THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
Ecole doctorale de chimie de l'Université de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie
Discipline : La chimie pour l'environnement et la chimie durable

Soutenue publiquement le 22/05/2017, par :
Marwa HAMANDI

Elaboration et Caractérisation d'oxydes de Titane de Morphologie Contrôlée - Application à la Photodégradation de Polluants Organiques

Devant le jury composé de :

M. Ismail KHATTECH	Professeur, FST	**Président**
M. Didier ROBERT	Maître de Conférences-HDR au CNRS, ICPEES	**Rapporteur**
Mme. Latifa BOUSSELMI	Professeur, CERTE	**Rapporteure**
M. Hafedh KOCHKAR	Professeur, FST	**Directeur de Thèse**
M. Gilles BERHAULT	Chargé de Recherches au CNRS, IRCELyon	**Directeur de Thèse**
Mme. Chantal GUILLARD	Directrice de recherches au CNRS, IRCELyon	**Co-Directrice de Thèse**

Université de Tunis el Manar
Laboratoire de chimie des matériaux et catalyse
Département de chimie, Faculté des Sciences
Mathématiques Physiques et Naturelles de Tunis
Campus Universitaire El Manar
Rue Béchir Salem Belkeiria, Tunis El Manar, 2092 Tunis,
Tunisie

Université Tunis El Manar
Faculté des Sciences de Tunis

THÈSE

présentée pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie

Par

Marwa HAMANDI
Ingénieure en Chimie Industrielle

Elaboration et Caractérisation d'Oxydes de Titane de Morphologie Contrôlée – Application à la Photodégradation de Polluants Organiques

---

Soutenue le **22/05/2017** devant le jury composé de :

M. Ismail KHATTECH	Professeur, FST	**Président**
M. Didier ROBERT	Maître de Conférences-HDR au CNRS, ICPEES	**Rapporteur**
Mme. Latifa BOUSSELMI	Professeur, CERTE	**Rapporteure**
M. Hafedh KOCHKAR	Professeur, FST	**Directeur de Thèse**
M. Gilles BERHAULT	Chargé de Recherches au CNRS, IRCELyon	**Directeur de Thèse**
Mme. Chantal GHILLARD	Directrice de recherches au CNRS, IRCELyon	**Co-Directrice de Thèse**

Année Universitaire : 2016-2017

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur Frédéric FLEURY**
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directeur Général des Services	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Abréviations

Modèles

BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halender
L-H	Langmuir-Hinshelwood

Techniques

ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
DRS	Diffuse Reflectance Spectroscopy ou Spectroscopie par Réflexion Diffuse
DRX	Diffraction des Rayons X
FTIR	Infrarouge à transformé de Fourrier
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography ou Chromatographie Liquide à Haute Performance
ICP-OES	Spectrométrie d'Emission par Plasma à Courant Induit
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MET-HR	Microscopie Electronique en Transmission de Haute Résolution
PL	Photo-Luminescence
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
SODIS	SOlar DISinfection ou désinfection solaire
SOPHDIS	SOlar PHotocatalytic DISinfection ou désinfection photocatalytique solaire
UPS	UV-Photoelectron Spectroscopy ou Spectroscopie de photoelectron X
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy ou Spectroscopie de photoelectron UV

Organisations

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry ou l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
PDF-ICDD	"Powder Diffraction File" collecté par "International Center for Diffraction Data"

Paramètres

%m	Pourcentage en masse
r_0	Vitesse initiale de la réaction de dégradation photocatalytique ($\mu mol.L^{-1}\ min^{-1}$)
$[AF]_0$	Concentration initiale en acide formique ($\mu mol\ L^{-1}$) ou ($mg\ L^{-1}$)
[cata]	Concentration en photocatalysseur ($g\ L^{-1}$)
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
C_0	Concentration initiale en composé organique ($\mu mol\ L^{-1}$) ou ($mg\ L^{-1}$)
C_e	Concentration en composé organique à l'équilibre ($\mu mol.L^{-1}$)ou($mg.L^{-1}$
m	Masse de catalyseur (mg)
Eg	Energie de la bande interdite (eV)
e^--h+	Electron-trou
IR	InfraRouge
k_{exp}	Constante cinétique expérimentale de dégradation ($\mu mol.L^{-1}\ min^{-1}$)
k_{obs}	Constante cinétique de dégradation calculée en considérant un transfert de charge plus rapide que la diffusion ($\mu mol\ L^{-1}\ min^{-1}$)
k_{ct}	Constante cinétique de dégradation calculée en considérant une diffusion plus rapide que le transfert de charge ($\mu mol.L^{-1}\ min^{-1}$)
K	Constante d'équilibre d'adsorption à l'obscurité ($L\ \mu mol^{-1}$)
L_{hkl}	Diamètre moyen des particules (nm)
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre ($\mu mol\ g^{-1}$)
Q_{max}	Quantité maximale adsorbable ($\mu mol\ g^{-1}$)
S_{BET}	Surface spécifique ($m^2\ g^{-1}$)
SC	Semi-Conducteur
t	Temps (h ou min)
τ	temps de migration
T	Température (°C)
UV	UltraViolet
UV-Vis	UltraViolet-Visible
V	Volume de la solution (mL)

$V_{méso}$ Volume mésoporeux ($cm^3\ g^{-1}$)
Θ Taux de recouvrement (sans unité)
λ Longueur d'onde (nm)
R_s Somme des résistances extérieures (kΩ)
R_{ct} Résistance de transfert de charge (MΩ)
C_{sc} Capacité de stockage de charge à l'interface semiconducteur/électrolyte (µF)

Table des matières

Introduction générale **12**

Chapitre I: Etude Bibliographique

I- Contexte général de l'étude **16**

I-1- La photocatalyse 16

I-2- Le dioxyde de titane 18

II- Les nanomatériaux nanostructurés à base de dioxyde de titane **21**

II-1- Les méthodes d'élaboration des nanotubes de TiO_2 21

II-1-1-La méthode des gabarits 22

II-1-2- La méthode électrochimique d'anodisation 22

II-1-3- La méthode hydrothermale alcaline 22

II-2- Mécanisme de formation des nanotubes de TiO_2 23

II-3- Propriétés physico-chimiques 26

II-3-1- Propriétés structurales 26

II-3-2- Propriétés électroniques 29

II-3-3 Propriétés photocatalytiques 30

II-4- Domaines d'applications de TiO_2 31

III- Les allotropes de carbone **32**

III-1- Le carbone sous toute ses formes 32

III-2- Le fullerène 33

III-2-1-Réactivité du fullerène et synthèse de fullerènes fonctionnalisés 33

III-2-2-Le polyhydroxyfullerène (PHF) 34

III-3- Le graphène 34

III-3-1-Oxyde de graphite et oxyde de graphène 35

III-3-2- Production de graphène par traitement réducteur 37

IV- Les matériaux hybrides carbone-TiO_2 ..... **39**

IV-1- Elaborations des matériaux C-TiO_2 39

IV-2- Applications des nanocomposites C-TiO_2 en photocatalyse pour la dégradation de polluants organiques 45

IV-3- Autres applications des nanomatériaux C-TiO_2 49

IV-3-1- Les capteurs électrochimiques 49

IV-3-2- Production de dihydrogène 50
IV-3-3- Conversion de CO_2 52
IV-3-4- Inactivation des bactéries 53
Conclusion **56**
Références **57**

Chapitre II: Méthodes d'Elaboration et Techniques Expérimentales

I-Réactifs utilisés **72**
II-Elaboration des nanotubes de TiO_2 ..... **73**
III- Techniques de caractérisation **74**
III-1- Analyse élémentaire 74
III-1-1Spectrométrie d'émission optique - plasma à couplage inductif (ICP-OES) 74
III-1-2-Microanalyse élémentaire organique CHONS 75
III-2- Physisorption de l'azote à 77 K 75
III-2-1-Mesure de la surface spécifique 76
III-2-2- Types des isothermes et des hystérésis 77
III-2-3- Appareil 79
III-3-Diffraction des Rayons X (DRX) 79
III-3-1-Principe 79
III-3-2- Appareil 81
III-3-3- Taille des cristallites 81
III-4- Spectroscopie Raman 82
III-5-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier 83
III-6- Spectroscopie UV-Vis par Réflexion Diffuse 85
III-7- Analyse thermique 86
III-7-1- Analyse thermogravimétrique 86
III-7-2- Analyse thermique différentielle (ATD) 87
III-7-3-Appareil 87
III-8- Microscopie Electronique en Transmission 88
III-9- Spectroscopies de Photoélectrons 90
III-9-1- Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) 90
III-9-2- Spectroscopie de Photoélectrons UV (UPS) 91
III-10-Photoluminescence 94
III-11- Photo-courant 96

III-12- Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) 96
IV- Tests photocatalytiques **100**
IV-1- Mode opératoire 100
III-2- Dispositif Photocatalytique 100
III-3- Cinétique et Modèle de Langmuir-Hinshelwood 101
V- Méthode analytique : Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC) **102**
V-1-Principe 102
IV-2-Appareil et conditions chromatographiques 102
Références **103**

Chapitre III: Etude des Nanocomposites Hybrides PHF-TiO_2 nanotubes

I-Introduction **105**
II-Synthèse de polyhydroxyfullerène (PHF) **106**
III-Caractérisation physico-chimique du PHF **106**
III-1-Propriétés structurales 106
III-1-1-Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier 106
III-2- Propriétés optiques 108
III-3-Stabilité thermique 109
I-Introduction **111**
II- Les méthodes d'élaboration des systèmes hybrides PHF-TiO_2 nanotubes **111**
III- Etude de l'adsorption du PHF sur les nanotubes de TiO_2 ..... **112**
III-1- Protocole d'étude des modèles d'isothermes d'adsorption du PHF 112
III-2- Etude des isothermes d'adsorption du PHF 113
IV- Influence de l'ordre d'insertion du PHF au TiO_2 nanotube **116**
IV-1- Analyse texturale 116
IV-2- Analyse structurale par DRX et Raman 117
IV-3- Propriétés morphologiques 120
IV-4- Analyse de surface par XPS 122
IV-5- Propriétés photocatalytiques 123
IV-6- Conclusion 129
V- Effet de la teneur en PHF **129**
V-1- Analyse texturale 130
V-2-Analyse structurale 132
V-3- Analyse spectroscopique par spectroscopie UV-Visible 133

V-5- Propriétés photoélectriques 134
V-6- Propriétés photocatalytiques 136
V-7- Conclusion partielle 139
VI- Conclusion générale **140**
Références **141**

Chapitre IV:

Etude des Nanocomposites Hybrides: oxyde de graphène/nanotubes de TiO_2

I-Introduction **145**
II-Synthèse de l'oxyde de graphène réduit **145**
III- Effet de la réduction sur les propriétés physico-chimiques de GO **148**
III-1-1- Analyse élémentaire 148
III-1-2-Diffraction des rayons X 148
III-1-3- Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier 149
III-1-4- Spectroscopie Raman 150
III-1-5- Réactivité de GO sous hydrogène – Analyse thermique 152
III-1-6-Spectroscopie de photoélectrons X 154
III-1-7-Spectroscopie de photoélectrons UV (UPS) 155
I-Introduction **157**
II-Méthodes d'élaboration des systèmes hybrides TiO_2/oxyde de graphène réduit ou non **157**
III- Effet de la teneur en oxyde de graphène sur les propriétés structurales, texturales et photocatalytiques des composites GO-TiO_2 nanotube **158**
III-1- Analyse chimique 158
III-2- Propriétés texturales 159
III-3- Propriétés structurales 160
III-4-Propriétés optiques 160
III-5- Analyse morphologique 162
III-6-Spectroscopie de photoélectrons X 164
III-7- Propriétés photocatalytiques 165
IV- Effet de la réduction de GO **167**
IV-1- Propriétés texturales 167
IV-2- Propriétés structurales 167
IV-3- Propriétés optiques 168
IV-4-Spectroscopie de photoélectrons X 171

IV-5-Propriétés électrochimiques 172
IV-6- Propriétés photoélectrochimiques 174
IV-7- Propriétés photocatalytiques 175
Conclusion **178**
Références **179**

Chapitre V: Etude des matériaux GO-Anatase/Rutile

I-Introduction **183**
II- Méthodes d'élaboration des systèmes hybrides GO anatase/rutile **184**
II-1-Méthode d'élaboration des systèmes anatase/rutile 184
II-2- Méthode d'élaboration des systèmes GO-anatase/rutile 184
III- Caractérisation physico-chimique des systèmes GO-anatase/rutile **185**
III-1- Propriétés texturales 185
III-2- Analyse par diffraction des rayons X 187
III-3- Analyse élémentaire 189
III-4- Propriétés optiques 189
IV- Activité photocatalytique **191**
IV-2- Effet de la GO avant et après réduction sur la performance photocatalytique de mélanges anatase/rutile 193
IV-3- Proposition mécanistique de transfert d'électrons dans le système (r)GO-anatase/rutile 197
V- Conclusion **198**
Références **198**
Conclusion Générale et perspectives **202**
Annexes
Productions scientifique

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de nature biologique ou chimique croît avec l'intensification et la diversification du monde industriel. Par conséquent, la problématique de la dépollution des ressources en eau et l'élimination des divers produits chimiques et sous-produits de fabrication reste un défi majeur pour nos sociétés cherchant à développer un mode de croissance plus durable.

Le traitement biologique est largement appliqué pour le traitement des eaux usées. Cependant, cette technique ne permet pas de traiter tous les types de contaminants, en particulier ceux des eaux usées industrielles qui contiennent des composés organiques non biodégradables et persistants. Dans ce contexte, les procédés d'oxydation avancée tel que la photocatalyse se sont développés pour apporter une solution au problème de la pollution. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement des polluants organiques toxiques et biologiquement réfractaires. La photocatalyse est basée sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives grâce aux paires électron-trou photogénérés sur un semiconducteur et permettant l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. La commercialisation de produits tels que des verres autonettoyants ou des filtres pour la purification de l'air ont ainsi récemment démontré l'intérêt de développer de nouveaux nanomatériaux pour des applications environnementales en photocatalyse.

Le semiconducteur le plus employé en photocatalyse est le dioxyde de titane. Cependant, son faible rendement quantique est un obstacle à la généralisation de son emploi en tant que photocatalyseur, notamment pour la photodégradation des polluants. En effet, le dioxyde de titane présente deux inconvénients majeurs : 1) sa faible réponse dans le domaine du visible limitant son efficacité sous rayonnement solaire, 2) les paires électron-trou photogénérées ont une forte tendance à se recombiner nuisant ainsi à la performance photocatalytique. Par conséquent, maximiser l'efficacité de séparation des charges photogénérées reste un défi majeur pour la communauté scientifique.

