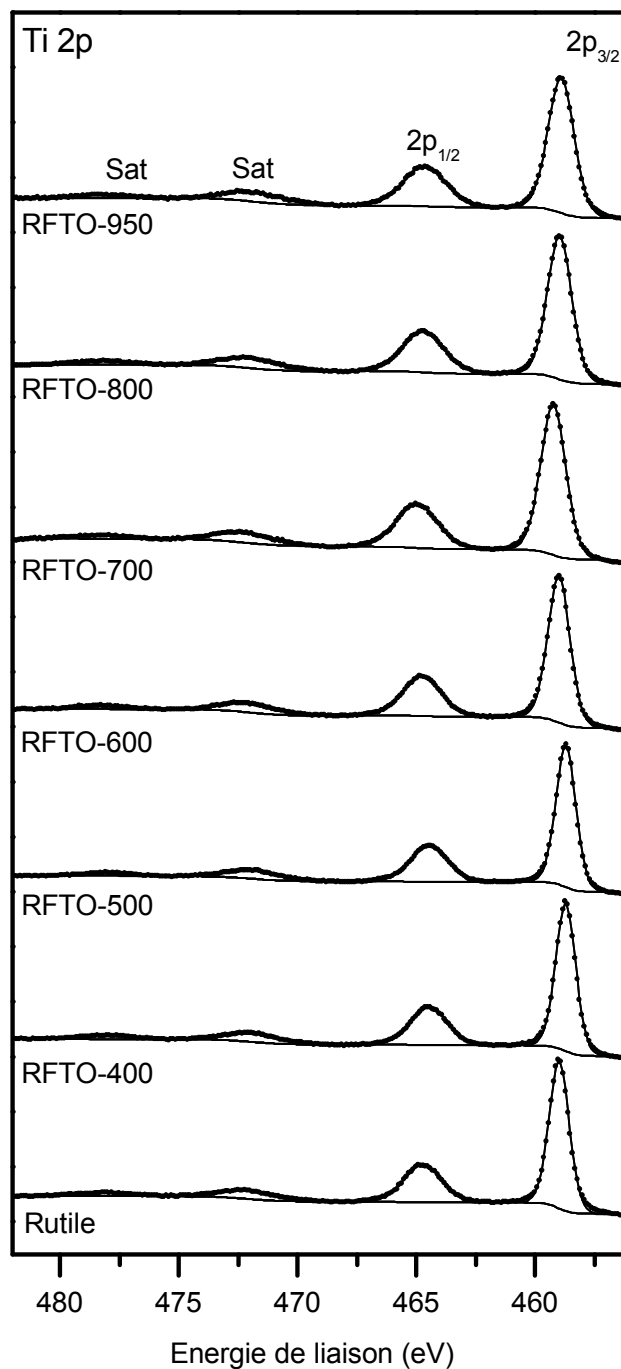


Figure III- 16 : Pics de cœur Ti 2p des catalyseurs RFTO-X

II.3.2. Pic de cœur F 1s

La Figure III- 17 présente les pics de cœur F 1s des échantillons fluorés issus du rutile. Lorsque le rutile est fluoré à partir de la température de CT de 400°C, le pic F 1s apparaît sous la forme d'un pic asymétrique qui peut être décomposé en deux composantes respectivement localisées à 684,8 eV et 686,5 eV. La position et la largeur à mi-hauteur de ces pics sont

similaires à celles des composantes F 1s des échantillons anatase fluorés. Ceci confirme la présence d'ions fluorures chimisorbés à la surface du rutile et d'atomes de fluor « insérés » dans les premières couches atomiques du réseau cristallin de TiO₂ pour former la solution solide TiO_{2-x}F_x avec x variable. Pour les deux environnements, le rapport F/Ti augmente avec la température de choc thermique.

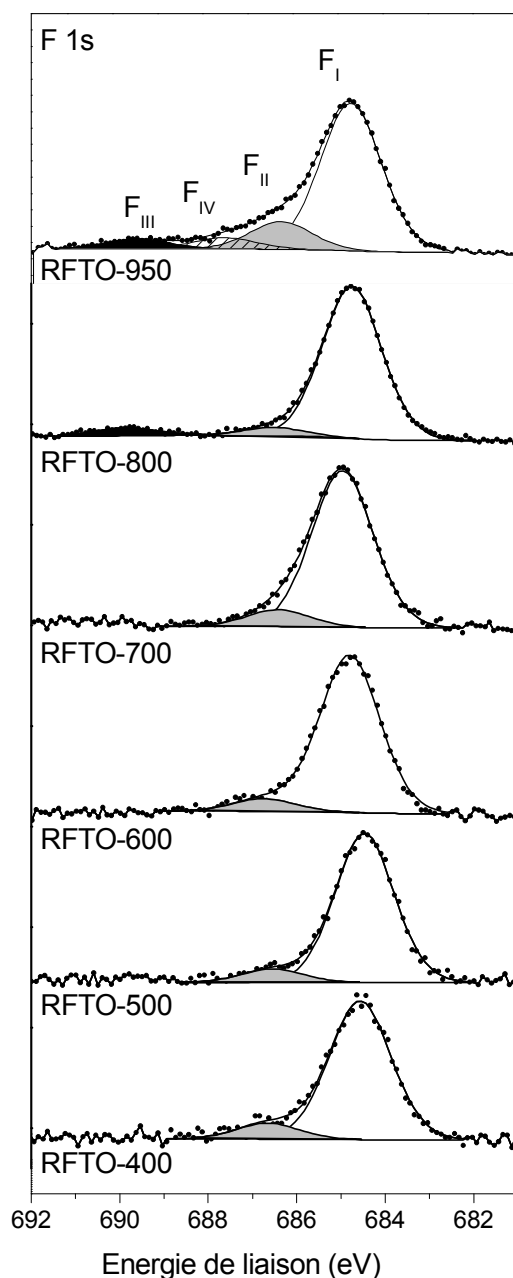


Figure III- 17 : Pics de cœur F 1s des catalyseurs RFTO-X

Pour tous les échantillons RFTO, aucune modification majeure n'est observée de ΔE_B (Ti 2p_{3/2}-F₁ 1s), ce qui indique que le caractère iono-covalent de la liaison Ti-F₁ est inchangé en fonction de la température de CT.

Au-delà de 800°C, de faibles composantes additionnelles apparaissent aux énergies de liaison supérieures, localisées aux environ de 687,5 et 689,4 eV. Leurs positions sont similaires à celles formées à hautes températures dans le cas des échantillons d'anatase fluorés. Elles peuvent être attribuées aux anions F⁻ au sein de la solution solide TiO_{2-x}F_x mais pour des valeurs de x plus faibles.

II.3.3. Pic de cœur O 1s

Les spectres de cœur O 1s des échantillons fluorés, représentés sur la Figure III- 18, sont comparés avec le TiO₂ rutile brut. Chaque spectre O 1s des oxydes fluorés contient trois composantes. La composante principale localisée à 530,0 eV (O_I) est attribuée à l'oxygène du réseau de TiO₂. Les deux composantes de plus faibles intensité situées à 531,5 eV (O_{II}) et à 532,8 eV (O_{III}) sont, respectivement, associées aux groupements hydroxyles de surface, et à des molécules d'eau piégées à la surface du catalyseur [32], et/ou des atomes d'oxygène liés au carbone C-O.

Le Tableau III- 9 compare également les valeurs du rapport O_{II}/Ti pour les échantillons fluorés avec celle de TiO₂ rutile brut. Ce rapport est supérieur pour tous les oxydes fluorés quelle que soit la température de fluoration. Il augmente avec la température de CT jusqu'à 600°C pour atteindre un maximum (0,53) et diminue au-delà de cette température. De même, la plupart des matériaux issus de la phase rutile présentent des rapports O_I/Ti supérieurs à 2, indiquant un excès d'oxygène en surface. L'excès d'oxygène le plus important est observé pour l'échantillon RFTO-500 (O_I/Ti = 2,62). Il semble donc que la fluoration par la méthode dite du CT ne crée pas de lacunes d'oxygène, mais pourrait créer des lacunes de titane.

La fluoration de la phase rutile permet donc, tout comme pour le TiO₂ anatase, de créer des groupements hydroxyles en surface. Les composantes du fluor aux hautes énergies de liaison sont dans ce cas reliées au fluor inséré dans les premières couches des phases cristallines TiO₂ et K₂Ti₆O₁₃ mais en aucun cas le fluor est substitué puisque les composés sont surstoéchiométriques en oxygène.

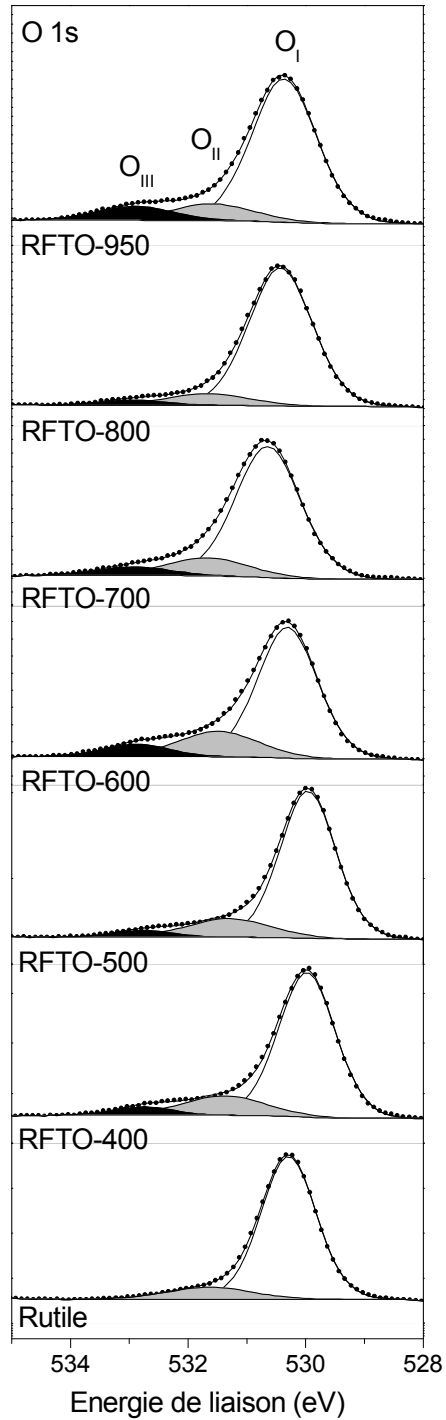


Figure III- 18 : Pics de cœur O 1s des catalyseurs RFTO-X

II.3.4. Pic de cœur C 1s et K 2p

Les spectres du cœur C 1s et K 2p sont présentés sur la Figure III- 19 et apparaissent similaires à ceux des catalyseurs issus de la phase anatase. Le pic C 1s présente trois composantes : la composante principale à 285,0 eV associé aux atomes de carbone de

contamination (liaisons C-C et C-H), et deux autres composantes situées à 286,5 eV et 289,0 eV, respectivement attribuées aux espèces CO et CO₂.

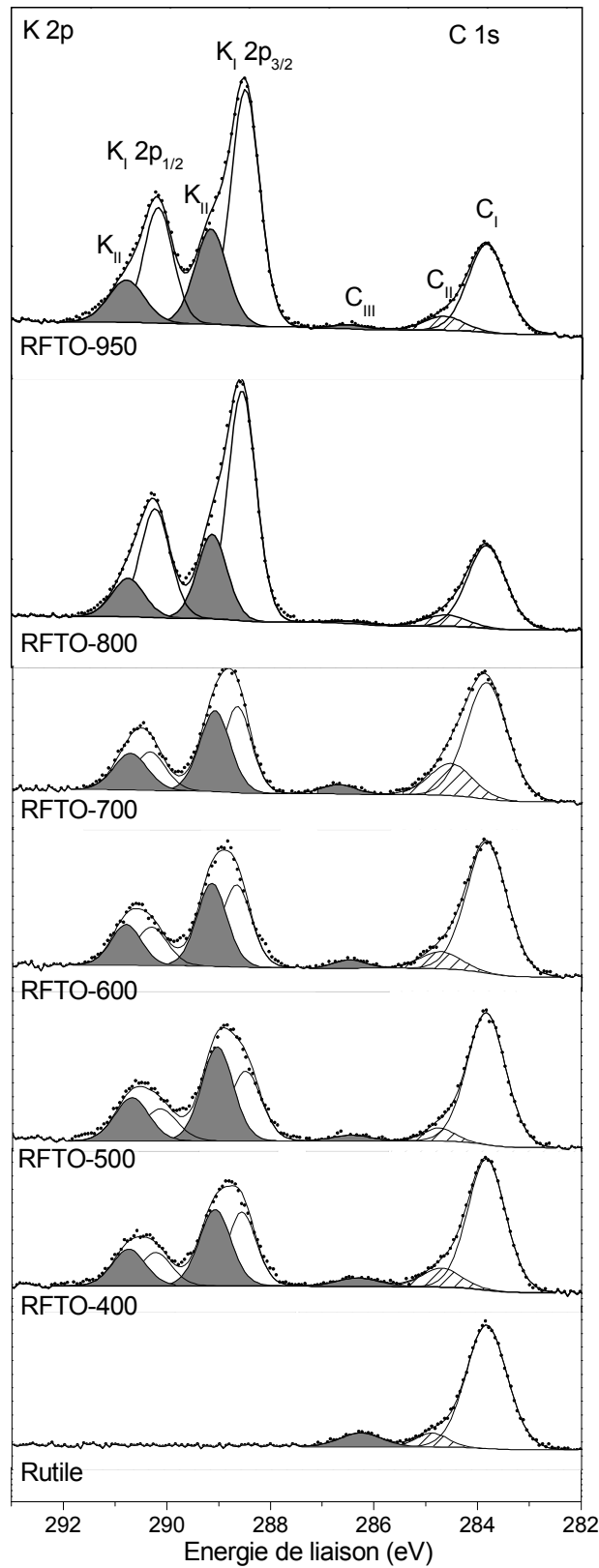


Figure III- 19 : Pics de cœur C 1s et K 2p des catalyseurs RFTO-X

Les pics de cœur K 2p_{3/2-1/2} contiennent deux pics K_I et K_{II} dont les énergies de liaison sont identiques à ceux pour des échantillons fluorés issus de l'anatase. Nous observons également une augmentation du pourcentage des espèces de potassium en fonction de la température de CT.

	Rutile		RFTO-400		RFTO-500	
	E _L (eV)	%	E _L (eV)	%	E _L (eV)	%
C 1s	285,0 (1,5)	11,1	285 (1,4)	7,1	285,0 (1,4)	7,1
	286,7 (1,2)	1,4	286,4 (1,5)	0,9	286,5 (1,1)	0,6
	289,0 (1,5)	1,2	289,1 (1,5)	0,5	289,3 (1,4)	0,3
Ti 2p _{3/2-1/2}	459,0-464,7 (1,0-1,9)		458,7-464,5 (1,0-1,8)		458,7-464,5 (1,0-1,8)	
Satellites	471,8-478,1	26,4	471,7-478,1	23,5	471,8-477,9	23,6
O1s I	530,3 (1,1)	53,3	530,0 (1,1)	49,6	530,0 (1,1)	51,6
O1s II	531,6 (1,6)	6,7	531,4 (1,6)	9,4	531,5 (1,6)	9,0
O1s III			532,7 (1,6)	3,7	532,9 (1,6)	1,8
F1s I			684,6 (1,6)	2,4	684,5 (1,6)	2,6
F1s II			686,7 (1,6)	0,3	686,5 (1,6)	0,3
K2p _{3/2-1/2} I			292,7-295,5 (1,1-1,2)	1,3	292,8-295,6 (1,2-1,3)	1,5
K2p _{3/2-1/2} II			293,6-296,3 (1,2-1,2)	1,2	293,6-296,3 (1,2-1,3)	1,3
O _I /Ti	2,02		2,10		2,16	
O _{II} /Ti	0,26		0,40		0,38	
F _I /Ti			0,10		0,12	
F _{II} /Ti			0,01		0,01	

	RFTO-600		RFTO-700		RFTO-800		RFTO-950	
	E _L (eV)	%	E _L (eV)	%	E _L (eV)	%	E _L (eV)	%
C 1s	285,0 (1,5)	7,9	285,0 (1,5)	9,9	285,0 (1,4)	8,4	285,0 (1,4)	8,5
	286,5 (1,5)	0,9	286,1 (1,6)	1,5	286,3 (1,6)	0,9	286,4 (1,5)	1,0
	289,3 (1,2)	0,4	289,7 (1,2)	0,6				
Ti 2p _{3/2-1/2}	459,0-464,8 (1,1-1,9)		459,2-465,0 (1,3-2,1)		459,0-464,7 (1,2-2,0)		458,9-464,6 (1,3-2,1)	
Satellites	471,8-478,2	23,0	471,9-478,3	23,5	471,9-478,2	22,5	471,5-478,1	20,7
O1s I	530,3 (1,2)	45,7	530,6 (1,3)	46,6	530,4 (1,3)	45,2	530,4 (1,3)	41,7
O1s II	531,6 (1,6)	11,0	531,6 (1,6)	7,3	531,6 (1,6)	4,8	531,6 (1,6)	5,8
O1s III	532,9 (1,6)	4,6	532,9 (1,6)	2,8	532,9 (1,6)	2,2	532,8 (1,5)	5,0
F1s I	684,8 (1,6)	3,2	685,0 (1,6)	4,1	684,8 (1,6)	6,4	684,7 (1,6)	6,5
F1s II	686,7 (1,6)	0,4	686,4 (1,65)	0,3	686,5 - 689,8 (1,65)	0,8	686,6 - 689,2 (1,6)	1,9
K2p _{3/2-1/2} I	292,9-295,7 (1,4-1,4)	1,2	292,9-295,6 (1,0-1,2)	1,8	292,7-295,5 (1,1-1,1)	6,3	292,6-295,4 (1,1-1,1)	6,1
K2p _{3/2-1/2} II	293,7-296,3 (1,4-1,4)	1,6	293,6-296,3 (1,1-1,3)	1,5	293,6-296,3 (1,1-1,2)	2,5	293,7-296,4 (1,2-1,3)	2,7
O _I /Ti	1,98		1,98		2,00		2,01	
O _{II} /Ti	0,48		0,31		0,21		0,28	
F _I /Ti	0,14		0,18		0,28		0,31	
F _{II} /Ti	0,02		0,02		0,04		0,09	

Tableau III- 9 : Energie de liaison (eV), largeur à mi-hauteur (eV), pourcentage atomique des éléments constitutifs des catalyseurs fluorés issus de la phase rutile, et rapport des pourcentages atomiques entre les composantes O 1s, F 1s et les pics de cœur Ti 2p

II.4. Conclusion des résultats XPS

L'ensemble des résultats XPS des catalyseurs fluorés montrent que la fluoration à partir du mélange de KF et TiO₂ monophasé anatase ou rutile influence de manière significative la surface de ces oxydes. Dès la fluoration, les ions F⁻ ne sont pas seulement chimisorbés en surface, mais s'insèrent et/ou se substituent au sein du réseau cristallin TiO₂. La teneur en groupement OH et en potassium augmente avec le taux de fluor au sein du matériau. Pour l'anatase, la fluoration permet la création de lacunes d'oxygène ce qui n'est pas le cas pour les catalyseurs issus de la phase rutile. Nous avons mis en évidence que les catalyseurs issus de la phase rutile sont surstoechiométriques en oxygène ce qui conduirait à des lacunes de titane. Les pics de cœur relatifs aux atomes de potassium sont localisés à des énergies de liaison différentes des pics K 2p du composé de référence KF, montrant que l'étape de lavage dans notre méthode de synthèse a effectivement éliminé le composé KF mais qu'une partie du potassium reste à la surface des catalyseurs et dans certains cas se retrouve au sein de la phase K₂Ti₆O₁₃.

III. Propriétés optiques

Dans notre travail, les oxydes de TiO₂ ont été fluorés par méthode dite du CT afin de créer des nouveaux photocatalyseurs censés fonctionner sous irradiations UV et visible (Vis). L'influence de la fluoration sur les propriétés optiques du TiO₂ est donc nécessaire et sera étudiée à partir des spectres de réflectance diffuse UV-visible. Les valeurs de gap ont été déterminées à partir des spectres de réflectance diffuse UV-Vis en traçant la variation du coefficient d'absorption $F(R)$ en fonction de l'énergie du photon selon l'équation suivante :

$$(F(R)hv)^{1/2} = \alpha_0 (hv - E_g) \quad (3) \quad [33, 34]$$

α_0 est une constante (10^5 à 10^6 cm⁻¹ eV⁻¹ pour des oxydes semi-conducteurs), hv l'énergie du photon, et E_g est l'énergie du gap.

III.1. Absorption UV-Vis des échantillons fluorés issus de la phase anatase

La Figure III- 20 (a) présente les spectres de réflectance diffuse UV-Vis des échantillons fluorés issus de la phase anatase. Les plots Tauc et les valeurs de gap calculées pour ces échantillons sont respectivement reportés sur la Figure III- 20 (b) et le Tableau III- 10. L'échantillon TiO_2 anatase présente une bande d'absorption localisée dans la gamme UV inférieure à 385 nm, correspondant à une valeur de gap de 3,19 eV. Les échantillons AFTO préparés de 400 – 600°C possèdent des valeurs de gap quasi égales à celles de l'anatase brut (environ 3,16 – 3,18 eV). La fluoration de l'anatase conduit à un très faible déplacement de la bande d'absorption vers la région visible pour des températures de choc thermique inférieures à 600°C. Par contre, la fluoration à plus haute température (de 700 à 950°C) conduit à un déplacement de la bande d'absorption vers la zone UV, ce qui correspond à une augmentation des valeurs de gap de 3,21 à 3,31 eV. Cette augmentation peut être attribuée à la formation des phases rutile et $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ observées à partir de 600°C. L'échantillon AFTO-950, de structure $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, présente la valeur de gap la plus élevée (3,31 eV), en accord avec les travaux de Wang et al. [35] indiquant une valeur de gap de 3,4 eV pour $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

Pour ces échantillons, la fluoration et la présence de lacune d'oxygène n'affectent pas considérablement les propriétés optiques de ces catalyseurs

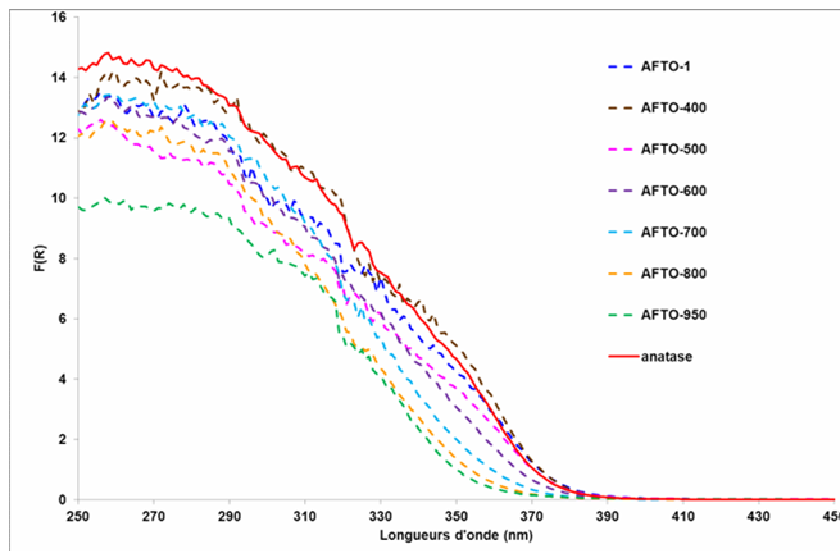


Figure III- 20 (a) : Spectres de réflectance diffuse UV-visible

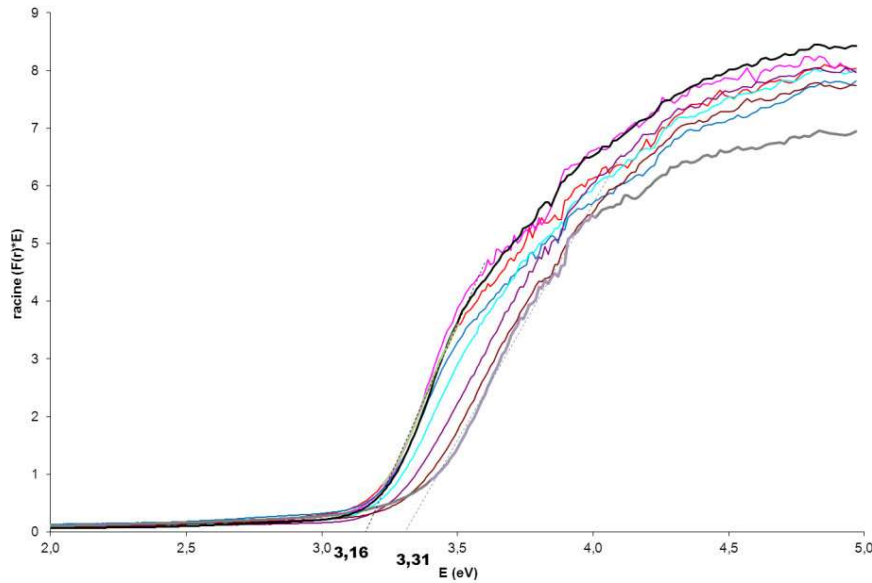


Figure III- 20 (b) : $(F(R)h\nu)^{0.5}$ en fonction de $h\nu$ pour TiO_2 et les échantillons fluorés issus de la phase anatase

	Anatase	AFTO-400	AFTO-500	AFTO-600	AFTO-700	AFTO-800	AFTO-950
E_g (eV)	3,19	3,18	3,16	3,17	3,21	3,24	3,31
λ_{\min} (nm)	389	390	393	391	386	383	375

Tableau III- 10 : Valeurs de gap et longueurs d'onde d'absorption des échantillons brut et fluorés issus de la phase anatase

III.2. Absorption UV-Vis des échantillons fluorés issus du rutile

La Figure III- 21 (a) présente les spectres de réflectance diffuse UV-Vis des matériaux fluorés issus de la phase rutile. Le rutile brut présente une absorption localisée dans une gamme de longueur d'onde inférieure à 410 nm. Cette bande absorption correspond à un gap de 2,97 eV, déterminé par le plot de Tauc (Figure III- 21 b).

La fluoration provoque un gap réduit de 0,1 eV pour les échantillons RFTO-400, RFTO-500 et RFTO-600 (Tableau III- 11). Ce déplacement corrobore l'hypothèse émise précédemment (§ II. 3. 3.) et qui concerne la formation de lacunes de titane pour des températures de fluoration du TiO_2 rutile inférieures à 600°C. Par contre, la valeur de gap augmente fortement pour les échantillons fluorés au-dessus de la température de 700°C. Le RFTO-950 présente une bande d'absorption déplacée vers la zone UV, correspondant, tout comme l'échantillon AFTO-950 au gap de la phase $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, soit 3,35 eV.

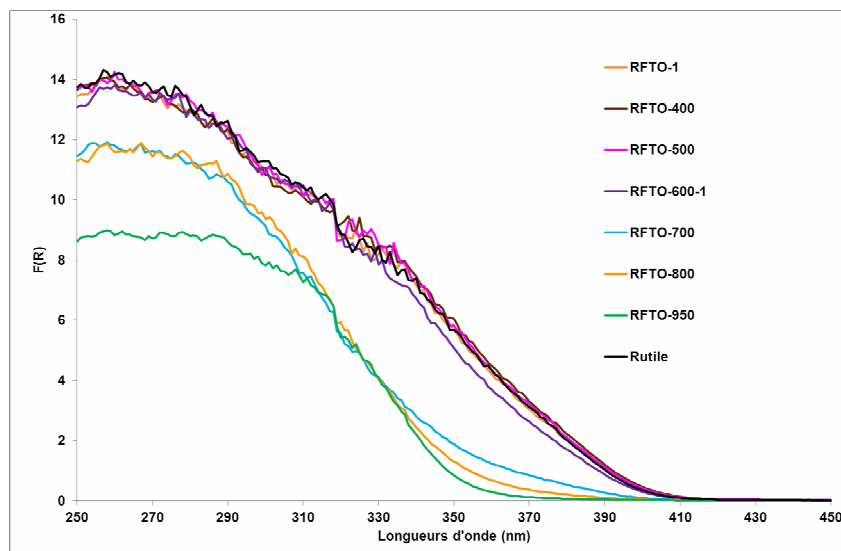


Figure III- 21 (a) : Spectres de réflectance diffuse UV-visible

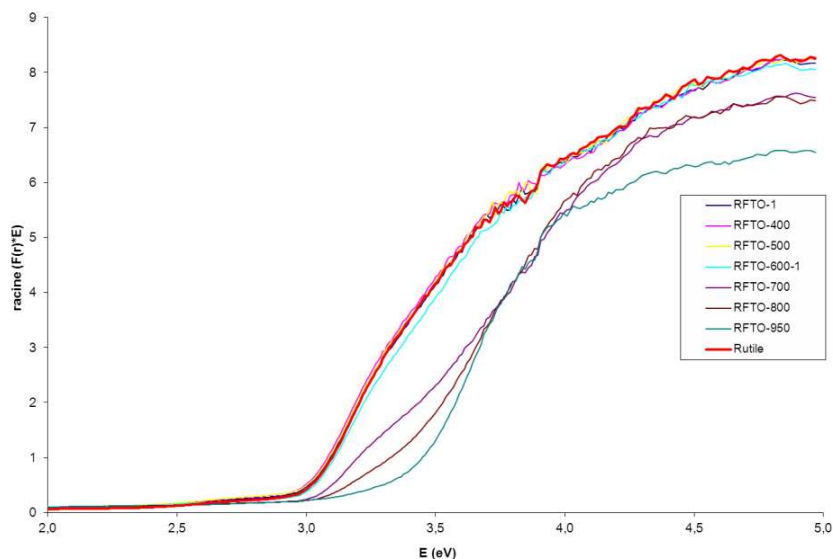


Figure III- 21 (b) : $(F(R)h\nu)^{0.5}$ en fonction de $h\nu$ pour TiO_2 et les échantillons fluorés issus de la phase rutile

	Rutile	RFTO-400	RFTO-500	RFTO-600	RFTO-700	RFTO-800	RFTO-950
E_g (eV)	2,97	2,88	2,89	2,91	3,13	3,26	3,35
λ_{\min} (nm)	418	431	429	426	396	381	370

Tableau III- 11 : Valeurs de gap et longueurs d'onde d'absorption des échantillons brut et fluorés issus de la phase rutile

III.3. Conclusion

Les résultats des spectres de réflectance diffuse UV-Vis montrent les différentes influences de la fluoration sur les propriétés optiques de l'anatase et du rutile. Dans la gamme de température de 400°C – 600°C, la fluoration ne modifie pas de manière significative les propriétés optiques du TiO₂ anatase et rutile.

Cependant la très faible fluctuation de valeur de gap observée pour le rutile peut être corrélée à la présence de Ti³⁺ suite à la création de lacune de titane lors de la fluoration [24]. Il est donc possible que la fluoration par choc thermique dans cette gamme de température contribue à l'augmentation de l'activité photocatalytique du TiO₂ rutile sous irradiation visible. De même, la création de lacunes d'oxygène pour les catalyseurs fluorés TiO₂ issus de la phase anatase peut expliquer la très faible diminution des valeurs de gap pour les températures de fluoration inférieures à 600°C. Par contre, pour des fluorations opérées au-delà de 600°C, le gap augmente fortement en raison de la formation de la phase K₂Ti₆O₁₃.

Il paraît clair que la fluoration a un rôle mineur dans les propriétés optiques et permet de confirmer que le « dopage » par le fluor ne modifie pas le gap de ces catalyseurs comme reporté par Yamaki et al. [36]. Ces auteurs ont montré que les niveaux F 2p du fluor, étaient individualisés dans la bande de valence avec peu de mélange avec les niveaux 2p et 3d des atomes d'oxygène et de titane du TiO₂.

IV. Tests photocatalytiques en solution

Après avoir préparé et caractérisé les catalyseurs fluorés issus de la phase anatase et rutile, nous avons évalué leurs propriétés photocatalytiques. Pour déterminer les performances des catalyseurs synthétisés, nous avons étudié la cinétique de la photodégradation d'un colorant organique modèle, le bleu de méthylène (BM).

L'étude des propriétés photocatalytiques a été conduite en deux étapes. Préalablement, l'adsorption du BM à la surface des catalyseurs a été effectuée afin d'évaluer les influences de la fluoration sur l'interaction entre la surface des oxydes et les molécules de BM. Les résultats sont présentés dans la partie IV.1.

Puis, nous avons évalué l'activité photocatalytique de ces oxydes sous irradiation UV et sous irradiation visible.

IV.1. Adsorption du bleu de méthylène

La plupart des réactions photocatalytiques se produisent à la surface des catalyseurs. Ainsi, l'adsorption des molécules organiques en surface est un processus essentiel dans le domaine de la photocatalyse. La Figure III- 22 et la Figure III- 23 reportent le pourcentage du bleu de méthylène (BM) adsorbé sur la surface des catalyseurs issus des phases anatase et rutile, respectivement à l'équilibre d'adsorption. Les pourcentages de BM adsorbé sur les échantillons TiO_2 anatase et rutile bruts sont de 12,3 et 10,4 %, respectivement. Les résultats révèlent que tous les échantillons fluorés ont une capacité d'adsorption du BM supérieure à celle des échantillons bruts. De plus, le pourcentage du BM adsorbé peut être corrélé au rapport F_1/Ti avec un maximum pour les échantillons AFTO-600 et RFTO-700 avec respectivement 67,5 % et 82,8 % du BM adsorbé.