Une solution généralement envisagée pour limiter les processus de recombinaison des paires électron-trou passe par l'emploi de « dopants » captant les électrons photogénérés et donc améliorant la séparation des charges. Parmi ces « dopants », un certain nombre de recherches ont été menées concernant l'utilisation de différentes formes de carbone nanostructuré, comme les nanotubes de carbone, le graphène ou encore les fullerènes. Cette stratégie offre la possibilité d'élaborer des nanomatériaux ayant des propriétés texturales, structurales et

morphologiques optimisées pouvant avoir des applications intéressantes en photocatalyse. Ceci peut être encore plus optimisé en considérant également de nouvelles morphologies pour le semiconducteur influençant positivement l'activité photocatalytique, comme les nanotubes de TiO_2.

Le présent travail consistera donc à élaborer de nouveaux nanomatériaux à base de TiO_2 de morphologie nanotubulaire décorés par des allotropes de carbone (fullerène ou graphène) et d'améliorer les propriétés photocatalytiques pour la dégradation des polluants organiques en milieu aqueux en essayant de limiter les processus de recombinaison des paires électrons-trous photogénérés.

Le présent manuscrit décrivant le travail effectué au cours de cette thèse sera subdivisé en cinq chapitres :

Dans le **chapitre I,** une mise au point bibliographique sur les nanomatériaux à base de TiO_2 ainsi que sur les allotropes de carbones sera présentée. La synthèse bibliographique sera ensuite orientée vers l'étude des nanocomposites C-TiO_2. Les méthodes d'élaborations de ces nanocomposites ainsi que leurs différents domaines d'applications seront évoqués.

Un deuxième chapitre sera consacré à la présentation des techniques de caractérisations et des méthodes expérimentales utilisées dans le présent travail.

Le troisième chapitre sera dédié aux systèmes fullerène-TiO_2 nanotubes. Ce chapitre comprendra deux parties. Dans une première partie, la fonctionnalisation de fullerènes sera étudiée aussi bien lors de l'élaboration que de la caractérisation d'un dérivé de fullerène, appelé polyhydroxyfullerène (PHF). Dans une deuxième partie, l'effet de certains paramètres importants (la méthode d'insertion de PHF ou sa teneur) sur les propriétés texturales, structurales, morphologiques et photocatalytiques sera évalué.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude des systèmes graphène-TiO_2 nanotubes. Il comprendra également deux parties. Dans une première partie**,** la synthèse de l'oxyde de graphène à partir du graphite sera étudiée. L'effet de la réduction sur les propriétés physico-chimiques sera également évoqué. Dans une deuxième partie, l'effet de la teneur en GO et de son degré de réduction sur les propriétés physico-chimiques et photocatalytiques des composites GO-TiO_2 nanotubes sera évalué.

Finalement, **le cinquième et dernier chapitre** fera l'objet d'une étude de l'effet de différents polymorphes de TiO_2 (anatase et rutile ou leurs mélanges) sur les propriétés photocatalytiques du système GO-TiO_2.

Chapitre I :
Etude Bibliographique

I- Contexte général de l'étude

I-1- La photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est l'une des méthodes d'oxydation avancée les plus prometteuses. Comme tout processus hétérogène, la photocatalyse s'effectue en plusieurs étapes commençant par le transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du photocatalyseur où elles s'adsorbent. Une fois, les molécules réactives adsorbées, la réaction photocatalytique s'effectue pour produire à la fin des produits qui se désorbent de la surface du photocatalyseur.

La réaction photocatalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par une radiation lumineuse d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. Cette absorption d'énergie provoque l'excitation du semi-conducteur par le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction créant ainsi un déficit électronique appelé « trou » dans la bande de valence. Cette excitation confère au semi-conducteur un pouvoir oxydo-réducteur permettant l'attaque des polluants adsorbés à travers la formation des radicaux libres. Ces radicaux libres, qui sont principalement des radicaux $OH^{\bullet}$ très oxydants, permettent l'initiation d'une dégradation photocatalytique en présence d'oxygène et d'eau. Ce procédé possède un large spectre d'applications puisqu'il conduit dans la plupart des cas à la dégradation du polluant jusqu'à sa minéralisation totale.

Le processus photocatalytique peut être décrit de la manière suivante. Sous l'effet du rayonnement lumineux excitateur, un électron du semiconducteur (SC) passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), créant un site d'oxydation sous forme d'une lacune électronique ou trou (h^+) dans BV et un site de réduction (e^-) dans BC selon l'équation 1 :

$$SC + h\upsilon \rightarrow SC + h^+_{BV} + e^-_{BC} \qquad \text{(Eq.1)}$$

Les électrons et les trous photogénérés peuvent évoluer de plusieurs façons : une partie de ces paires électron-trou photoexcités se recombine, selon l'équation 2, une autre partie est piégée par le matériau photocatalytique sur des défauts et le reste diffuse vers la surface de la particule formant des sites oxydants ou réducteurs. Ces sites oxydants ou réducteurs peuvent alors réagir avec les espèces environnantes adsorbées à la surface. Ces étapes du processus photocatalytique sont présentées dans la figure I-1.

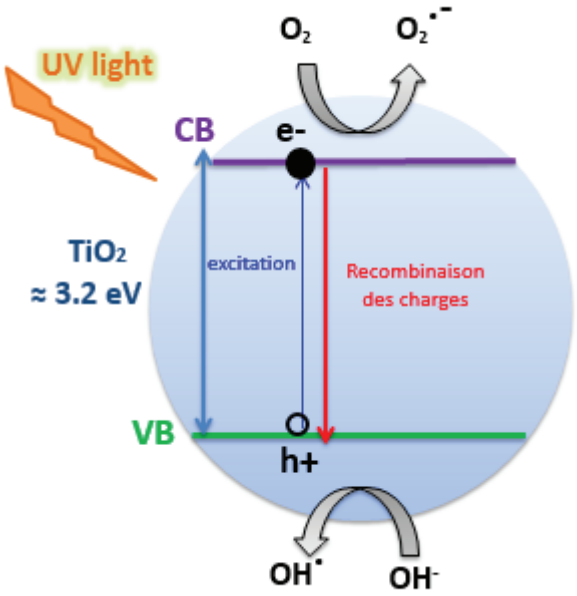


Figure I-1- *Le processus photocatalytique*

En absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, l'annihilation électron/trou se produit et correspond à une réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde (Equation 2) :

$$SC + h^+_{BV} + e^-_{BC} \rightarrow SC \qquad \text{(Eq.2)}$$

Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons (A) tels que le dioxygène pour former des radicaux anioniques superoxydes $O_2^{\bullet-}$ selon les équations 3 et 4 :

$$A_{ads} + e^-_{BC} \rightarrow A^{\bullet-} \qquad \text{(Eq.3)}$$

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-} \qquad \text{(Eq.4)}$$

Quant aux trous h^+, ils réagissent à la surface du semiconducteur avec des donneurs d'électrons (D), principalement l'eau, mais aussi les anions OH- adsorbés et les produits organiques R adsorbés (R_{ads}) ayant des potentiels d'oxydation compatibles, en formant des radicaux hydroxyles OH• et des R•, comme décrits dans les équations 5 à 8 :

$$D_{ads} + h^+_{BV} \rightarrow D^{\bullet+}_{ads} \qquad \text{(Eq.5)}$$

$$H_2O_{ads} + h^+ \rightarrow H^+ + OH^{\bullet}_{ads} \qquad \text{(Eq.6)}$$

$$OH^-_{ads} + h^+ \rightarrow OH^{\bullet}_{ads} \qquad \text{(Eq.7)}$$

$$R_{ads} + h^+ \rightarrow R^{\bullet}_{ads} \qquad \text{(Eq.8)}$$

Les équations ci-dessus montrent deux processus de dégradation : une dégradation directe par oxydation d'une molécule organique adsorbée à la surface du semiconducteur et une dégradation indirecte où l'oxydation de la molécule polluante se fait par l'intermédiaire de

radicaux hydroxyles, très oxydants, formés à la surface du semiconducteur. Si les deux types de porteurs de charge peuvent mener à la minéralisation de molécules organiques, la dégradation impliquera principalement les trous : leurs temps de transfert sont en effet beaucoup plus courts que les réactions mettant en jeu les électrons.

Certes, la photocatalyse est une technique de dépollution intéressante. Cependant, quelques contraintes subsistent pour que ces réactions puissent avoir lieu. En effet, les porteurs de charges photogénérées doivent être consommés en nombre identique afin de limiter l'accumulation des charges dans le catalyseur. La cinétique de minéralisation sera ainsi limitée par la réaction la plus lente, à savoir dans la majorité des cas, celle impliquant les électrons et l'oxygène par rapport à l'adsorption des polluants à dégrader. De plus, l'oxydation d'une espèce nécessite que son potentiel d'oxydation soit plus bas que l'énergie de la bande de valence de TiO_2 et la réduction d'une espèce nécessite que la bande de conduction de TiO_2 soit plus haute en énergie que le potentiel de réduction du composé. Par ailleurs, la recombinaison des pairs électron-trou reste un facteur déterminant qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% d'autant plus que seule une fraction du spectre solaire, d'environ 5%, est effectivement utilisable. Ainsi, un défi majeur en photocatalyse hétérogène est la nécessité d'accroitre l'efficacité de séparation des charges photogénérées.

I-2- Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO_2) a commencé à être utilisé industriellement pour le photoblanchiment de colorants dès 1938 [1] puis a été massivement employé pour former le peroxyde d'hydrogène dans des conditions ambiantes par auto-oxydation de solvants sous irradiation UV [2]. Cependant, son utilisation en photocatalyse est restée limitée jusqu'à la découverte de la photolyse électrochimique de l'eau par Fujishima et Honda en 1972 [3]. Par la suite, Frank et al. [4] ont montré que le TiO_2pouvait être employé pour l'oxydation photocatalytique ouvrant de nouveaux horizons dans le domaine de la photocatalyse de l'environnement, y compris la photodégradation des polluants organiques, et plus récemment dans le domaine des sciences biomédicales.

Le TiO_2 est devenu actuellement le semiconducteur le plus utilisé en photocatalyse. L'intérêt accru porté au TiO_2 est dû en partie à ses propriétés photocatalytiques intéressantes. En effet, outre son innocuité et son faible coût de production en font un matériau intéressant du point de vue industriel, le TiO_2 étant le composé le plus photoactif sous ultra-violet (UV). De plus,

la position de ses bandes d'énergie lui confère un fort pouvoir oxydant lorsqu'il est excité sous rayonnement UV. De plus, le TiO_2 est stable sous divers environnements (acide, basique). L'emploi de TiO_2 comme photocatalyseur s'est encore plus accru récemment de par le développement des matériaux oxyde de titane nanostructurés ayant des propriétés optiques intéressantes, une morphologie contrôlée et une surface spécifique élevée. Ces caractéristiques font de TiO_2 un matériau prometteur par rapport à d'autres photocatalyseurs tels que ZnO et CdS qui sont instables en milieu acide et sous irradiation UV. En 1996, la première synthèse de nanotubes de TiO_2 a été rapportée par Hoyer [5] en utilisant une méthode de dépôt électrochimique dans une matrice oxyde d'aluminium poreux. Par la suite, Hulteen [6] et Kasuga et al. [7] ont développé un procédé hydrothermal permettant de produire duTiO_2nanostructuré en grande quantité à faible coût. Malgré la diversité des études ayant mené à des matériaux TiO_2 nanostructurés de différentes morphologies (nanosphères, nanotubes, nanotiges, nanofeuillets ...), la plupart des applications envisagées jusqu'à présent sont basées surtout sur leurs performances photocatalytiques. Néanmoins, de nouveaux débouchés sont apparus récemment tels qu'en électronique, biotechnologie et médecine.

Même si le TiO_2 est le semiconducteur le plus employé en photocatalyse, son faible rendement quantique (le nombre de charges transférées à des espèces adsorbées par photon absorbé) est un obstacle à son application généralisée en photodégradation des polluants. Par conséquent, de nombreuses études ont été menées afin d'améliorer l'activité photocatalytique de TiO_2. Ces méthodes peuvent être divisées en deux catégories. Une première approche consiste à étendre son activité photocatalytique au domaine de la lumière visible. Une autre approche est d'empêcher la recombinaison des paires électron-trou photogénérés nécessaires pour former les espèces réactives comme les radicaux libres hydroxyles.

L'extension de l'activité photocatalytique à la gamme de la lumière visible permet de maximiser l'utilisation de l'énergie solaire. Ceci pourrait être obtenu par dopage du TiO_2par divers éléments tels que C, N, F, P et S [8-10]. Parmi ces éléments, le dopage par l'azote est souvent considéré comme la méthode la plus efficace car il permet de créer des niveaux intermédiaires entre les bandes de valence et de conduction du TiO_2 [11]. Les terres rares, comme le lanthane ou le cérium, sont aussi employées pour étendre la réponse photocatalytique au domaine du visible. Cependant, les résultats obtenus par dopage restent controversés. Par exemple, Cong et al. [12] n'ont pas observé de décalage notable de la bande interdite du TiO_2vers le visible en utilisant le lanthane comme dopant, contrairement à Kim et al. [13] qui ont montré la présence d'un décalage mais seulement à des concentrations élevées en lanthane. De plus, le cérium est reconnu pour ses propriétés rédox et a donc été

aussi envisagé notamment par Silva et collaborateurs [14]. Ces auteurs ont pu mettre en évidence une modification de la largeur de la bande interdite du TiO_2 suite à l'addition de cérium. L'effet des terres rares (principalement La et Ce) sur les propriétés de nanotubes de TiO_2 a été étudié dans des travaux antérieurs de notre équipe de recherches (***Thèse de Manel Meksi, soutenue le 10/12/2015 à la FST***) [15].

Limiter la recombinaison des paires électron-trou est un paramètre important en photocatalyse car il peut aider à améliorer l'efficacité en photodégradation de polluants. La modification de surface du photocatalyseur par des métaux nobles ou par certains métaux de transition permettrait d'obtenir une bonne séparation des charges et conduirait à une augmentation de l'activité de TiO_2. En effet, les métaux déposés à la surface des semiconducteurs pourraient piéger les électrons photogénérés laissant ainsi les trous disponibles pour les processus de photooxydation. Différents métaux nobles tels que le platine, l'or et l'argent [16-18] et les ions de métaux nobles Ag^+ et Au^+ ont ainsi été utilisés.

Afin d'améliorer encore plus l'efficacité photocatalytique de TiO_2, des recherches ont aussi été menées sur la fonctionnalisation de l'oxyde de titane par des carbones nanostructurés de dimensionnalité zéro, un, deux ou trois [19]. Ces approches offrent en outre la possibilité de mieux comprendre les propriétés de ces dérivés de carbone aux morphologies intéressantes, comme les nanotubes de carbone, le graphène ou encore les fullerènes. Ces matériaux à base de carbone ont attiré de plus en plus l'attention des chercheurs notamment depuis la découverte des fullerènes C_{60} [20] et des nanotubes de carbone à une dimension (NTC) [21]. A partir de 2004, la synthèse de monocouches de graphène à deux dimensions (GR) [22] a permis de mettre en évidence les propriétés électriques uniques de ce matériau, telles que la mobilité des électrons sous ultravide (200 000 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$) [23]. En outre, le nanomatériau GR présente une texture et des propriétés optiques et thermiques intéressantes telles que : une structure hautement flexible [24], une surface spécifique importante (2630 m^2/g) [25], une transparence élevée (97,7% de transmission optique) [26], et une grande conductivité thermique d'environ 5000 $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ [27]. De par ces propriétés structurales et électroniques uniques, le graphène a depuis suscité un engouement important dans la communauté scientifique afin de développer son emploi vis-à-vis d'applications cibles [28].

Parmi les nombreuses utilisations de composites à base de C, on peut citer : la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique, la synthèse photo-induite en chimie fine, le fractionnement de l'eau pour produire de l'hydrogène et enfin la photodégradation des polluants organiques [29,30]. Partant de ce constat, différents chercheurs ont essayé d'améliorer la photoactivité de TiO_2en élaborant des composites à base d'allotropes de

carbone, en particulier en utilisant GR, vu son excellente conductivité électronique pour la séparation efficace des paires électron-trou photogénérés [31]. Il en est de même dans le cas des photocatalyseurs comprenant C_{60} ou CNT [32]. Lee et al. [33] ont élaboré du TiO_2 dopé par des nanotubes de carbone à multiples parois (MWCNTs). Ces auteurs ont émis l'hypothèse que le MWCNT peut piéger les électrons photogénérés grâce à ses propriétés électroniques conjuguées avec une surface spécifique élevée. Ces matériaux se sont révélés très actifs en désactivation de spores bactériennes, comparé au TiO_2 seule. Dans les travaux de Krishna et al. [34,35], l'addition de C_{60} fonctionnalisé (polyhydroxyfullerène, PHF) a permis une amélioration de l'activité photocatalytique en dégradation de colorants et inactivation bactérienne (*E. coli*). La génération des radicaux hydroxyles a été détectée à l'aide de la spectroscopie par résonance paramagnétique électronique et les résultats ont montré que le pourcentage de ces radicaux passe de 20%, dans le cas du TiO_2 seul à 60% en présence de PHF-TiO_2. Ces travaux récents permettent d'envisager l'emploi de ces systèmes (C-TiO_2) afin d'améliorer les performances photocatalytiques de l'oxyde de titane.

II- Les nanomatériaux nanostructurés à base de dioxyde de titane

Par rapport aux matériaux classiques, les matériaux nanostructurés de TiO_2 ont souvent des propriétés spécifiques qui changent en fonction de leurs formes et leurs tailles. Il a été rapporté que l'énergie effective de la bande interdite est différente entre les matériaux classiques et les matériaux nanostructurés en raison de l'effet de taille quantique [36]. En effet, la diminution des tailles de cristallites affectent l'énergie de la bande interdite de TiO_2. Turki et al. [37] ont ainsi corrélé la taille des cristallites et la surface spécifique avec les activités photocatalytiques des nanotubes de TiO_2. Une meilleure activité a été observée pour les matériaux de TiO_2 présentant une surface spécifique élevée conjuguée avec une faible taille des cristallites. Les mêmes conclusions ont été confirmées dans les travaux de Cheng et collaborateurs [38].

II-1- Les méthodes d'élaboration des nanotubes de TiO_2

Dans l'ensemble, les propriétés photocatalytiques de TiO_2 dépendent fortement de la taille des cristallites plutôt que de la morphologie. Cependant, les propriétés optiques sont étroitement liées elles à la morphologie. Ces différents matériaux nanostructurés ont été décrits dans plusieurs revues [39,40].Cependant, jusqu'à présent, la relation entre la morphologie et

l'activité photocatalytique n'a pu être bien définie. Par conséquent, des rapports contradictoires existent dans la littérature en ce qui concerne les activités photocatalytiques. Ces écarts sont dus à un certain nombre de facteurs telles que la variabilité dans les procédures de synthèse utilisées pour la préparation des catalyseurs conduisant à la formation de photocatalyseurs présentant divers caractéristiques physico-chimiques, les diverses conditions expérimentales utilisées dans les réactions photocatalytiques (intensité de la lampe, géométrie du réacteur, longueur d'onde de la lumière utilisée) et les différentes méthodes quantitatives utilisées pour l'analyse des concentrations des réactifs et / ou produits.

La forme la plus connue est la nanosphère [41]. Cependant, d'autres morphologies ont été depuis produites. Lee et al. [42] ont fabriqué des nanotubes de TiO_2 par une méthode sol-gel utilisant des gabarits à base de membranes d'alumine anodique. Si les pores de ces membranes sont bien remplis, des nanotiges de TiO_2 peuvent aussi être obtenues [43]. Sasaki et al. [44] ont synthétisé une structure 2D de nano-feuillets de TiO_2 à l'aide de Cs_2CO_3. Des structures 3D, par exemple des « *nanobowls* » [45] ou des structures de type « *opale*» [46], ont aussi attiré l'intérêt ces dernières années. Dans la prochaine partie, on s'intéressera aux matériaux unidimensionnels, et en particulier, à leurs méthodes d'élaboration.

II-1-1-La méthode des gabarits

Cette méthode consiste à se servir d'un matériau ayant les propriétés morphologiques désirées pour être utilisé en tant que gabarit. Elle repose sur la déposition ou la dissolution réactive. Même si la forme et les dimensions sont contrôlées par les gabarits utilisés, l'élimination totale de ces gabarits à la fin d'élaboration reste souvent difficile.

II-1-2- La méthode électrochimique d'anodisation

Cette méthode a été proposée par Grimes et ses collaborateurs [47] en procédant par anodisation directe de Ti métallique dans une solution électrolytique de H_2O-HF à température ambiante. Malgré la formation de nanotubes assez réguliers, ces nanotubes restent immobilisés sur la surface du titane. Le défaut majeur de cette approche reste cependant l'incapacité à produire le matériau en grande quantité.

II-1-3- La méthode hydrothermale alcaline

La méthode hydrothermale alcaline consiste à traiter le précurseur de TiO_2 sous forme d'oxyde, à un traitement hydrothermal en milieu fortement basique à température et pression contrôlées. Cette méthode est simple, facile à mettre en œuvre et bon marché. Elle reste la méthode la plus appropriée pour une production en grande quantité.

Dans notre travail, des nanotubes de TiO_2 ont été utilisés en se basant sur des travaux antérieurs de notre équipe de recherches (***Thèse de Asma Turki, soutenue le 12/12/2013 à la FST***) [48]. Les nanotubes sont donc ici synthétisés par la méthode hydrothermale alcaline. Les conditions opératoires de cette méthode ont été aussi optimisées en utilisant un plan d'expérience de type « matrice Doehlert », dans des travaux antérieurs [49]. Cette méthode a permis d'obtenir des nanotubes de TiO_2 d'environ 8-10 nm de diamètre externe et dotés d'une épaisseur de paroi variant entre 2 à 3 nm.

II-2- Mécanisme de formation des nanotubes de TiO_2

Dès la première élaboration des nanotubes de TiO_2 par Kasuga *et coll*. [50], plusieurs études ont été consacrées à la caractérisation de ces nouvelles nanostructures de TiO_2 et à la détermination du mécanisme de leurs formations.

Papa *et coll.* [51], Tsai *et coll.* [52] et Yang *et coll.* [53] ont proposé la structure cristalline $Na_{2-x}H_xTi_2O_5.H_2O$ avec une maille orthorhombique pour les nanotubes de titanate. Par contre, Qamar *et coll.* [54], Morgado Jr *et coll.* [55] et Lee *et coll.* [56] ont proposé la structure cristalline $Na_{2-x}H_xTi_3O_7$ avec une maille monoclinique pour les nanotubes de titanate. Ces travaux ont déterminés la teneur en sodium dans les nanotubes de titanate à différentes valeurs de pH, pendant le lavage acide, en combinaison avec des résultats de diffraction des rayons X et de microscopie électronique. En conclusion, d'après la littérature, les nanotubes sont supposés être des polytitanates protonés ($H_{2-x}M_xTi_nO_{2n+1}$ avec M = Na ou K, $x \leq 2$, n = 2, 3, 4 ou 5) dont les métaux alcalins peuvent être échangés en milieu acide.

La réaction de formation des nanotubes de $Na_2Ti_2O_5.H_2O$ s'écrit comme suit [53]:

$$2\ TiO_2 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2Ti_2O_5.H_2O$$

Dans une solution aqueuse de $1 \leq pH \leq 13$, une réaction d'échange ionique s'établie pour donner :

$$Na_2Ti_2O_5.H_2O + x\ H^+ \leftrightarrows Na_{2-x}H_xTi_2O_5.H_2O + x\ Na^+ \qquad \text{avec } 0 \leq x \leq 2$$

A un pH = 1, le nanotube $Na_2Ti_2O_5.H_2O$ est complètement converti en $H_2Ti_2O_5.H_2O$ qui cristallise dans le système orthorhombique.

Le mécanisme de formation de $Na_{2-x}H_xTi_2O_5.H_2O$ et notamment l'étape de formation des hydrogénotitanates nanotubes ont été le centre d'intérêt de plusieurs recherches. Kasuga *et coll.* [57] ont proposé en 1999 le mécanisme de formation suivant :

- Lorsque les particules de TiO_2 (rutile) sont traitées par une solution concentrée de NaOH, quelques liaisons Ti-O-Ti sont hydrolysées et des liaisons Ti-O-Na et Ti-O-H sont formées ;
- Lorsque le produit est lavé par une solution aqueuse de HCl et par l'eau distillée, les liaisons Ti-O-Na et Ti-O-H réagissent avec l'acide et l'eau pour donner de nouvelles liaisons Ti-O-Ti. Dans cette étape, la phase anatase métastable est facile à former à basse température. Wang *et coll.* [58] soutiennent le même mécanisme déjà proposé (Schéma I.1).

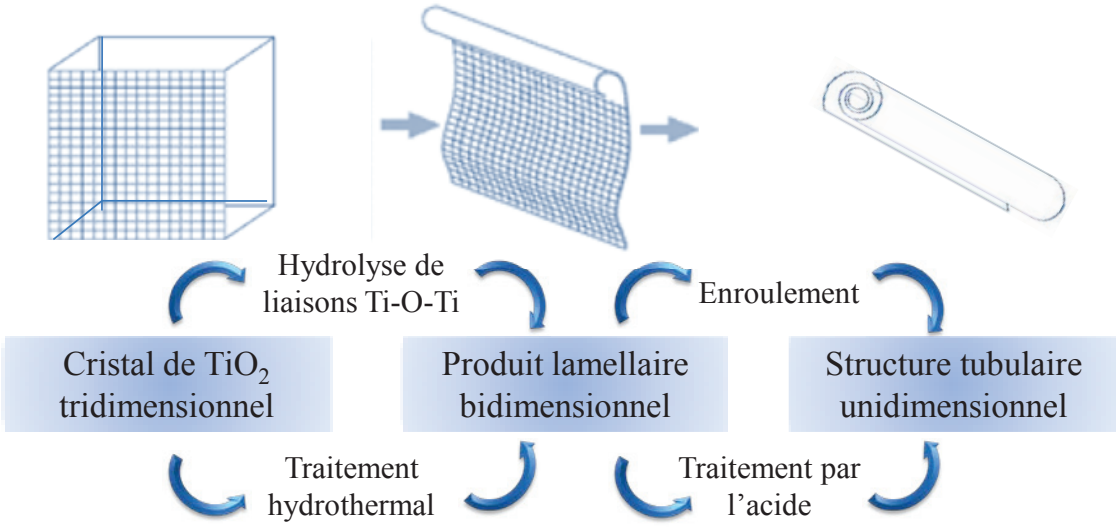


Schéma I-1- *Modèle schématique pour la formation des nanotubes*

Yang *et coll.* [53] ont analysé les résultats obtenus par microscopie électronique à transmission à différents temps de la réaction hydrothermale et ont proposé un autre mécanisme pour expliquer la formation de nanotubes multifeuillets de structure $Na_2Ti_2O_5.H_2O$ dans une solution concentrée de NaOH à partir de TiO_2 anatase. En effet, la structure de TiO_2 anatase peut être décrite en termes de chaînes dénaturées de TiO_6 octaédrique dans laquelle chaque Ti^{4+} est entouré par 6 O^{2-}. Deux liaisons Ti-O sont longues (0,1980 nm) alors que les quatre autres liaisons sont courtes (0,1934 nm). Traitées par une solution de NaOH concentrée, seules les liaisons Ti-O les plus longues sont attaquées par les groupements hydroxyles OH^- et sont hydrolysées entraînant un gonflement de la structure (Figure I-2-I). Des fragments linéaires sont ensuite formés et se détachent de la structure cristalline de TiO_2. Ces fragments linéaires sont liés les uns aux autres pour former des fragments plans avec des liaisons ioniques $^-$O-Na^+-O^- (Figure I-2-II). La chaîne $-(Ti-O-Ti-O-Ti-O)^{x-}$ qui se trouve dans le fragment plan étant flexible, des nanotubes solides de structure $Na_2Ti_2O_5.H_2O$ peuvent être ainsi obtenus par des liaisons covalentes de ces groupements

terminaux (Figure I-2 -III). Le premier feuillet qui forme le nanotube va jouer le rôle d'un gabarit pour former un nanotube avec plusieurs feuillets. Les ions Na^+ et OH^- se placent entre les feuillets adjacents de nanotubes.