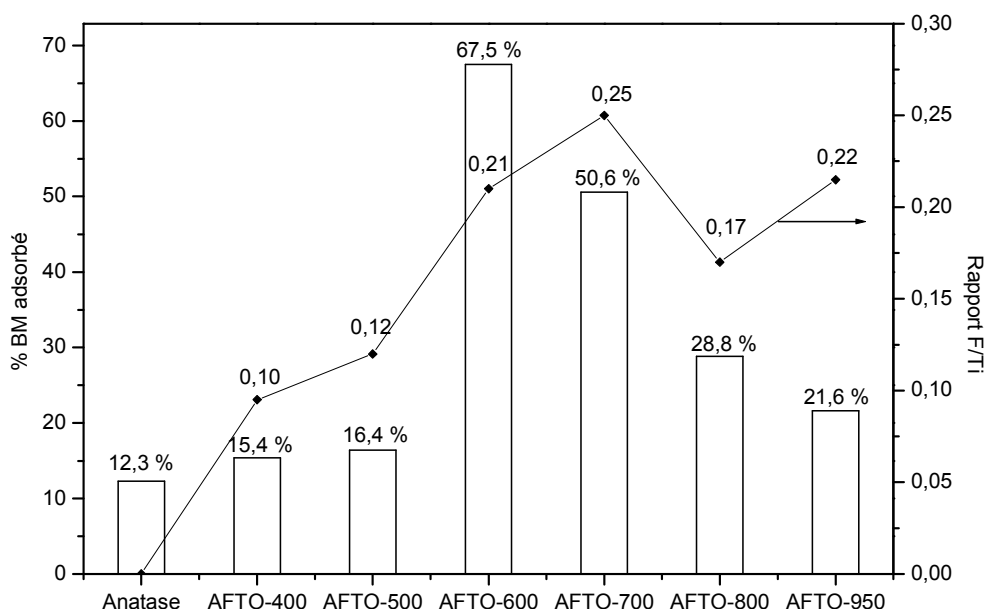


Figure III- 22 : Comparaison du pourcentage de BM adsorbé sur la surface (colonnes) et du rapport F_1/Ti (point) des catalyseurs TiO_2 issus de la phase anatase.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette augmentation d'adsorption : la modification de la structure cristalline, de la morphologie et de la polarité de surface du catalyseur. Cependant, pour une gamme de température de 400 à 500°C, les deux premières hypothèses peuvent être exclues car aucune modification structurale ni de taille de particule n'est observée alors que le pourcentage du BM adsorbé augmente. L'amélioration de l'adsorption du BM sur les catalyseurs préparés à 400 et 500°C doit être donc attribuée à la

présence des espèces fluorées détectées en surface par XPS. Les processus d'adsorption sont affectés par les interactions électrostatiques entre les molécules organiques et la surface de l'oxyde. Le BM est un colorant dont la structure possède des cycles aromatiques riches en électrons π . Il peut donc facilement être attiré par les sites acides de type Lewis de surface. Lorsque le TiO_2 est fluoré, les ions F^- chimisorbés en surface de l'oxyde, fortement électronégatifs, induisent une élévation de la charge portée par les titanes voisins. Les sites Ti^{4+} jouent alors le rôle de sites acides de Lewis et peuvent contribuer à augmenter l'adsorption du BM à la surface des TiO_2 fluorés.

A partir de 600°C , nous avons observé la formation de la phase cristalline $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ et l'agglomération des particules des phases anatase et rutile. Par conséquent, la surface accessible par le BM des catalyseurs diminue tout comme son adsorption. Néanmoins, le colorant demeure fortement adsorbé en surface des échantillons AFTO-600 et RFTO-600, pour lesquels une teneur élevée en anions F^- chimisorbés est observée. Ceci montre que les modifications de structure et de morphologie observées à ces températures ne sont pas suffisantes pour compenser l'influence des espèces F^- de surface. Le maximum d'adsorption du BM est observé pour les échantillons AFTO-600 et RFTO-700, lesquels possèdent des teneurs élevées en anions F^- à leur surface ($F_1/\text{Ti} = 0,21$ pour AFTO-600 et $F_1/\text{Ti} = 0,18$ pour RFTO-700).

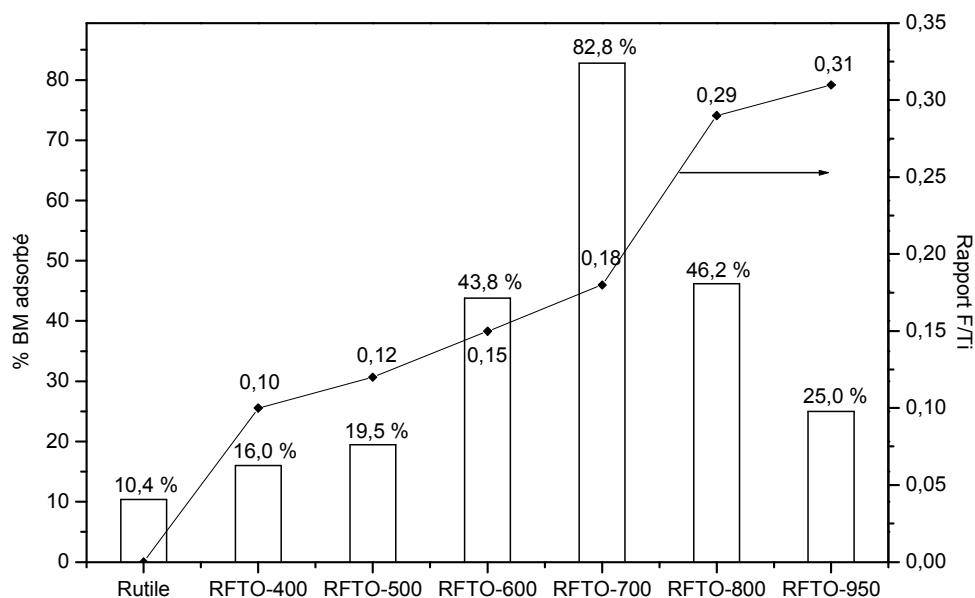


Figure III- 23 : Comparaison du pourcentage de BM adsorbé sur la surface (colonnes) et du rapport F_1/Ti des catalyseurs TiO_2 issus de la phase rutile.

Pour les échantillons TiO₂ issus des phases anatases fluorés obtenus au-dessus d'une température de 600°C, la teneur en BM adsorbé commence à diminuer. Cette observation est d'autant plus marquée pour les échantillons TiO₂ issus des phases rutilés fluorés au-dessus de 700°C, la teneur en BM diminue même si le rapport F_I/Ti continue de croître. Ceci indique que la forte croissance des particules K₂Ti₆O₁₃ et l'agglomération des particules entraînent une réduction du pourcentage de BM adsorbé.

IV.2. Activités photocatalytiques sous irradiation UV

IV.2.1. Activités des catalyseurs issus de la phase anatase

La Figure III- 24 compare la dégradation du BM en fonction du temps des catalyseurs fluorés à différences températures issus de la phase anatase sous irradiation UV. La décomposition du BM en solution aqueuse suit le modèle cinétique de pseudo-premier ordre de type Langmuir-Hinshelwood avec l'équation générale (4):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k't \quad (4)$$

où C₀ et C (mol.L⁻¹) sont respectivement la concentration initiale et la concentration du BM au moment t (h), k' (h⁻¹) représentant la constante de vitesse apparente.

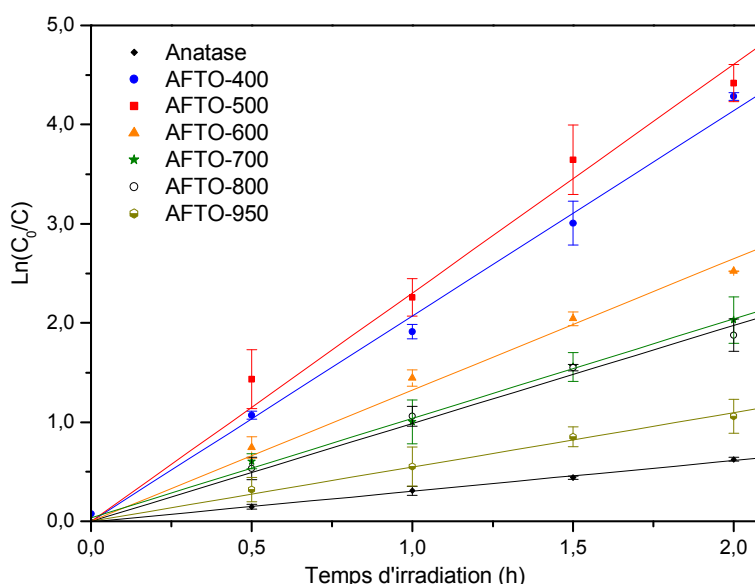


Figure III- 24 : $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps : Détermination de la constante de vitesse apparente de dégradation du BM sous irradiation UV sur les échantillons AFTO-X

Les constantes de vitesse k' sont calculées en traçant $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps et présentées sur la Figure III- 25. Pour l'anatase brut, la constante de vitesse k' atteint $0,31 \text{ h}^{-1}$. La vitesse de dégradation du BM augmente rapidement lors de la fluoration de TiO_2 à 400 et 500°C . La meilleure activité photocatalytique est obtenue pour l'échantillon AFTO-500 avec une constante de vitesse de $k' = 2,36 \text{ h}^{-1}$.

La vitesse de dégradation du BM commence à diminuer pour des températures supérieures à 600°C . La constante de vitesse de l'échantillon AFTO-950 est environ quatre fois inférieure à celle du meilleur photocatalyseur AFTO-500.

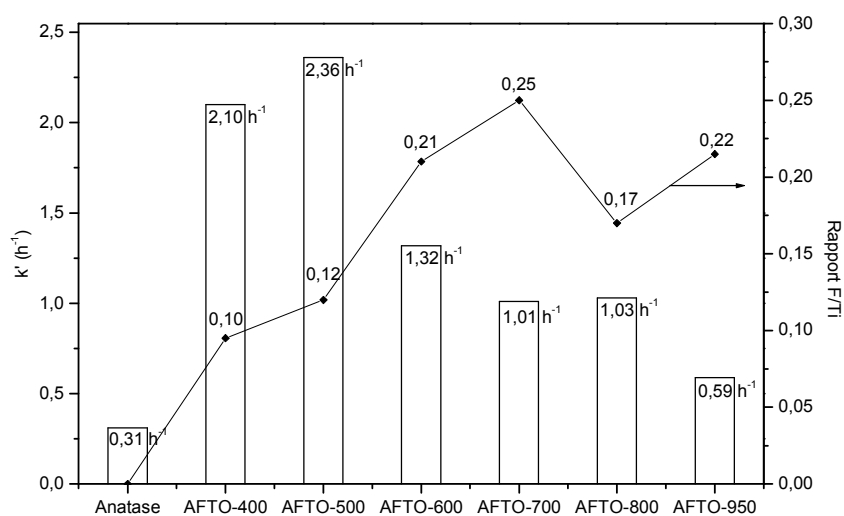


Figure III- 25 : Comparaison des constantes de vitesse k' de la dégradation du BM sous irradiation UV pour les catalyseurs AFTO-X et du rapport F/Ti (évalué en XPS)

IV.2.2. Activités des catalyseurs issus de la phase rutile

De même que pour les catalyseurs fluorés issus de l'anatase, la dégradation du BM sur les oxydes issus de la phase rutile suit le modèle cinétique de pseudo-premier ordre de type Langmuir-Hinshelwood (Figure III- 26). La Figure III- 27 compare les constantes de vitesse de la décomposition de BM sur ces catalyseurs. Sous irradiation UV, nous obtenons pour le rutile brut une vitesse de dégradation du BM ($k' = 0,36 \text{ h}^{-1}$) de même ordre de grandeur que pour l'anatase brut ($k' = 0,31 \text{ h}^{-1}$). La constante de vitesse k' augmente fortement pour les échantillons RFTO-400 et RFTO-500, ce qui montre bien l'effet de la fluoration sur l'activité photocatalytique puisqu'aucune modification de structure ni de morphologie n'est observée à ces températures.

Néanmoins, l'activité photocatalytique chute au-delà de 500°C. La constante de vitesse passe de 0,94 h⁻¹ pour le RFTO-500 à 0,72 h⁻¹ pour le RFTO-600, puis atteint 0,30 h⁻¹ pour le RFTO-950.

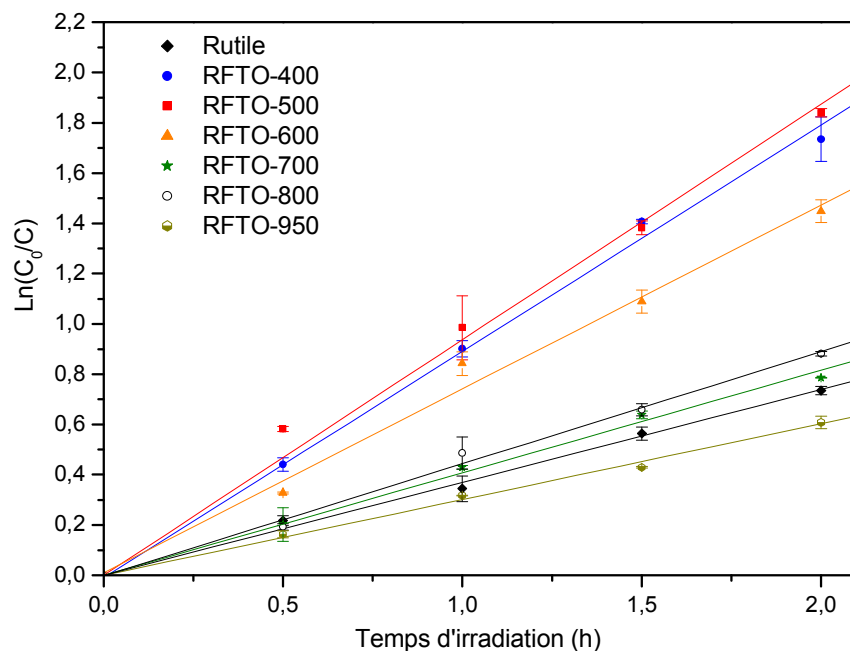


Figure III- 26 : $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps : Détermination de la constante de vitesse apparente de dégradation du BM sous irradiation UV sur les échantillons RFTO-X

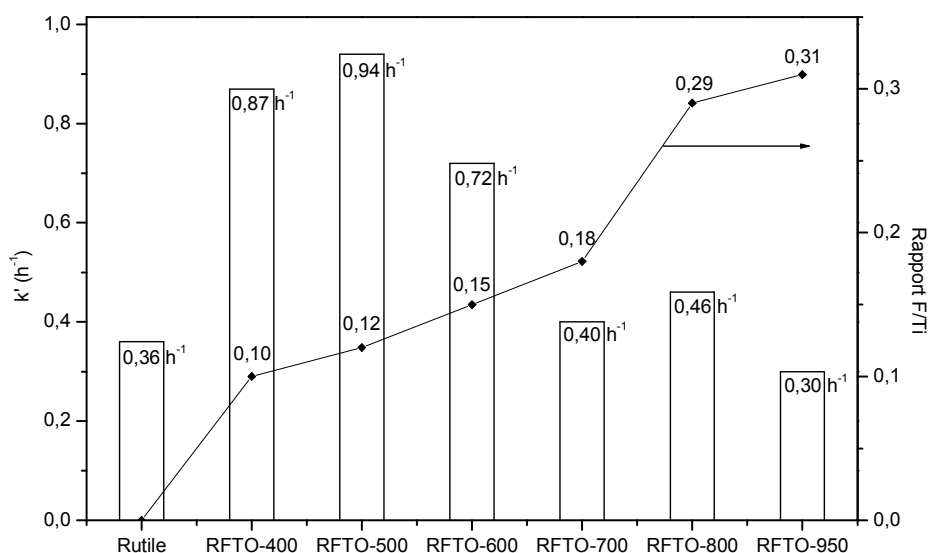
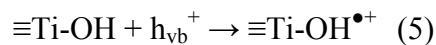


Figure III- 27 : Comparaison des constantes de vitesse k' de la dégradation du BM sous irradiation UV pour les catalyseurs RFTO-X et du rapport F/Ti (évalué en XPS)

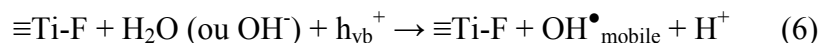
IV.2.3. Influences de la fluoration par choc thermique

Température $\leq 500^\circ\text{C}$:

Sous irradiation UV, l'activité photocatalytique augmente pour les catalyseurs fluorés issus des deux phases anatase et rutile. La constante de vitesse maximum est obtenue pour une température de fluoration de 500°C . L'amélioration des performances photocatalytiques peut être expliquée par la présence d'espèces F^- en surface et une augmentation de la teneur en groupements hydroxyles de surface (Tableau III- 8 et Tableau III- 9). La chimisorption d'ions fluors génère la production de groupements hydroxyles en surface pour assurer l'électroneutralité. Ces OH^- peuvent, par réaction avec les trous photogénérés lors de l'irradiation, former des radicaux OH^\bullet adsorbés à la surface, qui jouent le rôle d'agents oxydants pour les composés organiques [2] ; ces radicaux sont souvent adsorbés à la surface du TiO_2 sous forme de $\text{OH}^{\bullet+}$ [37]. La dégradation du BM a donc lieu via l'oxydation des molécules de BM adsorbées à la surface de l'oxyde par les radicaux $\text{OH}^{\bullet+}$.



De plus, la formation des espèces F^- à la surface de TiO_2 augmente la disponibilité des trous photogénérés sous irradiation UV [3, 38], ceux-ci ne pouvant pas réagir avec les sites $\equiv\text{Ti-F}$ en raison du potentiel redox élevé du couple $\text{F}^\bullet/\text{F}^-$ (3,6 eV) [39]. Ils peuvent conduire avec les molécules d'eau ou les ions OH^- en solution à des radicaux OH^\bullet mobiles (6) [2], capable de dégrader le BM en solution. Par conséquent, la fluoration de surface contribue clairement aux performances photocatalytiques.



Par ailleurs, la présence des ions F^- à la surface suite à la fluoration augmente également l'adsorption du BM par des interactions électrostatiques plus fortes entre la surface et la molécule organique. Ces deux effets, fluoration et création de groupements hydroxyles de surface favorisent la dégradation du BM et donc améliore l'activité photocatalytique des catalyseurs fluorés à 400 et 500°C .

Température $\geq 600^\circ\text{C}$:

Au-delà de 600°C , l'activité des TiO_2 fluorés diminue bien que la teneur en F^- chimisorbée soit importante. Les études cristallographiques et morphologiques ont mis en évidence des modifications de la structure et de la taille de particules des catalyseurs avec en

particulier l'apparition de la phase $K_2Ti_6O_{13}$, la transformation de la phase anatase en rutile et une augmentation de la taille des particules.

Comme la phase anatase a une activité photocatalytique plus élevée sous irradiation UV que la phase rutile, l'activité photocatalytique diminue et est conforme aux résultats reportés par Ranjith.G. Nair et al. [5]. De plus, la présence de la phase $K_2Ti_6O_{13}$ affecte fortement l'activité photocatalytique de nos catalyseurs puisque sa constante de vitesse de dégradation est beaucoup plus faible.

L'augmentation de la taille des particules a également des conséquences sur la diminution de la constante de vitesse de dégradation : réduction du nombre de groupements OH disponibles en surface (cf. Tableau III- 8 et Tableau III- 9) et recombinaisons électrons-trous.

IV.2.4. Conclusion

En résumé, les résultats de tests photocatalytiques sous irradiation UV montrent les influences de la fluoration par la méthode dite du CT sur l'activité du TiO_2 anatase et du TiO_2 rutile. Les paramètres à prendre en compte sont :

- la transformation de phase anatase-rutile et la formation de la phase $K_2Ti_6O_{13}$
- la teneur en ions fluorures et groupements hydroxyles en surface.
- de 400 à 500°C : l'activité photocatalytique augmente en raison de la présence des espèces F^- chimisorbées et de l'augmentation de la teneur en OH de surface.
- à partir de 600°C : l'activité photocatalytique diminue en raison de la transition de la phase anatase en rutile, de la formation de $K_2Ti_6O_{13}$ et de la croissance de la taille des particules.

IV.3. Activités photocatalytiques sous irradiation visible

IV.3.1. Activités des catalyseurs issus de l'anatase

La Figure III- 28 compare la dégradation du BM induite par irradiation visible en fonction du temps sur les différents catalyseurs TiO_2 issus de la phase anatase. Leurs constantes de vitesse sont également reportées sur la Figure III- 29. La phase anatase brute

présente une très faible activité photocatalytique pour dégrader le BM, avec une constante k égale à $0,03 \text{ h}^{-1}$. Après fluoration, l'activité des catalyseurs augmente de manière significative en fonction de la température de CT, de 400 à 600°C . La constante de vitesse la plus élevée est obtenue pour l'échantillon AFTO-600.

Au-delà de 600°C , l'activité des catalyseurs diminue pour atteindre $0,11 \text{ h}^{-1}$ pour l'échantillon AFTO-950.

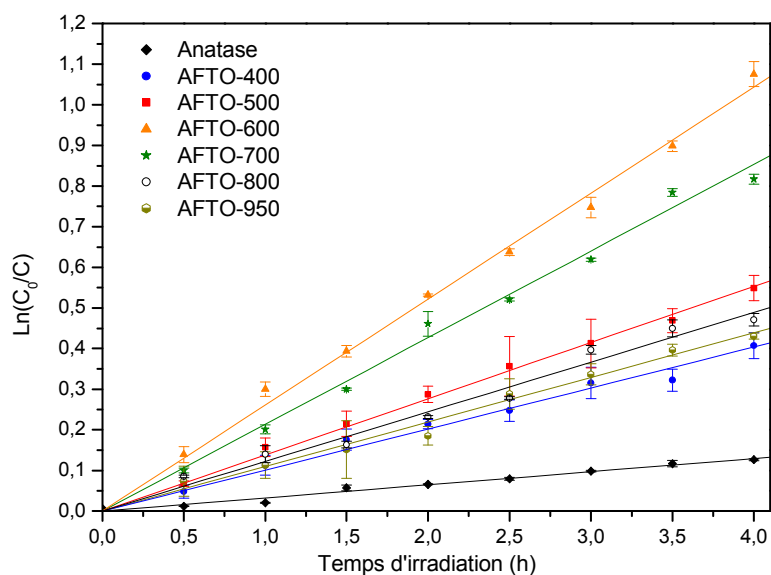


Figure III- 28 : $\text{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps : Détermination de la constante de vitesse apparente de dégradation du BM sous irradiation visible sur les échantillons AFTO-X

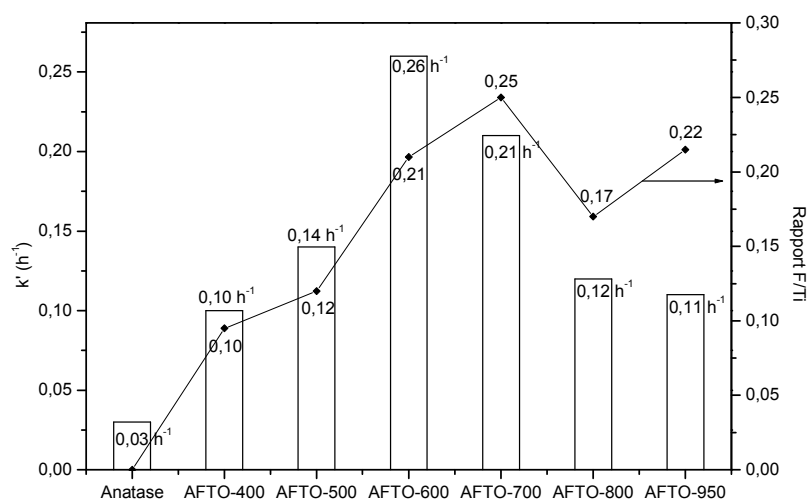


Figure III- 29 : Comparaison des constantes de vitesse k' de la dégradation du BM sous irradiation UV pour les catalyseurs AFTO-X et du rapport F/Ti (évalué en XPS)

IV.3.2. Activités des catalyseurs issus du rutile

La dégradation du BM sous irradiation visible des catalyseurs fluorés est comparée à celle de la phase rutile brute (Figure III- 30). Les constantes de vitesse de cette réaction sur les photocatalyseurs sont également reportées à la Figure III- 31. La phase rutile brute montre une activité photocatalytique importante, avec une constante de vitesse de $0,29 \text{ h}^{-1}$, supérieure à celle de la phase anatase. Lorsque la phase rutile est fluorée, seule l'activité de l'échantillon RFTO-500 est supérieure à celle de la phase brute. Les autres échantillons fluorés présentent une activité photocatalytique soit similaire, soit inférieure à celle de TiO_2 rutile.

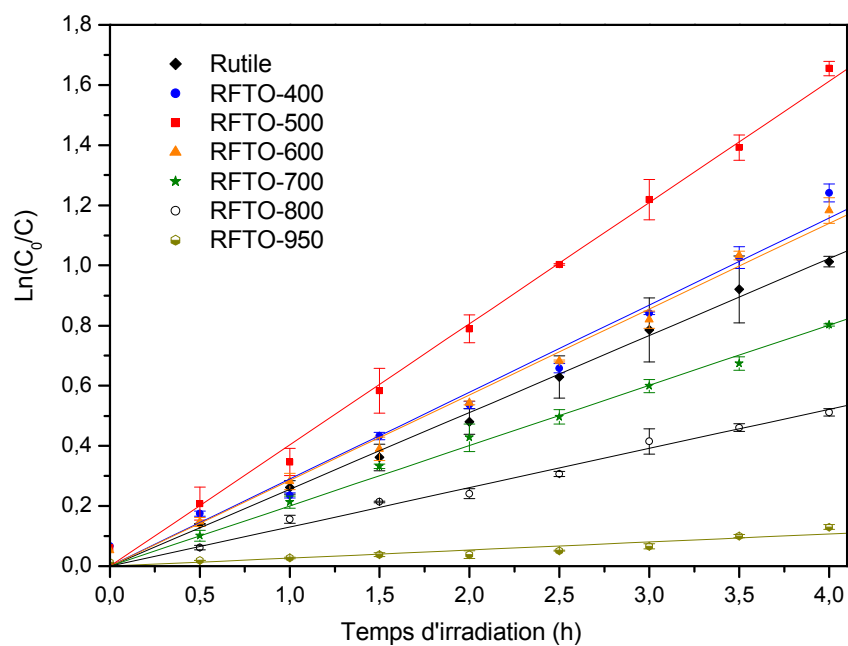


Figure III- 30 : $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps : Détermination de la constante de vitesse apparente de dégradation du BM sous irradiation visible sur les échantillons RFTO-X

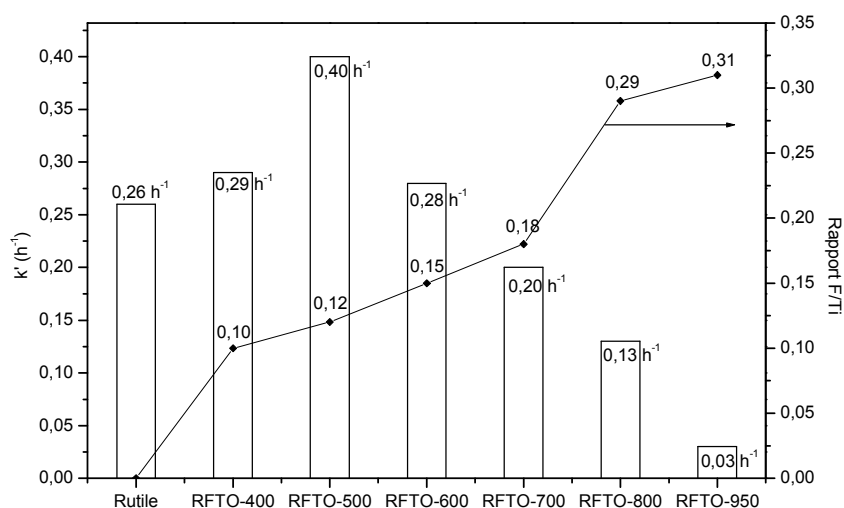


Figure III- 31 : Comparaison des constantes de vitesse k' de la dégradation du BM sous irradiation UV pour les catalyseurs RFTO-X et du rapport F/Ti (évalué en XPS)

IV.3.3. Influences de la fluoration par choc thermique

Sous irradiation visible, l'activité du rutile est supérieure à celle de l'anatase. Ceci s'explique par une valeur de gap plus faible pour le rutile (3,0 eV) que pour la phase anatase (3,2 eV).

Les catalyseurs à base de TiO_2 issus de la phase anatase :

Tous les oxydes fluorés révèlent des activités plus importantes par rapport à la phase anatase brute, tout particulièrement pour les échantillons AFTO-400 et AFTO-500, bien que ceux-ci ne présentent aucune modification de composition ou de morphologie due à la fluoration. La différence essentielle est donc la présence des ions F^- chimisorbés en surface et/ou insérés au sein de la structure fluoré (détecté par XPS). Ceci met en évidence le rôle de la fluoration par la méthode dite de choc thermique vis-à-vis des performances photocatalytiques sous irradiation visible.

Ces résultats contredisent des calculs théoriques [40] qui montrent que la présence de fluor en surface ou insérés dans le bulk ne conduisent pas à une réduction significative de la bande interdite. L'étude de l'absorption en UV-Vis des échantillons AFTO-400, AFTO-500 et AFTO-600 montre également une très faible réduction de gap, qui ne suffit pas à créer une activité dans la zone visible.

L'amélioration de leur activité photocatalytique dans cette zone d'excitation peut être associée à une autre hypothèse. Il est bien connu que le spectre d'absorption UV-Vis actuel d'un semi-conducteur résulte de la combinaison des bandes d'absorption de différentes origines, incluant l'absorption intrinsèque du bulk, l'absorption des états de surface et l'absorption de différents types de défaut [41]. Des photoréactions peuvent donc provenir, soit de la photoexcitation de la bande d'absorption intrinsèque des catalyseurs, soit de la photoexcitation des bandes d'absorption extrinsèques qui sont à l'origine de la photoionisation de nouveaux défauts dans le bulk ou au niveau de la surface. Les résultats XPS obtenus ont montré que la fluoration des échantillons issus de la phase anatase forme des lacunes d'oxygène. Leur formation a été également reportée dans les travaux de Li et al. [25]. En effet, Li et al. [25] ont réussi à synthétiser des photocatalyseurs fonctionnant sous irradiation visible en incorporant des atomes fluor dans la structure de TiO_2 par la méthode de « spray pyrolyse » sans réduction de gap des catalyseurs. La présence de fluor au sein de TiO_2 crée des lacunes d'oxygène qui peuvent conduire à deux types de piège dans la structure électronique de TiO_2 : un centre F avec deux électrons piégés et un centre F^+ avec un électron piégé. L'état électronique de ces centres F et F^+ est localisé à 0,5 et 0,8 eV au-dessous de la bande de conduction. L'excitation des bandes d'absorption extrinsèques par ces pièges exige donc moins d'énergie. Une faible teneur en lacunes d'oxygène ne suffit pas à modifier le spectre d'absorption UV-Vis mais peut augmenter les performances photocatalytiques de TiO_2 . Par conséquent, les photocatalyseurs modifiés peuvent fonctionner sous irradiation visible. Les mêmes résultats ont été également reportés dans les études théoriques [40] et dans d'autres travaux expérimentaux [42]. Ainsi, l'hypothèse que les lacunes d'oxygène créées par l'insertion d'atomes de fluor dans le réseau de l'anatase sont à l'origine de l'amélioration de l'activité photocatalytique peut être émise.

Lorsque l'anatase est fluoré par CT à 600°C , son activité croît fortement, attribuée à la forte augmentation de l'adsorption du BM à sa surface et à la teneur importante en groupement OH de surface. Par ailleurs, pour une température de CT de 600°C , la transformation de la phase anatase en rutile débute. Sachant que le rutile fonctionne mieux que l'anatase sous irradiation visible, le AFTO-600 possède donc une constante de vitesse de dégradation de BM beaucoup plus grande que celle des échantillons fluorés à des températures plus basses.

Pourtant, lorsque la température de choc thermique dépasse 600°C , la vitesse de dégradation du BM sur les catalyseurs diminue nettement avec le choc thermique. Une des explications envisageable possibles pour ce phénomène est la formation de la phase $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

Wang et al. [43] ont étudié le spectre d'absorption UV-Vis de nanofils $K_2Ti_6O_{13}$. Les auteurs trouvent une absorption maximale à 365 nm, correspondant à un gap d'énergie de 3,40 eV. La photocatalyse sur le $K_2Ti_6O_{13}$ ne peut donc pas opérer sous irradiation visible. De même, la diminution de la vitesse de dégradation du BM sur ces catalyseurs peut être également attribuée à la croissance des particules, qui conduit à une diminution des groupes OH de surface et favorisent la recombinaison des paires électron-trou. L'étude de l'adsorption du BM indique également une diminution de la concentration du BM adsorbée à la surface de ces catalyseurs. Ceci limite le transfert direct d'électron des molécules organiques à la bande de conduction de l'oxyde, et diminue la réduction de vitesse de dégradation.

Les catalyseurs à base de TiO_2 issus de la phase rutile :

Lorsque le rutile est fluoré par méthode dite du CT à 400 et 500°C, les spectres de réflectance diffuse UV-Vis présente une réduction significative de la valeur du gap, correspondant à l'augmentation de l'activité photocatalytique sous irradiation visible des catalyseurs RFTO-400 et RFTO-500. Par XPS, nous avons montrés que ces catalyseurs sont surstoechiométriques en oxygène. Leur activité photocatalytique sous irradiation visible [44] est donc probablement liée à la présence de lacunes de titane, qui créent des niveaux accepteurs situés à 0,88 eV au-dessus de la bande de valence et réduisent ainsi le gap.

Lorsque le rutile est fluoré au-delà de 600°C, l'activité chute alors que l'adsorption du BM est très importante. Une telle évolution peut trouver son origine soit par une diminution des lacunes de titane, soit par la formation de la phase $K_2Ti_6O_{13}$ et d'un nombre moins important de groupements OH de surface (Tableau III- 9).

V. Conclusion

La synthèse des catalyseurs fluorés par méthode dite du CT à différentes températures a été respectivement réalisée à partir de deux formes cristallographiques bien connues pour l'activité photocatalytique du TiO_2 : anatase et rutile.

Les caractérisations de structure, de morphologie et de surface de ces matériaux fluorés ont été également effectuées. Leurs résultats montrent que les influences de la fluoration sur la structure cristalline, la morphologie dépendent fortement de la température de CT :

- De 400°C jusqu'à 500°C, la fluoration ne modifie pas la structure cristalline et la morphologie de l'oxyde TiO_2 , quel que soit la phase cristallographique de départ, et crée des groupements hydroxyles de surface.

- Au-delà de 500°C, la fluoration conduit à des particules sous la forme de bâtonnets correspondant à la phase anisotrope $K_2Ti_6O_{13}$. La proportion de cette phase augmente avec la température de CT. Au niveau de la composition de la surface, la teneur en fluor insérée dans le réseau est également proportionnelle à la température de CT. Cependant, la teneur en OH de surface commence à diminuer après 600°C.