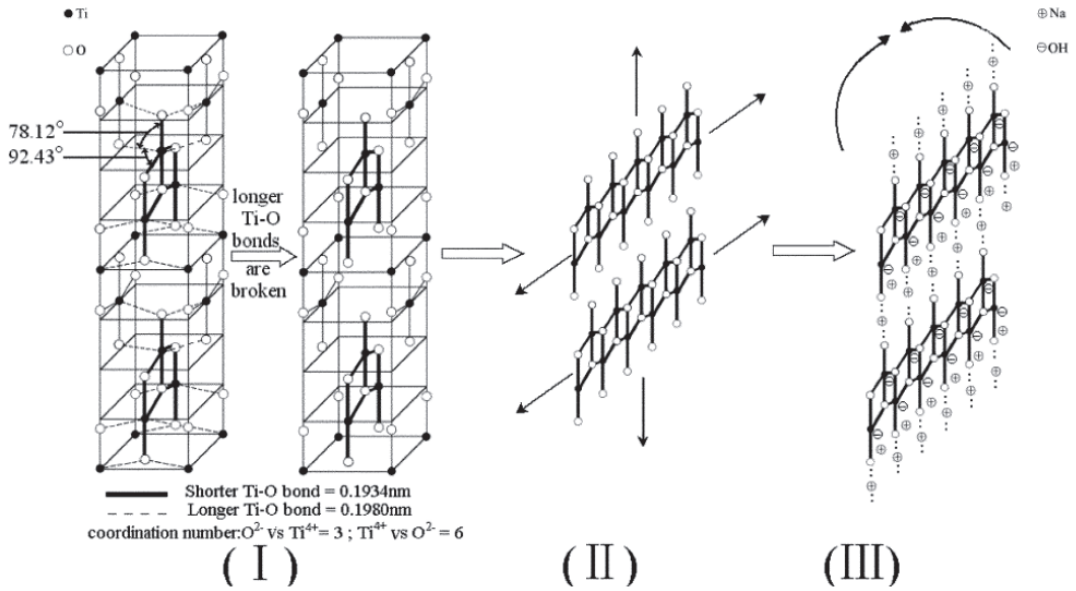


Figure I-2- *Schéma explicatif du mécanisme de formation des nanotubes de $Na_2Ti_2O_5.H_2O$ [53]*

Dans une étude plus récente, Li *et coll.* [59] ont utilisé les images de la microscopie électronique à transmission à haute résolution pour expliquer les différentes étapes de formation résumées comme suit:

- Une structure de "nanoarbre" est formée à la surface des particules de TiO_2 après 12 h de traitement hydrothermal à 130 °C par une solution de NaOH (8 mol L^{-1}). Ce phénomène indique que l'intégralité des cristallites de TiO_2 est devenue "cassable" sous un fort traitement hydrothermal alcalin ;
- La structure de "nanoarbre" se transforme en nanofeuillet en augmentant le temps de traitement hydrothermal (24 h) et en considérant l'effet de l'existence de plusieurs cations Na^+ dans la solution ;
- Le lavage, avec une petite quantité d'acide nitrique et de l'eau bidistillée, a montré l'existence de nanotubes qui ne sont pas bien formés, ce qui prouve que les nanotubes résultent de l'enroulement des feuillets de TiO_2 déjà formés ;
- Le lavage par une grande quantité d'acide nitrique et l'eau donne naissance à une quantité très importante de nanotubes avec une distribution de taille étroite (~ 8-10 nm). Ce résultat est

peut être dû à l'élimination de la plupart des ions Na^+ intercalés entre les feuillets. Cette observation prouve que le processus de lavage a un effet important sur l'enroulement des feuillets et la formation des nanotubes.

Nombreux sont les auteurs qui ont insisté sur le rôle du lavage à côté du traitement par la soude concentrée à haute température, contrairement à l'équipe de Peng [60] qui soutient que l'étape de lavage par l'acide et l'eau n'est pas nécessaire.

En conclusion, deux étapes sont nécessaires pour la formation des nanotubes à savoir :

- Le traitement hydrothermal qui permet de détruire les liaisons covalentes des cristaux de TiO_2 et la formation des nanofeuillets ;
- Le lavage du produit avec de l'eau et de l'acide car à cette étape, les nanofeuillets semblent s'enrouler sur eux même pour donner naissance aux nanotubes.

II-3- Propriétés physico-chimiques

II-3-1- Propriétés structurales

Le dioxyde de titane présente plusieurs polymorphes : rutile et anatase (de structure tétragonale) et brookite (de structure orthorhombique). En plus de ces trois phases, il existe aussi des phases stables à haute pression, par exemple, la phase TiO_2(II) de structure PbO_2 [61] et la phase TiO_2(H) de structure hollandite [62]. Dans ce travail, seules les phases principales anatase et rutile seront examinées. La synergie entre ces deux phases sera étudiée dans **le chapitre V**.

La phase rutile présente une maille élémentaire quadratique contenant deux motifs TiO_2 (Figure I-3-A). Les octaèdres TiO_6 se trouvent dans ce cas légèrement déformés. La phase anatase est aussi quadratique mais, dans ce cas, les octaèdres TiO_6sont considérablement déformés comparé au rutile. L'octaèdre de TiO_6 est formé d'un cation Ti^{4+} au centre avec six atomes d'oxygène aux sommets. Dans la phase rutile, les ions O^{2-}forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans la phase anatase ils forment un empilement cubique face centré (cfc) déformé. Quant aux cations Ti^{4+}, ils occupent la moitié des sites octaédriques dans les deux structures. La longueur de liaison Ti-Ti est plus grande dans la phase anatase. Par contre, la longueur de la liaison Ti-O est plus faible (Figure I-3-A).

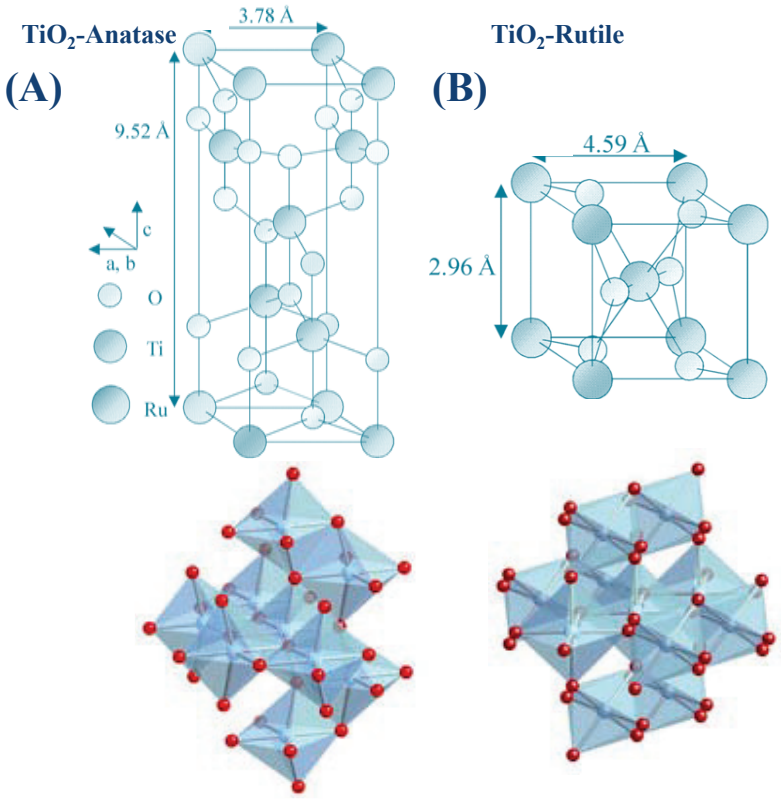


Figure I-3- *Mailles élémentaires du rutile et de l'anatase (en haut) et empilement des octaèdres pour les deux structures cristallines (en bas).*

Le rutile est la phase la plus stable (dans le cas d'un matériau massif à température ambiante). Cependant, au-dessous d'une taille critique, la phase anatase devient plus stable que la phase rutile [63]. Cette taille critique est souvent de l'ordre du nanomètre (<14 nm) et dépend de la forme et de l'état de surface du TiO_2. En effet, dans le cas de particules de très faible taille, l'énergie de surface représente une grande partie de l'énergie totale. Ainsi, il a été trouvé que l'énergie de surface de la phase anatase est plus faible que celle du rutile [64,65]. Ranade et al. [66] ont étudié la stabilité dynamique des phases anatase, rutile et brookite par une méthode calorimétrique » (Figure I-4). Ils ont conclu que le rutile est énergétiquement stable quand la taille de particule est > 200nm (< 592 m^2 mol^{-1}), que la phase brookite est énergétiquement stable entre 40 et 200 nm (592-3174 m^2 mol^{-1}), et enfin que l'anatase est énergétiquement favorisée pour les plus petites particules (< 40nm).

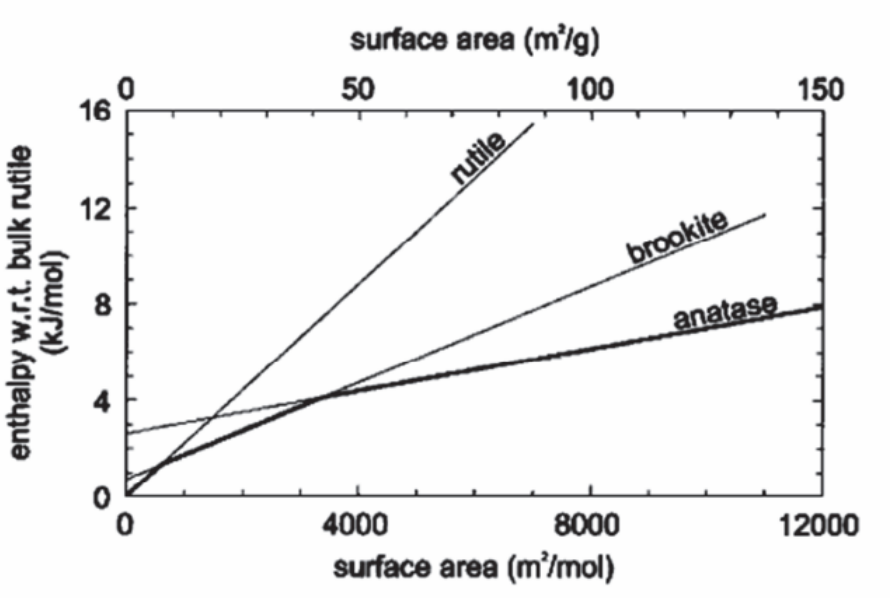


Figure I-4- *Enthalpie des phases cristallines du TiO_2 en fonction de la surface spécifique [66] .*

Zhang et Banfield [67] ont étudié la stabilité des trois phases principales de TiO_2 par diffraction des rayons X lors de réactions isochrones et isothermes. Cette étude a montré également la présence de trois domaines de stabilité pour TiO_2 selon la taille des nanoparticules : lorsque les nanocristaux ont une taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est stable. Entre 11 et 35 nm, la phase stable est la brookite et pour des tailles supérieures à 35 nm, le rutile est stabilisé. En cas de transition directe anatase-rutile, la taille critique de transition est alors de 16 nm. Ces mêmes auteurs ont également calculé la taille critique de transition de phase à partir de données thermodynamiques [68]. La valeur trouvée est de 14 nm ce qui est proche de celle trouvée expérimentalement. Bernard et al. [69] ont montré l'importance de la passivation de surface vis-à-vis du seuil de transformation de phase. Une autre étude [70] a montré que l'adsorption de l'eau à la surface augmente la stabilité de la phase anatase par rapport à la phase rutile. Quand la surface est hydratée, l'anatase est stable jusqu'à 15 nm. Quand un monocristal d'anatase est anhydre ou sans groupements hydroxyles, la stabilité de la phase anatase ne dépasse pas 9,6 nm.

La température de transition de la phase anatase à la phase rutile diminue également de manière notable quand la taille des particules diminue [71]. La phase anatase commence généralement à se transformer de manière irréversible en rutile, dans l'air, à une température proche de 600°C [72-74]. Cependant, cette température varie entre 400 et 1200 °C dans la

littérature [75-78]. Cette large gamme de température est due principalement aux diverses méthodes de synthèse et différentes méthodes de détermination de la température de transition de phase.

II-3-2- Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane est considéré comme un semiconducteur à transition indirecte. Pour la phase anatase, la bande de valence peut être décomposée en trois parties (Figure I-5) : une liaison σ venant principalement des états P_σ de l'oxygène, une liaison π et une liaison P_π venant des états P_π non liants de l'oxygène [79]. Par contre, la bande de conduction est formée par les états 3d du titane, notamment les états d_{xy}.

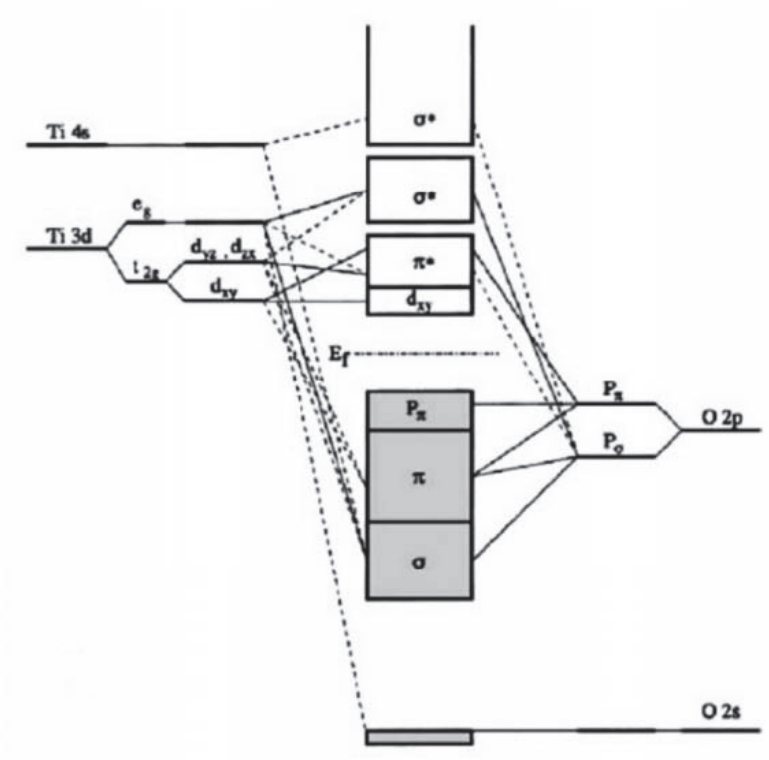


Figure I-5-*Diagramme orbitalaire pour la phase anatase [79].*

Les mailles cristallines des trois principales phases du TiO_2 conduisent à différentes structures électroniques ayant des bandes interdites dont la largeur varie avec la forme allotropique de TiO_2 : 3,0eV pour le rutile, 3,2eV pour l'anatase, et 3,1eV pour la brookite. Ces valeurs sont associées à une forte absorption dans le domaine ultraviolet.

II-3-3 Propriétés photocatalytiques

Les propriétés photocatalytiques du TiO_2 dépendent fortement des propriétés structurales, notamment de la taille des cristallites plutôt que des propriétés morphologiques. Cependant, les propriétés optiques sont étroitement liées à la morphologie. La relation entre la morphologie et l'activité photocatalytique reste néanmoins à éclaircir. Par conséquent, des rapports contradictoires existent dans la littérature concernant les activités photocatalytiques.
Pour TiO_2 anatase, les études théoriques et expérimentales [80] ont montré que les facettes {001} minoritaires à l'état d'équilibre sont plus actives que les plans {100} et {101}. Cette activité plus élevée est liée à une énergie de surface plus élevée ce qui rend les facettes {001} thermodynamiquement moins stables. La figure I-6 regroupe les différents plans de la phase anatase en fonction de la morphologie obtenue.

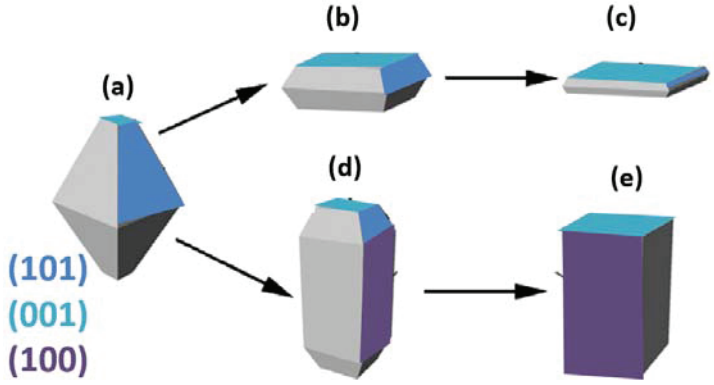


Figure I-6- *Les différentes facettes possibles pour la phase anatase en fonction de la morphologie des particules obtenues.*

Par conséquent, de nombreuses études ont cherché à maximiser le pourcentage des facettes réactives {001}. Par exemple, Liu et al. [81] ont synthétisé des microsphères creuses de TiO_2 composées d'anatase polyédrique avec environ 20%de facettes {001}. Han et al. [82] ont élaboré des nanofeuillets de TiO_2 caractérisées par une phase anatase avec des facettes hautement réactives (jusqu'à 89%) présentant une excellente activité photocatalytique pour la photodégradation du colorant orange de méthyle. Cependant, Liu et al. [83] ont constaté que les monocristaux d'anatase avec 18% de facettes {001} présentent une activité photocatalytique beaucoup plus élevée pour la production d'hydrogène qu'un matériau anatase de taille micrométrique présentant 72% de facettes du même type. Ainsi, selon ces résultats, il semble que les facettes réactives {001} ne sont pas les seuls paramètres à contrôler. La taille des cristallites est un autre paramètre structurel qui doit être ajusté pour améliorer l'efficacité photocatalytique de TiO_2 anatase. En effet, la diminution de la taille des cristallites affecte

l'énergie de la bande interdite de TiO_2. Turki et al. [37] ont corrélé la taille des cristallites et la surface spécifique avec les activités photocatalytiques des nanotubes de TiO_2. Une meilleure activité a été observée pour les matériaux de TiO_2 présentant à la fois la surface la plus élevée et les tailles de cristallites les plus faibles. Les mêmes constatations ont été confirmées dans le travail de Cheng et al. [84].

II-4- Domaines d'applications de TiO_2

Le dioxyde de titane est largement employé dans un large champ d'applications. Industriellement, il est utilisé comme additif dans les produits alimentaires (E171 dans la pâtisserie), comme adjuvant pharmaceutique, dans les pommades et les dentifrices [85]. Le TiO_2 pouvant absorber la lumière UV, il est aussi utilisé dans les crèmes solaires. Jusqu'à récemment, il n'y avait que peu de publications sur la toxicité du TiO_2 [86]. En 2008, une étude épidémiologique portant sur plus de 20 000 travailleurs dans l'industrie de la fabrication du dioxyde de titane en Amérique du Nord et en Europe n'indiquait aucune association avec un risque accru de cancer ou d'autres effets nocifs sur les poumons [87].

Le TiO_2 est utilisé aussi dans le domaine des pigments [88] et des peintures [89], en raison de sa luminosité, son opacité élevée et son très fort indice de réfraction [90]. Afin d'obtenir les meilleures performances optiques, la taille des particules de TiO_2 pour cette application est idéalement la moitié de la longueur d'onde de la lumière à disperser, soit entre 200 et 350 nm.

Par ailleurs, le TiO_2 nanostructuré est également utilisé dans des dispositifs électrochromes [91,92], définis comme des dispositifs pouvant changer de couleur de manière réversible lorsqu'on applique une tension. Par exemple, Hagfeldt et al. [93] ont montré que, en raison de l'insertion des ions Li^+ dans le réseau de TiO_2, l'absorption d'une électrode de TiO_2 nanocristalline devient supérieure à 90% dans le domaine visible et proche infrarouge lorsqu'elle est placée dans un électrolyte contenant des ions Li^+.

En 1991, Gratzël et O'Regan [41] ont élaboré une cellule solaire efficace contenant des nanoparticules de TiO_2 enrobées par des groupements organiques chromophores actifs sous lumière visible. Le TiO_2 a ainsi commencé à susciter de l'intérêt dans le domaine de l'énergie, en particulier, dans le domaine photovoltaïque.

En outre, le TiO_2 peut être utilisé dans la dissociation de l'eau, « *water splitting* », pour produire le dihydrogène. En 1972, Fujishima et Honda [3] ont découvert le phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO_2 (rutile) monocristalline et

sous éclairement ultraviolet. Le principe est identique à celui de la photocatalyse sauf que, dans ce cas, les paires électron-trou photogénérées sont utilisées pour décomposer l'eau [94,95]:

$$H_2O + 2h^+ \longrightarrow ½\ O_2 + 2H^+$$

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

Le dispositif comporte souvent deux électrodes : une électrode de TiO_2 et une de platine (Pt). Cette décomposition s'effectue normalement en présence d'acide ou d'alcool [96].

A la suite de la découverte du phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau, de nombreuses études photo-physiques ont été effectuées sur le TiO_2. La photocatalyse s'impose ici progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau par photo-minéralisation des polluants organiques et biologiques tels que les pesticides, les colorants, les détergents ou les antibiotiques. Plus récemment, la photocatalyse a été appliquée à la purification et la désodorisation de l'air. La gamme de polluants dégradés est large, en particulier les COV (Composé Organique Volatils) majoritairement responsables des mauvaises odeurs. D'autres applications en photocatalyse ont été découvertes telles que la photo-stérilisation ou la photo-désinfection par destruction des microorganismes (bactéries et virus).

III- Les allotropes de carbone

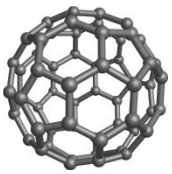
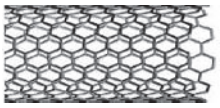
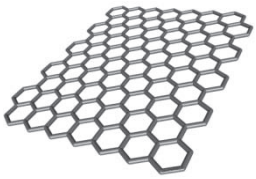
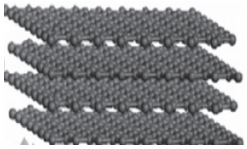
III-1- Le carbone sous toute ses formes

Jusqu'en 1985, on ne connaissait que des formes non moléculaires du carbone pur : celles du graphite et du diamant. Les fullerènes constituent la première famille des « nanoformes » carbonées à avoir été découverts par Kroto et al. [20], le fullerène le plus connu étant le C_{60}. Constitué de 12 pentagones et de 20 hexagones, il présente une structure similaire à celle du ballon de football. A l'époque de leur découverte, les scientifiques travaillaient sur l'étude des mécanismes de formation des molécules carbonées à longues chaînes dans un mélange de gaz ionisés [97]. Ils ont été synthétisés par vaporisation de graphite sous irradiation laser. En 1991, les nanotubes de carbone ont été synthétisés par Iijima [21]. Enfin, en 2004, Geim et Novoselov ont réussi à isoler un feuillet monoatomique du graphite, appelé graphène [98]. Toutefois, la liste des formes allotropiques du carbone reste incomplète puisqu'on peut citer également d'autres composés comme la lonsdaléite qui un minéral naturel présentant une

variante hexagonale du diamant ou encore les nanocornes de carbone qui est une variante des nanotubes de carbone.

Chacune de ses formes de carbone possède des propriétés exceptionnelles (Tableau I-1). Cependant, le dernier né de cette lignée, le graphène, est considéré comme le candidat par excellence dans le domaine de la nanotechnologie. Au cours de cette thèse, deux formes de carbone ont été sélectionnées : le fullerène et le graphène.

Tableau I-1- *Propriétés des différentes formes allotropiques de carbone.*

	Fullerène	Nanotube de carbon	Graphène	Graphite
				
Dimensions	0	1	2	3
Hybridation	sp^2 (majorité)	sp^2 (majorité)	sp^2	sp^2
Surface spécifique (m^2g^{-1})	80-90	≈1300	≈1500	≈ 10-20
Conductivité électrique (S cm^{-1})	10^{-10}	Dépend de la structure	≈ 2000	20000-30000 (direction a), 6 (direction c)

III-2- Le fullerène

III-2-1-Réactivité du fullerène et synthèse de fullerènes fonctionnalisés

Les différentes propriétés physiques et chimiques des fullerènes ont permis de leur trouver de multiples applications dans les domaines des matériaux, en biologie et en médicine. La diversité des applications du fullerène est due en partie à la diversité de ses dérivés, suite à sa fonctionnalisation. En effet, les propriétés électroniques et structurales du C_{60} montrent clairement qu'il est électronégatif. Par conséquent, le C_{60} peut être utilisé pour des réactions

d'addition nucléophile avec du carbone, de l'azote, du phosphore ou de l'oxygène. Après l'attaque initiale des nucléophiles, un intermédiaire C_{60}^{n-} est formé. Cet intermédiaire peut être stabilisé par:

• l'ajout d'électrophiles E^+, tel que H^+, ou pour donner des carbocations,

• l'ajout d'électrophiles neutres EX tels que les alkylhalogénures pour donner :

- une réaction d'addition interne pour former les méthanofullerènes et les cyclohexenofullerènes ;

- une oxydation.

Bien que, statistiquement, de nombreux isomères soient possibles, le motif d'addition 1,2 est préféré. Dans le cas des agents nucléophiles stériquement encombrés, des additions électrophiles 1,4 voire 1,6 ont été reportées [99].

III-2-2-Le polyhydroxyfullerène (PHF)

Le dérivé de fullerène le plus connu est le polyhydroxyfullerène (PHF). Grâce à son hydro-solubilité, le PHF a été exploré dans plusieurs domaines. Ila été utilisé dans plusieurs applications cliniques pour servir en tant que médicament en cardiologie [100]. Il a été également montré que le PHF peut réduire le stress oxydatif des cellules en piégeant des espèces réactives de l'oxygène [101]. En outre, le PHF a été aussi considéré comme précurseur pour la synthèse de polymères utilisés comme revêtement, pour la micro-extraction en phase solide et comme agents cytotoxiques [102]. Outre des applications médicales et cliniques, il a été constaté que le PHF peut servir comme un excellent accepteur d'électrons capable d'améliorer l'activité photocatalytique de TiO_2 dans les milieux aqueux [34] . Malgré ses propriétés intéressantes, le PHF n'a pas été utilisé jusqu'à présent dans l'élaboration de nanocomposites à base de TiO_2. Cette approche sera étudiée dans **le chapitre III** de cette thèse pour des applications photocatalytiques.

III-3- Le graphène

Le graphite est un matériau naturel, découvert pour la première fois dans un gisement près de Borrowdale [103], en Angleterre, en 1555, mais sa première utilisation a commencé 4000 ans avant cette date [104]. En 1940, il a été établi de façon théorique que le graphène est le bloc de construction élémentaire (par empilement) du graphite [105]. En 2004, Geim et ses

collègues de l'Université de Manchester ont réussi à fabriquer une seule couche de graphène à partir de graphite en utilisant le clivage micromécanique [98]. En 2010, le prix Nobel de physique a d'ailleurs été remis à André Geim et Konstantin Novoselov pour cette découverte. Depuis, plusieurs méthodologies ont été développées pour la synthèse de graphène, à savoir : l'exfoliation directe du graphite (annexe 1), la technique « *bottom-up*» (annexe 2-A), la technique « top-down » (annexe 2-B) et la réduction de l'oxyde de graphène qui est la méthode utilisée dans cette thèse.

III-3-1-Oxyde de graphite et oxyde de graphène

Actuellement, les méthodes les plus prometteuses pour la production des nanofeuillets de graphène en grande quantité sont basées sur l'exfoliation et la réduction de l'oxyde de graphite. L'oxyde de graphène a été préparé pour la première fois par Brodie et al. [106] en 1859. Il a été depuis également produit par des méthodes alternatives développées par Staudenmaier [107] ou Hummers et al. [108] respectivement dans les années 1890 et 1950. Le graphite est ici oxydé en utilisant des acides minéraux forts et des agents oxydants tels que $KMnO_4$, $KClO_3$, et $NaNO_3$en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de son mélange avec de l'acide nitrique (HNO_3). Ces réactions permettent d'atteindre des niveaux similaires d'oxydation (rapport C/O d'environ 2/1) [109] et peuvent perturber la structure électronique délocalisée du graphite et conférer une variété de fonctions chimiques oxygénées à la surface de chaque plan de graphite. En effet, l'oxyde de graphite est composé de feuilles d'oxyde de graphène empilées avec un espacement intercouche variant entre 6 et 10 Å en fonction de la quantité de molécules de H_2O présentes entre les plans du graphite durant les processus d'oxydation [110]. Bien que la structure précise de l'oxyde de raphène reste encore controversée [109], elle fait l'objet de nombreuses études expérimentales [11,112] et théoriques [113,114].

Expérimentalement, il a été démontré que les groupements hydroxyles et les fonctions époxydes sont localisés sur le plan de chaque feuillet de graphène alors que des fonctions carboxyliques sont localisés sur le bord des plans. Récemment, Gao et al. [115] ont étudié la structure de l'oxyde de graphène en utilisant la RMN ^{13}C. Ils ont proposé que, en plus des groupements époxydes et hydroxyles, l'oxyde de graphène contient aussi des cétones, lactols à 6 chaînons, et des alcools tertiaires. Théoriquement, le modèle de Lerf-Klinowski [113,116] (Figure I-7) est le plus adapté pour décrire les différentes fonctions oxygénées.