Par contre, l'influence de la fluoration sur les propriétés de surface et les propriétés optiques des catalyseurs ne dépend pas simplement de la température de CT, mais aussi de la phase cristalline de TiO_2 de départ :

- De 400°C jusqu'à 600°C, la surface des oxydes est effectivement influencée par la fluoration. D'une part, la fluoration conduit à des ions K^+ et F^- chimisorbés à la surface, et augmente la teneur en groupement OH. D'autre part, elle forme des espèces de fluor insérées et substituées dans le réseau cristallin de TiO_2 .
 - Pour l'anatase, la fluoration par la méthode dite du CT crée des lacunes d'oxygène, qui ne modifie pas le spectre d'absorption UV-Vis de cet oxyde.
 - Pour le rutil, la fluoration forme des lacunes de titane qui induisent un déplacement sensible de la bande d'absorption du rutil vers la zone visible.
- Au-delà de 600°C, le taux de lacunes d'oxygène et de titane diminue. Pour les deux phases cristallines de départ, la fluoration induit une augmentation du gap, correspondant à la formation de la structure de type $K_2Ti_6O_{13}$ dans les catalyseurs

Enfin, l'adsorption et la dégradation du BM sous irradiation UV et visible ont été réalisées et discutées afin d'évaluer les influences de la fluoration sur les performances photocatalytique des catalyseurs :

- Tous les catalyseurs fluorés ont une capacité d'adsorption du BM supérieure au TiO_2 pur.
- Sous irradiation UV, les échantillons, pour lesquels la température de CT ne dépasse pas 500°C, témoignent d'un accroissement de la dégradation photocatalytique du BM due à l'action conjointe des ions F^- chimisorbés et des groupements OH de surface. Par contre, au-delà 500°C, la formation de la phase $K_2Ti_6O_{13}$ et la croissance de la taille des particules sont responsables d'une baisse de l'activité.

Sous irradiation visible, les lacunes d'oxygène et la transition de phase anatase/rutil sont responsables des performances photocatalytiques des échantillons fluorés issus de la phase anatase jusqu'à une température de 600°C. Pour les échantillons issus de la phase rutil,

l'activité est régulé par la diminution du gap lié à la formation de la phase $K_2Ti_6O_{13}$ et à la croissance de la taille des particules.

Références du chapitre

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao and D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* **1**, 1 (2000).
- [2] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino and E. Pelizzetti, *Langmuir* **16**, 8964 (2000).
- [3] S.Y. Yang, Y.Y. Chen, J.G. Zheng and Y.J. Cui, *J. Environ. Sci.* **19**, 86 (2007).
- [4] Y. Chen, F. Chen and J. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 6290 (2009).
- [5] R.G. Nair, S. Paul and S.K. Samdarshi, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **95**, 1901 (2011).
- [6] R. Dominko, L. Dupont, M. Gaberšček, J. Jamnik and E. Baudrin, *J. Power Sources* **174**, 1172 (2007).
- [7] Q. Wang, Z. Guoc and J.S. Chung, *Chem. Commun.* **2009**, 5284 (2009).
- [8] G. L. Li, G. H. Wang and J. M. Hong, *J. Mater. Sci. Lett.* **18**, 1243 (1999).
- [9] Y. Huang, Y. Cao, G. Wang and V.C. Corberan, *React. Kinet. Catal. Lett.* **75**, 31 (2002).
- [10] J. Yu, Q. Xiang, J. Rana and S. Mann, *Cryst. Eng. Comm* **12**, 872 (2010).
- [11] Q. Xiang, K. Lv and J. Yu, *Appl. Catal. B: Environ.* **96**, 557 (2010).
- [12] M.G. Faba, D. Gonbeau and G. Pfister-Guillouzo, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **73**, 65 (1995).
- [13] J.C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier and A. Levasseur, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1319 (2000).
- [14] C. Guimon, A. Gervasini and A. Auroux. *J. Phys. Chem. B* **105**, 10316 (2001).
- [15] A.R. González-Elipe, G. Munuera, J.P. Espinos and J.M. Sanz, *Surf. Sci.* **220**, 368 (1989).
- [16] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A. Gerson and R.St.C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 887 (2010).
- [17] J.C. Parlebas, M.A. Khan, T. Uozumi, K. Okada and A. Kotani, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **71**, 117 (1995).
- [18] D.B.D. Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti and S. Ramello, *Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1331 (1996).
- [19] H. Groult, F. Lantelme, I. Crassous, C. Labrugère, A. Tressaud, C. Belhomme, A. Colisson and B. Morel, *J. Electrochem. Soc.* **154**, C331 (2007).
- [20] B.W. Veal, K. Lee and D.E. Ellis, *Phys. Rev. A* **37**, 1839 (1988).
- [21] T. Tanuma, H. Okamoto, K. Ohnishi, S. Morikawa and T. Suzuki, *Catal. Lett.* **136**, 77 (2010).

-
- [22] L. Junqi, W. Defang, L. Hui, H. Zuoli and Z. Zhenfeng, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 5879 (2011).
- [23] Y. Xie, X. Zhao, Y. Li, Q. Zhao, X. Zhou and Q. Yuan, *J. Solid State Chem.* **181**, 1936 (2008).
- [24] J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang and L. Zhang, *Chem. Mater.* **14**, 3808 (2002).
- [25] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi and N.K. Labhsetwar, *J. Fluorine Chem.* **126**, 69 (2005).
- [26] R.D. Shannon, *Acta. Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [27] D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiaznyyi and H. Haneda, *J. Solid State Chem.* **178**, 3293 (2005).
- [28] Y. Huo, Y. Jin, J. Zhu and H. Li, *Appl. Catal. B* **89**, 543 (2009).
- [29] H. Jiang, H. Song, Z. Zhou, X. Liu and G. Meng, *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 1830 (2007).
- [30] K. Jirátová, J. Mikulová, J. Klempa, T. Grygar, Z. Bastl and F. Kovanda, *Appl. Catal. A* **361**, 106 (2009).
- [31] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Muilenberg (Eds.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie, (1979).
- [32] H. Jiang, H. Song, Z. Zhou, X. Liu and G. Meng, *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 1830 (2007).
- [33] K.A. Michalow, D. Logvinovich, A. Weidenkaff, M. Amberg, G. Fortunato, A. Heel, T. Graule and M. Rekas, *Catal. Today* **144**, 7 (2009).
- [34] A.B. Murphy, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **91**, 1326 (2007).
- [35] B.L. Wang, Q. Chen, R.H. Wang and L.-M. Peng, *Chem. Phys. Lett.* **376**, 726 (2003).
- [36] T. Yamaki, T. Umebayashi, T. Sumita, S. Yamamoto, M. Maekawa, A. Kawasuso and H. Itoh, *Nucl. Instrum. Meth. B* **206**, 254 (2003).
- [37] H. Park and W. Choi, *J. Phys. Chem. B* **108**, 4086 (2004).
- [38] C. Yu, J.C. Yu and M. Chan, *J. Solid State Chem.* **182**, 1061 (2009).
- [39] D.M. Stanbury, *Adv. Inorg. Chem.* **33**, 69 (1989).
- [40] T. Yamaki, T. Umebayashi, T. Sumita, S. Yamamoto, M. Maekawa, A. Kawasuso and H. Itoh, *Nucl. Instrum. Meth. B* **206**, 254 (2003).
- [41] A.V. Emeline, V.K. Ryabchuk and N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* **103**, 1316 (1999).
- [42] I. Pollini, A. Mosser and J. C. Parlebas, *Phys. Rep.* **355**, 1 (2001).
- [43] B.L. Wang, Q. Chen, R.H. Wang and L.-M. Peng, *Chem. Phys. Lett.* **376**, 726 (2003).
- [44] Z. Zhou, M. Li and L. Guo, *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 1707 (2010).

Chapitre IV

Catalyseurs issus de phases cristallographiques mixtes TiO₂ anatase/rutile

I. Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons respectivement étudié la fluoration des oxydes TiO_2 de structure monophasée anatase et rutile. Les variations de structure cristalline, de composition de surface et de morphologie des catalyseurs sur l'activité photocatalytique ont été discutées. La méthode de fluoration par choc thermique permet d'améliorer l'activité photocatalytique de TiO_2 sous irradiation UV et visible. Cependant, cette méthode ne donne pas les mêmes résultats selon la phase anatase ou rutile considérée. L'amélioration des performances photocatalytiques due à la fluoration dépend de nombreux paramètres, dont la cristallinité, la structure cristallographique, la composition élémentaire de surface, la taille de particule... Un des paramètres essentiel consiste en la nature cristallographique du catalyseur de départ. Compte tenu des résultats précédents, il semble possible, en associant les deux formes cristallographiques, d'obtenir de bonnes performances à la fois sous irradiation UV et visible.

Parmi les oxydes de phase mixte anatase/rutile, la poudre commerciale TiO_2 P25 Evonik Aeroxide, composée de 90% d'anatase et 10% de rutile, est considérée à l'heure actuelle comme l'échantillon présentant les meilleures performances photocatalytiques. Sous irradiation UV, le niveau d'activité du TiO_2 P25 dépasse souvent celui d'une phase anatase ou rutile pure, ceci pour de nombreuses réactions [1, 2, 3]. Cette augmentation significative est attribuée, par différents auteurs [4, 5], au couplage des phases anatase et rutile qui induit la formation d'hétérojonctions. Sous irradiation, parmi les électrons qui se trouvent excités dans la bande de conduction de l'anatase, certains peuvent se déplacer, via les hétérojonctions, et être piégés dans la bande de conduction du rutile. Ce transfert d'électrons conduit à une séparation de charge efficace et donc à l'amélioration de la performance photocatalytique. De nombreuses études [6, 7, 8, 9] ont ainsi utilisé le TiO_2 P25 comme standard de comparaison avec d'autres catalyseurs synthétisés.

Ce chapitre a deux objectifs principaux : premièrement, nous avons fluoré le TiO_2 P25 par la méthode dite du choc thermique à différentes températures et étudié les influences de la fluoration sur la structure cristalline, les propriétés de surface et les propriétés optiques de cet oxyde. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article publié en 2012 dans la revue *Journal of Solid State Chemistry*, volume 30. Deuxièmement, nous avons évalué l'activité photocatalytique de ces catalyseurs fluorés et l'avons comparée à celle des matériaux monophasés.

II. Publication

Study of surface fluorination of photocatalytic TiO₂ by thermal shock method

Tien Khoa Le^{1,2}, D. Flahaut^{1*}, D. Foix¹, S. Blanc¹, Huu Khanh Hung Nguyen², Thi Kieu Xuan Huynh² and H. Martinez¹

¹IPREM/ECP (UMR 5254), University of Pau, Hélioparc, 2 av. Pierre Angot, 64053 Pau cedex 9, France

²University of Science - Ho Chi Minh city, 227 Nguyen Van Cu Street, Ho Chi Minh City, Vietnam

* Corresponding author: delphine.flahaut@univ-pau.fr

Article publié en 2012 dans la revue Journal of Solid State Chemistry, volume 187, pages : 300 - 308

Abstract

Surface fluorinated TiO₂ powders were prepared by thermal shock method and an overall comparative study was achieved on the basis of XRD, SEM, UV-Vis and XPS analyses. The main objective was to elucidate the influences of surface fluorination on the crystallite structures, morphologies, optical properties and surface chemistry with the temperature. According to the results, the surface fluorination under thermal shock method below 600°C did not change the crystallite structure and the particles size, but successfully created chemisorbed fluoride ions, oxygen vacancies and increased the hydroxyl groups on the surface of TiO₂. The presence of oxygen vacancies was assigned to the red shift of TiO₂ optical absorption edge which was the origin of visible-light-induced photocatalytic activity of these samples. For the thermal shock temperatures over 600°C, the K₂Ti₆O₁₃-like phase

was formed, resulting from the decrease of surface hydroxyl groups and the blue shift in absorption edge which reduced the photocatalytic activity.

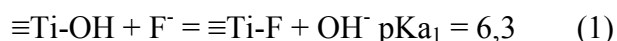
Key words: fluorinated TiO₂, structure characterization, XPS, photocatalytic activity

II.1. Introduction

In recent years, photocatalytic technology based on TiO₂ has provided promising means for the treatment and the destruction of non-biodegradable organic pollutants in wastewater. Different from the other traditional methods like adsorption on active carbon, use of oxidants or biological methods, TiO₂ photocatalyst presents many advantages: it can operate at room temperature without oxidizing agents and can directly use solar energy or an artificial light source to initialize reactions [10]. Moreover, TiO₂ is chemically stable, cheap and environmental friendly. However, the activity of TiO₂ is not high enough for practical applications. This oxide mostly operates under UV irradiation which occupies 3 – 5 percents of solar energy and its surface modification is a principal challenge in this research field to improve its photocatalytic activity [11, 12].

It is well known that most of photocatalytic reactions occur on the catalyst surface and TiO₂ specificities such as the presence of surface hydroxyl groups, particles size distribution, surface defects, surface metal deposits, and adsorbates or surface complexes which have a direct influence on its photocatalytic activity. Some studies reported TiO₂ surface modifications by anions as SO₄²⁻ [13] or PO₄³⁻ [14] associated with their photocatalytic tests on degradation of organics pollutants in water such as trichloroethylene, acetaldehyde and toluene show a better activity for the modified photocatalyst in comparison with the non-modified TiO₂ [13].

Moreover, Minero et al. [15] have successfully increased the photocatalytic activity of TiO₂ by a surface fluorination process (in agreement with the general relation 1). In a first assumption, the presence of fluoride anions on the surface could be ascribed to the markedly enhanced photocatalytic oxidation of phenol [15].



Same interests for the surface fluorination of TiO₂ powders and thin films have been reported [8, 9, 16, 17, 18, 19, 20]. For instance, the photocatalytic activity of fluorinated TiO₂ catalysts was then highly recommended for the degradation of many dyes, such as methylene

blue, rhodamine B or reactive orange 4 [9, 16, 17, 18, 19]. However, these studies were mostly carried out under UV irradiation, and the more significant breakthrough toward visible light response by the surface fluorination has not been achieved. Recently, Junqi et al. [21] reported that the surface fluorination by solvothermally treatment could remarkably enhance the photocatalytic activity of TiO₂ hollow spheres in the case of the degradation of methyl orange under the visible light illumination. Some authors have attributed the enhanced visible-light-induced photocatalytic performance of fluorinated TiO₂ to a shift of absorption edge towards the longer wavelength in the band gap transition [22]. This reduced band gap leads to a more effective absorption of photons in the visible region, which produces more photogenerated electrons/holes, and therefore increases the photocatalytic activity of TiO₂. However, so far, the origin of this absorption shift due to surface fluorination has not been elucidated yet.

In this work, we describe a new and efficient approach for the preparation of fluorinated TiO₂ powders by thermal shock method and investigate the influence of surface fluorination on phase structure, particles size, optical absorption properties and surface properties. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is used to monitor the influence of fluorination on the TiO₂ surface as it provides both compositional and chemical state information of atoms and ions on the outer surface layers.

II.2. Experimental

II.2.1. Fluorination of TiO₂ P25

TiO₂ P25, a mixture of anatase and rutile with a primary particles size of 20 – 30 nm, purchased from Evonik Aeroxide, was used as the target catalyst to fluorinate because it is so far the best commercial photocatalyst. KF (99 %, extra pure grade) was obtained from Sigma Aldrich and methylene blue (MB) (analytical grade) from Merck. TiF₄ (99 %) was purchased from Acros Organics and used as a reference sample for XPS analysis. All chemicals were used in this study as received without further purification. Distilled water was used in all the experiments.

The photocatalyst TiO₂ P25 was suspended in 10 mL of a KF solution (0.625 mol.l⁻¹) with the molar ratio of fluorine to titanium of 1:1 for 15 minutes under magnetic stirring. The obtained white suspension was filtered and dried at 150°C for 3 hours. The resulting powders were rapidly put into a furnace for thermal shock (TS) sequences of 5 minutes at several

temperatures: 400, 500, 600, 700, 800 and 950°C, respectively. After 5 minutes, the corresponding treated samples were directly removed from the furnace and cooled down in air to room temperature. Then, the samples were washed with 100 mL of distilled water and filtered out through a membrane for 5 times to remove the remained KF on the surface of samples and dried again at 150°C for 1 hour. In the following manuscript, all fluorinated samples were labelled as PFTO-X (with X the temperature of thermal shock process). A sample without fluorination was also prepared by TS process at 500°C, named P25-500, in order to elucidate the role of each of two processes, thermal shock and fluorination, in the activity of TiO₂.

II.2.2. Characterization

The powder X-ray diffraction (XRD patterns obtained on a SIEMENS D5000 X-ray diffractometer using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) were used to investigate crystallite structures and phase compositions of samples. The acceleration voltage and the applied current were 40 kV and 25 mA, respectively.

The surface atomic composition and chemical environment were analyzed by X-ray photoelectron spectra (XPS) measurements on a Thermo K-alpha system with a hemispherical analyzer and a microfocussed (analysis area was ca. 200 μm^2) monochromatized radiation Al K α line (1486.6 eV) operating at 75 W under a residual pressure of 1×10^{-7} mBar. The XPS spectrometer was directly connected to a nitrogen dry gloves box in order to prevent the samples from moisture or air. For TiF₄, the XPS analysis was performed with a Kratos Axis Ultra spectrometer, using also a focused monochromatized Al K α radiation ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$). The pressure inside the analysis chamber was around 5×10^{-9} mBar. The temperature was regulated at -140°C to avoid the possible degradation due to X-ray beam and the possible sublimation of TiF₄ under vacuum. The spectrometer pass energy was set to 200 eV (Thermo K-alpha) or 160 eV (Kratos Axis Ultra) for survey spectrum and to 20 eV for core peak records. Surface charging was minimized using a neutralizer gun which sprays the low energy electrons and Ar⁺ ions over the sample surface. All the binding energies were calibrated with the C 1s peak at 285.0 eV originating from the surface contamination carbon. The treatment of core peaks was carried out using a nonlinear Shirley-type background [23]. A weighted least-squares fitting method using 70% Gaussian, 30% Lorentzian line shapes was applied to optimize the peak positions and areas. The quantification of surface composition was based on Scofield's relative sensitivity factors [24].

Crystallites size and shape were observed by a scanning electron microscopy (SEM) with Auger Microprobe JAMP 9500F operating at the probe current of 10^{-10} A and 30 keV and a working distance (source/sample) of about 20 mm.

The diffuse reflectance spectra of the powder sample were measured with a Perkin-Elmer Lambda 850 Spectrophotometer equipped with a 15 cm diameter integrating sphere bearing the holder in the bottom horizontal position. They were recorded at room temperature in steps of 1 nm, in the range 300-400 nm with a bandwidth of 2 nm. The instrument was calibrated with a certified Spectralon white standard (Labsphere, North Sutton, USA). The Kubelka-Munk model described light penetration in homogenous and optically thick media with only two parameters: an absorption coefficient, K , and an isotropic scattering coefficient, S (both have units of cm^{-1}) [25, 26]. This model allowed us to deduce that there was a simple relationship (2) between the reflectance at “infinite thickness” and the absorption and scattering coefficients:

$$F(R_\infty) = (1-R_\infty)^2 / (2 \times R_\infty) = K/S \quad (2)$$

II.3. Results and discussion

II.3.1. Phase structures

XRD was used to study the effects of fluorination on the crystallite structures and phase compositions of samples. Figure IV- 1 shows the XRD patterns of the bare and the fluorinated TiO_2 catalysts at different TS temperatures. The Rietveld refinement was carried out using the Fullprof 2009 structure refinement software [27]. The cell parameters and percentage of different crystallographic phases are summarized in the Table IV-1. The TiO_2 P25 consists of a mixed phase of anatase (space group $I4_1/amd$, JCPDS N°21-1272) and rutile (space group $P4_2/mnm$, JCPDS N°21-1276) in the ratio of about 90:10. The anatase and rutile forms are identified with the XRD peaks at $2\theta = 25.25^\circ$ ((101) line) and $2\theta = 27.42^\circ$ ((110) line), respectively. No additional phase is detected for the fluorinated samples prepared up to 500°C . Some studies [28, 29] reported that the presence of fluoride ions on the surface of TiO_2 can enhance the crystallization of anatase phase and promote the growth of crystallites. However, for the PFTO-500 sample, a slight decrease of anatase phase amount is observed (Table 1). The width of peaks in PFTO-400 and PFTO-500 spectra remains unchanged in comparison with P25 sample, indicating that our fluorination method at this TS temperature range do not modify the oxide crystallite size.

Samples	Anatase		Rutile		K ₂ Ti ₆ O ₁₃	
	Fraction (%) (R _{Bragg} / R _f)	Unit cell parameters	Fraction (%) (R _{Bragg} / R _f)	Unit cell parameters	Fraction (%) (R _{Bragg} / R _f)	Unit cell parameters
P25	89.8 ± 0.8 (13.6 / 20.5)	a = b = 3.7864(2) Å c = 9.5049(8) Å	10.1 ± 0.3 (55.1 / 48.1)	a = b = 4.595(1) Å c = 2.959(2) Å		
PFTO-400	90.0 ± 0.9 (12.6 / 11.3)	a = b = 3.7869(5) Å c = 9.506(2) Å	10.0 ± 0.5 (34.7 / 30.9)	a = b = 4.593(1) Å c = 2.959(2) Å		
PFTO-500	86 ± 2 (19.9 / 12.0)	a = b = 3.7875(6) Å c = 9.506(2) Å	13.9 ± 0.6 (30.8 / 18.8)	a = b = 4.595(2) Å c = 2.958(2) Å		
PFTO-600	63 ± 2 (24.0 / 12.7)	a = b = 3.7895(7) Å c = 9.508(2) Å	18.7 ± 0.7 (21.2 / 14.2)	a = b = 4.595(2) Å c = 2.960(2) Å	18.1 ± 0.7 (41.3 / 31.4)	a = 15.65(2) Å ; b = 3.794(2) Å c = 9.161(7) Å β = 99.94(5)°
PFTO-700	34.3 ± 0.9 (16.9 / 11.2)	a = b = 3.7878(9) Å c = 9.503(3) Å	17.1 ± 0.6 (13.0 / 10.2)	a = b = 4.592(2) Å c = 2.959(2) Å	48.5 ± 0.5 (20.3 / 17.0)	a = 15.593(5) Å ; b = 3.7962(9) Å c = 9.122(3) Å β = 99.77(3)°
PFTO-800	13.3 ± 0.7 (14.3 / 12.6)	a = b = 3.790(2) Å c = 9.510(7) Å	15.3 ± 0.7 (17.1 / 9.71)	a = b = 4.596(2) Å c = 2.962(2) Å	71 ± 2 (21.6 / 16.9)	a = 15.608(4) Å ; b = 3.7980(7) Å c = 9.119(2) Å β = 99.77(2)°
PFTO-950			6.1 ± 0.2 (8.81 / 8.52)	a = b = 4.6014(6) Å c = 2.9650(7) Å	93.8 ± 0.8 (15.3 / 11.2)	a = 15.621(3) Å ; b = 3.8039(4) Å c = 9.1255(9) Å β = 99.758(8)°

Tableau IV- 1: Phase composition and Unit cell parameters of TiO₂ P25 and fluorinated samples

When the TS temperature exceeds 600°C, an additional crystallographic phase, K₂Ti₆O₁₃ is observed (space group C2/m, JCPDS N°73-1398). The arrangement of this crystalline structure corresponds to a 3D network of TiO₆ octahedra joined by corners and edges forming a zig-zag structure with rectangular tunnels along y-axis, in which potassium ions are located. The cell parameters of this new phase are comparable to those found by Dominko et al. [30]. XRD peak intensities of K₂Ti₆O₁₃ steadily become stronger while those of anatase and rutile were reduced with the increase of the temperature (Figure 1). It is to be noted that the anatase crystallographic form changes into rutile at ca. 600°C. At 950°C, almost both anatase and rutile phases are totally transformed into K₂Ti₆O₁₃.

In our case, the fluorination is performed by the reaction in solution of the KF and TiO₂ precursors. However, they are also used by several authors as precursors of the synthesis of the K₂Ti₆O₁₃ crystalline phase at around 700°C [31, 32]. This clearly explains the appearance of this phase in our fluorination conditions at TS temperature of 600°C.

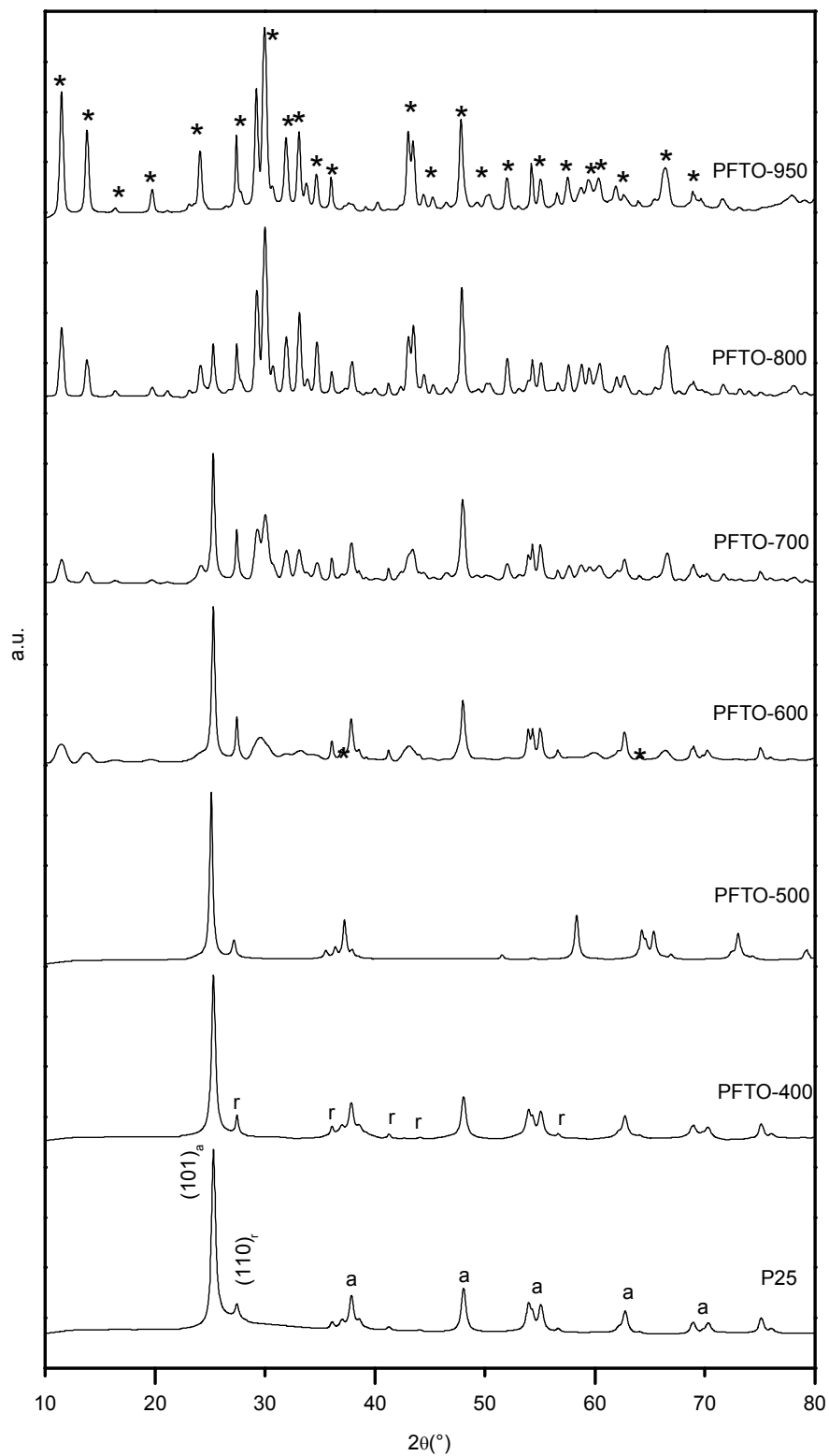


Figure IV- 1: XRD patterns of TiO_2 P25 and fluorinated samples (a, r, * represent the anatase, rutile and $K_2Ti_6O_{13}$ -type phases, respectively)

II.3.2. Morphology of the photocatalysts

The morphologies and microstructure of the samples were further investigated by SEM. The SEM micrograph (180000x magnification) of TiO₂ P25 sample includes sphere-like particles, presented in an agglomerated status with a homogeneous size distribution of 20 – 50 nm (Figure IV- 2a). The size and shape of particles remained unchanged despite the fluorination by TS up to 500°C (Figure IV- 2b).

In addition, the crystallite diameter was also calculated from the full width of half maximum (FWHM) of diffraction peaks by using the Debye – Scherrer formula (3). The most intense diffraction lines for anatase (101) and rutile (110) were respectively selected to calculate the average size of each crystallite phases by using the following relation.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

where D_{hkl} is the crystallite size, k is the constant dependent on crystallite shape (0.9), λ is the wavelength of copper $K\alpha$ X-ray radiation (1.5405 Å), β is the FWHM of the most intense peak and θ is the diffraction angle. The crystallite size is found to be in nanoscale and about 20 – 35 nm for both anatase and rutile phase in our samples (Table 2), which is consistent to the particle sizes estimated from SEM micrographs.

Nevertheless, for the TS temperature above 600°C, the SEM micrograph (18000x magnification) indicates the apparition of small rod-like among TiO₂ spherical particles, according to the formation of the anisotropic K₂Ti₆O₁₃ phase detected by the XRD patterns. The mixed morphology clearly shows a phase transition from TiO₂ to K₂Ti₆O₁₃ from the TS temperature of 600°C (Figure IV- 2c). Moreover, we observed an increase of the length and the amount of K₂Ti₆O₁₃ particles with the TS temperature. Figure IV- 2d put in evidence that these rod-like particles could reached about 500 – 1000 nm in length in the PFTO sample prepared at 950°C.

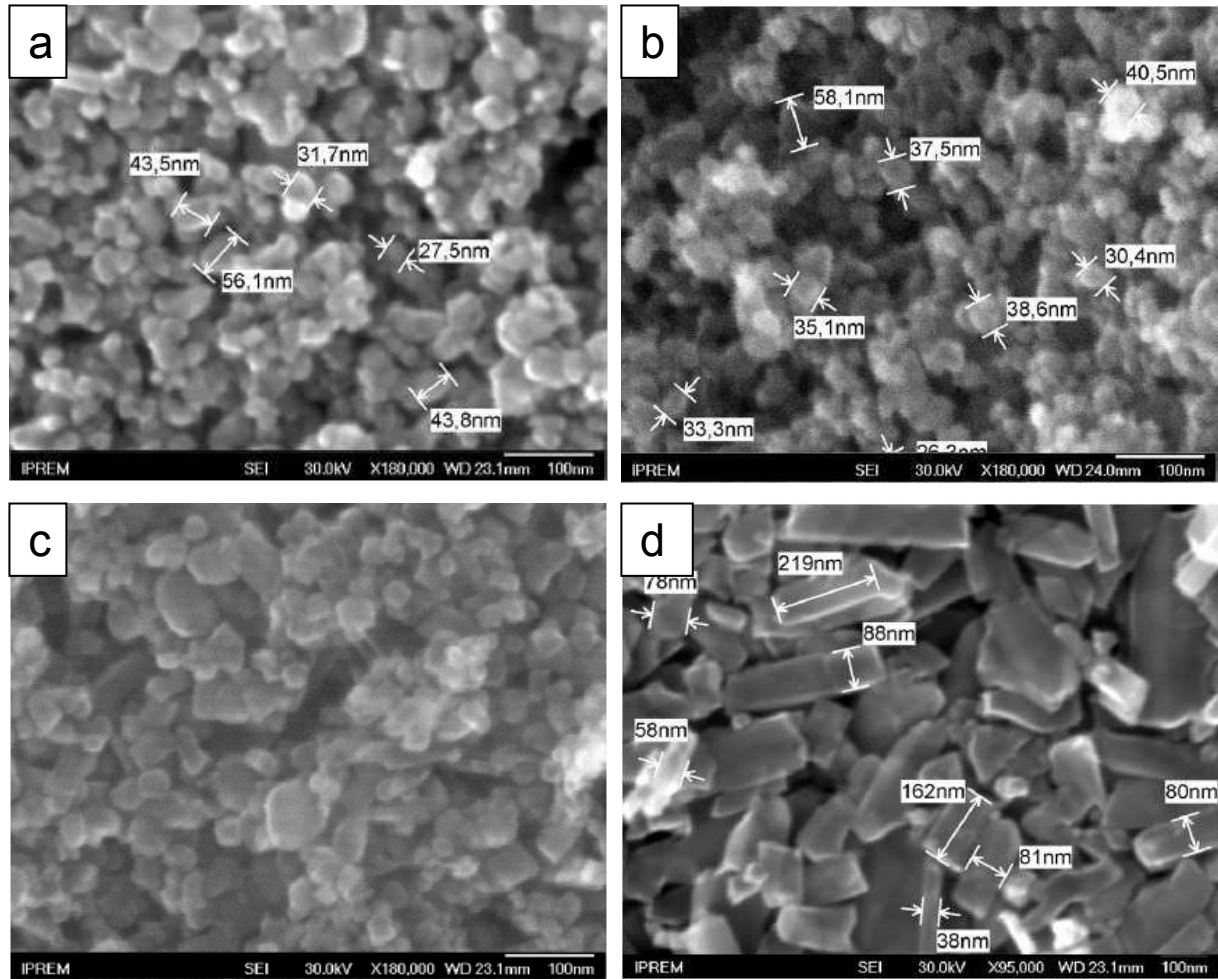


Figure IV- 2: SEM micrographs of (a) TiO₂ P25, (b) PFTO-500, (c) PFTO-600 and (d) PFTO-950

Sample	Anatase % (crystallite size (nm))	Rutile % (crystallite size (nm))	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	E _g (eV)	
				(F(R)hv) ^{1/2} , γ=2 indirect allowed	(F(R)hv) ² , γ=0.5 Direct allowed
PFTO-950	-	6.1 (34.1)	93.8	3.34	3.68
PFTO-800	13.3 (31.4)	15.5 (34.2)	71.0	3.24	3.65
PFTO-700	34.3 (26.4)	17.1 (36.3)	48.5	3.15	3.61
PFTO-600	63.0 (23.9)	18.7 (32.5)	18.1	3.09	3.56
PFTO-500	86.0 (20.7)	13.9 (29.5)	-	2.95	3.55
PFTO-400	90.0 (17.7)	10.0 (22.2)	-	2.85	3.49
P25	89.8 (21.6)	10.1 (26.9)	-	3.21	3.64

Tableau IV- 2: Crystallite size (for anatase, rutile) and band gap value calculated from XRD patterns and UV-Vis diffuse reflectance spectra, respectively

II.3.3. XPS analysis

The surface fluorination and the relative concentration and chemical environment of F, O, Ti and C atoms on the surface of the catalysts were followed by XPS. The results are reported in the Table 3. The C 1s core peaks due to surface contamination carbon are deconvoluted into three peaks: the main peak at 285.0 eV associated with C-C or C-H bonds, the peak at 286.6 eV with C-O bonds and the peak at 289.4 eV with O=C-O bonds. Figure 3 and 4 present respectively the Ti 2p and F 1s core peaks of the bare TiO₂ P25 and fluorinated samples at different TS temperatures. Due to spin-orbit coupling, each spectrum exhibits two main Ti2p components located at 459.1 (Ti 2p_{3/2}) eV and 464.9 eV (Ti 2p_{1/2}). These binding energies (B.E) are representative of the tetravalent Ti⁴⁺ in an oxygen environment of titanium, which is coherent with the XPS data for TiO₂ analysed in our laboratory [33, 34, 35] and to the literature [36, 37]. In addition, the spectra also contain distinct charge-transfer satellite peaks at 13 eV above the 2p_{3/2} and 2p_{1/2} peaks positions. The origin of Ti2p satellite peaks is under debate [38, 39, 40, 41, 42] and one of the explanations can be the strong covalency hybridization between the metal d and the oxygen p orbitals [38]. The main peaks are mainly characterized by the well screened final state configuration $2p^5 3d^1 L^{-1}$ where L denotes the ligand electron [39]. The satellite peaks are caused by the hole-particle pair “shake-up” excitation on the anions in the presence of the ligand-metal charge transfer screened core hole. They mostly correspond to the final state configurations $2p^5 d^0$ and $2p^5 d^1 L^{-1} L' L''^{-1}$ [42]. The fluorination does not affect the Ti 2p core peaks for all samples certainly due to the low coverage of the surface by fluoride ions.