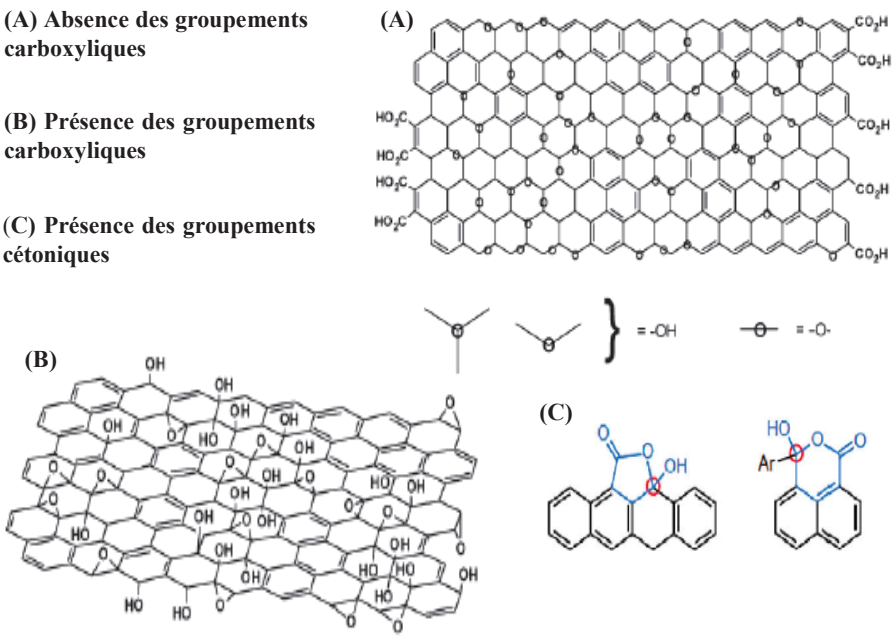


Figure I-7*-Modèle de Lerf-Klinowski (a et b) et proposition de Gao et al. (c) indiquant l'ambigüité au niveau de la structure de l'oxyde de graphène.*

L'exfoliation constitue une étape importante dans la production des nanofeuillets de graphène. Les techniques d'exfoliation soit dans des solvants soit thermiquement à haute température restent les deux voies privilégiées de synthèse. Dans le cas de l'exfoliation en présence de solvants, la nature hydrophile et le large espacement intercouche de l'oxyde de graphène peuvent faciliter l'exfoliation directe dans l'eau à l'aide d'un traitement mécanique tel que le traitement par ultra-son ou l'agitation mécanique à des concentrations allant jusqu'à 3 $mg.mL^{-1}$. Cette technique permet l'obtention de suspensions colloïdales stables de nanofeuillets d'oxyde de graphène [117,118]. Des mesures de potentiel zéta ont de plus indiqué que les suspensions obtenues d'oxyde de graphène sont electrostatiquement stabilisées par les fonctions carboxyliques présentes sur les bords de chaque feuilletde graphène [118]. Les suspensions obtenues suite à un traitement par ultra-son ont été examinées par microscopie à force atomique. Les résultats obtenus montrent que les suspensions se composent essentiellement de nanofeuillets individuels d'oxyde de graphène [119,120]. Cependant, le traitement par ultra-son peut aussi fragmenter les feuillets d'oxyde de graphène entrainant la réduction de leurs dimensions latérales [109,121]. La synthèse, la structure et la chimie de l'oxyde de graphène ont été détaillées récemment dans une revue de Dreyer et al. [109]. Très récemment également, Prades et *al.* ont montré que l'oxyde de graphite peut être exfolié en des nanofeuillets d'oxyde de graphène via un traitement par ultra-son dans des solvants

organiques comme le N,N-diméthylformamide (DMF), la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le tétrahydrofurane (THF) ou l'éthylène glycol (EG) sans aucune fonctionnalisation additionnelle. D'autres solvants ne peuvent cependant pas être utilisés pour exfolier et disperser l'oxyde de graphène comme le méthanol, l'acétone, l'éthanol, le propanol, l'o-xylene et le n-hexane [122]. L'agitation mécanique est aussi une voie alternative pour l'exfoliation de l'oxyde de graphite en des nanofeuillets d'oxyde de graphène ayant des tailles plus élevées en comparaison avec les nanofeuillets produits par traitement ultra-son. Une agitation magnétique peut également exfolier l'oxyde de graphène mais très lentement et avec un rendement faible [109].

De par la présence des groupements époxydes, hydroxyles, ou cétone, l'oxyde de graphène est thermiquement instable et électriquement isolant ce qui peut limiter son utilisation à haute température pour la production de nanocomposites. Par conséquent, au moins une réduction partielle de l'oxyde de graphène est nécessaire pour rétablir la conductivité électrique et la stabilité thermique.

III-3-2- Production de graphène par traitement réducteur

III-3-2-1- Réduction thermique d'oxyde de graphite

L'obtention de nanofeuillets de graphène en utilisant la méthode de réduction d'oxyde de graphite a été reportée par Schniepp et al. [123]. Cependant, des nanofeuillets de graphène thermiquement réduits peuvent aussi être obtenus par un chauffage rapide d'oxyde de graphite dans un environnement inerte et à haute température [123,124]. En effet, le chauffage de l'oxyde de graphite à 1050 °C pendant 30 secondes dans un environnement inerte entraîne la réduction et l'exfoliation d'oxyde de graphite produisant des nanofeuillets de graphène.

L'exfoliation a lieu lorsqu'une pression est générée. Le CO_2 produit insitu suite à la décomposition des groupements hydroxyles et époxydes permet de surmonter les forces de Van der Waals existantes entre les feuillets [123]. Cependant, près de 30 % du matériau peut être perdu durant le processus de chauffage de par la décomposition des groupements contenant l'oxygène et évaporation d'eau [125]. De plus, des défauts structuraux peuvent être causés par la perte en CO_2 entraînant la formation de nanofeuillets froissés et pliés [123]. L'avantage de cette technique s'explique par le fait que l'exfoliation et la réduction se font en une seule étape. Ainsi, cette technique permet l'obtention du graphène sans passer par l'étape de dispersion d'oxyde de graphène dans des solvants.

III-3-2-2-Réduction chimique de l'oxyde de graphène

La réduction chimique consiste à réduire les fonctions contenant de l'oxygène et présentes sur la surface et les bords de l'oxyde de graphène (acides, époxydes, …). La méthode de réduction chimique conduit en général à la production de nanofeuillets de graphène individuels sans défauts structuraux. Les suspensions colloïdales de l'oxyde de graphène et sa version traitée organiquement peuvent être chimiquement réduits en des nanofeuillets de graphène en utilisant différents réducteurs chimiques tels que l'hydrazine [126-128] la diméthylhydrazine [129], le borohydrure de sodium suivi par l'hydrazine [130], l'hydroquinone [131], des composés contenant du soufre [132], la vitamine C [133] et l'hydroxyde de sodium [134].

Parmi les différentes méthodes de réduction chimique, l'hydrazine ou ses dérivés [128,135-136] sont souvent utilisés comme agents réducteurs de par leur efficacité de réduction de l''oxyde de graphène. Cependant, l'hydrazine est très toxique et explosive et ne peut donc pas être employé en grande quantité [132]. Bien que le borohydrure de sodium ait montré une excellente capacité de réduction de l'oxyde de graphène, sa propension à l'hydrolyse peut générer une difficulté à obtenir une solution aqueuse stable de borohydrure de sodium, résultant en une faible efficacité de réduction [132]. La figure I-8 présente la structure chimique des différents matériaux en passant du graphite à l'oxyde de graphène réduit.

Pour récapituler, la réduction chimique est une méthode efficace pour réduire l'oxyde de graphène. Cependant, une étape de purification s'impose toujours. Quant à la méthode thermique, elle permet, en plus de la réduction, d'exfolier l'oxyde de graphite sans passer par l'étape de dispersion d'oxyde de graphène dans des solvants. Cependant, cette méthode nécessite une température élevée (1050 °C). Pour surmonter ces difficultés, une nouvelle méthode de réduction sera utilisée dans cette thèse (**chapitre IV**) permettant à la fois d'éviter l'utilisation de températures élevées et l'ajout d'une étape de purification. Cette méthode consiste à réduire l'oxyde de graphène sous H_2 à une température relativement faible (200 °C).

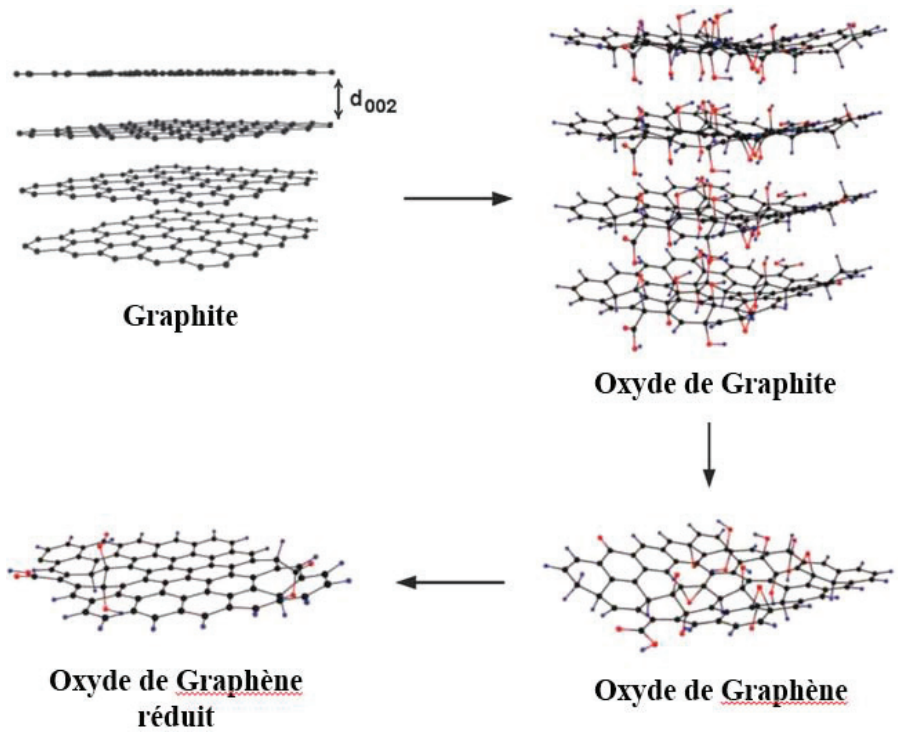


Figure I-8-*Structure chimique du graphite, de l'oxyde de graphite, de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit montrant les différences structurales entre ces différents composés.*

IV- Les matériaux hybrides carbone-TiO_2

IV-1- Elaborations des matériaux C-TiO_2

Les nanomatériaux TiO_2-C allotropes peuvent être envisagés comme une solution pour améliorer l'activité photocatalytique de l'oxyde de titane. Dans cette partie, nous allons mettre en évidence les développements récents à ce sujet.

De nombreux chercheurs ont montré que l'addition des allotropes de carbone au TiO_2 améliore ses performances photocatalytiques [137-141].Cette amélioration est attribuée à la fois à l'augmentation de la capacité d'adsorption, au potentiel d'absorption dans la région de la lumière visible et à l'augmentation de la durée de vie des paires électron-trou photogénérés. En particulier, de nombreux travaux ont montré que les formes allotropiques du carbone peuvent agir comme un réservoir d'électrons pour piéger les électrons excités limitant les phénomènes de recombinaison des paires électron-trou photogénérés [142-146]. Par conséquent, les nanocomposites C-TiO_2 influent indirectement sur la dynamique et le

processus de transfert de charge interfaciale dans un sens favorable à l'amélioration des performances photocatalytiques de TiO_2.

Les nanocomposites C-TiO_2 ont été préparés par plusieurs méthodes: (i) procédé sol-gel [147-151], (ii) traitement solvothermal [152-155] ou (iii) une combinaison des deux méthodes [156]. D'autres méthodes ont également été reportés telles que le procédé de dépôt catalytique en phase vapeur [34] ou encore en phase liquide [157] et l'hydrolyse du $Ti(OC_3H_7)_4$ dans de l'éthanol supercritique [158] ou dans le dioxyde de carbone supercritique [159]. Li et al. [160] ont développé ainsi un procédé sol-gel conduisant à un film de nanocomposites mésoporeux et uniformes. Lee et al. [154] ont utilisé une réaction sol-gel non hydrolytique pour produire des photocatalyseurs à base de nanotiges de TiO_2 décorées par des feuilles de graphène. Cependant, même si le procédé sol-gel est peu complexe à mettre en œuvre, son principal défaut reste la faible dispersion du carbone dans le milieu liquide (polaire ou apolaire) contenant le précurseur de TiO_2.

A l'inverse, des travaux récents montrent qu'une simple imprégnation peut aussi être efficace. Apostolopoulou et al. [161] ont reporté une méthode simple en utilisant une méthode d'imprégnation à humidité naissante suivie d'un traitement thermique à environ 180 °C pour former des nanoparticules C_{60} supportées sur l'oxyde de titane. Miranda et al. [162] ont aussi préparé des composites CNT-TiO_2 par une procédure d'hydratation/déshydratation simple. Ils ont constaté que cette méthode permet la préparation de composites homogènes mais sans aucune interaction interfaciale entre TiO_2 et CNT. En effet, une interaction optimale entre allotrope de C et TiO_2 nécessite, dans un premier temps, d'oxyder la surface du carbone afin de former des groupes fonctionnels tels que des alcools et des acides carboxyliques. Ces fonctions facilitent l'adsorption sélective des polluants et limitent également la croissance des tailles des cristallites de TiO_2. Ils permettent également l'imprégnation en solution aqueuse de ces allotropes de C sur TiO_2.

Par conséquent, la fonctionnalisation de la surface du carbone est une étape importante pour l'élaboration des nanocomposites C-TiO_2. Dans le cas du matériau graphène-TiO_2, cette première étape correspond à l'utilisation de l'oxyde de graphène comme précurseur du graphène. Dans le cas des matériaux fullerènes-TiO_2, des procédés de synthèse conduisant à la préparation de fullerenols (polyhydroxyfulllerène, PHF) solubles dans l'eau ont été reportés [163]. Toutefois, les réactions de fonctionnalisation réalisées en phase liquide utilisent souvent des solvants organiques toxiques tels que le benzène et le toluène. Remplacer ces solvants toxiques par des réactifs respectueux de l'environnement est donc une nécessité. Wang et al. [164] ont ainsi mis au point un procédé efficace pour la synthèse de fullerènes

polyhydroxylés par oxydation directe du C_{60} avec un mélange de NaOH et de H_2O_2. Cette méthode sera utilisée ici pour la synthèse de PHF dans **le chapitre III**.

Diverses méthodes d'élaboration de photocatalyseurs C-TiO_2 pour des applications environnementales sont reportées dans le tableau I-2. Enfin, la combinaison de deux types de carbones nanostructurés tels que CNTs-C_{60}, C_{60}-graphène correspond à une nouvelle classe de matériaux nanostructurés. Ces matériaux présentent des propriétés électroniques, optiques et chimiques très intéressantes [165, 166]. Chai et al. [167] ont ainsi étudié la décoration de nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNT) par des entités C_{60} afin d'obtenir un nouveau matériau nanostructuré. Ils ont aussi étendu les applications possibles à la photocatalyse en couplant ce nouveau matériau de carbone hybride avec le TiO_2obtenu par méthode hydrothermale.