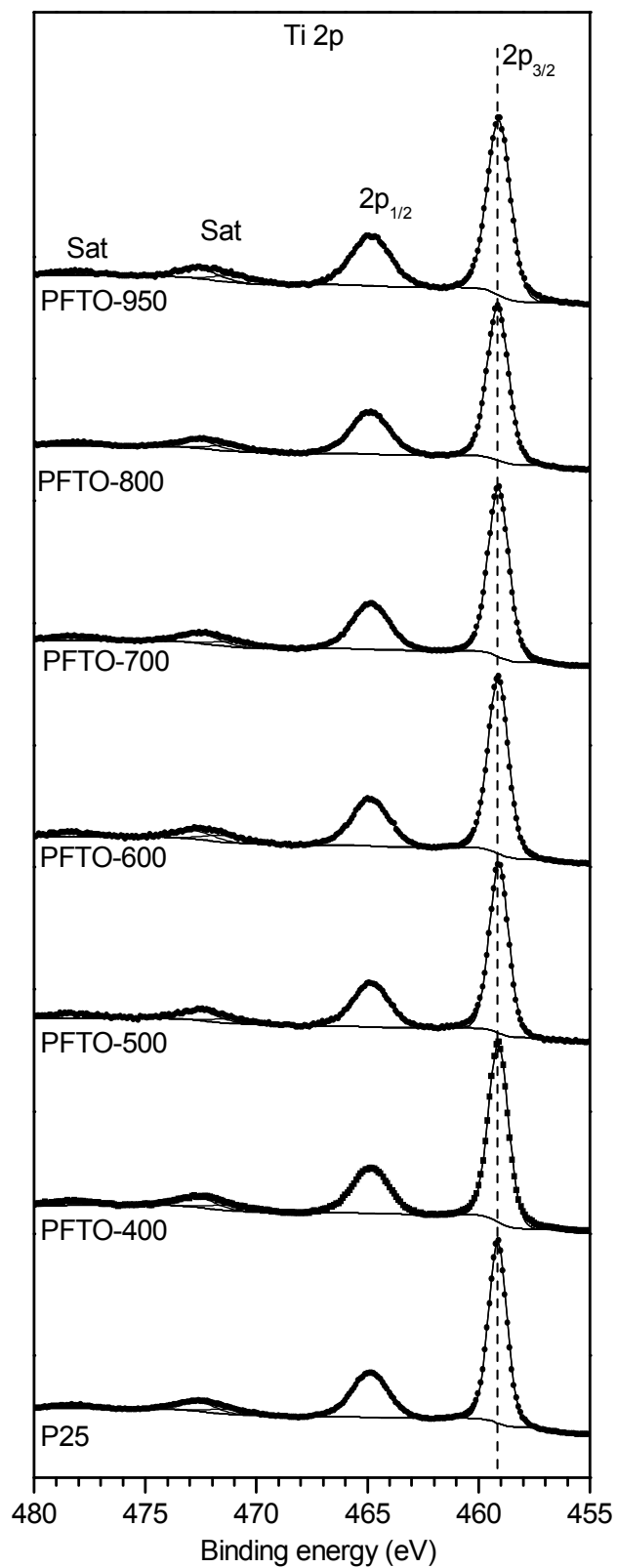


Figure IV- 3: Ti 2p spectra of TiO₂ P25 and fluorinated samples

XPS analysis of TiF_4 as reference sample was carried out in order to elucidate the chemical environment of fluorine species in our catalysts. The F 1s core peak of this compound is located at 684.8 eV. For all fluorinated samples, the XPS F 1s spectra present a peak at about 684.7 – 685.1 eV. This peak could be attributed to the fluoride ions chemisorbed on the surface (F_I) [16, 21, 43] or fluoride ions of TiF_4 from our reference. However, in TiF_4 , the $\text{Ti}2p_{3/2}$ and $\text{Ti}2p_{1/2}$ components are respectively found at 461.6 and 467.3 eV. The shift toward high B.E of these components is due to the fluoride environment, compared to oxygen environment in TiO_2 . This result implies that the fluorine species observed on the surface of fluorinated samples correspond only to chemisorbed fluoride ions. The B.E difference ΔE_B ($\text{Ti } 2p_{3/2}$ -F 1s) was determined in order to estimate the electronic density between the Ti element and F element on the surface with a more or less ionic (or covalent) character (Table 3). If the F1s peak shifts toward the higher B.E (F^- less negative) and $\text{Ti } 2p_{3/2}$ main component shifts to the lower B.E (Ti^{4+} less positive), the direct interaction between these ions gets more covalent, corresponding to the increase of ΔE_B ($\text{Ti } 2p_{3/2}$ -F 1s) values. Along the TS treatment, it was observed that ΔE_B ($\text{Ti } 2p_{3/2}$ -F 1s) values slightly increase for the samples fluorinated from 400 – 950°C, which brings out the fact that the Ti-F bond becomes more covalent with TS temperature. However, above the TS temperature of 800°C, an additional weak component appears at higher B.E, about 687.0 eV (F_{II}). This component was attributed to fluorine atoms in oxygenated environment of solid solution $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x$, which is originated from the substitution of F ions for O ions in the TiO_2 lattice [43, 44, 45] as the ionic radii value of F^- anion ($\sim 1.3 \text{ \AA}$) is similar to that of O^{2-} anion ($\sim 1.4 \text{ \AA}$) [46]. The F 1s core peak evolution indicates that the fluorination at TS temperatures below 800°C only took place on the surface of catalyst but from 800°C, the fluorine atoms were inserted in the TiO_2 lattice. We put in evidence an increase of the fluorine content on the surface with a slight insertion in the bulk TiO_2 for the TS temperature of 800 – 950°C (Table 3).

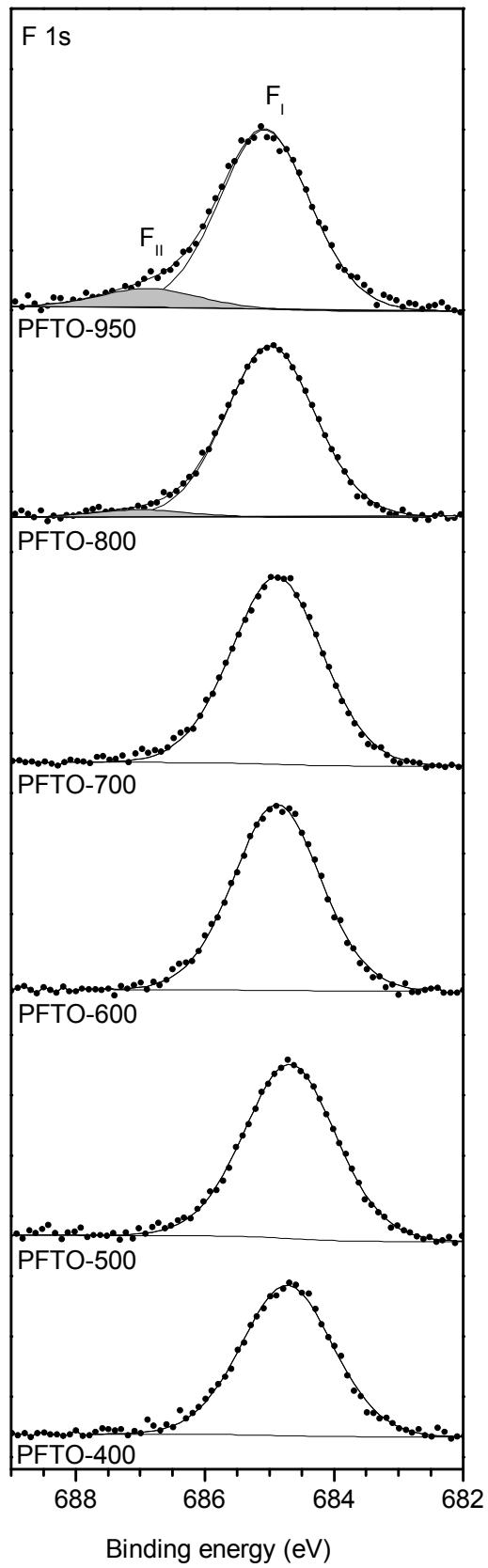


Figure IV- 4: F 1s spectra of fluorinated samples. The filled peaks are assigned to the fluorine species in the oxygenated environment.

The O 1s XPS spectra (not shown in this paper for a non-exhaustive presentation) of all samples present rather the same characteristics (Table 3). The O 1s core peaks of TiO₂ P25 and PFTO samples consist of a main peak located at 530.4 eV (O_I) assigned to oxygen atoms of the oxide lattice and a minor peak at 531.6 eV (O_{II}) assigned to surface OH species [34]. The calculation of O_{II}/Ti area ratio indicates highest values for fluorinated catalysts compared to bare TiO₂ P25 sample (Table 3). The maximum reached to 0.31 in the PFTO-500 sample. This suggests that an increase of surface's hydroxyl group amount can be reached by the surface fluorination of catalysts. Moreover, the O_I/Ti atomic ratio of TiO₂ P25 was found to be lower than 2, the stoichiometric O_I/Ti atomic ratio of TiO₂ (Table 3) which indicates that from starting TiO₂ P25 contains oxygen vacancies at its surface. This ratio greatly decreases when TiO₂ was fluorinated from 400 – 600°C, meaning that the fluorination by TS method in this temperature range probably increased the oxygen vacancies on the surface.

The K 2p core peaks (not shown) were also detected in the fluorinated samples. The fitting analysis of the K 2p spectra reveals two different environments for potassium. Due to spin-orbit coupling, the first one (K_I) shows the K 2p_{3/2} peak located around 293.0 eV and the K 2p_{1/2} around 295.7 eV, corresponding to the oxidized potassium associated with lattice oxygens [47]. The second one (K_{II}) has two main components located at higher B.E, around 293.9 eV (K 2p_{3/2}) and 296.7 eV (K 2p_{1/2}). These energies, however, are lower than the B.E values of K 2p main components in metallic potassium (K 2p_{3/2} 294.6 eV and K 2p_{1/2} 297.4 eV [48]). This suggests that the second K form corresponds to the positively charged K ion in titanium environment. The percentage of K species increased with the TS temperature in the samples fluorinated from 600 – 950°C, which is consistent with the increase of K₂Ti₆O₁₃ concentration (Table 3). However, the presence of K 2p peaks in the fluorinated samples without the formation of K₂Ti₆O₁₃ indicates that the fluorination by TS also produces potassium species on the surface of samples.

	P25		PFTO-400		PFTO-500	
	E _B (FWHM) eV	%	E _B (eV)	%	E _B (eV)	%
C 1s	285.0 (1.6)	5.24	285.0 (1.6)	4.47	285.0 (1.5)	9.29
	286.7 (1.6)	1.38	286.6 (1.5)	0.79	286.7 (1.6)	1.87
	289.4 (1.5)	1.03	289.4 (1.5)	0.60	289.4 (1.6)	0.84
Ti 2p _{3/2-1/2}	459.1-464.9 (1.0-1.9)		459.1-464.8 (1.1-1.9)		459.1-464.8 (1.0-1.9)	
Satellites	472.3-478.2		472.2-478.4		472.2-478.4	
O 1s I	530.4 (1.1)	55.92	530.4 (1.2)	53.57	530.3 (1.1)	49.37
O 1s II	531.6 (1.5)	6.18	531.6 (1.6)	6.21	531.5 (1.6)	7.43
F 1s I			684.7 (1.7)	2.96	684.7 (1.7)	3.34
F 1s II						
K 2p _{3/2-1/2} I			293.0-295.7 (1.1-1.2)	0.59	293.1-296.0 (1.1-1.0)	0.76
K 2p _{3/2-1/2} II			293.9-296.7 (1.4-1.4)	1.12	294.1-297.1 (1.3-1.4)	0.40
ΔE _L (Ti 2p-O _I 1s) (eV)	71.3		71.3		71.2	
O _I /Ti	1.90		1.83		1.85	
O _{II} /Ti	0.20		0.21		0.28	
ΔE _L (Ti 2p-F _I 1s) (eV)			225.6		225.6	
F _I /Ti			0.10		0.13	
F _{II} /Ti						

	PFTO-600		PFTO-700		PFTO-800		PFTO-950	
	E _B (eV)	%	E _B (eV)	%	E _B (eV)	%	E _B (eV)	%
C 1s	285.0 (1.5)	8.84	285.0 (1.5)	11.99	285.0 (1.5)	10.61	285.0 (1.5)	10.12
	286.6 (1.5)	1.85	286.6 (1.3)	2.09	286.5 (1.3)	1.37	286.6 (1.1)	0.79
Ti 2p _{3/2-1/2}	459.1-464.9 (1.1-2.0)		459.1-464.8 (1.1-2.0)		459.1-464.9 (1.1-2.0)		459.1-464.8 (1.2-2.1)	
Satellites	472.2-478.4		472.1-478.3		472.1-478.3		472.0-478.2	
O 1s I	530.5 (1.2)	46.96	530.5 (1.2)	44.83	530.6 (1.2)	46.81	530.6 (1.3)	45.00
O 1s II	531.5 (1.6)	6.15	531.7 (1.6)	6.59	531.8 (1.6)	5.02	531.8 (1.7)	4.66
F 1s I	684.9 (1.6)	5.12	684.9 (1.6)	3.82	685.0 (1.6)	3.73	685.1 (1.7)	5.66
F 1s II					687.0 (1.7)	0.17	686.9 (1.8)	0.65
K 2p _{3/2-1/2} I	292.8-295.6 (1.1-1.1)	3.54	292.7-295.5 (1.0-1.0)	4.86	292.8-295.5 (1.0-1.0)	6.30	292.8-295.5 (1.1-1.1)	7.73
K 2p _{3/2-1/2} II	293.7-296.4 (1.3-1.4)	1.80	293.5-296.1 (1.4-1.4)	1.03	293.8-296.4 (1.3-1.3)	1.37	293.9-296.6 (1.2-1.2)	1.58
ΔE _L (Ti 2p-O _I 1s) (eV)	71.2		71.4		71.5		71.5	
O _I /Ti	1.84		1.89		1.92		1.93	
O _{II} /Ti	0.24		0.27		0.21		0.20	
ΔE _L (Ti 2p-F _I 1s) (eV)	225.8		225.8		225.9		226.0	
F _I /Ti	0.20		0.16		0.15		0.24	
F _{II} /Ti					0.007		0.028	

Tableau IV- 3: High resolution XPS data of TiO₂ P25 and fluorinated samples

II.3.4. Optical properties

The optical responses of the of the bare and fluorinated TiO₂ P25 samples were analysed using UV-visible diffuse reflectance and are shown in figure 5a. The band gap energy E_g can be evaluated by the Tauc plot (Figure 5b), i.e., a plot of $(\alpha hv)^{1/\gamma}$ as a function of photon energy hv [49]. This method assumes that the absorption product αhv is given by:

$$\alpha hv = \alpha_0(hv - E_g)^\gamma \quad (4)$$

where α_0 is a material constant, the power coefficient γ can be: 1/2, 3/2, 2 or 3 depending on the type of the considered transition: direct allowed, direct forbidden, indirect allowed or indirect forbidden, respectively [50]. Equation (4) is only valid over the strong absorption region and was originally used for the amorphous semiconductors [51]. The Kubelka–Munk function was applied for thick samples to convert diffuse reflectance measurements into the equivalent absorption coefficient. If the weak dependence of the scattering coefficient S on the wavelength is taken into account, K/S can be assumed then as proportional to the absorption within the narrow range, which is containing the fundamental absorption edge ($\alpha = K/S$).

One should note that semiconductors are classified as materials only with direct ($\gamma = 0.5$) or indirect ($\gamma = 2$) allowed transition. For nanoscale semiconductors most authors assume indirect transition for the calculation of the band gap and the Tauc plot is subsequently applied as $(\alpha hv)^{1/2}$ vs. hv. E_g is then estimated from the intercept with the x-axis ($\alpha = 0$) of the straight line fitted from the linear region.

Tang et al. [52] discussed the optical properties in rutile and anatase. Rutile has a band gap with transition close to indirect allowed case. Both experimental results and theoretical calculations suggest that TiO₂, rutile has a direct forbidden gap (3.03 eV), which is almost degenerate with an indirect allowed transition (3.05 eV) [53]. Due to the weak strength of the direct forbidden transition, the indirect allowed transition dominates in the optical absorption just above the absorption edge. The observed indirect allowed band gaps $((F(R)hv)^2, \gamma=0.5)$ for our samples did not show significant variations (~ 3.6 eV) and did correspond to the rutile which is equal to 3.03 eV. The P25 and PFTO-400 had similar structure but different direct allowed E_g value.

It was found that the fluorination by TS method obviously affects light absorption characteristics of TiO₂. TiO₂ P25 powder presents a direct allowed band gap of 3.21 eV. The UV-visible diffuse reflectance spectra of PFTO samples prepared from 400 – 600°C showed a

red shift in the band gap transition, corresponding to a narrow band gap of 2.85 – 3.09 eV, respectively. Conversely, for the PFTO powders prepared above 600°C, a blue shift was detected. With the increase of TS temperature ($> 600^{\circ}\text{C}$), the width of band gap for the fluorinated samples increases from 3.09 eV to 3.34 eV.

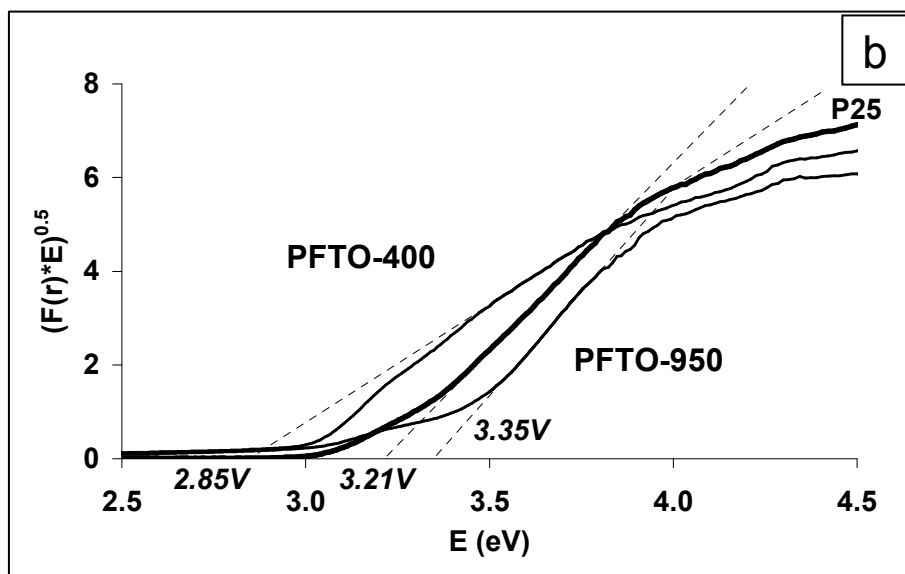
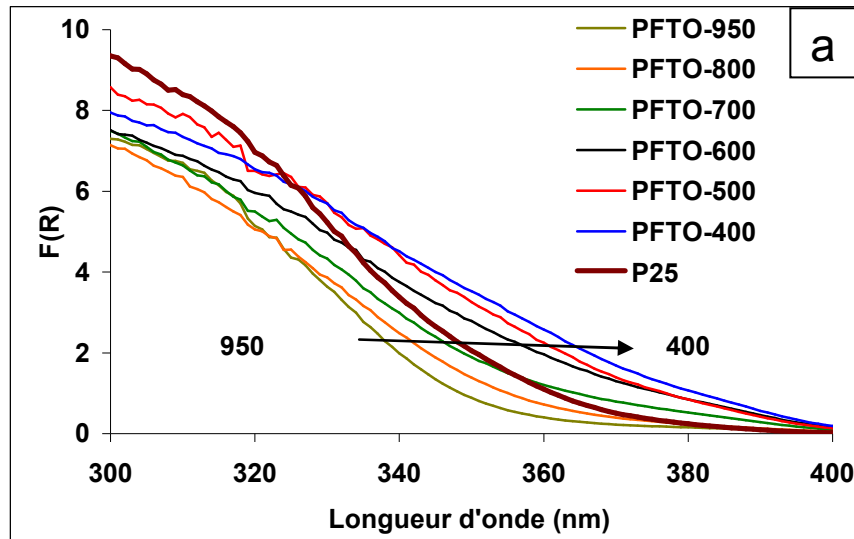


Figure IV- 5 : (a) UV-visible diffuse reflectance spectra of TiO_2 P25 and fluorinated samples; (b) $(F(R)hv)^{0.5}$ vs. hv for PFTO-400, PFTO-950 et P25 (derived from previous fig), showing a linear relation between $(F(R)hv)^{0.5}$ and hv in the wavelength region of fundamental absorption edge

II.4. Discussion

In our work, the TS method was used to fluorinate TiO₂ P25 in the wide temperature range from 400 to 950°C. Although this method is very simple and easy to carry out, in our knowledge, there is no work until now studying the influences of the short-time heat treatment with KF on the bulk structure, surface chemistry, absorption properties and photocatalytic activities of TiO₂. These influences are expected to be very interesting since the instant heating and cooling of samples by TS process seem to be able to create strong bonds between fluorine and the TiO₂ surface without any modification of its structure and particle size. The XRD patterns indicate that the bulk structure of TiO₂ P25, containing two crystalline phases anatase and rutile, was not changed under the fluorination process up to 500°C. For the fluorinated samples with TS < 500°C, the SEM micrographs also show no modification in particle size and shape. Thus, the presence of *F1s* peak corresponding to fluoride species chemisorbed on the surface of PFTO-400 and PFTO-500 demonstrates that our TS method successfully fluorinated the surface of TiO₂ and this fluorination process did not affect neither crystallite structure nor morphology of TiO₂ P25 in the considered TS temperature range.

However, for the fluorinated samples prepared at TS temperatures from 600°C to 950°C, the XRD results exhibit a decrease of anatase amount and an increase of rutile amount in the bulk structure, which is consistent with a report of R.G. Nair et al. [54]. They investigated the influence of thermal treatment on phase composition of TiO₂ and found that from 650°C, the anatase phase begins to transform into rutile phase. The XRD patterns also denoted the formation of K₂Ti₆O₁₃ phase which was also observed in the SEM micrographs, with the increase of particle size in these samples, meaning that our TS method used in this work will change the structure and the morphology of TiO₂ at high temperatures associated indeed to the formation of the K₂Ti₆O₁₃ phase. Moreover, the apparition of *F1s* peak attributed to F atoms in the solid solution TiO_{2-x}F_x when the TS temperature exceeds 800°C indicates that this method is also an easy way to insert the fluorine atoms into the oxygen sites of the TiO₂ crystal lattice.

In order to tune the electronic structure and extend the spectral respond of TiO₂ to visible light, titania could be doped with various elements such as N [55], S [56], co-doped with N-S [57] or Ag-AgCl [58]. Nonetheless, most of the studies reported that the surface fluorination does not cause any significant shift in the fundamental absorption edge [8; 18]. Even the F-doping in the structure of TiO₂ does not change its optical properties [59, 60].

These results were explained by theoretical band calculations [55, 61] which indicate that the high density levels of F2p state are located below the valence band of TiO₂ and do not mix with any valence band or conduction band of TiO₂. Therefore, it is not expected that the presence of fluoride ions on the surface or in the TiO₂ lattice could narrow the band gap or create a new absorption band.

There are some reports [45, 62, 63] that the insertion of fluorine atoms into the oxygen sites can form two kinds of oxygen vacancies, F centre with two trapped electrons and F⁺ centre with one trapped electron, in the bulk of TiO₂. These oxygen vacancies have the energy states located between valence and conduction bands, therefore they result in the band gap narrowing and then promote the visible-light-response photocatalytic activity. However, as far as we know, there are no reports on the creation of oxygen vacancy and band gap narrowing due to surface fluorination. Surprisingly, the UV-visible reflectance spectra of our samples clearly exhibit a red shift in the absorption edge, corresponding to a decrease of band gap from 3.21 eV for TiO₂ P25 to 2.85 and 2.95 eV for the catalysts fluorinated at 400 and 500°C, respectively. This evolution may be explained by the changes of catalyst surface due to the fluorination in this TS temperature range, as no modification in structure and particles size was observed for PFTO-400 and PFTO-500. As mentioned in 3.3, the XPS spectra of the samples fluorinated from 400 to 600°C showed the substoichiometric O₁/Ti ratio of about 1.86 on the surface (Table 3), which confirmed the formation of oxygen vacancies. Besides, the unique F 1s peak attributed to chemisorbed F⁻ species in XPS spectra of these samples denotes that the oxygen vacancies were not formed via the F doping, but through the surface fluorination of TiO₂. These oxygen vacancies should be responsible to the red shift with a reduction of band gap and the enhanced visible light response.

When the PFTO samples were prepared at TS temperatures above 600°C, the UV-visible reflectance spectra showed a blue shift in absorption edge, corresponding to the decrease of oxygen vacancies amount. According to some theories [64, 65] the observed blue shift of the fundamental absorption edge of TiO₂ can be related to the decrease in the average crystallite size, which can cause a shift of the E_g of about 0.2 eV to higher energies, due to so-called quantum size effect. But for these samples, we did not observe such effect as the particle size increases with the TS temperatures. Thus, the increase of band gap values would be ascribed to the decrease of anatase amount and the formation of a titanate phase, K₂Ti₆O₁₃ which were monitored by XRD and SEM experiments. The absorption properties of titanate phases M₂Ti₆O₁₃ (M = Na, K) and their photocatalytic activity for the degradation of water pollutants have been also studied [66, 67, 68, 69, 70, 71]. Both K₂Ti₆O₁₃ and Na₂Ti₆O₁₃ show

the band gap values of 3.4 – 3.5 eV [71], higher than the band gap value obtained in our work for TiO₂ P25 (3.21 eV). Thus, the titanate phases can only play as effective photocatalysts under UV light irradiation. This explains the blue shift when the K₂Ti₆O₁₃ amount becomes considerable in our catalysts with the high TS temperatures. The PFTO-950 sample whose the structure mainly contains K₂Ti₆O₁₃ phase presents the highest band gap value (3.34 eV). All above results indicate that the surface fluorination using TS can play a role as one of new methods of TiO₂ modification which allow to modify its band gap.

II.5. Conclusion

In this study, the TiO₂ P25 powders were fluorinated by thermal shock methods at different temperatures. The results of XRD, SEM, XPS analysis clearly indicated that this method performed at temperatures below 600°C allows one to keep unchanged the crystallite structure, the morphology and successfully fluorinates the surface of TiO₂. The surface fluoride amount and the surface O₁₁/Ti atomic ratio increase with the TS temperatures from 400 – 600°C. Surface fluorination also creates some oxygen vacancies which induced the red shift in TiO₂. The optimum samples were PFTO-400 and PFTO-500 which showed the lowest band gap. Since 600°C, the fluorination by TS begins to form the K₂Ti₆O₁₃ phase. The increase of K₂Ti₆O₁₃ phase content with TS temperatures from 600 – 950°C was attributed to the increase of band gap value. In conclusion, the surface fluorination of TiO₂ by TS method without structure and particles size modification was demonstrated to be one of simple methods preparing photocatalysts which are promisingly more active than TiO₂ P25 in wavelength visible zone

III. Tests photocatalytiques

Dans cette partie, nous avons évalué l'activité photocatalytique des catalyseurs fluorés issus du TiO₂ P25 via la dégradation du bleu de méthylène (BM). Les réactions photocatalytiques nécessitent toujours l'adsorption des réactifs sur un matériau activé par la lumière. L'activité des catalyseurs PFTO-X a été donc étudiée selon deux étapes comme précédemment. Premièrement, l'adsorption du BM à la surface des catalyseurs PFTO-X a été déterminée. L'activité photocatalytique de ces catalyseurs a été ensuite évaluée via la dégradation du BM sous irradiations UV et visible.

III.1. Adsorption du bleu de méthylène

La Figure IV- 6 reporte le pourcentage d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur les catalyseurs PFTO-X. A l'équilibre, le TiO₂ P25 peut adsorber 14,9 % du BM. La capacité d'adsorption augmente clairement pour tous les échantillons fluorés. La même évolution est identifiée avec la croissance de la température de CT de 400 à 600°. La plus grande capacité d'adsorption du BM est observée pour l'échantillon fluoré à 600°C, avec 47,1 % de BM adsorbé en surface.

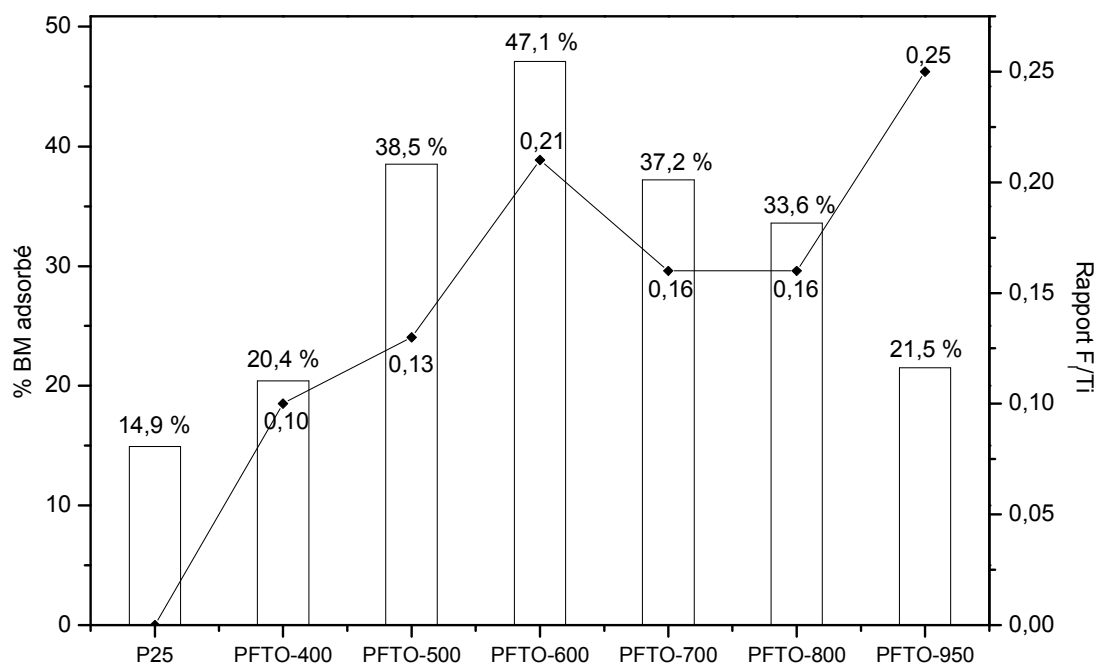


Figure IV- 6 : Comparaison du pourcentage de BM adsorbé sur la surface des catalyseurs PFTO-X et du rapport F/Ti (évalué en XPS)

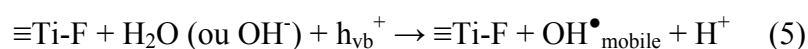
Comme pour les échantillons issus de l'anatase et du rutil, l'augmentation de l'adsorption de BM des catalyseurs fluorés issus du TiO₂ P25 peut être expliquée par la présence d'ions fluorures en surface. En effet, à $T > 600^{\circ}\text{C}$, les modifications de structure ou de taille de particule deviennent conséquentes et influencent également l'adsorption de BM. La fluoration par la méthode dite du CT augmenterait l'acidité de la surface du TiO₂ ce qui fera l'objet du dernier chapitre de ce manuscrit. Les cations Ti⁴⁺ peuvent jouer le rôle de sites acides de Lewis et interagir avec les électrons π des cycles aromatiques du BM. Par conséquent, l'adsorption des molécules BM est favorisée à la surface des catalyseurs fluorés.

Pour les catalyseurs fluorés à partir de 700°C, l'adsorption du BM diminue même si la teneur en ions F⁻ demeure importante. Plus particulièrement, le PFTO-950 ne présente que 21,5 % de BM adsorbé en surface alors que la teneur en ions F⁻ est la plus élevée. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation de la taille des particules et l'apparition de la phase K₂Ti₆O₁₃.

III.2. Activités photocatalytiques sous irradiation UV

La Figure IV- 7 compare la dégradation du BM en fonction du temps pour les catalyseurs PFTO-X sous irradiation UV. Les constantes de vitesse k' calculées sont reportées sur la Figure IV- 8. Il faut rappeler que sous irradiation UV, les échantillons TiO₂ anatase brut et rutile brut ne présentent qu'une faible activité (k' ≈ 0,31 h⁻¹). En revanche, le TiO₂ P25 possède une constante de vitesse plus élevée, de 1,46 h⁻¹. Ceci peut être expliqué, d'une part, par le couplage de deux phases cristallines anatase et rutile et d'autre part, par la présence des lacunes d'oxygène à la surface du TiO₂ P25. En effet, l'analyse XPS a montré une sous-stoechiométrie en oxygène à la surface du substrat (rapport O₁/Ti < 2), qui pourrait être attribuée à la présence de lacunes d'oxygène. Ces lacunes peuvent alors jouer le rôle de pièges d'électrons photogénérés, et empêcher ainsi la recombinaison de charge pour prolonger la durée de vie des espèces chargées [72].

Lorsque cet oxyde est fluoré à 400°C et 500°C, nous avons observé une nette augmentation de la constante de vitesse de dégradation du BM. L'échantillon PFTO-500 possède la constante de vitesse la plus élevée (k' = 2,09 h⁻¹) qui se rapproche de celle du catalyseur AFTO-500. De même que pour les catalyseurs AFTO-X et RFTO-X, l'activité photocatalytique plus élevée des échantillons PFTO-400 et PFTO-500 peut être associée à la teneur importante en fluor chimisorbé et en groupements hydroxyles de surface. Ces derniers, identifiés en XPS, peuvent réagir avec les trous photogénérés et créer des radicaux OH[•] sur la surface de ces échantillons, améliorant ainsi l'activité photocatalytique. De plus, la présence des ions F⁻ chimisorbés en surface conduit également à la réaction entre les trous photogénérés et les molécules d'eau ou les ions OH⁻ en solution pour produire les radicaux OH[•] mobiles (équation 5) contribuant également à l'augmentation des performances photocatalytiques.



Lorsque la température de CT dépasse 500°C, l'activité photocatalytique des catalyseurs décroît. Pour l'échantillon PFTO-950, cette vitesse ne représente qu'un quart de celle obtenue pour l'échantillon PFTO-500. Cette évolution est sensiblement identique à celle que nous avons observée pour les échantillons issus du TiO₂ monophasé. Ceci indique que la méthode dite de CT, pour cette gamme de température, conduit à une réduction de l'activité photocatalytique du TiO₂ fluoré, quel que soit la phase cristalline considérée. Une température élevée de CT favorise la formation de la phase K₂Ti₆O₁₃ et la croissance de la taille des particules. La diminution de la surface spécifique limite la quantité des groupements hydroxyles de surface et favorise la recombinaison des espèces chargées photogénérées, qui réduisent les performances photocatalytiques.

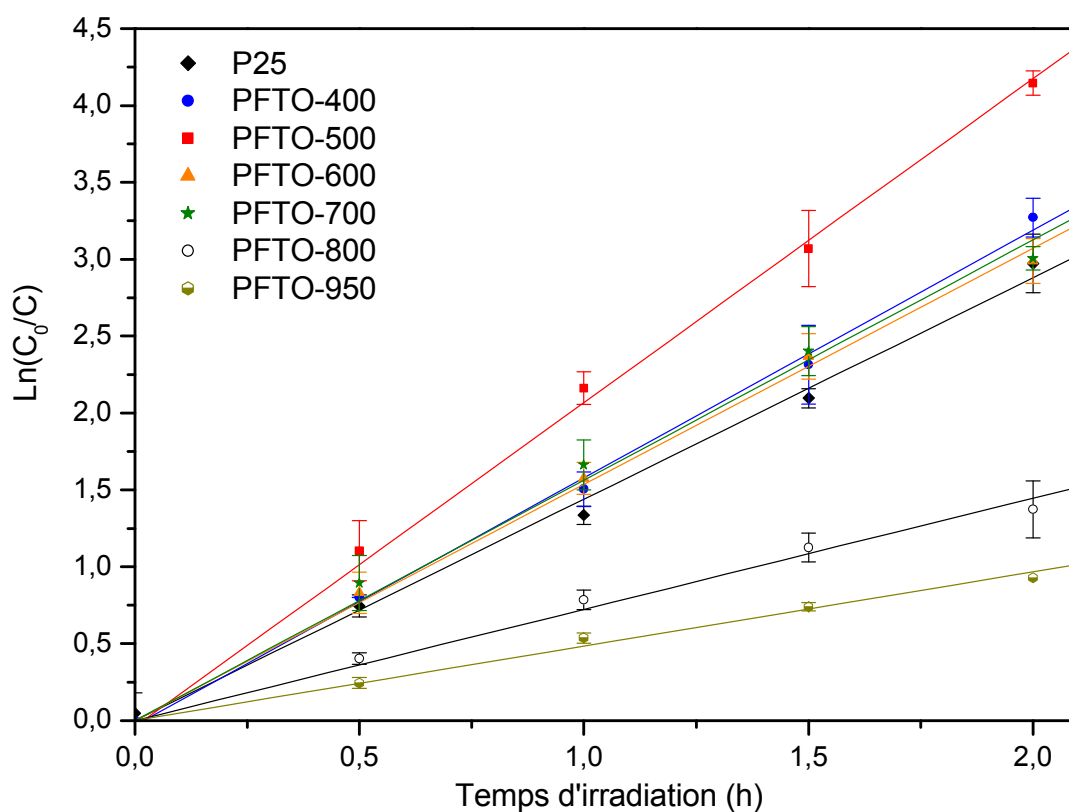


Figure IV- 7 $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps : Détermination de la constante de vitesse apparente de photodégradation du BM sous irradiation UV pour les catalyseurs PFTO-X

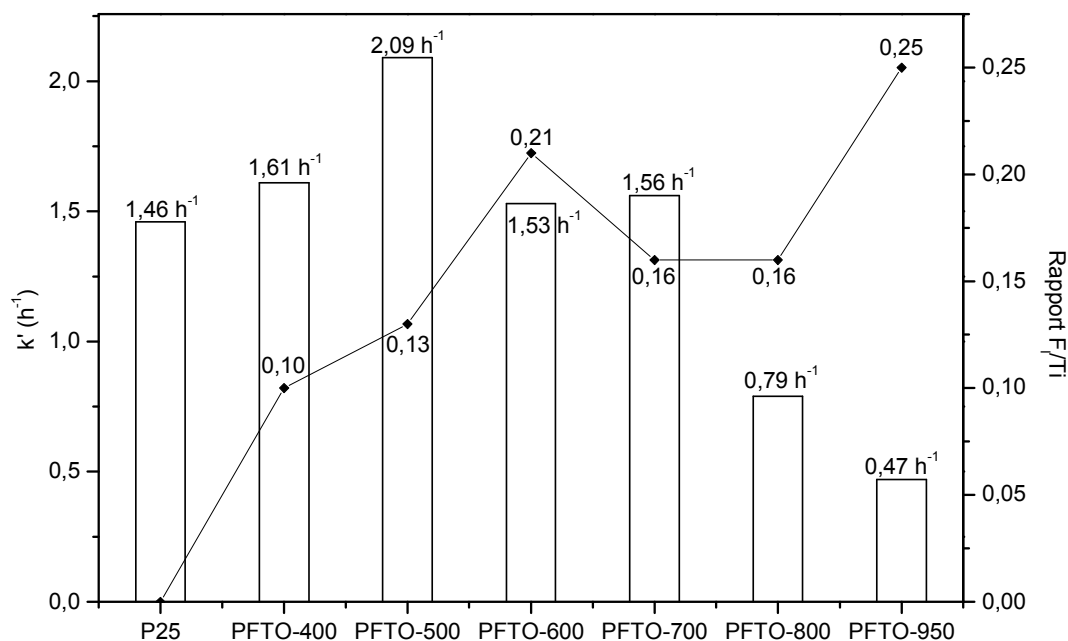


Figure IV- 8 : Comparaison des constantes de vitesse k' de la dégradation du BM sous irradiation UV pour les catalyseurs PFTO-X et du rapport F/Ti (évalué en XPS)

III.3. Activités photocatalytiques sous irradiation visible

La dégradation du BM sous irradiation visible a été également effectuée sur les échantillons PFTO-X afin d'évaluer leur activité. L'évolution de la valeur $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour tous les photocatalyseurs et les constantes de vitesse sont reportées à la Figure IV- 9 et Figure IV- 10. Le TiO_2 P25 présente une activité considérable avec une valeur pour la constante de vitesse k' de $0,20 \text{ h}^{-1}$, comparée à celle de l'anatase et rutile pure. L'activité supérieure du TiO_2 P25 sous irradiation visible peut être expliquée par deux facteurs. Premièrement, le TiO_2 P25 est constitué de deux phases cristallographiques anatase et rutile, avec un rapport 90/10. La présence de rutile dans sa structure cristalline suffit à permettre un fonctionnement plus efficace que l'anatase pure dans la zone visible. Deuxièmement, les analyses XPS révèlent la présence des lacunes d'oxygène à la surface du TiO_2 P25. Ces lacunes, comme reporté dans la partie IV.3.3 (chapitre 3), peuvent créer deux types de piège peu profond dans la structure électronique du TiO_2 , un centre F et un centre F^+ . Ces pièges, tout comme pour les phases pures, permettent de réduire l'énergie nécessaire pour l'excitation et donc améliorer l'activité photocatalytique sous la lumière visible [45].

Lorsque le TiO₂ P25 est fluoré par la méthode dite du CT à 400 et 500°C, nous observons la même évolution de l'activité photocatalytique sous irradiation visible que celle sous irradiation UV. L'activité photocatalytique des oxydes fluorés aux températures de CT de 400 et de 500°C est clairement supérieure à celle du TiO₂ P25 brut. Le meilleur catalyseur est toujours l'oxyde fluoré à 500°C avec $k' = 0,32 \text{ h}^{-1}$. Au dessus de 500°C, l'activité diminue régulièrement. L'échantillon PFTO-950 a l'activité la plus faible, égale à un tiers de celle du TiO₂ P25 brut.

Cette même évolution des constantes de vitesse de dégradation du BM sur ces échantillons indique que les facteurs influençant l'activité sous irradiation UV sont identiques à ceux envisagés sous irradiation visible. L'augmentation des groupes OH de surface et la présence des ions F⁻ chimisorbés conduisent à une augmentation de l'activité photocatalytique tandis que la croissance des particules et la formation de la phase K₂Ti₆O₁₃ tendent à la diminuer. Par ailleurs, l'analyse XPS montre également une diminution du rapport O_{1s}/Ti qui indique une augmentation des lacunes d'oxygène à la surface des échantillons fluorés, notamment pour les échantillons PFTO-400, PFTO-500 et PFTO-600. Différemment des catalyseurs issus de l'anatase pour lesquels la quantité de lacunes d'oxygène ne suffit pas à modifier le spectre d'absorption UV-Vis du TiO₂, leur large proportion à la surface des échantillons PFTO-400, PFTO-500 et PFTO-600 peuvent créer des centres colorés F et F⁺. L'absorption optique du TiO₂ est alors déplacée vers les basses énergies et le gap réduit ce qui est cohérent avec l'étude de réflectance diffuse UV-Vis. La réduction du gap due à l'augmentation des vacances d'oxygène est ainsi considérée comme un facteur essentiel.

Au-delà de 600°C, la constante de vitesse de la dégradation du BM diminue avec la température de CT, effet attribué à la formation de la phase K₂Ti₆O₁₃. L'étude de réflectance diffuse UV-Vis a montré que l'augmentation de la valeur du gap est relative à la formation de la phase K₂Ti₆O₁₃. L'échantillon PFTO-950 possède ainsi le gap le plus important ($E_g = 3,67 \text{ eV}$), correspondant à une structure cristalline proche de 100 % de K₂Ti₆O₁₃. Ceci permet d'expliquer la plus faible activité photocatalytique de cet échantillon sous irradiation visible.

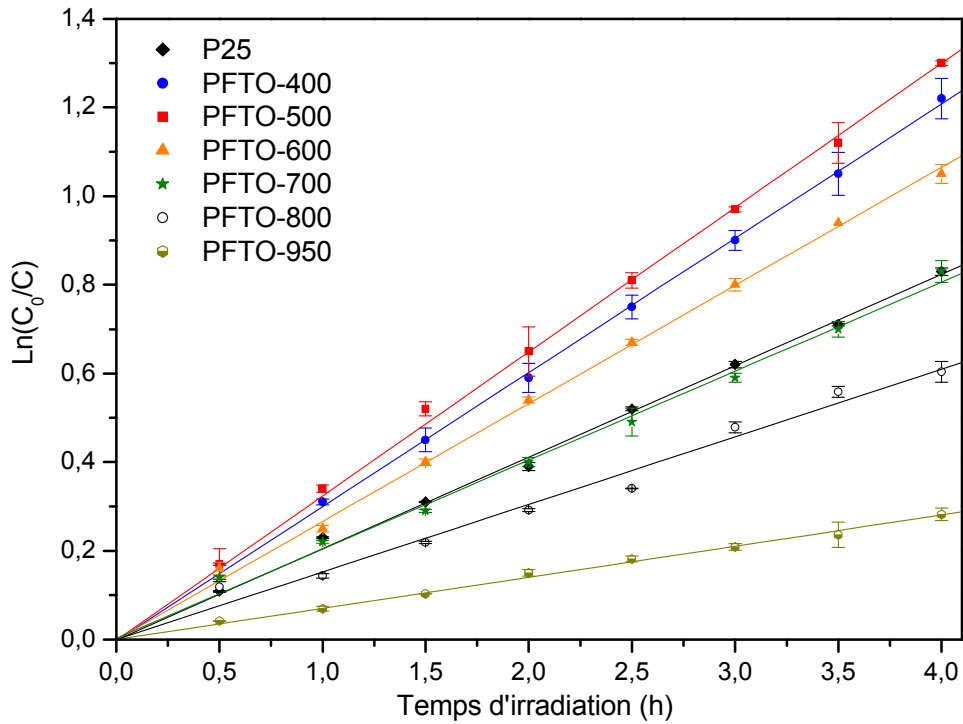


Figure IV- 9 : $\text{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps : Détermination de la constante de vitesse apparente de photodégradation du BM sous irradiation Visible pour les catalyseurs PFTO-X

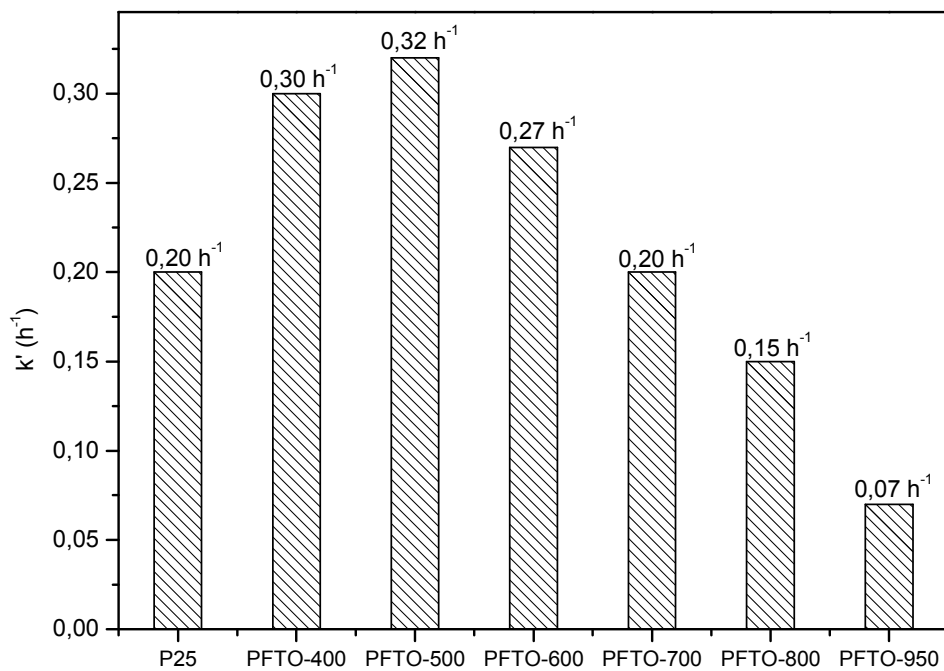


Figure IV- 10 : Comparaison des constantes de vitesse k' de la dégradation du BM sous irradiation visible pour les catalyseurs PFTO-X

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la fluoration du TiO_2 de structure mixte anatase/rutile par la méthode dite de choc thermique pour différentes températures :

- De 400 à 500°C, la fluoration ne modifie pas la structure ni la morphologie du TiO_2 P25. Cependant, contrairement aux catalyseurs fluorés issus de l'anatase et du rutile, le fluor n'est que chimisorbé à la surface du TiO_2 P25, aucun fluor inséré ou substitué dans le réseau n'est détecté. La fluoration augmente également la teneur en groupements OH et la quantité de lacunes d'oxygène, ce qui réduit le gap et améliore l'activité photocatalytique sous irradiations UV et visible.
- Au-delà de 600°C, la phase $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ apparaît avec une augmentation de la taille des particules. La diminution de la quantité des groupements OH et des lacunes d'oxygène limite l'activité photocatalytique des catalyseurs sous irradiations UV et visible.

En conclusion, la fluoration par méthode dite de CT pour le TiO_2 de phase mixte comme TiO_2 P25 permet de faire fonctionner le photocatalyseur sous les deux types d'irradiation, UV et visible. Cependant, les performances de dégradation sous irradiation visible des catalyseurs fluorés issus de la phase mixte ne sont pas supérieures à celles des catalyseurs issus de la phase rutile.

Références du chapitre

- [1] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano and R.J.D. Tilley, *J. Solid State Chem.* **92**, 178 (2001).
- [2] B. Zielinska, J. Grzechulska, B. Grzmił and A.W. Morawski, *Appl. Catal. B* **35**, L1 (2001).
- [3] A. Rachel, M. Sarakha, M. Subrahmanyam and P. Boule, *Appl. Catal. B* **37**, 293 (2002).
- [4] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* **203**, 82 (2001).
- [5] K. Komaguchi, H. Nakano, A. Araki, Y. Harima, *Chem. Phys. Lett.* **428**, 338 (2003).
- [6] P. Du, A. Bueno-López, M. Verbaas, A.R. Almeida, M. Makkee, J.A. Moulijn and G. Mul, *J. Catal.* **260**, 75 (2008).
- [7] J. Yu, W. Wang, B. Cheng and B.-L. Su, *J. Phys. Chem. C* **113**, 6743 (2009).
- [8] H. Park and W. Choi, *J. Phys. Chem. B* **108**, 4086 (2004).
- [9] A. Vijayabalan, K. Selvam, R. Velmurugan and M. Swaminathan, *J. Hazard. Mater.* **172**, 914 (2009).
- [10] A. Fujishima, T.N. Rao and D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* **1**, 1 (2000).
- [11] M. Anpo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 1427 (2004).
- [12] A.L. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates, *Chem. Rev.* **95**, 735 (1995).
- [13] D. S. Muggli and L. Ding, *Appl. Catal. B: Environmental* **32**, 181 (2001).
- [14] J. C. Yu, L. Z. Zhang, Z. Zheng and J. C. Zhao, *Chem. Mater.* **15**, 2280 (2003).
- [15] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino and E. Pelizzetti, *Langmuir* **16**, 8964 (2000).
- [16] S.Y. Yang, Y.Y. Chen, J.G. Zheng and Y.J. Cui, *J. Environ. Sci.* **19**, 86 (2007).
- [17] J. Tang, H. Quan and J. Ye, *Chem. Mater.* **19**, 116 (2007).
- [18] Y. Chen, F. Chen and J. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 6290 (2009).
- [19] Q. Xiang, J. Yu and Mietek Jaroniec, *Chem. Commun.* **47**, 4532 (2011).
- [20] J. S. Park and W. Choi, *Langmuir* **20**, 11523 (2004).
- [21] L. Junqi, W. Defang, L. Hui, H. Zuoli and Z. Zhenfeng, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 5879 (2011).
- [22] X. F. Cheng, W. H. Leng, D. P. Liu, Y. M. Xu, J. Q. Zhang and C. N. Cao, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 8725 (2008).
- [23] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- [24] J.H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 129 (1976).

-
- [25] P. Kubelka and F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **11a**, 593 (1931).
- [26] V. Weidner and J. Hsia, *J. Opt. Soc. Am.* **71**, 856 (1981).
- [27] J. Rodriguez-Carvajal, Commission of Powder Diffraction, *IUCr Newsletter* **26**, 12 (2001).
- [28] J. Yu, Q. Xiang, J. Rana and S. Mann, *Cryst. Eng. Comm* **12**, 872 (2010).
- [29] Q. Xiang, K. Lv, J. Yu, *Appl. Catal. B: Environ.* **96**, 557 (2010).
- [30] R. Dominko, L. Dupont, M. Gaberšček, J. Jamnik and E. Baudrin, *J. Power Sources* **174**, 1172 (2007).
- [31] G. L. Li, G. H. Wang and J. M. Hong, *J. Mater. Sci. Lett.* **18**, 1243 (1999).
- [32] Y. Huang, Y. Cao, G. Wang and V.C. Corberan, *React. Kinet. Catal. Lett.* **75**, 31 (2002).
- [33] M.G. Faba, D. Gonbeau and G. Pfister-Guillouzo, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **73**, 65 (1995).
- [34] J.C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier and A. Levasseur, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1319 (2000).
- [35] C. Guimon, A. Gervasini and A. Auroux. *J. Phys. Chem. B* **105**, 10316 (2001).
- [36] A.R. González-Elipe, G. Munuera, J.P. Espinos and J.M. Sanz, *Surf. Sci.* **220**, 368 (1989).
- [37] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A. Gerson and R.St.C. Smart, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 887 (2010).
- [38] J.C. Parlebas, M.A. Khan, T. Uozumi, K. Okada and A. Kotani, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **71**, 117 (1995).
- [39] J.L. Guimarães, M. Abbate, S. B. Betimb and M.C.M. Alves, *J. Alloys Compd.* **352**, 16 (2003).
- [40] D.K.G. de Boer, C. Haas and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **29**, 4401 (1984).
- [41] I. Pollini, A. Mosser and J. C. Parlebas, *Phys. Rep.* **355**, 1 (2001).
- [42] A.E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S. R. Barman, K. Maiti, D.D. Sarma, Y. Tokura and M. Onoda, *Phys. Rev. B* **53**, 1161 (1996).
- [43] Y. Xie, X. Zhao, Y. Li, Q. Zhao, X. Zhou and Q. Yuan, *J. Solid State Chem.* **181**, 1936 (2008).
- [44] J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang and L. Zhang, *Chem. Mater.* **14**, 3808 (2002).
- [45] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi and N.K. Labhsetwar, *J. Fluorine Chem.* **126**, 69 (2005).
- [46] R.D. Shannon, *Acta. Cryst. A* **32**, 751 (1976).

-
- [47] K. Jiráťová, J. Mikulová, J. Klempa, T. Grygar, Z. Bastl and F. Kovanda, *Appl. Catal. A* **361**, 106 (2009).
- [48] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Eds.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie, (1979).
- [49] A.B. Murphy, *Appl. Opt.* **46**, 3133 (2007).
- [50] K.A. Michalow, D. Logvinovich, A. Weidenkaff, M. Amberg, G. Fortunato, A. Heel, T. Graule and M. Rekas, *Catal. Today* **144**, 7 (2009).
- [51] A. B. Murphy *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, 1326 (2007).
- [52] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid and F. Levy, *J. Appl. Phys.* **75**, 2042 (1994).
- [53] K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **46**, 1284 (1992).
- [53] R.G. Nair, S. Paul and S.K. Samdarshi, *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **95**, 1901 (2011).
- [54] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Science* **293**, 269 (2001).
- [55] T. Ohno, T. Mitsui and M. Matsumura, *Chem. Lett.* **32**, 364 (2003).
- [56] Q. Xiang, J. Yu and M. Jaroniec, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 4853 (2011).
- [57] J. Yu, G. Dai and B. Huang, *J. Phys. Chem. C* **113**, 16394 (2009).
- [58] N. Todorova, T. Giannakopoulou, T. Vaimakis and C. Trapalis, *Mater. Sci. Eng. B-Adv. Funct. Solid-State Mater.* **152**, 50 (2008).
- [59] N. Todorova, T. Giannakopoulou, G. Romanos, T. Vaimakis, Jianguo Yu, and C. Trapalis, *Int. J. Photoenergy* **2008**, 1 (2008).
- [60] T. Yamaki, T. Umebayashi, T. Sumita, S. Yamamoto, M. Maekawa, A. Kawasuso and H. Itoh, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **206**, 254 (2003).
- [61] D. Li, H. Haneda, N. K. Labhsetwar, S. Hishita and N. Ohashi, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 579 (2005).
- [62] W. Ho, J.C. Yu and S. Lee, *Chem. Commun.* **10**, 1115 (2006).
- [63] K.M. Reddy, C.V.R Gopal and S.V. Manorama, *J. Solid State Chem.* **158**, 180 (2001).
- [64] M. Radecka, K. Zakrzewska, M. Wierzbicka, A. Gorzkowska and S. Komornicki, *Solid State Ionics* **157**, 379 (2003).
- [65] R.B. Yahya, H. Hayashi, T. Nagase, T. Ebina, Y. Onodera and N. Saitoh, *Chem. Mater.* **13**, 842 (2001).
- [66] F. Amano, T. Yasumoto, T. Shibayama, S. Uchida and B. Ohtani, *Appl. Catal. B* **89**, 583 (2009).

-
- [67] V. Štengl, S. Bakardjieva, J. Šubrt, E. Večerníková, L. Szatmary, M. Klementová and V. Balek, *Appl. Catal. B: Environ.* **63**, 20 (2006).
- [68] L. Zhen, C.Y. Xu, W.S. Wang, C.S. Lao and Q. Kuang, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4149 (2009).
- [69] L.M. Torres-Martínez, I. Juárez-Ramírez, K.D. Ángel-Sánchez, L. Garza-Tovar, A. Cruz-López and G.D. Ángel, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **47**, 158 (2008).
- [70] B.L. Wang, Q. Chen, R.H. Wang and L.-M. Peng, *Chem. Phys. Lett.* **376**, 726 (2003).
- [72] B. Xin, D. Ding, Y. Gao, X. Jin, H. Fu and P. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5896 (2009)

Chapitre V

Etude de la réactivité des catalyseurs

TiO₂ fluorés

La réactivité de surface des oxydes TiO_2 et F-TiO_2 est un paramètre primordial quant à leur utilisation en tant que photocatalyseur. Leur réactivité dépend directement de la composition chimique de surface des matériaux, de la nature du cation, du degré d'oxydation et du rayon des ions constituant ces oxydes. La caractérisation des propriétés acido-basiques de surface des catalyseurs synthétisés nous permettra d'appréhender la réactivité de la surface et d'accéder à la nature et la concentration de ces sites acido-basiques. Il faut noter que la détermination de ces propriétés des solides est complexe, étant donné l'hétérogénéité de leur surface. Plusieurs méthodes de caractérisation de l'acidité et de la basicité de surface sont couramment utilisées : la microcalorimétrie, l'adsorption et la désorption à température programmée (DTP) de molécules sondes. Au cours de ce travail, nous nous sommes attachés à étudier les propriétés acido-basiques de surface des matériaux par adsorption chimique de molécules sondes suivie d'une étude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X.

I. Etat de l'art

I.1. Adsorption : physisorption et chimisorption

L'adsorption est la fixation superficielle d'une molécule (gazeuse dans notre cas) à la surface d'un solide. En présence d'un gaz, la surface va se recouvrir de différentes espèces adsorbées :

- espèces faiblement ou fortement chimisorbées (fonction de l'énergie de liaison),
- espèces ionosorbées, chimisorbées ou physisorbées,
- espèces adsorbées neutres ou chargées.

Ces déclinaisons désignent les mêmes phénomènes. Aussi, pour résumer, nous définissons deux types d'adsorption :

- la physisorption et,
- la chimisorption.

La distinction est faite suivant les niveaux d'énergie mis en jeu et qui dépendent directement de la température de l'expérience.

I.1.1. La physisorption

La physisorption est une interaction physique. Les liaisons molécule-surface sont de faibles énergies, en général, comprises entre 0 et 40 kJ.mol^{-1} . Les éléments chimiques sont liés à la surface du solide par la formation de liaisons de type Van der Waals. Il n'existe pas de

sites spécifiques d'adsorption, presque tous les gaz peuvent s'adsorber physiquement sur toutes les surfaces à basse température et la couche adsorbée peut être multimoléculaire. Les structures électronique et géométrique de la surface et des molécules adsorbées sont généralement conservées pendant et après l'adsorption. Ce processus est instantané et ne nécessite pas le franchissement d'une barrière énergétique.

I.1.2. La chimisorption

La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ.mol^{-1} et plus. C'est un phénomène qui, de par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule et la surface du support. Il y a formation de liaisons covalentes (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface, appelés sites d'adsorption. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. Les phénomènes d'adsorption induisent également une orientation de la molécule adsorbée à la surface du catalyseur.

Les types d'adsorption d'une molécule à la surface peuvent être divisés en deux types : adsorption moléculaire et adsorption dissociative. Le premier correspond au cas où la molécule entière reste identique sur la surface après l'adsorption. Par contre, pour une température assez élevée, si l'adsorption conduit à une dissociation de la molécule d'adsorbat en plusieurs fragments, on a une adsorption dissociative.

I.2. Propriétés acido-basiques de surface d'oxydes

I.2.1. Généralités

La surface des oxydes peut présenter des propriétés acides ou basiques. On distingue deux types d'acidité :

- acidité de Brønsted : un acide de Brønsted est un donneur de protons; inversement une base de Brønsted est un accepteur de protons.

- acidité de Lewis : un acide de Lewis est un accepteur d'électrons et donc une base de Lewis est un donneur d'électrons. Elle dépend de la présence ou non de cations métalliques exposés à la surface, ayant des orbitales vacantes et des charges positives, qui peuvent interagir avec des orbitales remplies et ou des charges négatives ou des dipôles de molécules donneuses. La force des acides de Lewis dépend de plusieurs facteurs comme la charge de l'ion, le degré de coordinence et la disponibilité d'orbitales vacantes. Une forte acidité est attendue pour les ions Ti^{4+} fortement chargés. La basicité de Lewis des surfaces d'oxyde est quant à elle reliée à la disponibilité d'une paire d'électrons 2p associée à des atomes oxygène. La charge du cation métallique pourrait jouer un rôle inverse à celui attendu pour le comportement acide ; les cations faiblement chargés et à large rayon cationique conduisent à un affaiblissement du caractère covalent de la liaison et donc à des ions O^{2-} plus basiques.

I.2.2. Adsorption à la surface des oxydes de métaux de transition d^0

Les oxydes de métaux de transition permettent des adsorptions de différents types en raison de la valence mixte des cations de métaux de transition. Les énergies d'ionisation et d'attachement électronique de ces cations sont relativement faibles ce qui peut conduire à de possibles échanges rédox (gain ou perte d'électrons sur les orbitales d) lors de la chimisorption. De plus, les surfaces stœchiométriques d'oxydes de métaux de transition, dont les cations ont une configuration électronique nd^0 , sont généralement moins actives pour la chimisorption puisqu'elles ne disposent pas d'électrons d disponibles pour les transferts adsorbats/surface. Néanmoins, lorsque des lacunes d'oxygène sont présentes à la surface d'oxydes nd^0 , les orbitales d des cations adjacents peuvent être partiellement occupées et jouent le rôle de sites actifs pour la chimisorption.

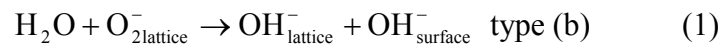
I.2.3. Les différents mécanismes d'adsorption

De manière générale, les surfaces des oxydes de métaux de transition sont formées de sites acides constitués par les cations métalliques et de sites basiques que sont les atomes d'oxygène. Les mécanismes d'adsorption sont classés selon les modes d'interaction des adsorbats avec le substrat :

- a. Physisorption via la faible liaison électrostatique de type Van der Waals

b. Mode d'adsorption via l'interaction avec les sites acides/basiques de surface : les donneurs avec des doublets d'électron libres comme H₂O ou NH₃ vont réagir avec les sites acides (cations) alors que les sites basiques (anions oxydes) vont jouer le rôle d'accepteur. Les donneurs comme H₂O et NH₃ possèdent des doublets d'électrons qui peuvent interagir par exemple avec un site acide de surface et donner lieu à une chimisorption dissociative ou non.

La chimisorption dissociative la plus courante est évidemment la déprotonation d'un adsorbat pour produire des groupements hydroxydes de surface, toujours présents à la surface des oxydes polycristallins, et peut être écrite comme suit :



où OH⁻ est une espèce basique coordonnée à un ion métallique de surface. Une caractéristique essentielle des interactions acidobasiques est qu'elle n'implique pas directement d'échanges électroniques. Les adsorbats sont identifiés comme des donneurs ou accepteurs d'électrons en accord avec la direction prédominante du transfert de charge, mais les électrons concernés ne sont jamais « libres ».

De Plus, il faut noter qu'au-delà de leurs propriétés acido-basiques, beaucoup d'oxydes sont le siège de réactions d'oxydo-réduction, de deux types :

c. chimisorption avec transfert électronique : ce mode implique le changement d'état d'oxydation de l'adsorbat en raison de la perte ou du gain d'électrons

Les interactions donneur/accepteur résultent du recouvrement d'une orbitale occupée du donneur avec une orbitale vacante de l'accepteur. Les réactions rédox induisent un transfert électronique, soit directement, ~~ou~~ soit à—au travers d'une perte ou d'un gain d'un atome d'oxygène. Les oxydes de métaux de transition dⁿ peuvent être à la fois oxydés ou réduits, accompagnés de la capture ou de la perte d'électrons.

d. Mode d'oxydation/réduction avec transfert d'un atome d'oxygène : les atomes d'oxygène de surface peuvent s'oxyder de manière sélective. Ils peuvent être transférés vers un adsorbat sous forme d'un atome d'oxygène neutre et prendre la place de l'ion O²⁻. Un exemple est l'oxydation de CO sur le site O²⁻ :



Les faces stœchiométriques de bas indice sont souvent non réactives et la chimisorption, plus particulièrement la chimisorption dissociative, est favorisée par la présence de défauts et de marches en surfaces. Un concept important pour la réactivité de surface est la sous-coordination des métaux ou des atomes d'oxygène de surface. Les ions de basse coordination sont moins fortement liés au réseau ; ils peuvent jouer le rôle de sites d'adsorption acide ou basique et également intervenir dans les réactions d'oxydation.

La distinction entre les réactions acidobasiques et d'oxydoréduction est fondamentale d'un point de vue chimique et ne dépend pas d'une attribution précise des charges ioniques.