Il est important de noter que, depuis la découverte du graphène en 2004 par Geim et collaborateurs [98], les nanocomposites graphène-TiO_2 ont été largement explorés dans une multitude de domaines, y compris en photocatalyse. Cependant, certaines questions fondamentales restent ouvertes. C_{60}, CNT et graphène ont beaucoup de similarité et des propriétés électroniques voisines, cependant est-ce que cela implique nécessairement dans tous les cas une amélioration de la performance photocatalytique de TiO_2? Quel est le rôle exact de la contribution du graphène dans l'amélioration de l'activité photocatalytique de TiO_2 par rapport aux autres allotropes de carbone? L'amélioration de l'activité photocatalytique du composite graphène-TiO_2 est-elle uniquement due à la conductivité électronique élevée du graphène prolongeant la durée de vie des paires électron-trouphotoexcités ? Pour répondre à ces questions, il est évident qu'une étude comparant des photocatalyseurs composites graphène-TiO_2, CNT-TiO_2 et C_{60}-TiO_2 est nécessaire.

Tableau I-2-*Tableau récapitulatif des différentes méthodes d'élaboration de nanocomposites C-TiO_2 et performances photocatalytiques correspondantes.*

Méthode	Matériaux	Performance Photocatalytique	Réf.
Sol-gel	TiO_2/MWCNT	Dégradation de phénol de 95% après 4-5 h sous irradiation UV	Wang et al. (2008) [168]
		Dégradation de phénol de 98% après 2 h sous irradiation UV	Silvia et al.(2010) [169]
		Dégradation du bleu de méthylène de 62% après 3h sous irradiation UV	Gao et al.(2009) [149]
		Dégradation du Méthyl orange de 95% après 100 min sous irradiation UV-Visible	Saleh et al.(2012) [170]
		Dégradation du colorant acridine de 95% après 1h sous irradiation UV	Gao et al. (2007) [151]
		Dégradation de carbamazépine de 100% en 30 min sous irradiation UV-visible	Martinez et al.(2011) [171]
		Dégradation de dinitrophénol de 100% après 150 min sous lumière visible	Wang et al.(2009) [172]
	TiO_2/SWCNT	Dégradation de Rhodamine B de 100% après 15 min sous irradiation UV	Zhou et al.(2010) [173]
	TiO_2/ RGO	Production de 8,6 µmol h^{-1} de H_2 « Water splitting »sous irradiation UV-visible (lampe Xe) utilisant une solution de Na_2S et de Na_2SO_3	Zhang et al.(2009) [174]
	TiO_2/5 %m-RGO	Production de 8,6 µmol h^{-1} de H_2 sous irradiation UV-visible (lampe Xe) utilisant une solution de Na_2S et de Na_2SO_3	Zhang et al.(2010) [175]

Traitement hydrothermal	TiO_2/RGO	Production de 20 µmol h^{-1} de H_2 sous irradiation UV (lampe Xe) utilisant une solution de Na_2S et de Na_2SO_3	Shen et al.(2011) [176]
	TiO_2/2 %m-RGO	Production de 5,4 µmol h^{-1} de H_2 sous irradiation UV (lampe Xe) utilisant une solution de Na_2S et de Na_2SO_3	Zhang et al.(2012) [177]
	P25/RGO	Production de 74 µmol h^{-1} de H_2 sous irradiation UV-visible (lampe Xe) utilisant une solution de méthanol	Fan et al. (2011) [178]
	TiO_2/RGO	Production de 55 µmolh^{-1} de H_2 sous irradiation UV-visible (lampe Xe) utilisant une solution de méthanol	Lv et al.(2012) [179]
	TiO_2/2%m-RGO	Production de 380 µmol h^{-1} de H_2 sous irradiation UV-visible (lampe Xe) utilisant une solution de méthanol et un cocatalyseur de Pt	Zeng et al.(2012) [180]
	N-TiO_2/RGO	Production de 716 µmol h^{-1} of H_2 sous irradiation UV (lampe de Hg) et 112 µmol h^{-1} de H_2 sous lumière visible (Xe) utilisant une solution de méthanol	Pei et al.(2012) [181]
	Cu/P25/2%m-RGO	Production de 1275 µmol h^{-1} de H_2 sous irradiation UV-visible (lampe Hg) utilisant une solution de méthanol	Lv et al.(2012) [182]
	TiO_2/RGO	Dégradation de bleu de méthylène de 88% après 40h sous lumière visible	Yu et al. (2013) [183]
	TiO_2/C_{60}	Dégradation de TCP de 76% sous irradiation UV utilisant une lampe de Sodium (400W)	Hu et al. (2013) [184]
Traitement Solvothermal	TiO_2/MWCNT	Dégradation de phénol de 90% après 450 min sous lumière visible	An et al.(2007) [185]
	TiO_2/RGO	Dégradation de méthyl orange de 98% après 7 h sous lumière visible	Guo et al. (2012) [186]
	TiO_2/N-RGO	Dégradation de Rhodamine B de 99% après 80 min sous irradiation UV and après	Lei et al. (2014) [187]

		1h sous lumière visible	
Déposition Chimique	TiO_2/MWCNT	Dégradation de phénol de 99,1% après 4 h sous irradiation UV	Yu et al.(2008) [188]
Evaporation/ Séchage	TiO_2/MWCNT	Dégradation de phénol de 40% après1 h sous lumière visible	Yao et al.(2008) [189]
	TiO_2/SWCNT	Dégradation de phénol de 80% après 1 h sous lumière visible	
Hydrolyse	TiO_2/CNTs	Dégradation de phénol de 41,4% après 2 h sous irradiation solaire (>350 nm)	Réti et al.(2014) [190]
		Dégradation d'acide oleique de 68,6% après 3 h sous irradiation UV	
Hydratation /déhydratation	TiO_2/SWCNTs	Dégradation de caféïne de 99% après 20 min sous irradiation UV (3,39 eV)	Miranda et al.(2014) [191]
Assemblage *in situ*	TiO_2/RGO	Production de 16 µmol h^{-1} de H_2 « Water splitting »sous irradiation UV-visible (lampe de Xe) utilisant une solution de méthanol	Li et al.(2011) [192]
Mélange en Solution	TiO_2/0,7%m-RGO	Production de 50 µmol h^{-1} de H_2 sous irradiation UV-visible (lampe de Xe) (>320 nm) utilisant une solution de méthanol et un cocatalyseur de Pt	Kim et al.(2011) [193]
	TiO_2/1%m-RGO	Production de H_2 sous irradiation UV-visible (lampe Xe) (>320 nm) utilisant une solution de méthanol et un cocatalyseur de Pt	Park et al.(2011) [194]
Hummers	RGO	Production de 2833 µmol h^{-1} de H_2 sous irradiation UV-Visible (lampe de Hg) utilisant une solution de méthanol.	Yeh et al.(2010) [195]

IV-2- Applications des nanocomposites C-TiO_2 en photocatalyse pour la dégradation de polluants organiques

Les nanocomposites C-TiO_2 ont été utilisés pour la photodégradation de plusieurs polluants à la fois en phase gaz comme le trichloroéthylèneou en phase aqueuse principalement pour les colorants et les composés phénoliques. Ces polluants sont nocifs pour l'environnement, dangereux pour l'homme, et difficiles à dégrader [196]. En fait, les colorants sont généralement reconnus comme des contaminants majeurs des eaux usées car ils sont à la fois visibles et nocifs, même en très petites quantités (moins de 1 mg L^{-1} pour certains colorants) [197,198]. Il a été estimé qu'environ 15% de la production totale de colorants est rejetée dans l'environnement dans les effluents industriels des textiles [199]. En plus des colorants, le phénol et ses dérivés tels que le 4-chlorophénol, trouvés dans les effluents industriels, représentent un autre problème environnemental aigu. L'exposition au phénol ou à ses dérivés présente des risques pour les voies respiratoires, les yeux et la peau [200]. Par conséquent, des restrictions de plus en plus strictes sur la composition organique des effluents industriels sont mises en œuvre. Il est essentiel d'éliminer ces polluants provenant des eaux usées avant qu'elles ne puissent être rejetées dans l'environnement.

De nombreuses études ont été réalisées en vue de dégrader photocatalytiquement des colorants [201,202] et autres polluants [203,204] présents dans les eaux usées en présence de TiO_2 ou de nanocomposites C-TiO_2. Le tableau I-3 résume certaines de ces études. L'ensemble de ces études permet de conclure que la combinaison des matériaux tels que C_{60} [205-207], CNT [208-210] et graphène ou oxyde de graphène [211,113] avec TiO_2 conduit à des photocatalyseurs très efficaces. En fait, l'hybridation de photocatalyseurs avec des allotropes de carbone possédant une bonne conductivité électrique pourrait limiter les processus de recombinaison des paires électron-trou et par conséquent augmenter l'efficacité photocatalytique.

Lightcap et al. [214] ont souligné la viabilité de l'utilisation du graphène comme moyen efficace de transfert d'électrons. Ils ont montré que le graphène permet le stockage et le transport d'électrons à travers un processus de transfert par étapes : les électrons photogénérés à la surface de TiO_2 sont transférés à l'oxyde de graphène; une partie de ces électrons serait alors impliquée dans la réduction insitu de l'oxyde de graphène alors que l'autre partie serait stockée dans les feuillets d'oxyde de graphène réduit. Par conséquent, le graphène pourrait être considéré comme un outil efficace empêchant la recombinaison des électron-trou

photogénérés. Xu et al. [212] ont montré que le composite graphène-TiO_2 est un photocatalyseur très efficace pour la dégradation du benzène. Sathish et al. [215] ont élaboré des nanofibres de TiO_2 décorées par du C_{60}. Les résultats obtenus montrent une activité photocatalytique plus élevée pour la dégradation de l'alcool isopropylique en phase gaz sous lumière UV par rapport à des nanoparticules de TiO_2 seules.

Par ailleurs, un optimum en carbone dans la matrice inorganique de TiO_2 s'avère nécessaire pour pouvoir améliorer l'efficacité du catalyseur. En effet, la valeur optimale dépend de plusieurs paramètres: (i) la procédure de synthèse du nanocomposite, (ii) la source de lumière et (iii) les molécules à dégrader.

L'amélioration des propriétés photocatalytiques observée a été expliquée par Shen et al. [216] par la substitution du carbone dans les sites d'oxygène de TiO_2. Ce résultat pourrait être expliqué par l'introduction dans la matrice de TiO_2 de nouveaux états (C2p) près du niveau de la bande de valence de TiO_2 (O2p).Ceci entraînerait un décalage vers le haut du niveau de la bande de valence par rapport au TiO_2 seul réduisant la largeur de la bande interdite [217,218].

Cependant, la plupart du temps, les résultats sur la photodégradation des polluants organiques en phase aqueuse se limite à suivre la disparition du polluant souvent par spectroscopie UV-Vis sans pour autant déterminer la teneur en carbone organique total (COT) nécessaire pour vérifier l'efficacité du photocatalyseur [219]. En effet, même si l'analyse de COT ne fournit aucune information sur la cinétique d'élimination des contaminants, cela reste un moyen efficace pour vérifier la minéralisation totale du substrat [220].

Bien que des progrès considérables soient observés suite à l'emploi de photocatalyseurs C-TiO_2, le mécanisme photocatalytique détaillé expliquant l'amélioration de l'activité n'a pas été suffisamment clarifié. Il n'y a que peu d'études [221,222] concernant la cinétique de transfert de charge dans les systèmes C- TiO_2. Il est donc nécessaire de mieux définir le mécanisme de transfert de charge entre le carbone (C_{60}, CNT ou l'oxyde de graphène) et le TiO_2. En effet, l'activité photocatalytique est le résultat d'une interaction entre un grand nombre de paramètres fortement couplés [222] tels que la composition des phases, la structure électronique, la taille des particules, la surface exposée, le degré d'agrégation, la mobilité des porteurs de charge, la présence d'impuretés , la quantité et le type de défauts, l'adsorption des molécules de gaz ou de la phase aqueuse, les interactions latérales entre les espèces adsorbées, la nature du solvant, etc. Cette pluralité de variables demeure un défi à surmonter pour bien comprendre la cinétique et les mécanismes du procédé photocatalytique.

Tableau I-3- *La photodégradation des polluants organiques en phase aqueuse en présence des nanocomposites C-TiO_2.*

Polluants	Type de Carbone	Teneurs de carbone	k_{app} (min^{-1}) ($x10^{-3}$)	Réf.
Bleu de Méthylène (MB)	**Oxyde de graphène (GO)**	0% (P25) 1 %m GO-TiO_2 5 %m GO-TiO_2 10 %m GO-TiO_2	8,48 37,90 41,91 72,25	Nguyen-Phan et al. (2011) [223]
		0% (P25) 1 %m GO-TiO_2 5 %m GO-TiO_2 10 %m GO-TiO_2	3,31 4,54 10,05 23,66	
		0% (P25) 0% (TiO_2nanotiges) 5 %m GO-TiO_2	14,22 4,38 3,13	Lee et al. (2012) [154]
		0% (P25) 10 %m GO-TiO_2 10 %m G-TiO_2	54 168 332	Ismail et al. (2013) [224]
		0% (P25) 10 %m (mélange P25+GO) 10 %m GO-TiO_2	55 84 128	Liang et al. (2010) [225]
	Fullerène (C_{60})	Pd-C_{60}/TiO_2 (C/Pd/TiO_2=6/7/80) Pt-C_{60}/TiO_2 (C/Pt/TiO_2=6/5/80) Y-C_{60}/TiO_2 (C/Y/TiO_2=6/7/80) TiO_2	33,7 6 4,3 2,4	Meng et al. (2012) [164]
		TiO_2 C_{60}-TiO_2 (C/O/Ti=4/42/54%) CdS-TiO_2 CdS-C_{60}/TiO_2 (C/O/Ti=5/57/35%)	0,22 5,43 1,61 7,90	Meng et al. (2012) [207]
		Y-C_{60}/TiO_2 (C/Y = 12/ 1,2%) Y-C_{60}/TiO_2 (C/Y = 13/ 2,5%) Y-C_{60}/TiO_2 (C/Y = 14/ 4%)	3,29 6,75 9,63	Meng et al. (2011) [226]

		TiO_2 C_{60}-TiO_2 V-C_{60}/TiO_2 (utilisant 0,05M NH_4VO_3) V-C_{60}/TiO_2 (utilisant 0,1M NH_4VO_3)	6,8 10,3 13,8 13,3	Oh et al. (2010) [227]
Méthyl orange (MO)	**GO**	0% 4,6 %m GO-TiO_2 0% (P25) 4,6 %m (dans P25) 4,6 %m GO-TiO_2 (après un traitement thermique)	26 50 39 41 317	Jiang et al. (2011) [228]
		0% (P25) 3,3 %m GO-TiO_2	52 126	Pastrana-Martínez et al. (2013) [201]
		0% (P25) 3,3 %m GO-TiO_2	0,58 7,5	
	Fullerène (C_{60})	TiO_2 14%Pt-TiO_2 5%C_{60}-TiO_2 0,78%Pt-7,5%C_{60}/TiO_2	0,22 2,31 2,67 3,67	Meng et al. (2011) [229]
		TiO_2 WO_3-C_{60} (C/W= 54/23%) C_{60}-TiO_2 (C/ 27%) WO_3-C_{60}/TiO_2(C/W=10/3%)	0,22 2,86 1,52 4,75	Meng et al. (2011) [230]
Rhodamine B	**GO**	0% (P25) 0% 10 %m GO-TiO_2	68 50 200	Liang et al. (2010) [225]
Diphénhydramine (DP)	**GO**	0% (P25) 3,3 %m GO-TiO_2	56 62	Pastrana-Martínez et al. (2013) [201]
		0% (P25) 3,3 %m GO-TiO_2	0,49 4,4	
Rouge Procion (MX-5B)	**Fullerène (C_{60})**	TiO_2 (P25) P25+ Fullerénol	4,8 12,8	Krishna et al. (2008) [35]

En outre, la complexité de l'interface liquide-solide présente de nombreuses variables à traiter dans les études cinétiques. De tels paramètres comprennent non seulement les procédés de préparation, la surface spécifique, la composition de surface et la concentration du photocatalyseur et des réactifs mais aussi, le pH, l'effet du solvant, la pression partielle en oxygène, et la vitesse de diffusion en solution.