A la différence des interactions donneurs/accepteurs, le mécanisme « rédox » affecte la configuration électronique de surface.

I.3. Réactivité de surfaces des oxydes de titane TiO₂

La nature, la quantité et la force des sites acides et basiques influencent directement le comportement de la surface avec les molécules d'adsorbat. La détermination de leur force et de leur distribution est nécessaire afin de mieux comprendre les propriétés catalytiques des oxydes. Dans la littérature [1, 2, 3, 4, 5], différentes études traitent des propriétés acido-basiques, en particulier de l'acidité des oxydes de métaux de transition par désorption thermique, par titrage avec l'ammoniac ou la pyridine, par titrage potentiométrique, ou par titrage enthalpimétrique...

Parmi ces méthodes, la désorption à température programmée et les mesures calorimétriques, lesquelles s'appuient sur l'adsorption chimique, sont les techniques les plus prometteuses et aisées à mettre en oeuvre pour déterminer directement la distribution et la force des sites acido-basiques. La chimisorption de petites molécules permet de caractériser les interactions entre ces molécules avec la surface du substrat, et fournit entre autres des informations sur l'état d'oxydation et la coordination des ions métalliques, la présence de groupements hydroxyles de surface et la nature des sites acides et basiques.

Le caractère acide des catalyseurs est généralement étudié à l'aide de l'adsorption de sondes basiques contenant de l'azote, comme l'ammoniac [4, 6, 7] ou la pyridine [8]. Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser l'ammoniac comme sonde gazeuse basique. L'ammoniac est un gaz ayant une basicité relativement forte et une taille assez petite comparée à celle de la pyridine (l'aire de la section transversale de la molécule NH₃ est de 0,123 nm² alors que celle de la pyridine est de 0,313 nm² [9]), nous permettant de doser un plus grand nombre de sites

acides. L'ammoniac NH_3 est un donneur fort. L'adsorption moléculaire est similaire à celle de l'eau et sa dissociation peut former des espèces H^+ et NH_2^- .

Concernant l'étude du caractère basique, la sonde la plus communément utilisée est le dioxyde de carbone. Cependant, du fait de la présence d'une contamination carbonée en surface des échantillons, nous avons choisi le dioxyde de soufre (SO_2) comme gaz sonde, le soufre n'étant pas présent initialement dans nos échantillons. De plus, SO_2 est un acide plus fort ($\text{pK}_a = 1,9$) que CO_2 ($\text{pK}_a = 6,4$) [10] et ne se désorbe que très peu dans les conditions d'ultra-vide des analyses XPS. La molécule SO_2 peut donner lieu à plusieurs interactions. Comme CO_2 , il peut jouer le rôle d'un donneur ou d'un accepteur, mais il peut également donner lieu à des échanges électroniques et donc à des transferts de charges surface/adsorbat.

La position énergétique et le rapport entre l'intensité du pic de coeur associé aux molécules sondes (N 1s pour NH_3 et S 2p pour SO_2) et celle du pic caractéristique du catalyseur (Ti 2p pour TiO_2) permet d'accéder à la nature et au nombre de sites sur lesquels la molécule sonde a été adsorbée.

En effet, les énergies de liaison associées à l'azote (N 1s) et au soufre (S $2p_{3/2}$) permettent de déterminer le type d'adsorption ou les espèces résultantes. Il est important de noter que les analyses XPS renseignent principalement sur les sites relativement forts, les sites les plus faibles ne pouvant retenir les molécules sondes dans les conditions d'ultra-vide de l'appareil (environ $5 \cdot 10^{-7}$ Pa). La Figure V- 1 présente de façon schématique les différents mécanismes d'adsorption de NH_3 et SO_2 à la surface des matériaux.

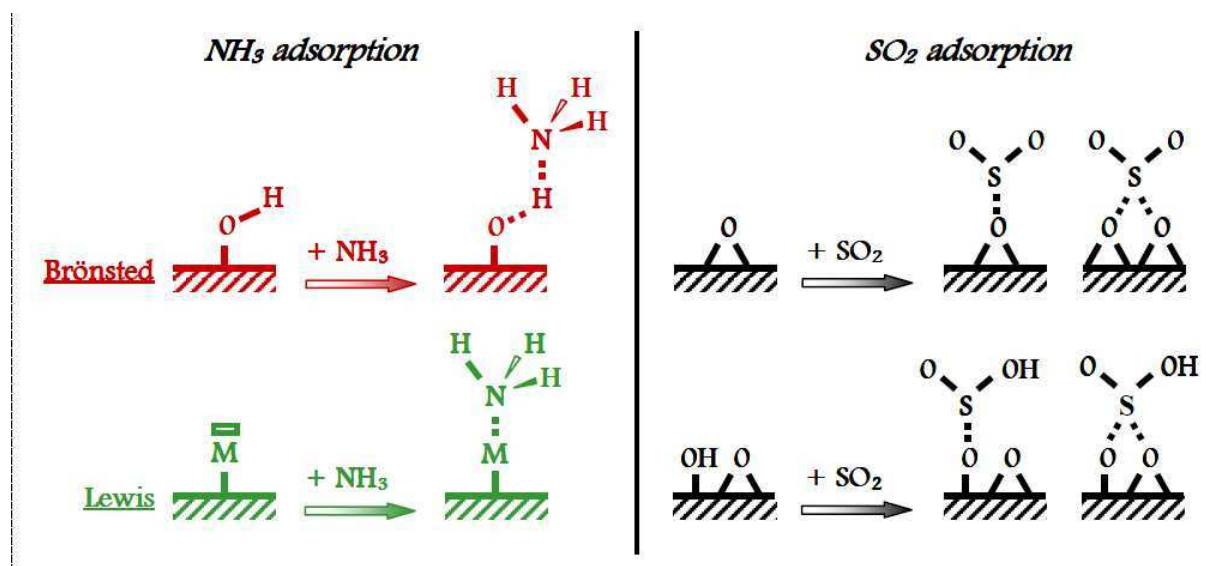


Figure V- 1 : Représentation schématique des mécanismes d'adsorption de NH_3 et SO_2

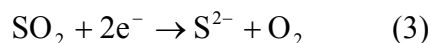
La molécule d'ammoniac, avec un doublet électronique non-liant sur l'atome d'azote, est connue pour être une base relativement forte. Elle peut interagir avec les cations insaturés à la surface des oxydes (Ti^{4+} dans le cas de TiO_2), jouant le rôle de sites acides de Lewis (accepteurs de doublets électroniques). Quant à la réaction de NH_3 avec des sites acides de Brønsted (groupements OH), elle implique un transfert protonique à la surface pour former un ion ammonium NH_4^+ . Différentes espèces peuvent ainsi être observées sur le pic N 1s suite à l'adsorption de NH_3 , leur énergie de liaison dépendant de l'environnement de l'atome d'azote.

Lorsque la base forme un complexe avec un site acide de Lewis, l'énergie de liaison de N 1s se trouve dans la gamme 399 – 401.5 eV [11, 12]. Néanmoins, lorsque la molécule d'ammoniac est partiellement dissociée sous la forme NH_2 , l'énergie de liaison de N 1s correspondant à la réaction de NH_2 avec un site acide de Lewis est inférieure à 399 eV, les atomes d'azote de NH_2 étant plus "négatifs" que ceux de NH_3 [11, 13, 14].

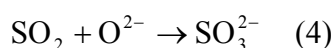
En ce qui concerne la réaction entre l'ammoniac et un site acide de Brønsted pour former un ion ammonium, la valeur de l'énergie de liaison de N 1s se situe généralement entre 401,5 et 402,8 eV [12].

Dans le cas de l'adsorption de dioxyde de soufre, différentes espèces peuvent également être identifiées, compte tenu de la gamme importante d'énergie de liaison du pic S 2p, qui permet de distinguer différents types d'environnement :

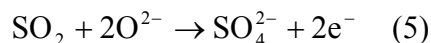
- type sulfure, associée à une énergie de liaison comprise entre 160 et 163 eV [15]



- type SO_2 , associée à une énergie de liaison proche de 166 eV [16]
- type sulfite, associée à une énergie de liaison proche de 167,5 eV [16, 17, 18]



- type sulfate, associée à une énergie de liaison proche de 169 eV [19].



Afin de mener à bien l'étude de la réactivité des catalyseurs, il a été nécessaire de déterminer la surface spécifique et la structure poreuse de ces matériaux. Comme énoncé précédemment, nous allons utiliser l'adsorption de sondes gazeuses couplée à la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X pour déterminer les propriétés de réactivité de surface vis-à-vis de sondes acides et basiques de TiO_2 P25, anatase et rutile et suivre l'influence de la fluoration.

L'étude par XPS nous permettra de déterminer la quantité et la nature de ces molécules sondes adsorbées à la surface des échantillons. En effet, la concentration en sondes acides et basiques adsorbées est directement reliée à la concentration en sites acido-basiques présents à la surface. Notre étude se limite aux catalyseurs bruts et fluorés à 500°C puisque pour ces matériaux présentent la même composition de phase et la même taille de particule. Les expériences de réactivité que nous avons réalisées lors de ce travail ont été effectuées trois fois pour chaque échantillon et pour chaque adsorption afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

II. Etude de la réactivité des catalyseurs de phases anatase et rutile

II.1. Etude de la structure poreuse

Les Figure V- 2 et Figure V- 3 présentent les isothermes d'adsorption/désorption des catalyseurs issus de la phase anatase et rutile. L'analyse des isothermes d'adsorption/désorption nous renseigne sur la texture poreuse des différents échantillons. Les isothermes obtenus se rapprochent du type II, caractéristique des solides macroporeux. La monocouche se forme aux basses pressions pour une faible quantité de N₂ adsorbé. Aux hautes pressions, nous avons formation de multicouches de molécules d'adsorbats ou adsorption des molécules dans les pores inter-particulaires. Ainsi, les matériaux issus de la phase anatase et rutile sont donc très peu poreux et la porosité est une porosité de type inter-particulaire.

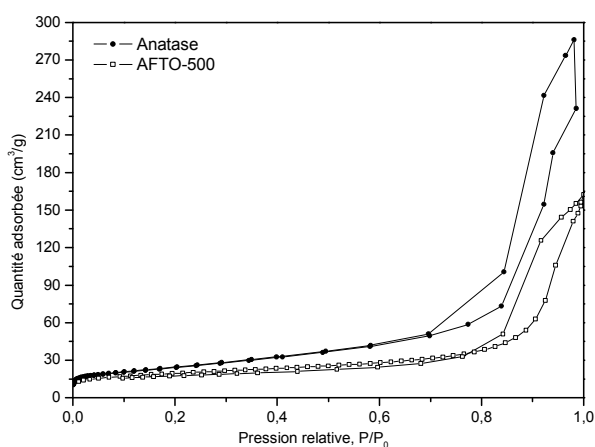


Figure V- 2 : Isothermes d'adsorption/désorption des catalyseurs AFTO-X

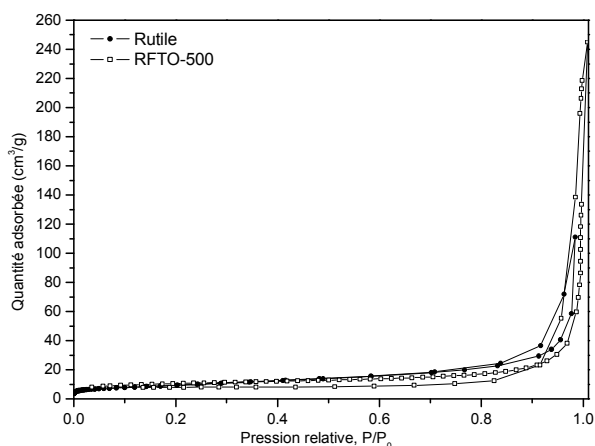


Figure V- 3 : Isothermes d'adsorption/désorption des catalyseurs RFTO-X

De la première phase d'adsorption des isothermes, nous pouvons obtenir la surface spécifique dont les valeurs sont reportées aux Tableaux V-1 et V-2. Les surfaces spécifiques des catalyseurs bruts et fluorés sont du même ordre de grandeur, bien qu'une relative augmentation de la surface spécifique soit observée après fluoration. Il faut noter que la surface spécifique des catalyseurs issus de la phase rutile est deux fois plus faible que celle obtenue pour les catalyseurs issus de la phase anatase. Ces résultats sont en accord avec l'estimation de taille de particules réalisée à partir des diffractogrammes de rayons X, et pour laquelle nous avons conclu à des particules de la phase rutile sensiblement plus grandes que celles de la phase anatase.

	Anatase	AFTO-500
S_{BET} (m ² /g)	56	69

Tableau V- 1 : Valeurs de surface spécifique des catalyseurs AFTO-X

	Rutile	RFTO-500
S_{BET} (m ² /g)	26	37

Tableau V- 2 : Valeurs de surface spécifique des catalyseurs RFTO-X

II.2. Propriétés basiques des catalyseurs issus des phases pures

Nous présentons les résultats des catalyseurs TiO₂ anatase et rutile bruts et fluorés à 500°C pour les raisons évoquées précédemment. Les tables de composition correspondantes

sont reportées dans les Tableaux V-3 et V-4. Les spectres des pics de cœur C 1s, O 1s, K 2p et Ti 2p ont été enregistrés et ont permis de contrôler que l'adsorption de SO₂ n'a pas entraîné de modification du matériau (processus redox par exemple). Nous nous concentrons donc, dans cette partie, sur les spectres XPS des pics de cœur S 2p et F 1s.

II.2.1. Pic de cœur F 1s

Les Figures V-4 a) et b) présentent les spectres F 1s des échantillons AFTO-500 et RFTO-500 après adsorption de SO₂. Nous avons vérifié que les environnements chimiques et l'état d'oxydation du fluor n'étaient pas modifiés après l'adsorption de SO₂. Le spectre de cœur F 1s contient toujours deux composantes : une composante principale F_I à 684,6 eV associée aux ions F⁻ chimisorbés et une faible composante F_{II} à 686,7 eV attribuée aux ions F⁻ insérés dans les premières couches du réseau TiO₂. Néanmoins, nous pouvons remarquer que la proportion des atomes de fluor est légèrement affectée par la chimisorption de SO₂, à savoir une très faible diminution du rapport F_I/Ti et une augmentation du rapport F_{II}/Ti. Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer ce phénomène :

- une concurrence d'adsorption entre les molécules SO₂ et les ions F⁻,
- une réorganisation de la surface et des premières couches atomiques du catalyseur lors de l'activation et de la chimisorption à la température de 30°C.

En effet, lors de la mise au point du mode opératoire, nous avons observé que la proportion d'espèces fluorées en environnement oxygéné est d'autant plus importante que la température d'activation était élevée.

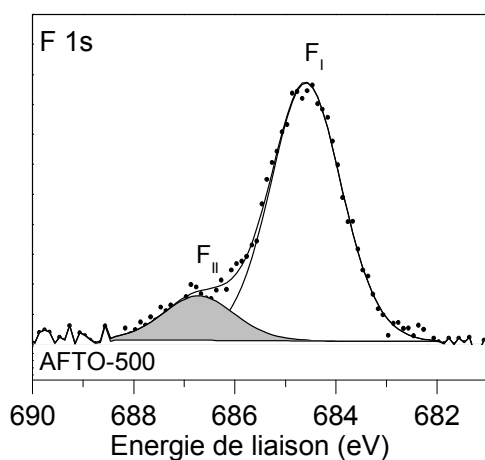


Figure V- 4 a) : Pics de cœur F 1s des catalyseurs AFTO-X après adsorption de SO₂

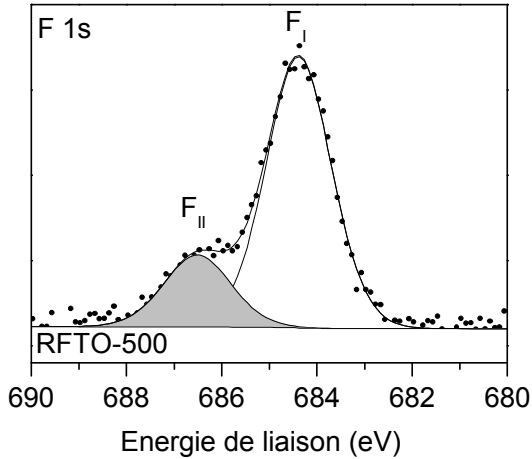


Figure V-4 b) : Pics de cœur F 1s du catalyseur RFTO-500 après adsorption de SO_2

II.2.2. Pic de cœur S 2p

Les Figures V-5 a) et b) présentent les pics de cœur S 2p des catalyseurs issus des phases anatase et rutile brutes et fluorées après adsorption de SO_2 . En raison du couplage spin-orbite, chaque composante est constituée de deux pics S $2p_{3/2}$ et S $2p_{1/2}$ avec un rapport d'intensité 2/1.

Pour les catalyseurs des phases pures brutes et fluorées, le pic S 2p est asymétrique et peut être décomposé en quatre doublets, notés S_I , S_{II} , S_{III} et S_{IV} :

- le doublet S_I , dont les composantes se situent à 163,2 et 164,4 eV pour l'anatase et 163,5-164,7 eV pour le rutile, est attribué aux anions S^{2-} qui résulte de la chimisorption dissociative de SO_2 sur les défauts de surface [20],
- le doublet S_{II} , dont les composantes sont localisés à 165,8-167,0 eV pour l'anatase et 165,7-166,9 eV pour le rutile, révèle la présence d'espèces SO_2 résultantes de l'adsorption moléculaire en surface,
- le doublet S_{III} , dont les pics ont des énergies de liaison de 167,3-168,5 eV, est relatif aux atomes de soufre de type SO_3^{2-} .
- le doublet S_{IV} , localisé à 168,9-170,1 eV, est lié aux atomes de soufre de type SO_4^{2-} de surface.

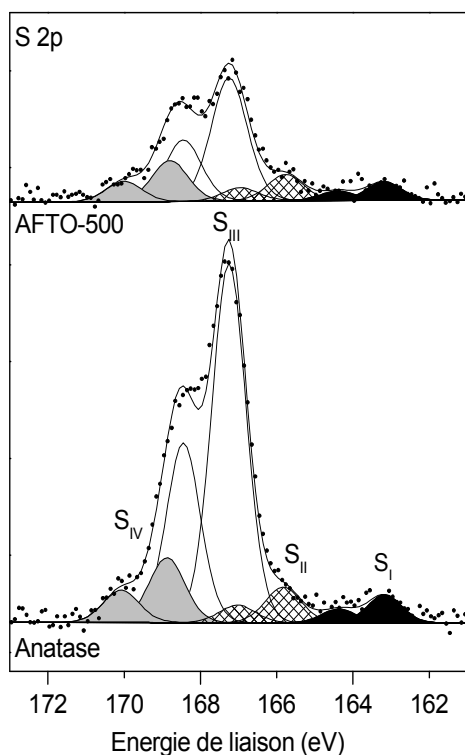


Figure V- 5 a) : Pics de cœur S 2p des catalyseurs AFTO-X après adsorption de SO_2

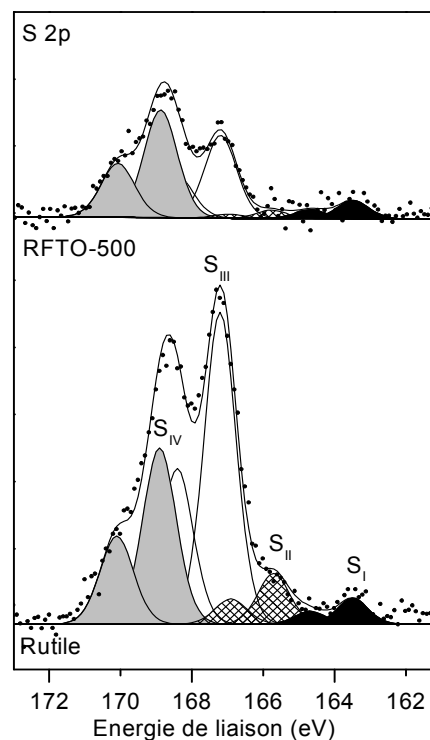


Figure V- 5 b) : Pics de cœur S 2p des catalyseurs RFTO-X après adsorption de SO_2

Compte tenu des résultats XPS présentés aux Tableaux V-3 et V-4, il apparaît que le rapport S_{Total}/Ti diminue lors de la fluoration (anatase : $S_T/Ti = 0,047$; rutile : $S_T/Ti = 0,03$; AFTO-500 $S_T/Ti = 0,030$; RFTO-500 $S_T/Ti = 0,018$). Les espèces adsorbées majoritaires sont les sulfites et les sulfates. La plupart des molécules SO_2 ont donc réagi avec les sites anioniques O^{2-} et les groupements OH de surface pour former les espèces SO_3^{2-} ou SO_4^{2-} .

On peut également noter que seules les espèces de type sulfites (S_{III}/Ti) sont affectées par cette baisse de la réactivité envers SO_2 , les rapports S/Ti des autres espèces restant constants. De plus, nous avons conclu à une légère augmentation de la surface spécifique. Donc, à surface spécifique constante, nous obtiendrions une baisse de la réactivité d'autant plus marquée.

	Anatase	AFTO-500
S _I /Ti	0,003	0,003
S _{II} /Ti	0,003	0,004
S _{III} /Ti	0,034	0,018
S _{IV} /Ti	0,007	0,006
S _T /Ti	0,047	0,030

Tableau V- 3 : Rapport des pourcentages atomique entre les composantes S 2p et les pics de cœur Ti 2p

	Rutile	RFTO-500
S _I /Ti	0,003	0,003
S _{II} /Ti	0,003	0,004
S _{III} /Ti	0,016	0,0069
S _{IV} /Ti	0,010	0,0082
S _T /Ti	0,030	0,018

Tableau V- 4 : Rapport des pourcentages atomique entre les composantes S 2p et les pics de cœur Ti 2p

II.2.3. Conclusion

L'ensemble des résultats XPS obtenus à partir des catalyseurs issus de la phase anatase et rutile ayant subi l'adsorption de SO₂ démontre l'influence de la fluoration sur la réactivité de surface.

- Les conditions expérimentales d'adsorption de SO₂ conduisent à une réorganisation de la surface et des premières couches atomiques des catalyseurs.
- La fluoration diminue la basicité de la surface du TiO₂ anatase. La réduction sensible de la réactivité de surface de ces catalyseurs envers le SO₂ pourrait être associée aux ions fluorures présents à la surface et dans le réseau de l'oxyde TiO₂. Lorsque ces ions pénètrent dans les premières couches du réseau, en raison de leur caractère électronégatif, ils réduisent le caractère basique des sites anioniques O²⁻, ce qui induit la réduction des propriétés basiques de la surface de l'oxyde.

Les catalyseurs issus des phases anatase et rutile ont la même réactivité envers la sonde SO₂, d'un point de vue qualitatif et quantitatif. Pour une surface spécifique environ deux fois

plus faible, les catalyseurs issus de la phase rutile ont un rapport S_T/Ti également divisé par deux comparé à celui des catalyseurs issus de la phase anatase.

II.3. Propriétés acides des catalyseurs issus des phases pures

Les résultats XPS sont présentés dans le Tableau V- 5 et Tableau V- 6. Dans cette partie, nous nous concentrons sur les spectres XPS de cœur N 1s car aucune modification majeure des spectres XPS de cœur C 1s, O 1s, K 2p et Ti 2p n'est observée. Les spectres de cœur F 1s conduisent aux mêmes remarques que lors de l'adsorption de SO_2 à savoir une relative réorganisation de la répartition des atomes de fluor en surface et dans le réseau oxyde.

II.3.1. Pic de cœur N 1s

Les Figures V-6 a) et b) présentent les pics de cœur N 1s des échantillons issus de la phase anatase et rutile. Les pics de cœur N 1s des catalyseurs de phases pures sont asymétriques et peuvent être décomposés en deux composantes. La composante principale N_I , située à 400,0 eV, est attribuée aux espèces NH_3 de surface, qui interagissent avec les sites acides de Lewis constitués par les cations de surface (Ti^{4+}) [12]. Par contre, la deuxième composante N_{II} , localisée à plus haute énergie de liaison (402,5 eV), est associée aux ions NH_4^+ de surface [12], qui traduit l'adsorption de NH_3 sur les sites acides de Brønsted [12].

L'acidité de surface du rutile et de l'anatase n'évolue pas de la même manière. D'après les rapports N_T/Ti , l'acidité totale de surface du rutile est légèrement diminuée par la fluoration (Tableau V- 6) alors que celle de l'anatase augmente (Anatase $N_T/Ti = 0,062$ et AFTO-500 $N_T/Ti = 0,071$) (Tableau V- 5).

Les spectres N 1s, et plus particulièrement, les rapports N_{II}/Ti , montrent que la proportion de sites acides de Brønsted présents en surface augmente avec la fluoration pour les catalyseurs issus des deux phases. Ce résultat est lié à l'augmentation de la proportion de groupements hydroxyles de surface détectés par XPS.

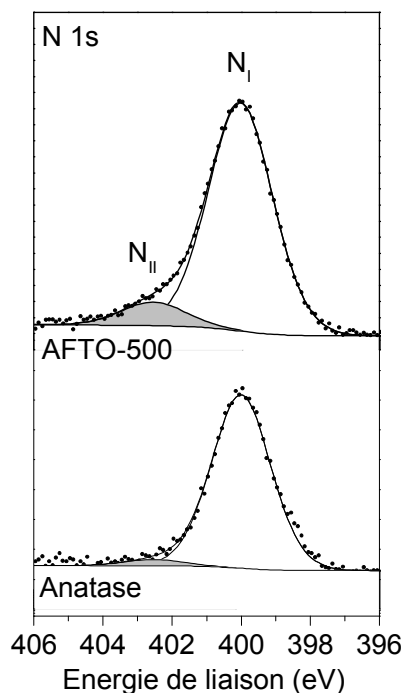


Figure V- 6 a) : Pics de cœur N 1s des catalyseurs issus de la phase anatase après adsorption de NH_3

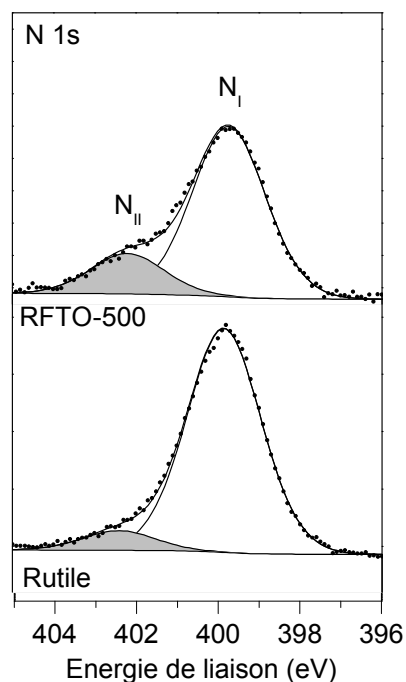


Figure V- 6 b) : Pics de cœur N 1s des catalyseurs issus de la phase rutile après adsorption de NH_3

Par contre, l'acidité liée aux sites de Lewis (N_I/Ti) diminue lors de la fluoration de la phase rutile alors qu'elle croît pour les catalyseurs issus de la phase anatase. L'insertion des ions F^- , dans les premières couches du réseau de TiO_2 , peut être responsable du renforcement de l'acidité de Lewis de l'anatase. Huang [21] a reporté que la présence des atomes F dans la structure du TiO_2 peut effectivement affecter l'acidité de sa surface. En effet, de par leur caractère fortement électronégatif, les atomes de fluor insérés induisent des cations Ti^{4+} voisins plus positivement chargés. Ces cations peuvent alors jouer comme les sites acides de Lewis plus forts, ce qui conduit à l'augmentation de l'acidité. Or, nous avons observé par XPS que la fluoration du TiO_2 rutile à 500°C crée des lacunes de titane. Par conséquent, le déficit des cations Ti^{4+} pourrait être à l'origine de la baisse des sites acide de Lewis.

	Anatase	AFTO-500
N_I/Ti	0,058	0,063
N_{II}/Ti	0,005	0,008
N_T/Ti	0,062	0,071

Tableau V- 5 : Rapport des pourcentages atomiques entre les composantes N 1s et les pics de cœur Ti 2p

	Rutile	RFTO-500
N_{I}/Ti	0,053	0,042
N_{II}/Ti	0,005	0,011
N_{T}/Ti	0,058	0,053

Tableau V- 6 : Rapport des pourcentages atomiques entre les composantes N 1s et les pics de cœur Ti 2p

II.3.2. Conclusion

Le couplage entre l'adsorption de NH_3 et l'analyse XPS nous permet d'évaluer l'acidité de la surface du TiO_2 issue des phases pures et de déterminer l'influence de la fluoration sur la basicité de cet oxyde. Les principales informations apportées par l'adsorption de NH_3 sont :

- les composés TiO_2 anatase et rutile bruts présentent à la fois des sites acides de Lewis et de Brønsted à leur surface,
- la fluoration à $500^\circ C$ du TiO_2 anatase et rutile augmente l'acidité de Brønsted,
- l'acidité de Lewis évolue de manière différente en fonction de la phase du catalyseur et diminue pour les catalyseurs issus de la phase rutile.

Les analyses précédentes montrent que les sites actifs présents à la surface sont en majorité des sites acides. L'adsorption demeure faible et comparable à celle obtenue par exemple pour l'oxyde SnO_2 : $N/M = 0,051$ et $S/M = 0.023$ [22].

III. Etude de la réactivité des catalyseurs issus de la phase mixte anatase/rutile

Les catalyseurs issus de la phase mixte anatase/rutile sont souvent considérés comme les photocatalyseurs les plus performants. La réactivité de leur surface est un des facteurs les plus importants concernant leur activité photocatalytique. Dans cette partie, nous étudions l'adsorption des sondes gazeuses à la surface des catalyseurs issus du TiO_2 P25 (TiO_2 P25 brut et PFTO-500) afin d'évaluer leur réactivité et de déterminer l'influence de la fluoration sur la réactivité de l'oxyde de structure mixte anatase/rutile. La surface spécifique et la porosité de ces catalyseurs ont été également caractérisées et discutées.

III.1. Etude de la structure poreuse

Les isothermes d'adsorption/désorption de N₂ sur les TiO₂ P25 et PFTO-500 sont reportées dans la Figure V- 7. L'allure de ces courbes est similaire à celle obtenue pour des catalyseurs AFTO et RFTO. Tous les catalyseurs présentés dans cette partie possèdent ~~don~~ la même morphologie de pores à savoir des pores inter-particulaires.

	P25	PFTO-500
S _{BET} (m ² /g)	68	58

Tableau V- 7 : Valeurs de surface spécifique des catalyseurs PFTO-X

Les valeurs de surface spécifique des catalyseurs issus du TiO₂ P25, reportées dans le Tableau V- 7, sont très proches de celles obtenues pour les catalyseurs issus de la phase anatase. Ce résultat est en accord avec la proportion majoritaire de phase anatase pour les échantillons TiO₂ P25. Cependant, différemment des catalyseurs issus des autres phases cristallines, la valeur de surface spécifique du TiO₂ P25 diminue légèrement lors de la fluoration.

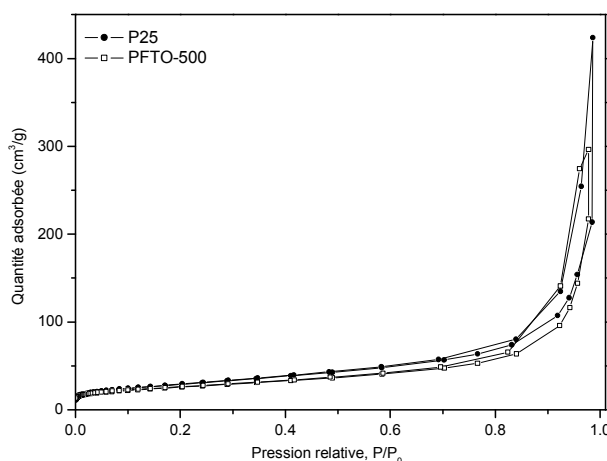


Figure V- 7 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ sur les catalyseurs PFTO-X

III.2. Propriétés basiques des catalyseurs issus du TiO₂ P25

La basicité des catalyseurs TiO₂ P25 et PFTO-500 a été évaluée par adsorption de SO₂. Tous les résultats XPS sont regroupés dans le Tableau V- 8. Nous présentons respectivement

ici les spectres XPS de cœur S 2p et F 1s, qui sont les éléments influencés par l'adsorption de SO₂. Tout comme pour les phases pures, aucune modification liée à un échange rédox n'a été observé.

III.2.1. Pics de cœur F 1s

Une des différences majeures entre les catalyseurs des phase pures et mixte réside en l'environnement du fluor. En effet, les atomes de fluor du TiO₂ P25 à 500°C sont présents en surface dans un seul type d'environnement chimisorbé. Le spectre F 1s est présenté à la Figure V- 8. Après l'adsorption de SO₂, le spectre de cœur F 1s du catalyseur PFTO-500 présente une composante principale (684,7 eV), toujours associé aux anions F⁻ chimisorbés, et une composante additionnelle (686,6 eV), correspondant aux anions F⁻ en environnement d'oxygène. L'apparition de cette composante indique clairement qu'une partie des ions F⁻ chimisorbés se trouve en environnement oxygéné.

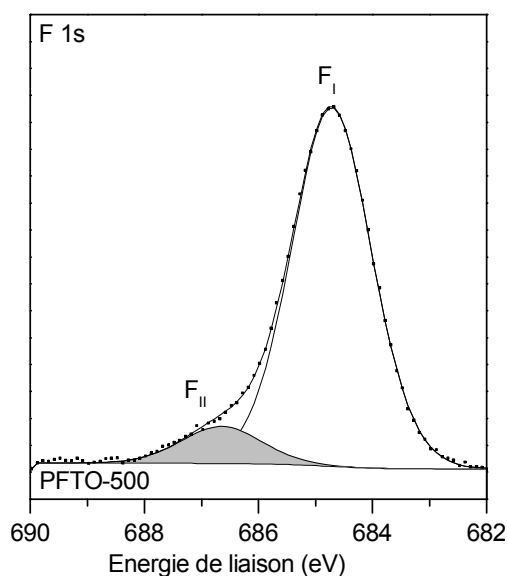


Figure V- 8 : Pics de cœur F 1s du PFTO-500 après adsorption de SO₂

III.2.2. Pics de cœur S 2p

Le pic de cœur S 2p des deux catalyseurs (Figure V- 9) se compose de quatre composantes, qui sont également observées pour les matériaux issus du TiO₂ monophasé :

- la composante S_I (163,5-164,7 eV) associée aux anions S²⁻,
- la composante S_{II} (165,6-166,8 eV) relative aux espèces SO₂,

- les composantes S_{III} (167,3-168,5) et S_{IV} (168,9-170,1 eV) attribuées aux espèces sulfites et sulfates de surface.

Les analyses XPS ont permis de mettre en évidence une augmentation de la basicité de surface lors de la fluoration du TiO₂ P25. Le rapport S_{total}/Ti de cet échantillon est supérieur (0,033) au composé non fluoré TiO₂ P25 (0,024). Ce résultat donne une tendance de la réactivité envers SO₂ qui est inverse par rapport à ce que nous avons observé pour les catalyseurs issus du TiO₂ monophasé. Les sites majoritaires sont ceux relatifs à la chimisorption des espèces SO₃²⁻ ou SO₄²⁻ et donc aux sites anioniques O²⁻ et les groupements OH à la surface du TiO₂. Nous pouvons noter que l'augmentation de la basicité est reliée principalement aux espèces adsorbées de type sulfite, de même que pour les catalyseurs issus des phases pures.

De plus, la surface spécifique diminue sensiblement ce qui conduirait à une augmentation de réactivité envers la sonde acide SO₂ plus marquée à surface spécifique constante. Elle peut être liée aux ions F⁻ chimisorbés qui contribuent à l'augmentation de la charge négative de la surface ce qui pourrait favoriser le caractère basique de la surface.

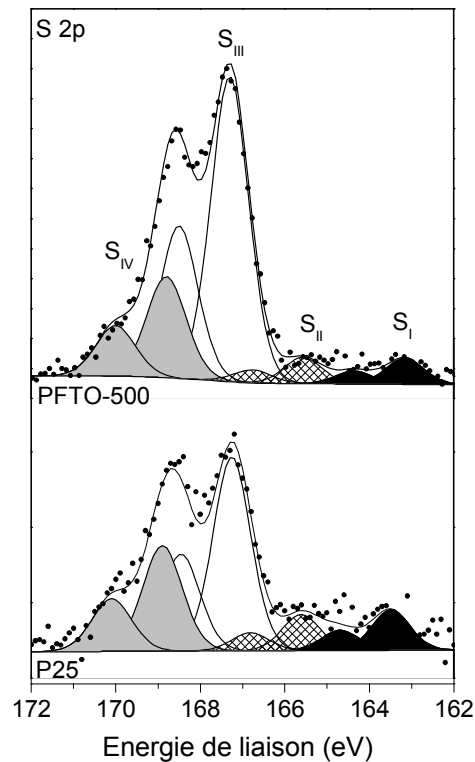


Figure V- 9 : Pics de cœur S 2p des catalyseurs issus de la phase P25 après adsorption de SO₂

	P25	PFTO-500
S _I /Ti	0,001	0,003
S _{II} /Ti	0,002	0,004
S _{III} /Ti	0,015	0,019
S _{IV} /Ti	0,006	0,007
S _T /Ti	0,024	0,033

Tableau V- 8 : Rapport atomique entre les composantes S 2p et les pics de cœur Ti 2p

III.3. Propriétés acides des catalyseurs issus du TiO₂ P25

L'étude de réactivité des catalyseurs issus du TiO₂ P25 est complétée par l'adsorption de NH₃. Le Tableau V- 9 regroupe tous les données XPS des deux catalyseurs TiO₂ P25 et PFTO-500 après l'adsorption de NH₃. Les pics de cœur C 1s, O 1s, K 2p et Ti 2p des catalyseurs TiO₂ P25 et PFTO-500 ne sont pas affectés par l'adsorption de NH₃. Nous ne reportons ici que les pics de cœur N 1s et F 1s.

III.3.1. Pics de cœur F 1s

Le spectre de cœur F 1s est présenté dans la Figure V-. Le rapport F_I/Ti et la nature des environnements chimiques des atomes de fluor demeurent constants après l'adsorption de NH₃.

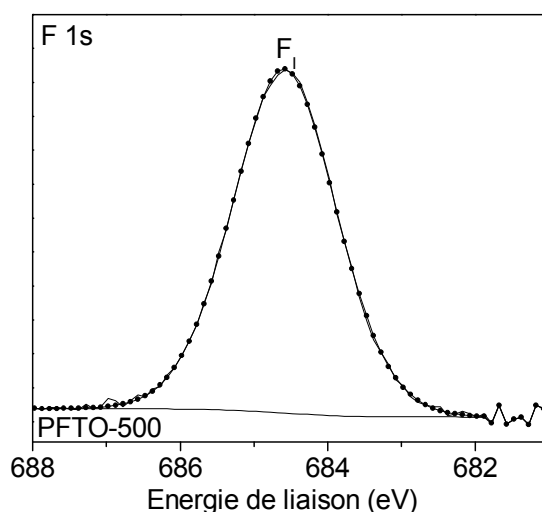


Figure V-10 : Pic de cœur F 1s du PFTO-500 après adsorption de NH₃

III.3.2. Pics de cœur N 1s

De même que pour les catalyseurs AFTO et RFTO, le spectre de cœur N 1s (Figure V-5) est composé de deux composantes : la composante principale N_I (400,0 eV), attribuée à l'adsorption de NH_3 sur les sites acides de Lewis, et la composante de faible intensité (402,5 eV) liée à l'adsorption de NH_3 sur les sites acides de Brønsted. Ces résultats montrent que la fluoration du TiO_2 P25 peut augmenter à la fois son acidité de Lewis et son acidité de Brønsted. L'augmentation des sites de Brønsted est en accord avec la croissance des groupements OH de surface due à la fluoration. Par contre, l'augmentation des sites acides de Lewis, malgré l'absence des atomes de fluor insérés dans le réseau, montre que les anions F^- chimisorbés, grâce à leur forte électronégativité, induisent des sites acides de Lewis plus forts.

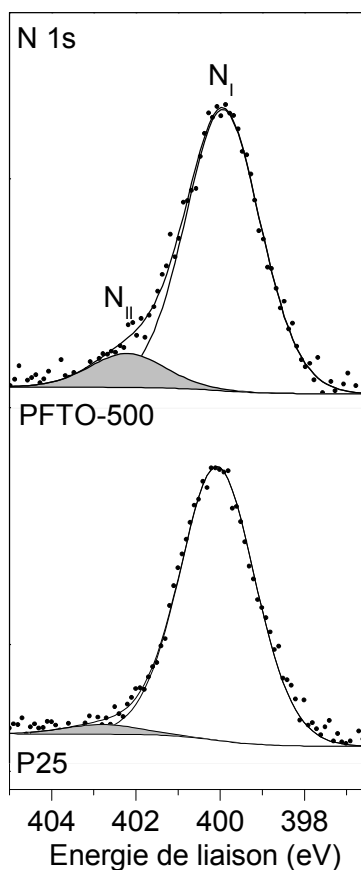


Figure V- 5 : Pics de cœur N 1s des catalyseurs issus du TiO_2 P25 après adsorption de NH_3

	P25	PFTO-500
N_V/Ti	0,057	0,062
N_{II}/Ti	0,003	0,007
N_T/Ti	0,060	0,069

Tableau V- 9 : Rapport atomique entre les composantes N 1s et les pics de cœur Ti 2p

III.4. Conclusion

L'étude de la réactivité des catalyseurs issus de phase mixte nous a permis d'identifier la nature et la concentration des sites de surface acides et basiques. Les propriétés basiques et acides de ces matériaux augmentent lors de la fluoration.

IV. Conclusion

L'étude de la réactivité de surface des catalyseurs issus de la phase anatase, de la phase rutile et de la phase mixte anatase/rutile nous a permis de suivre l'influence de la fluoration par la méthode dite du CT sur la surface spécifique, la porosité et les propriétés acido-basiques de surface des catalyseurs issus de différentes compositions de phase.

L'étude de la surface spécifique et de la porosité montre que :

- la fluoration par la méthode dite du CT à 500°C augmente la surface spécifique du TiO₂ anatase, du TiO₂ rutile mais diminue faiblement la surface spécifique du TiO₂ P25.
- tous les catalyseurs possèdent très peu de pores intra-particulaires. Ils ne présentent que des pores inter-particulaires.

L'étude de la réactivité par XPS de ces catalyseurs envers la sonde SO₂ a mis en évidence quatre types d'adsorption. Nous avons identifié la présence de sulfures S²⁻, de molécule SO₂, de sulfites SO₃²⁻ et de sulfates SO₄²⁻. L'adsorption se fait principalement sous la forme de sulfites et sulfates sur les sites basiques O²⁻ et OH de surface. Nous pouvons noter des tendances différentes d'évolution de la basicité en fonction de la phase cristalline des catalyseurs :

- la fluoration diminue la basicité des catalyseurs issus du TiO₂ monophasé (anatase et rutil).
- la basicité du TiO₂ P25 augmente après fluoration.
- la réactivité des catalyseurs issus des phases anatase et rutil est sensiblement identique d'un point de vue quantitatif.

Les conditions expérimentales semblent provoquer une diffusion des atomes de fluor chimisorbés de la surface vers le cœur du matériau, ce qui est également vérifié pour lors de l'adsorption de NH₃.

Enfin, l'adsorption de NH₃ a été utilisée pour caractériser l'acidité des catalyseurs. Deux types de sites sont présents à la surface de tous les catalyseurs, les sites acides de Lewis et les sites acides de Brønsted.

Nous avons remarqué que la fluoration augmente à la fois l'acidité de Lewis et de Brønsted des TiO₂ anatase et TiO₂ P25. Cette augmentation est respectivement attribuable à la formation des ions F⁻ (chimisorbés et insérés) et à l'augmentation des groupements OH de surface. Concernant les catalyseurs issus de la phase rutil, la formation des lacunes de titane lors de la fluoration semble être lié à diminution de l'acidité de Lewis.

L'étude de la réactivité des catalyseurs issus de phase mixte nous a permis d'identifier la nature et la concentration des sites de surface acides et basiques. La surface de ces catalyseurs est amphotère puisque les rapports S_T/Ti et N_T/Ti sont du même ordre de grandeur.

Références du chapitre

- [1] J.C. Lavalley, *Catal. Today* **27**, 377 (1996).
- [2] M. Ziolek, J. Kujawa, O. Saur, A. Aboulayt and J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal. A* **112**, 125 (1996).
- [3] A. Zecchina, C. Lamberti and S. Bordiga, *Catalysis Today* **41**, 169 (1998).
- [4] E. Dumitriu, V.Hulea, C. Chelaru, C. Catrinescu, D. Tichit and R. Durand, *Appl. Catal. A* **178**, 145 (1999).
- [5] T.M. Jyothi, T. Raja, K. Sreekumar, M.B. Talamar and B.S. Rao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **157**, 193 (2000).
- [6] A. Auroux and A. Gervasini, *J. Phys. Chem.* **94**, 6371 (1990).
- [7] A.A. Tsyganenko, D.V. Pozdnyakov and V.N. Filimonov, *J. Mol. Struct.* **29**, 299 (1975).
- [8] E.P. Parry, *J. Catal.* **2**, 371 (1963).
- [9] Harold H. Kung, "Transition metal oxides : Surface chemistry and Catalysis", Elsevier science publishers B.V. (1991).
- [10] S.M. Auer, S.V. Gredig, R.A. Koppel and A. Baiker, *J. Mol. Catal. A* **141**, 193 (1999).
- [11] H. Ma, Y. Berthier and P. Marcus, *Appl. Surf. Sci.* **153**, 40 (1999).
- [12] C. Guimon, A. Zouiten, A. Boréave, G. Pfister-Guillouzo, P. Schulz, F. Fitoussi and C. Quet, *J. Chem. Soc.* **90**, 3461 (1994).
- [13] S. Coluccia, E. Garrone and E. Borrello, *J. Chem. Soc.* **79**, 607 (1983).
- [14] Y.V. Belokopytov, K.M. Kholyavenko and S.V. Gerei, *J. Catal.* **60**, 1 (1979).
- [15] K.T. Ng and D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* **80**, 2095 (1976).
- [16] A. Datta, R.G. Cavell, R.W. Tower and Z.M. George, *J. Phys. Chem.* **89**, 443 (1985).
- [17] M. Waqif, A.M. Saad, M. Bensitel, J. Bachelier, O. Saur, J.C. Lavalley, *J. Chem. Soc.* **88**, 2931 (1992).
- [18] S.W. Nam and G.P. Gavalas, *Appl. Catal.* **55**, 193 (1989).
- [19] B.J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling and K. Siegbahn, *Phys. Scr.* **1**, 277 (1970).
- [20] V.E. Henrich and P.A. Cox, *The surface science of metal oxides*, Cambridge University Press, Cambridge 1 (1994).
- [21] D.-G. Huang, S.-J. Liao, J.-M. Liu, Z. Dang and L. Petrik, *J. Photochem. Photobiol. A* **184**, 282 (2006).

[22] C. Guimon, A. Gervasini and A. Auroux, *J. Phys. Chem. B* **105**, 10316 (2001).

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude des oxydes de titane fluorés issus des phases anatase, rutile et mixte anatase/rutile.

Nous nous sommes particulièrement intéressés au rôle joué par le taux de fluor, la surface spécifique, la présence de défauts en surface (lacune d'oxygène ou de titane), la structure et la morphologie sur les propriétés photocatalytiques et acido-basiques de ces trois familles de catalyseurs. Cette étude a été menée en faisant appel à diverses techniques aussi bien pour l'aspect structural que celui des propriétés. L'analyse de la structure a nécessité l'emploi de la diffraction des rayons X, de l'imagerie en électrons secondaires. L'étude de la composition et des propriétés de surface fait recours à la spectroscopie photoélectronique à rayonnements X. Les propriétés optiques, acido-basiques et photocatalytiques ont été respectivement étudiées à l'aide de mesure de réflectance diffuse, de mesure de quantité des sondes gazeuses et de tests photocatalytiques.

Dans cette thèse, différentes phases cristallines de TiO_2 , dont l'anatase pure, le rutile pure et la phase mixte anatase/pure, ont été fluorées par la méthode dite de choc thermique (CT) à différentes températures (de 400 – 950°C). Il s'agit d'une méthode permettant d'effectuer des réactions en phase solide à la surface des réactants à haute température pendant une courte durée.

Les influences de la modification sur la structure cristalline, la taille de particule, et la surface des catalyseurs fluorés ont été respectivement caractérisées par la diffraction DRX, la sonde Auger et la spectroscopie photoélectronique XPS. Nous sommes attachés à suivre l'évolution de la structure, de la morphologie et de la composition de surface des catalyseurs synthétisés ; ces caractéristiques jouant un rôle important dans les propriétés photocatalytiques. Pour des températures de fluoration inférieures à 600 °C, la structure et la taille des cristallites ne change pas pour les trois familles de catalyseurs. Au-delà de 600°C, nous avons pu identifier la formation d'une phase de type $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ dans ces échantillons. La proportion de cette phase augmente avec la température de fluoration jusqu'à être l'unique phase cristallographique des échantillons fluorés à 950°C. Nous avons également noté une croissance de la taille des particules pour des températures de CT supérieures à 600°C.

La fluoration a permis de fixer des atomes de fluor, à la surface des catalyseurs, sous forme d'anions F^- chimisorbés dont la teneur, évalué par XPS, croît avec la température de choc thermique. Cependant, une partie du fluor se trouve en environnement fortement oxygéné, probablement inséré dans la structure de TiO_2 , pour des températures de fluoration supérieures à $700^\circ C$ pour les catalyseurs issus de la phase mixte et dès $400^\circ C$ pour ceux issus des phases anatase et rutile. Nous avons pu identifier des défauts en surface des catalyseurs : des lacunes d'oxygène et de titane, respectivement, à la surface des catalyseurs issus des phases anatase et mixte et issus de la phase rutile. De plus, nous avons mis en évidence l'impact de la fluoration sur l'hydroxylation de la surface. En effet, la teneur en groupements hydroxyles de surface augmente avec la teneur en fluor F^- . Au de-là de $500^\circ C$, la tendance est inversée en raison de la croissance des particules.

La technique de réflectance diffuse nous a permis d'évaluer la valeur du gap et les propriétés optiques des trois familles de catalyseurs étudiés ici. Les TiO_2 anatase brut et TiO_2 de la phase mixte (TiO_2 P25) ont tous deux une valeur élevée de gap (3,2 eV), indiquant qu'ils ne peuvent que fonctionner sous irradiation UV. Par contre, le TiO_2 rutile brut possède une bande de gap plus étroite (3,0 eV), ce qui lui permet de fonctionner sous irradiation visible. Après fluoration des catalyseurs de phase mixte fluorés à des températures inférieures à $600^\circ C$, la bande d'absorption se déplace vers la zone visible en raison de la présence de lacune d'oxygène. Au-delà de cette température, la valeur de gap augmente pour atteindre celle attendue pour le composé $K_2Ti_6O_{13}$. Cette dernière observation est valable pour les trois familles de catalyseurs. Pour les composés de phase pure anatase et rutile fluorés à des températures inférieures à $600^\circ C$, nous avons noté une très faible variation de la valeur de gap. Il semble que la quantité des lacunes d'oxygène présentes à la surface des catalyseurs de phase anatase ne suffit pas pour déplacer effectivement la bande d'absorption vers la zone visible. Pour les catalyseurs fluorés issus de la phase rutile, la réduction légère du gap peut être attribuée à la formation des lacunes de titane.

L'activité photocatalytique de ces échantillons a été ensuite évaluée via la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV (350 nm) et visible (420 nm). Nous pouvons signaler qu'une étude de l'influence de la fluoration et de la phase cristalline des catalyseurs sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène a été préalablement réalisée. Nous en avons conclu que la fluoration favorise l'adsorption du colorant à la surface des catalyseurs bien que l'adsorption n'est pas linéaire avec le taux de fluor et dépend d'autres paramètres (surface

spécifique, taille de particules, etc...). L'activité du TiO₂ anatase brut est comparable à celle du TiO₂ rutile brut sous irradiation UV et reste très inférieure à celle du TiO₂ P25. La performance photocatalytique de ce dernier est attribuée, d'une part, au couplage de deux phases anatase et rutile et, d'autre part, à la présence des lacunes d'oxygène, qui interviennent en tant que pièges d'électrons et réduisent ainsi la vitesse de recombinaison des espèces chargées. Sous irradiation visible, seul le TiO₂ rutile présente une activité photocatalytique non négligeable, ce qui est corrélable avec sa valeur de gap. De par le couplage des propriétés des phases cristallines, le TiO₂ P25 présente également une activité photocatalytique sous irradiation visible.

La fluoration des catalyseurs s'accompagne de plusieurs modifications des propriétés de surface. La présence d'ions F⁻ est accompagnée de l'augmentation des groupements OH de surface, ce qui induit la génération des radicaux OH[•] libres en solution améliorant l'activité photocatalytique sous l'irradiation UV. Par ailleurs, la fluoration augmente la teneur en défauts de surface tels que les lacunes d'oxygènes des catalyseurs issus de la phase anatase et de la phase mixte et les lacunes de titane des catalyseurs issus de la phase rutile. Ces lacunes interviennent en tant que centres colorés et permettent de réduire l'énergie d'excitation de ces catalyseurs qui deviennent actifs dans la zone visible. Le catalyseur TiO₂ P25 fluoré à 500°C présente une constante de vitesse de dégradation photocatalytique de 0,32 h⁻¹. Par contre, au-delà de 500°C, la formation de la phase K₂Ti₆O₁₃ est associée à la diminution de l'activité photocatalytique.

Enfin, la réactivité de surface des catalyseurs bruts et fluorés à 500°C a été étudiée par l'utilisation couplée de la chimisorption de sondes gazeuses (NH₃ et SO₂, respectivement) et la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X. Cette étude a révélée l'influence de la fluoration par la méthode dite du CT sur la réactivité envers les sondes SO₂ et NH₃. L'impact sur la surface spécifique et la porosité est limité mis à part de faibles variations de surfaces spécifiques.

Les conditions de température de la chimisorption ont impactés l'environnement du fluor de ces matériaux et particulièrement induit une diffusion des atomes de fluor chimisorbés de la surface vers le cœur du matériau.

Nous avons mis en évidence, pour tous les catalyseurs étudiés ici, quatre types d'adsorption de SO₂ sous la forme d'ions sulfures S²⁻, de molécules SO₂, de sulfites SO₃²⁻ et de sulfates SO₄²⁻. L'adsorption s'est faite majoritairement sous la forme de sulfites et sulfates sur les sites basiques O²⁻ et OH de surface. Nous pouvons noter des évolutions différentes de

la réactivité de surface en fonction des phases cristallines des catalyseurs et des défauts présents en surface. Les atomes de fluor insérés dans les premières couches du réseau de TiO_2 semblent être liés à diminution de la basicité de surface. En effet, de par la forte électronégativité de ces ions, le caractère basique des sites basiques O^{2-} est affaibli. Une faible augmentation de la réactivité envers le SO_2 a cependant été observée pour le TiO_2 P25 après fluoration.

La réactivité envers la sonde basique NH_3 a révélé pour tous les catalyseurs deux types de sites : les sites acides de Lewis et les sites acides de Brønsted. La proportion de sites de Brønsted est directement reliée à la teneur en groupements hydroxyles de surface et augmente donc lors de la fluoration des catalyseurs. L'acidité de Lewis est, quant à elle, attribuée aux ions Ti^{4+} de surface.

Nous pouvons conclure que la surface de ces catalyseurs est amphotère puisque les rapports S_T/Ti et N_T/Ti sont du même ordre de grandeur.

✓ Perspectives

L'intérêt principal du développement de nouvelle génération de matériaux à base de TiO_2 est d'améliorer l'activité photocatalytique de ces matériaux dans le domaine UV et d'étendre leur photoactivité du domaine UV vers la partie visible du spectre solaire (> 400 nm). Le concept final est l'utilisation d'un éclairage artificiel visible moins cher qu'un éclairage artificiel UV et si possible l'utilisation de la lumière solaire comme source d'activation du photocatalyseur. Notre étude a permis de synthétiser des matériaux photocatalytiques plus performants, pouvant fonctionner à la fois sous irradiation UV et irradiation visible. Cette étude a constitué une première étape dans la mise en évidence de la faisabilité des photocatalyseurs efficaces pour la dégradation des polluants organiques sous irradiation UV et visible. La technique de fluoration par la méthode simple dite du CT s'est montrée particulièrement prometteuse et ouvre la voie au développement des matériaux photocatalytiques de nouvelle génération.

Annexes

I. Diffraction des rayons X

I.1. Appareillage

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux ont été enregistrés sur un diffractomètre de type Debye – Scherrer INEL CPS 120 (Figure 1) équipé d'une anticathode en cuivre associée à un monochromateur germanium (111), produisant le rayonnement $K_{\alpha 1}$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Les conditions d'enregistrement ont été les suivantes :

- Angle de balayage : $10 - 90^\circ$
- Pas : $0,029^\circ$

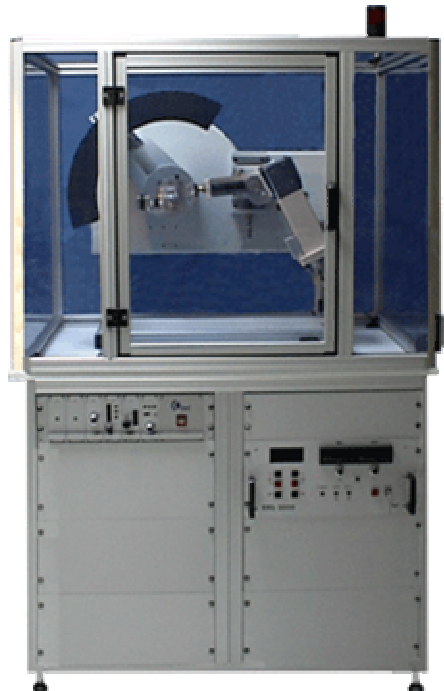


Figure 1 : Diffractomètre INEL CPS 120

I.2. Affinement structural par la méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode itérative d'analyse en diffraction de rayons X ou de neutron, proposée en 1969 par H.M. Rietveld [1, 2], basée sur un calcul de moindres

carrés, qui permet d'affiner la structure des échantillons en optimisant les paramètres structuraux de façon à obtenir la meilleure corrélation possible entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme calculé. Elle utilise la totalité du diffractogramme, y compris le bruit de fond, et l'intensité en chaque point est modélisée à partir des paramètres de maille, des positions atomiques, des profils de raie, des facteurs d'agitation thermique, etc.

Le diffractogramme est décrit par la somme du fond continu et de la contribution des réflexions hkl de toutes les phases en présence. Lors de l'affinement de la structure de l'échantillon par la méthode Rietveld, il faut chercher à minimiser l'écart S_y entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme calculé :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}})^2$$

avec w_i : poids statistiques défini par $w_i = \frac{1}{y_i^{\text{obs}}}$

y_i^{obs} et y_i^{calc} : intensités expérimentales et calculées aux point i

L'intensité y_i^{calc} calculée en chaque point i est donnée par la formule suivante :

$$y_i^{\text{calc}} = y_{i,b} + \sum_{\text{phases}} \left[S_\phi \sum_{\text{hkl}} y_{i,\text{hkl}} \right]$$

avec $y_{i,b}$: intensité du fond continu

S_ϕ : facteur d'échelle de la phase Φ

$y_{i,\text{hkl}}$: intensité de la raie hkl de la phase Φ , déterminée par l'expression :

$$y_{i,\text{hkl}} = L_{\text{hkl}} |F_{\text{hkl}}|^2 \Phi(\theta) P_{\text{hkl}} A$$

où L_{hkl} : facteur contenant les facteurs de multiplicité, de Lorentz et de polarisation

F_{hkl} : facteur de structure

$\Phi(\theta)$: fonction de profil de raie

P_{hkl} : facteur d'orientation préférentielle

A : facteur de transmission de l'échantillon

Lorsque la valeur de S_y est minimisée, les paramètres suivants sont affinés :

- i. Position de raies : les paramètres de maille et le décalage expérimental

- ii. Intensité de raies : les positions atomiques, le taux d'occupation, le facteur d'agitation thermique, l'orientation préférentielle
- iii. Forme de raies : décrite le plus souvent par une fonction de type pseudo-Voigt (PV) qui est la convolution linéaire d'une gaussienne et d'une lorentzienne de même largeur :

$$PV = \eta L + (1-\eta)G \text{ avec } \eta = N_a + N_b \cdot 2\theta \text{ et } 0 \leq \eta \leq 1$$

où la largeur à mi-hauteur H est modélisée par la fonction polynomiale :

$$H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$$

La qualité de l'affinement est évaluée à l'aide des facteurs de corrélation du calcul suivants :

$$\text{Facteur de profil : } R_p = \frac{\sum_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}})}{\sum_i y_i^{\text{obs}}}$$

$$\text{Facteur de profil pondéré : } R_{\text{WP}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}})^2}{\sum_i w_i (y_i^{\text{obs}})^2}}$$

$$\text{Facteur de Bragg : } R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_i (I_i^{\text{obs}} - I_i^{\text{calc}})}{\sum_i (I_i^{\text{obs}})}$$

où I est l'intensité intégrée de la réflexion i.

Parmi les trois facteurs, celui de Bragg est le plus sensible à l'intensité de la raie et donc aux paramètres structuraux. Il est donc le meilleur indicateur cristallographique.

I.3. Programme utilisé

L'affinement de la structure selon la méthode de Rietveld a été effectué dans ce travail en utilisant le logiciel Fullprof [3]. Ce logiciel utilise un fichier de données issu du diffractogramme expérimental et un fichier de commande où l'on insère les valeurs de départ, le nombre des paramètres à affiner, les contraintes, etc. pour calculer et ajuster les données structurales. Il génère ensuite un fichier de résultat contenant les facteurs de corrélation du calcul et un certain nombre d'informations.

Pour que le calcul du logiciel converge, il faut affiner tout d'abord les paramètres les plus influents sur la forme du diffractogramme tels que l'échelle, le bruit de fond et ajuster progressivement les paramètres structuraux de moins en moins importants, tels que l'asymétrie, le facteur thermique. La séquence des paramètres à affiner est la suivante :

- i. Facteur d'échelle
- ii. Paramètres du bruit de fond
- iii. Décalage angulaire de l'échantillon
- iv. Paramètre de maille
- v. Paramètre W de la largeur de raie
- vi. Positions atomiques x, y, z
- vii. Paramètre a de profil de raie pseudo-Voigt
- viii. Paramètres U et V de largeur de raie
- ix. Paramètre b de profil de raie pseudo-Voigt
- x. Taux d'occupation des atomes dans les sites cristallographiques
- xi. Asymétrie des pics, orientation préférentielle
- xii. Facteurs d'agitation thermique (isotropes ou anisotropes)

II. La Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons occupe une place unique parmi les techniques modernes d'étude de la matière, de par la diversité de ses applications et l'abondance des informations qu'elle procure. Dans le cas des solides, elle offre un haut degré de sélectivité pour les couches de surface (20 à 50 Å), ce qui peut représenter un avantage comme un inconvénient (selon le cas). Les potentialités de la méthode pour la caractérisation des structures et des propriétés électroniques proviennent tant de l'examen des pics de cœur et de leurs structures satellites que de l'étude des bandes de valence.

II.1. Mesure expérimentale de l'énergie de liaison

La dispersion des valeurs reportées pour les énergies de liaison des niveaux électroniques de composés semblables est souvent importante. Cette observation met en évidence la difficulté de mesurer des énergies de liaison absolues principalement dans le cas de composés non conducteurs.

Pour un conducteur, en contact électrique avec le spectromètre, la situation est simplifiée par l'égalisation des niveaux de Fermi, qui sont utilisés comme niveau de référence (Figure 2a).

$$E_L = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{sp}}$$

Mentionnons que Φ_{sp} est une constante caractéristique pour le spectromètre, qui peut être éliminée facilement en observant la densité d'états au niveau de Fermi et en fixant le zéro de l'échelle d'énergie.

Le problème posé par les échantillons isolants est double (Figure 2b) :

- la création d'une charge résiduelle et non homogène à la surface de l'échantillon, suite à la photoionisation, élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées. Un flux d'électrons de faible énergie, produit par un canon (flood gun), uniformise et diminue cette charge, mais le point de neutralisation est difficilement déterminé, et l'échantillon se charge généralement négativement.
- les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre ne sont pas en équilibre ; il s'ensuit une différence entre la valeur d'énergie de liaison mesurée dans le spectromètre (E_L mesurée) et la valeur réelle dans l'échantillon (E_L exacte) :

$$\text{dans le spectromètre} \quad E_L \text{ mesurée} = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{sp}}$$

$$\text{par rapport à l'échantillon} \quad E_L \text{ exacte} = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_e + \Phi^*$$

avec Φ_e la distance entre le niveau de Fermi et le niveau du vide de l'échantillon

$$\begin{aligned} E_L \text{ exacte} - E_L \text{ mesurée} &= \Phi^* - \Phi_e + \Phi_{\text{sp}} \\ &= \Phi^* + \Phi_{\text{contact}} \end{aligned}$$

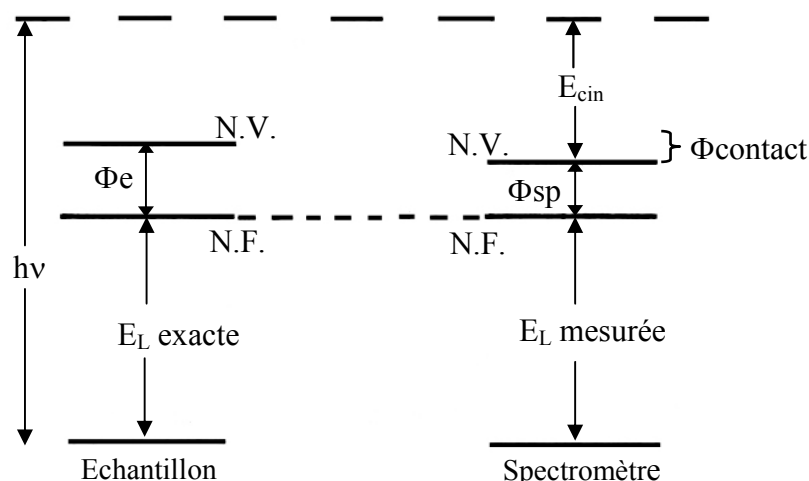
Φ^* est l'énergie nécessaire pour amener l'électron du niveau du vide de l'échantillon au niveau du vide du spectromètre :

$$\Phi_{\text{contact}} = \Phi_{\text{sp}} - \Phi_e$$

L'énergie de liaison mesurée diffère de l'énergie de liaison dans l'échantillon par des grandeurs dépendant de l'échantillon et des conditions expérimentales. Il est donc nécessaire d'opérer par calibrage interne. Les expérimentateurs se réfèrent fréquemment à la raie 1s du carbone de contamination posée à 285,0 eV mais cette valeur peut fluctuer selon le spectromètre, le support utilisé...; d'autres calibrages sont utilisés tel le dépôt d'un film mince d'or ou l'addition d'un composé inerte (hexatriacontane).

Le calibrage des échantillons isolants est donc un problème complexe dont on peut s'affranchir au mieux en effectuant des études comparatives avec des travaux réalisés selon la même systématique.

a) Echantillon conducteur



b) Echantillon isolant

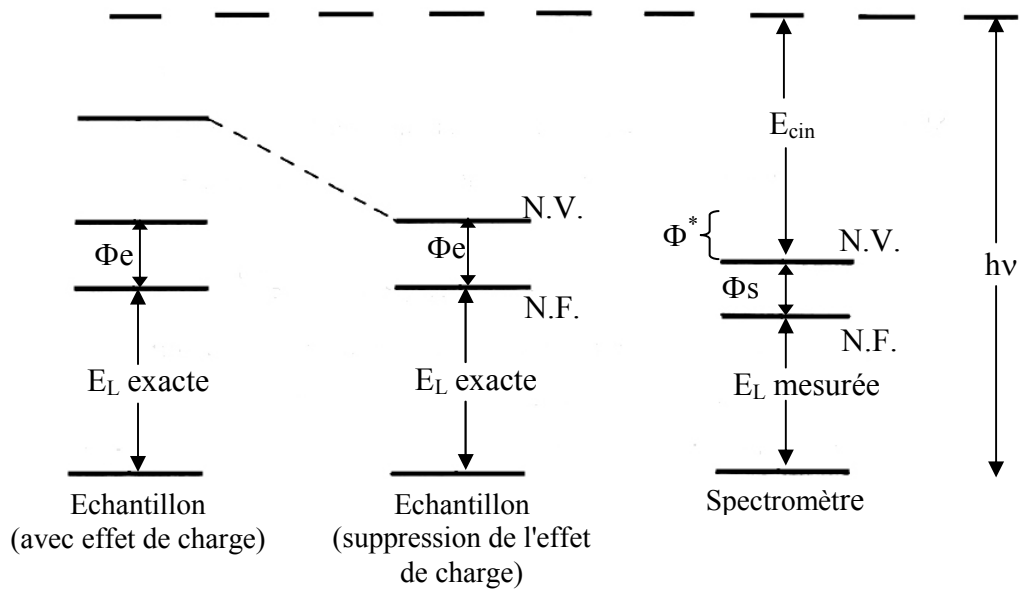


Figure 2 : Diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS
 (NV : niveau du vide, NF : niveau de Fermi)
 a) pour un échantillon conducteur et b) pour un échantillon isolant.

II.2. Les pics de cœur

II.2.1. Caractéristiques générales

Le spectre de photoélectrons induits par rayons X se divise en deux régions : les pics de cœur et la bande de valence. Les pics de cœur correspondent à l'ionisation de niveaux profonds à caractère fortement atomique. Ils émergent d'un fond continu résultant des collisions inélastiques subies par certains électrons au cours de leur trajet dans le solide. Le nombre de pics de cœur accessibles pour un élément donné est fonction de l'énergie excitatrice. Les sources généralement utilisées (AlK_{α} , MgK_{α}) permettent l'analyse d'au moins une raie de cœur pour tous les éléments à partir du lithium.

Dans la deuxième rangée du tableau périodique, qui renferme les atomes constitutifs des composés organiques (carbone, azote, oxygène, fluor), seul le niveau 1s se situe dans la région des pics de cœur. Les éléments de la rangée suivante, dont le soufre et le chlore, offrent quant à eux des possibilités plus étendues. Cependant, la raie 2p est de loin la plus étudiée. Elle apparaît en effet plus fine que son homologue 2s, ce qui permet une analyse plus précise de l'énergie de liaison et une mise en évidence plus aisée de l'existence de différentes contributions.

A ce stade, il nous paraît intéressant de décrire brièvement les facteurs influençant la largeur de raie. On peut distinguer les facteurs liés à l'appareillage utilisé, et ceux qui sont intrinsèques au processus de photoémission. Ainsi, la largeur finale du signal XPS dépend de la largeur de la distribution en énergie des photons incidents. La raie excitatrice $K\alpha$ de l'aluminium présente des satellites $\alpha_{3,4}$ et β ; l'utilisation d'un monochromateur permet de sélectionner la raie $K\alpha_{1,2}$ et de diminuer sensiblement sa largeur naturelle. D'autre part, la largeur de la raie résultant du processus de photoémission est reliée, par le principe d'incertitude d'Heisenberg, au temps de vie de l'état ionisé :

$$\Delta E = \hbar/\Delta\tau$$

Donc, plus la vacance électronique est instable ($\Delta\tau$ petit), plus on observe un élargissement du signal. La photoionisation des couches électroniques de plus en plus profondes d'un atome conduit à des états ionisés dont le temps de vie devient de plus en plus court. Il en résulte un élargissement graduel des raies. En conséquence, l'analyse XPS se révèle généralement la plus fructueuse pour le niveau de cœur le plus externe. Ainsi se justifie le choix de la raie 2p pour les éléments de la troisième rangée.

II.2.2. Déplacement chimique

Les énergies des niveaux de cœur sont caractéristiques d'un élément. Elles sont sensibles à l'interaction entre l'atome émetteur et ses voisins. En effet, l'énergie de liaison des orbitales de cœur peut subir des petites variations appelées "déplacement chimique", corrélables à des états, de coordination ou de degrés d'oxydation définis. La comparaison d'énergie de liaison entre le composé à étudier avec les composés de référence permet de déterminer les déplacements chimiques. Dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome électroattracteur. Extraire un électron d'un environnement appauvri en électron requiert plus d'énergie. L'énergie cinétique du photoélectron issu de l'atome électropositif est donc diminuée : il apparaît sur le spectre un pic à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, la photoionisation d'un atome polarisé négativement se traduit par un déplacement vers les faibles énergies de liaison.

échantillon	$E_L \text{ S } 2p_{3/2-1/2} \text{ (eV)}$	$\Delta E_L (2p_{3/2}) \text{ (eV)}$
Na ₂ S	160,0 – 161,2	-4,0
Li ₂ S	160,7 – 161,9	-3,3
GeS ₂	162,8 – 164,0	-1,2
SiS ₂	163,0 – 164,2	-1,0
S₈ (référence neutre)	164,0 – 165,2	0
SO ₃ ²⁻	167 eV	+3,0
SO ₄ ²⁻	168,5	+4,5

Tableau 1 : Energie de liaison et déplacement chimique de différents dérivés sulfurés

La discussion qualitative de ces variations de déplacement chimique se base très souvent sur les propriétés liées à l'état initial où l'atome à analyser porte une charge moins ou plus importante par rapport à une référence neutre.

Parmi les approches théoriques développées pour estimer les déplacements chimiques, les modèles de potentiel sont celles les plus utilisés. Bien que ces modèles ne considèrent que la polarisation dans l'état initial et ignorent la polarisation dynamique de l'état final, ils ont réussi à décrire le phénomène de déplacement chimique via l'expression suivante :

$$\Delta E_L = kq_A + V_B$$

où A est un atome portant une charge nette $q_A \neq 0$ par rapport à sa position dans un atome A de charge nulle.

Dans cette expression, le premier terme kq_A correspond à la variation d'énergie potentielle électrostatique par les orbitales de cœur suite à la distribution électronique différente dans les couches de valence. Le deuxième terme V_B correspond à la différence de potentiel électrostatique issue de la distribution de charge de tous les autres atomes situés autour du site ionisé, exprimé par l'équation :

$$V_B = e^2 \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{AB}}$$

Par conséquent, l'analyse en haute résolution de pics de cœur permet d'accéder à leur environnement chimique et leur configuration électronique.

II.2.3. Couplage spin-orbite

En raison du couplage dans l'état final entre le moment magnétique des orbitales p, d et f et le moment magnétique de spin, dit le couplage spin-orbite, l'éjection d'un électron de ces niveaux de cœur peut conduire à deux états finals, ce qui se traduit par un doublet de pics de photoémission au lieu d'un seul pic sur le spectre XPS. En termes de couplage de Russel-Saunders, le moment angulaire total J d'un électron sur une couche donnée est défini par la relation : $J = L \pm S$ où L est le moment orbital total et S le spin total. Le couplage spin-orbite est responsable de l'éclatement des raies en deux composantes sauf la raie s unique puisque $L = 0$ pour ce niveau. Il faut alors prendre en compte les orbitales $np_{1/2}$ et $np_{3/2}$, $nd_{3/2}$ et $nd_{5/2}$, $nf_{5/2}$ et $nf_{7/2}$... Les intensités de ces deux composantes sont fixées par la règle de multiplicité $2J + 1$. Ainsi, pour le niveau de cœur 2p de l'atome de titane, la composante $2p_{3/2}$ est théoriquement deux fois plus intense que la composante $2p_{1/2}$; expérimentalement, ce rapport est voisin de 2.

D'une manière générale, l'éclatement des pics d'un niveau électronique (différent du niveau s) est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié et unique pour chaque niveau électronique, ainsi, l'éclatement entre les composantes Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$ est de l'ordre de 5,8 eV.

II.3. Effets d'état final

II.3.1. Relaxation

Si on suppose que le système ne réagisse pas à la photoionisation, c'est à dire que l'énergie des niveaux électroniques n'est pas affectée par le départ d'un électron (concept des orbitales "gelées"), l'énergie de liaison du photoélectron correspond, au signe près, à l'énergie du niveau dont il provient, ϵ , calculée pour le composé neutre :

$$E_L = - \epsilon.$$

Dans la réalité, l'état final "gelé" n'est pas le plus stable ; les niveaux électroniques se réarrangent vers un état final "relaxé". Le phénomène est suffisamment rapide (10^{-16} secondes) pour que l'électron émis "récupère" l'énergie gagnée. La relaxation est donc prise en compte dans la mesure.

Ainsi dans le cas d'un solide, l'expression détaillée de l'énergie de liaison E_L par rapport au niveau de Fermi s'écrit :

$$E_L = -\varepsilon - R_{\text{intra at.}} - R_{\text{intra mol.}} - R_{\text{extra.}} - \Delta E_{\text{relat.}} - \Delta E_{\text{corr.}} - \Phi_s$$

- $R_{\text{intra at.}}$ énergie de relaxation atomique ; elle provient d'une stabilisation du système apportée par les orbitales de l'atome ionisé,
- $R_{\text{intra mol.}}$ énergie de relaxation moléculaire associée à la stabilisation apportée par tous les atomes (autres que celui ionisé) constituant la molécule,
- $R_{\text{extra.}}$ énergie de relaxation extramoléculaire spécifique de l'état solide ; elle résulte de la contribution des molécules voisines dans la stabilisation du système ionisé,
- $\Delta E_{\text{relat.}}, \Delta E_{\text{corr.}}$ différences d'énergie de corrections relativistes et de corrélation entre les états initial et final,
- Φ_s fonction de travail ou travail d'extraction du solide (différence entre le niveau du vide, référence pour l'obtention de la grandeur théorique E et le niveau de Fermi, zéro de l'échelle des énergies de liaison en XPS).

A titre d'exemple et en considérant les termes $\Delta E_{\text{relat.}}$ et $\Delta E_{\text{corr.}}$ négligeables devant les autres, l'évaluation de ces termes dans le cas du niveau C1s du benzène a conduit aux résultats suivants :

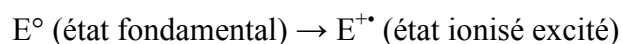
$$R_{\text{intra at.}} \approx 13,7 \text{ eV} \quad R_{\text{intra mol.}} \approx 2,0 \text{ eV} \quad R_{\text{extra.}} \approx 1,9 \text{ eV} \quad \Phi_s \approx 4,1 \text{ eV.}$$

II.3.2. Raies additionnelles

Dans un processus de photoionisation, le pic primaire (généralement le plus intense) correspond au passage d'un état fondamental neutre à un état fondamental ionisé (qui bénéficie de l'intégralité de l'énergie de relaxation):



Mais la photoionisation peut aboutir à des configurations électroniques finales différentes et conduire à l'observation de structures additionnelles. Elles apparaissent généralement à des énergies de liaison plus élevées que le pic primaire et correspondent au passage d'un état fondamental neutre à un état ionisé excité :



Parmi les raies additionnelles les plus fréquemment rencontrées, on trouve les structures en multiplet et les raies "shake-up" ou "shake-off" liées aux phénomènes intrinsèques d'état final.

❖ Structures en multiplet

Lorsque le système initial est à couche ouverte, plusieurs états finals existent suite au couplage entre les électrons non appariés de valence et l'électron de cœur non apparié résultant de la photoémission.

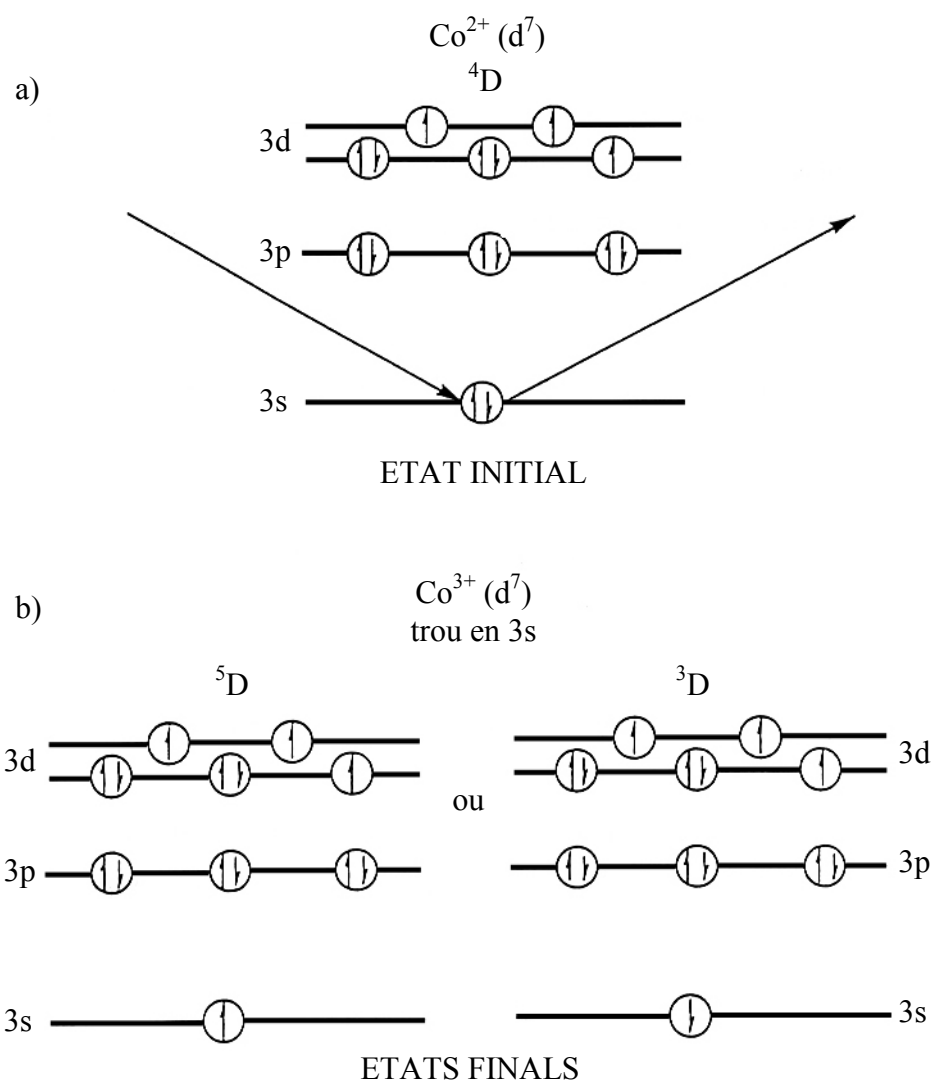


Figure 3 : Schéma de structures en multiplet (ou "multiplet splitting")
 a) état initial et b) états finals.

Ainsi l'éjection d'un électron du niveau de cœur 3s de Co^{2+} (Figure 3a) possédant des électrons "d" non appariés, conduit à deux états finals d'énergie différente selon que le spin de l'électron célibataire de cœur est identique ou de signe opposé aux électrons de valence non appariés (Figure 3b).

❖ Satellites multiélectroniques

Lors du phénomène de photoionisation, des processus à deux électrons ont une certaine probabilité de se produire. Cela se traduit par l'apparition de pics satellites (Figure 4) à côté du pic principal, situés vers les faibles énergies cinétiques. Quand la photoextraction d'un électron de cœur est accompagnée de la promotion d'un électron de valence vers un niveau non occupé, c'est un satellite "shake-up" ; si c'est vers un continuum d'états non liés, il y a double ionisation et on parle de satellite "shake-off". Les transitions shake-up sont généralement considérées comme un transfert de charge métal-ligand ; elles sont gouvernées par des règles de sélection monopolaire (transferts de charge entre des orbitales de même symétrie).

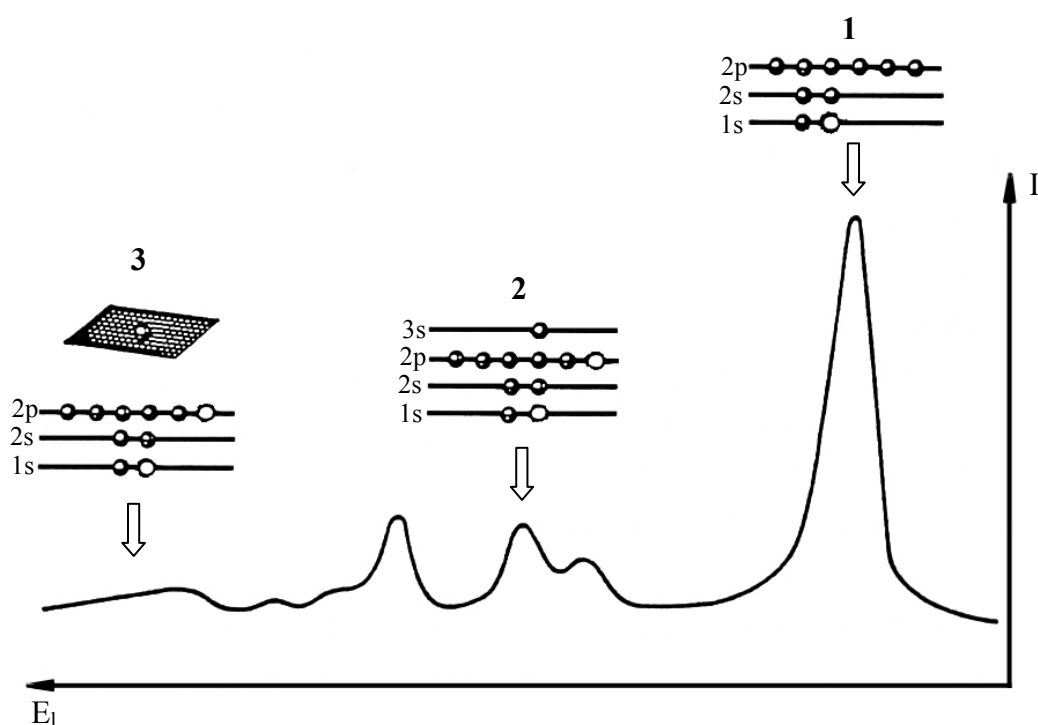


Figure 4: Mécanisme d'apparition des raies satellites :
1) pic principal, 2) raies satellites shake-up et 3) raies satellites shake-off

II.4. Intensités

L'étude des intensités des pics de cœur ouvre la possibilité d'analyse quantitative par spectroscopie de photoélectrons. Cette opération nécessite la prise en compte de nombreux facteurs, parmi lesquels on retrouve de nouveau des paramètres intrinsèques du composé étudié et d'autres fixés par le type d'appareillage utilisé.

Parmi les premiers figure la section efficace σ , qui reflète la probabilité de photoémission. Cette grandeur, caractéristique d'un niveau donné dans un atome donné, a été déterminée théoriquement pour tous les éléments du tableau périodique. L'intensité du signal photoélectrique dépend également de l'épaisseur de la couche superficielle d'où peuvent s'échapper les électrons. Ce facteur est relié à la notion de libre parcours moyen λ , qui définit la distance moyenne que peut parcourir le photoélectron dans la matière sans subir de choc inélastique. Généralement, on estime que plus de 95% des électrons contribuant aux pics du spectre – par opposition au fond continu – proviennent d'une profondeur inférieure à 3λ . L'influence du libre parcours moyen sur l'intensité réside dans le fait qu'il dépend de l'énergie cinétique du photoélectron. Cette dépendance, illustrée à la Figure 5 montre que dans la gamme d'énergie utilisée en XPS (100-1500 eV), le libre parcours moyen augmente avec l'énergie cinétique. Ceci implique que, pour un même composé, les niveaux de cœur les moins liés (E_{cin} élevée) sont mieux représentés sur le spectre que les niveaux plus profonds.

De même, l'analyse des niveaux de cœur profonds (E_{cin} faible donc λ faible) est plus spécifique de l'extrême surface, alors que les spectres de valence sont relativement plus représentatifs de la masse du composé. Cependant, même dans les cas-limites, la profondeur d'échappement maximale ne dépasse pas 100 Å, ce qui classe la spectroscopie de photoélectrons parmi les techniques de caractérisation de surface.

L'intervention d'un facteur β , qui rend compte du caractère anisotrope de la photoémission et d'un facteur expérimental H dépendant du spectromètre utilisé permet d'exprimer les rapports atomiques N_A/N_B de deux éléments en fonction des intensités de leurs raies I_A et I_B .

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B \cdot \lambda_B \cdot H_B \left[1 + \frac{\beta_B}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right]}{I_B \cdot \sigma_A \cdot \lambda_A \cdot H_A \left[1 + \frac{\beta_A}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right]}$$

où θ représente l'angle entre le flux de photons et la direction de l'analyseur.

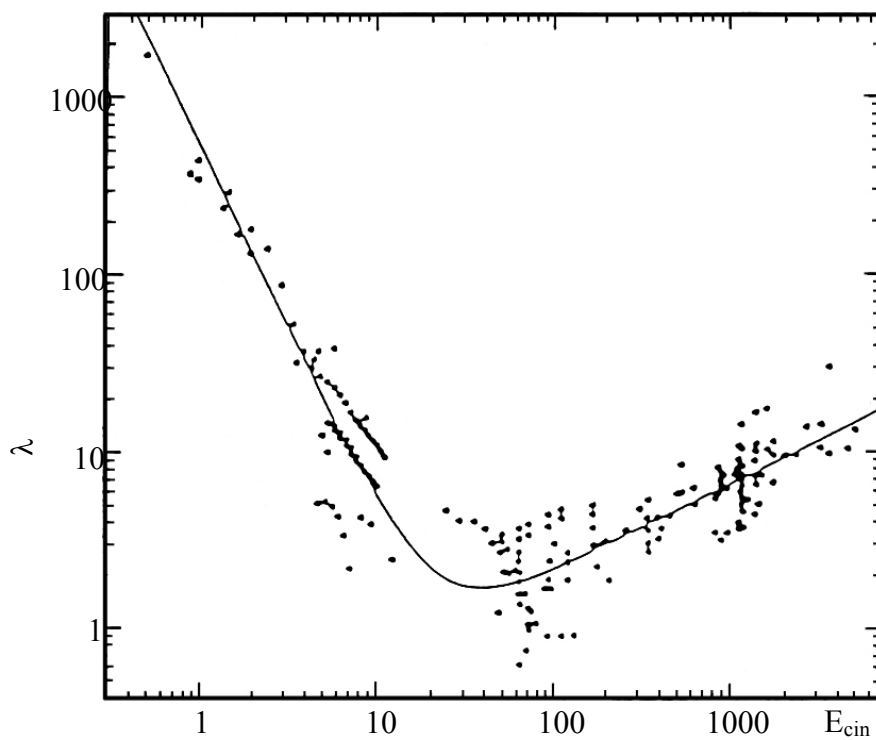


Figure 5: Variation du libre parcours moyen λ en fonction de l'énergie cinétique

Pratiquement, l'utilisation de cette formule nécessite la connaissance de la relation entre le libre parcours moyen et l'énergie cinétique, généralement approchée par une fonction ($\lambda = (E_{\text{cin}})^n$) ; la valeur de l'exposant n varie selon les auteurs entre 0,5 et 0,75.

Malgré ces approximations, l'utilisation de cette formule s'est révélée très fructueuse. Cependant, lorsque c'est possible, on préfère baser l'analyse quantitative sur les résultats obtenus pour des composés de stœchiométrie connue.

Il convient de noter que dans notre étude, aucune échelle en intensité n'a été préservée lors de la présentation des divers spectres de cœur.

II.5. Spectres de valence

L'analyse des spectres de valence (dans la gamme d'énergie de liaison : 0 – 30 eV) fournit des informations sur les densités des états électroniques occupés et renseigne sur la nature des liaisons chimiques et les interactions interatomiques. L'interprétation des bandes de valence nécessite souvent le support d'un calcul théorique. Une modélisation des densités d'états électroniques (DOS) théorique par les sections efficaces de photoélectrons permet de confronter les résultats de calculs aux spectres de valence obtenus en XPS. Les spectres de valence peuvent ainsi jouer le rôle d'empreinte pour analyser des détails structuraux fins.

II.6. Traitement numérique des données XPS

Après l'enregistrement, les spectres XPS se présentent sous les formes digitalisées et échantillonnées qui sont le résultat des opérations de convolution suivantes ;

$$\left[\begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{d'excitation} \end{array} \right] * \left[\begin{array}{c} \text{Distribution} \\ \text{des électrons} \\ \text{dans le solide} \end{array} \right] * \left[\begin{array}{c} \text{Fonction pertes} \\ \text{d'énergie} \end{array} \right] * \left[\begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{spectromètre} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Spectre} \\ \text{théorique} \end{array} \right]$$

Le traitement des spectres XPS s'est effectué de sorte que la fonction des électrons dans le solide soit restituée avec la meilleure précision possible, ce qui nous fournit les informations physiques intéressantes. Tout d'abord, il est nécessaire d'éliminer les contributions parasites dues aux pertes d'énergie inélastiques des électrons dans le solide afin d'extraire la contribution réelle d'un signal. Dans ce but, un bruit de fond non linéaire et proportionnel à la surface a été soustrait dans tous les cas, conformément à la proposition faite initialement par Shirley (ligne de base de type Shirley non linéaire).

Lorsqu'un spectre contient plusieurs composantes qui se recouvrent, le traitement de ce spectre requiert préalablement l'estimation des caractéristiques de chaque composante telles que l'intensité, l'énergie et la largeur à mi-hauteur. La procédure générale consiste :

- à préciser la nature de la fonction décrivant chaque composante ainsi que les paramètres associés (position énergétique, largeur de bande à mi-hauteur dans le cas de doublet, écart entre les composantes du doublet),
- à définir le nombre de composantes,
- à reconstruire un spectre à partir des pics, lequel sera comparé à la courbe expérimentale.

Le choix au départ de différents paramètres tels la largeur de bande à mi-hauteur, l'écart entre les composantes des doublets..., s'effectue en fonction de valeurs moyennes existant pour chaque type d'atome dans un environnement donné. Le nombre de composantes peut être guidé par l'allure de la courbe expérimentale, selon le principe simple qui consiste à traduire cette donnée avec le nombre minimum de composantes.

Par ailleurs, dans ce travail, une méthode d'ajustement des moindres carrés pondérés en utilisant la combinaison de deux distributions mathématiques : la fonction à caractère gaussien (70%), dérivée de la fonction du spectre et la fonction à caractère lorentzien (30%)

venant du processus photoélectrique lui-même (largeur naturelle du niveau associé au temps de vie de l'état ionisé) a été appliquée pour optimiser les positions et les aires de pics. La quantification de la composition en surface s'est basée sur les facteurs de sensibilité relative de Scofield.

III. La mesure de la surface spécifique et porosimétrie par méthode BET

III.1. Mesure de la texture poreuse

De manière générale, les pores d'un matériau présentent à la surface du solide sous la forme d'encrier dont l'ouverture est plus étroite que le corps. Les pores peuvent être classifiés en trois groupes en fonction de la taille :

- Les micropores : taille < 2 nm
- Les mésopores : 2 nm < taille < 50 nm
- Les macropores : taille > 50 nm

L'analyse de l'isotherme d'adsorption nous fournit les informations sur la texture poreuse du matériau. Il existe 6 types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC, mais quatre types (Figure 6) sont le plus souvent observés pour la caractérisation de catalyseurs [4] :

- Type 1 : est typique d'une adsorption en monocouche sur les solides microporeux. L'adsorption se fait à des pressions relatives basses, due à la forte interaction entre l'adsorbat et les parois des pores.
- Type 2 : se rencontre souvent pour les solides macroporeux. A basse pression relative, une monocouche d'adsorbat se forme sur la surface alors qu'à haute pression relative, l'adsorption de multicouches de molécules d'adsorbat s'effectue.
- Type 4 : correspond aux solides mésoporeux. A basse pression et haute pression relative, l'adsorption se fait de la même façon que celle du type 2, la formation d'une monocouche d'adsorbat. Cependant, l'adsorption dans les mésopores conduit à la formation d'une multicouche suivie par une condensation, ce qui provoque une forte augmentation du volume d'adsorption.

- Type 6 : caractérise les solides ultramicroporeux. Les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

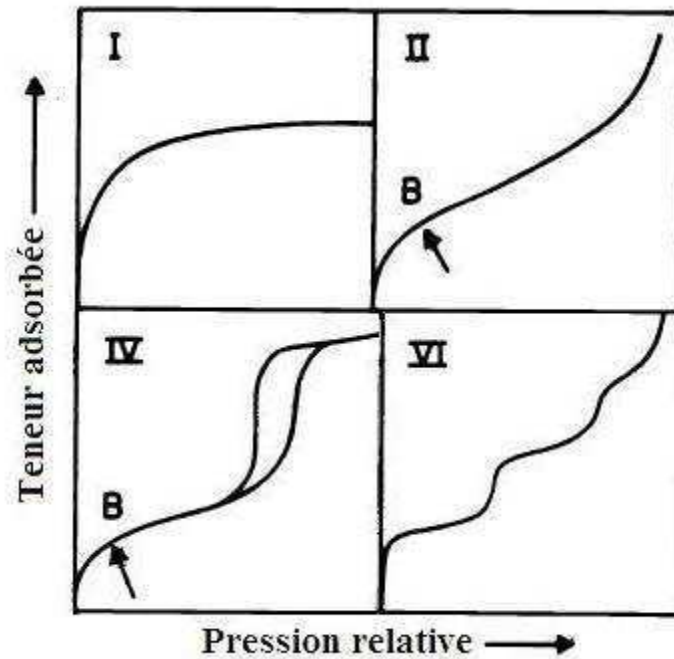


Figure 6 : 4 types d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption et de désorption ne coïncident pas dans de nombreux cas. En fonction de la forme des pores, IUPAC a classifié les hystérèses (un non chevauchement de la courbe d'adsorption et de désorption) en 4 types : H1, H2, H3 et H4 (Figure 7). Parmi eux, les types H1 et H2 sont caractéristiques de solides à canaux cylindriques ou formés de particules sphériques consolidées (agrégats) ou non consolidées (agglomérats). Toutefois, le type H1 contient les pores uniformes alors que celui H2 contient les pores non uniformes. Les types d'hystérèse H3 et H4 sont caractéristiques de solides formés de fentes uniformes (H3) et non uniformes (H4).

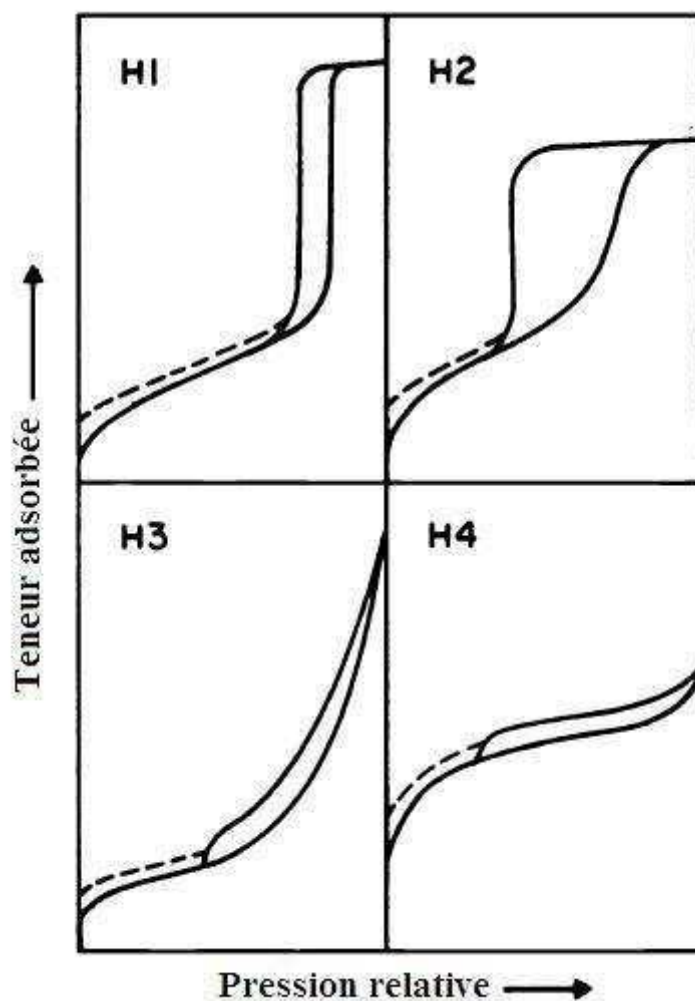


Figure 7 : 4 types d'hystérèse

L'allure des isothermes d'adsorption et de désorption nous donne donc accès à la forme et la taille des pores. Si la variation de volume adsorbé en fonction de la pression est brusque, la distribution de la taille des pores est faible. Pourtant, nous observons très souvent une variation moins rapide de volume adsorbé en fonction de la pression, ce qui indique une distribution importante de la taille des pores.

III.2. Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse accessible aux molécules ou atomes gazeux, du solide et exprimée en m^2g^{-1} . Il s'agit donc de considérer toute la surface réelle de chaque particule, porosité ouverte comprise. La surface spécifique d'un solide peut être déterminée via l'adsorption de gaz à basse température.

Le phénomène d'adsorption est réalisé grâce à des forces dites faibles ou secondaires (force de Van der Waals) à la surface du solide. Ces forces agissent vers l'extérieur,

notamment sur des molécules de gaz qui entourent l'échantillon à analyser. Elles se manifestent toujours à des températures basses, quelle que soit la nature chimique des corps en présence.

Les différentes méthodes utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondées les travaux de Brunauer, Emmett et Teller en 1938, plus générale, est connus sous le nom du modèle BET [5]. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement. Il est ainsi possible de calculer le volume occupé par une monocouche complète de gaz adsorbé, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide, dite équation BET, est la suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{P}{P_0}$$

avec P : pression à l'équilibre

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbé à la température de l'essai

V : volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression P

V_m : volume de gaz adsorbé par gramme correspondant à l'adsorption d'une monocouche

C : constante pour une pression P donnée

Le volume V_m (volume de la monocouche adsorbé) est également déterminé en traçant la courbe $P/[v(P_0 - P)]$ en fonction de P/P_0 qui est une droite :

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

avec a est le coefficient directeur de la droite et b son ordonnée à l'origine.

L'équation BET permet de déterminer le volume de la monocouche adsorbé V_m . La surface spécifique de l'échantillon sera donc obtenue par l'équation :

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22414} N_a \sigma$$

avec S_{BET} : surface spécifique de l'échantillon

N_a : nombre d'Avogadro

σ : surface occupée par une molécule de gaz. Pour l'azote, $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$ à 77 K

V_m : volume de la monocouche adsorbé

Références de l'annexe

- [1] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* **22**, 151 (1967).
- [2] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [3] J. Rodriguez–Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin, <http://www.ill.eu/sites/fullprof> (2011).
- [4] S. Gura, N. Tzanani, M. Hershkovitz, R. Barak, S. Dagan, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **51**, 1 (2005).
- [5] S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).