Malgré toutes les limitations exposées ci-dessus, la conception de nouveaux composites C-TiO_2s'est révélée efficace pour la photodégradation de nombre de molécules organiques.

IV-3- Autres applications des nanomatériaux C-TiO_2

En plus de la photodégradation des polluants organiques, les nanomatériaux C-TiO_2 ont d'autres applications en photocatalyse. Ils peuvent ainsi être utilisés dans le domaine biologique pour l'inactivation des micro-organismes ou dans le domaine de l'énergie pour la production d'hydrogène ou bien la conversion de CO_2. La figure I-9 regroupe les principaux domaines d'application de cette famille de nanocomposites.

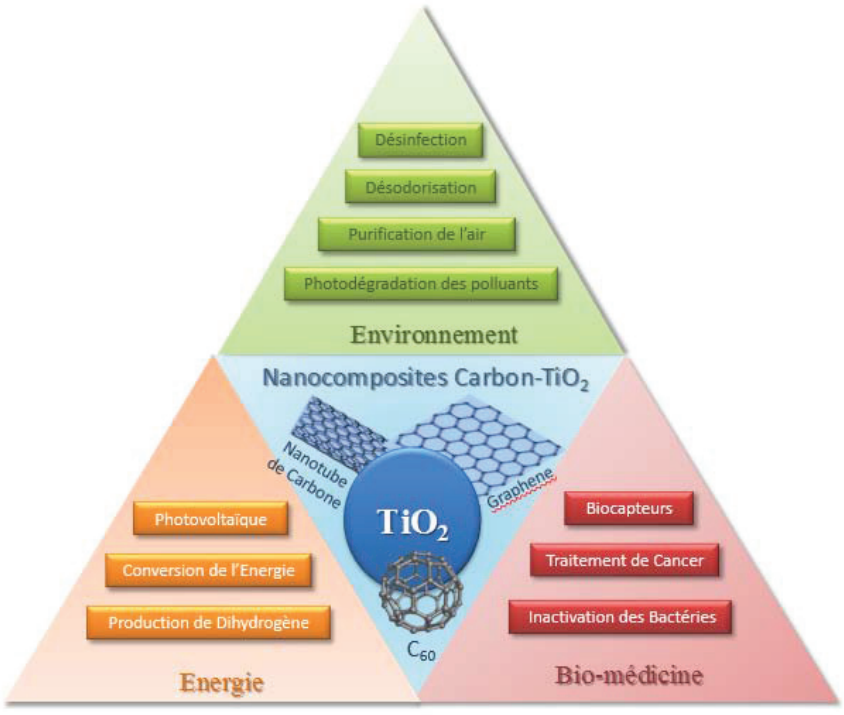


Figure I-9*-Domaines d'applications des nanocomposites C-TiO_2.*

IV-3-1- Les capteurs électrochimiques

Les capteurs sont capables de détecter et même de mesurer des mélanges de gaz simples ou complexes ou des substrats en solution. Les capteurs sont une solution attrayante pour la

surveillance sur site des polluants prioritaires ainsi que pour répondre à d'autres besoins environnementaux. Il est par conséquent souhaitable de concevoir des capteurs souples, peu coûteux, légers et jetables pour des applications environnementales. En raison de sa bonne biocompatibilité et de sa haute conductivité, le TiO_2 nanostructuré a été largement exploré comme capteurs pour divers gaz et également pour la fabrication de biocapteurs électrochimiques [231,232]. Gimes et al. [233] ont montré que les nanotubes de TiO_2 préparés par anodisation présentent une sensibilité élevée à l'hydrogène. D'autres études récentes ont révélé que l'électrodéposition de TiO_2 à la surface de réseaux de nanotubes de carbone à parois multiples alignés verticalement (MWCNT) augmente le transfert d'électrons et l'activité électrocatalytique [234,235]. Le graphène a également été utilisé dans les capteurs électrochimiques [236,237]. Il présente en effet une bonne sensibilité et une bonne sélectivité vis-à-vis de la détection de la dopamine [238,239] ce qui a permis le développement de nouvelles plateformes de détection électrochimique de ce composé neurotransmetteur [240]. La mesure de son niveau est essentielle pour surveiller le processus de neurotransmission et diagnostiquer la maladie de Parkinson [241]. La même protéine a été détectée en utilisant une électrode de carbone vitreux modifiée par TiO_2-graphène [242]. Ce système présente une cinétique élevée de transfert d'électrons et une activité électrocatalytique en oxydation de la dopamine. En outre, il montre une bonne sélectivité et une bonne sensibilité pour l'analyse de la dopamine en présence d'acide ascorbique et d'acide urique. Ces résultats indiquent que les nanocomposites de carbone-TiO_2constituent une classe de solides intéressante pour le développement de détecteurs électrochimiques hautement sélectifs.

IV-3-2- Production de dihydrogène

L'hydrogène pourrait potentiellement devenir le carburant de l'avenir le plus respectueux de l'environnement car il est une excellente source d'énergie propre. Il peut de plus être produit directement par photocatalyse par décomposition d'eau. Cependant, la production photocatalytique d'hydrogène présente certaines difficultés liées à l'utilisation de la lumière visible, l'efficacité quantique limitée et les problèmes de photodégradation du catalyseur. Bien que le TiO_2 soit l'un des photocatalyseurs les plus utilisés pour cette application de par sa valeur de bande de conduction appropriée, beaucoup reste à faire pour développer de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques réellement efficaces pour la production d'hydrogène. Divers photocatalyseurs ont été envisagés pour effectuer la décomposition de l'eau en vue de produire de l'hydrogène [243-246].Cependant, leur efficacité reste toujours

trop faible. La combinaison de TiO_2 et de nanomatériaux de carbone pourrait aider à améliorer cette efficacité [247-250]. Les allotropes C servant de collecteur et de transporteur d'électrons pourraient empêcher efficacement la recombinaison de paires électron-trou photogénérées [251-252]. Seulement quelques études [253-254] ont été menées sur l'application du graphène en vue de produire de l'hydrogène par voie photocatalytique. Récemment, Zhang et al. [255] ont préparé le composite TiO_2-graphène par sol-gel et ont montré que ce système présentait une activité photocatalytique plus élevée que P25, sous UV, pour la production de H_2 à partir d'une solution aqueuse contenant Na_2S et Na_2SO_3. Ils ont démontré qu'une teneur optimale en graphène de 5%massique conduisait à un taux de production de H_2 deux fois plus élevé quepour P25. Dans un travail similaire, Fan et al. [256] ont préparé un matériau graphène-P25 avec un rapport massique optimum graphène/TiO_2 = 0,2/1. Le taux de production de H_2 est amélioré de plus de 10 fois par rapport au TiO_2P25. Cheng et al. [257] ont constaté également une amélioration significative de la vitesse de production d'hydrogène à partir d'une solution aqueuse de méthanol en utilisant P25-graphène comme photocatalyseur. La teneur optimale de graphène dans le composite avec P25 était de 0,5%massique. En revanche, l'augmentation de la teneur en graphène au-delà de ce pourcentage diminuerait le rendement en H_2. Par conséquent, il semble que l'introduction d'un pourcentage élevé de graphène conduirait à un effet d'écran bloquant la pénétration de la lumière vers le photocatalyseur. Par ailleurs, le graphène pourrait également être utilisé comme co-catalyseur car le potentiel de réduction du couple oxyde de graphène / graphène réduit est plus négatif que le potentiel de réduction de H^+/H_2 [258]. En outre, l'oxyde de graphène réduit à un niveau de réduction approprié pourrait servir de photocatalyseur pour générer H_2. Il a été démontré que la bande de conduction de l'oxyde de graphène réduit est composée d'une orbital π^* ayant un niveau dĕnergie plus élevé (-0,52 eV vs NHE, pH=0) que celui nécessaire à la production de H_2 [259,260]. L'activité photocatalytique et sa dépendance au degré d'oxydation de l'oxyde de graphène réduit a été aussi étudiée [261]. Les résultats ont montré que la quantité produite de H_2 est liée à la présence de groupements oxygénés sur les feuillets d'oxyde de graphène réduit. Yeh et coll. [262] ont aussi démontré qu'il était possible de produire de l'hydrogène par voie photocatalytique en utilisant l'oxyde de graphène réduit.
Fullerène, CNT et graphite ont été aussi employés pour la production de H_2 [263]. Chai et al. [167] ont montré que la présence de carbones nanostructurés améliore la performance photocatalytique du TiO_2 dans l'ordre suivant: C_{60}--CNTs/TiO_2 (651 μmol h^{-1})> SWCNT/TiO_2 (605 μmol.h^{-1}) > C_{60}/TiO_2 (510 μmol.h^{-1}) > TiO_2 (208 μmolh^{-1}). Ces résultats ont été confirmés par des mesures de photoluminescence. Les électrons photogénérés peuvent

se déplacer du TiO_2 vers le CNT, puis vers C_{60} sous irradiation UV. Ainsi, la recombinaison des paires électron-trou photogénérés peut être efficacement inhibée.

IV-3-3- Conversion de CO_2

Les émissions de CO_2contribuent à l'augmentation de la température globale de la Terre à travers un effet de serre. Le stockage écologique par capture de CO_2a été envisagé comme alternative à ce problème. Cependant, cette stratégie reste compliquée à mettre en œuvre et extrêmement coûteuse. C'est pourquoi, la valorisation des émissions de CO_2 par sa conversion en énergie a été envisagée notamment en utilisant l'approche photocatalytique. Anpo et al. [264,265] ont ainsi proposé un mécanisme conduisant à la conversion de CO_2par TiO_2. En fait, l'électron photogénéré serait transféré à la molécule de CO_2 adsorbée qui serait alors décomposé à la surface de TiO_2 formant des radicaux carbonés. De même, les trous photogénérés sur la bande de valence du TiO_2 décomposeraient la molécule H_2O générant $H^{\bullet}$ et $OH^{\bullet}$ qui interagiraient avec les radicaux carbonés formant principalement CH_4 et CH_3OH.
Lors de la réduction du CO_2, il est intéressant d'énumérer les différents produits potentiellement formés. Il est cependant plus important de connaître la faisabilité de chaque réaction. Par conséquent, les aspects thermodynamiques doivent être pris en compte pour choisir un photocatalyseur convenable. TiO_2 a été choisi comme l'un des semiconducteurs les plus appropriés pour la conversion de CO_2. Ce choix pourrait être attribué au fait que le potentiel redox du CO_2 est très proche de la bande de conduction du TiO_2.Wang et al. [266] ont fabriqué une « éponge » de TiO_2 par co-gélification d'amidon avec un précurseur de TiO_2. Le matériau résultant, constitué d'un réseau macroporeux avec des canaux mésoporeux interconnectés, présente une amélioration d'environ 2,60 fois avec un taux de photoconversion de CO_2 égal à 5,13 ppm h^{-1} comparé au matériau exempt d'amidon de TiO_2 (1,97 ppm h^{-1}).Cette approche pourrait être une stratégie émergente pour améliorer la photoconversion du CO_2. La vitesse de génération de CH_4 par rapport à l' « éponge » mésoporeuse de TiO_2 seul pourrait être améliorée de manière significative par co-déposition de Pt (0,9% en poids) et de Cu (1,7% en poids) comme co-catalyseurs. D'autres méthodes ont été développées pour améliorer l'efficacité de la réduction photocatalytique du CO_2 avec H_2O en utilisant l'un des allotropes de carbone. Xia et al. [267] ont utilisé des catalyseurs composites TiO_2 supportés sur MWCNT préparés soit par des procédés sol-gel soit par méthode hydrothermale. Ils ont constaté que le nanocomposite préparé par procédé sol-gel conduit à la formation d'éthanol

tandis que l'acide formique est le principal produit obtenu en utilisant le matériau élaboré par la méthode hydrothermale.

D'autres travaux [268,269] ont utilisé un nanocomposite graphène-TiO_2 comme photocatalyseur pour la conversion du CO_2. Liang et al. [270] ont ainsi démontré une corrélation directe entre la mobilité électrique du graphène et l'activité photocatalytique. Il a été montré de plus que la performance photocatalytique peut être ajustée en minimisant la densité de défauts du composé carboné. Dans un autre travail, Liang et al. [271] ont étudié le rôle de la dimensionnalité des nanomatériaux de carbone sur la réponse photocatalytique en comparant les composites CNT-TiO_2nanofeuillets et graphene-TiO_2nanofeuillets. Les nanomatériaux graphène-TiO_2 produisent un couplage électronique plus important qu'en utilisant CNT-TiO_2 ce qui conduit à une amélioration de la photoréduction de CO_2 sous irradiation UV. En revanche, le CNT montre une photoactivité plus élevée sous lumière visible. En conséquence, ce travail suggère que la forme allotropique des nanomatériaux de carbone est un facteur clé dans la détermination de la réponse spectrale et la spécificité de la réaction des nanocomposites carbone-TiO_2.

IV-3-4- Inactivation des bactéries

L'inactivation des bactéries par photocatalyse a également été envisagée car elle permet de détruire une large gamme de microorganismes comme les bactéries, les virus [272], les champignons et les protozoaires [273]. Une simple désinfection solaire connue sous le nom de SODIS (*Solar Disinfection*) [274,275] et basée sur l'utilisation uniquement de la lumière solaire comme source d'irradiation directement sur une eau contaminée peut être suffisante. Cependant, très souvent, une désinfection photocatalytique solaire (SOPHDIS, *Solar Photocatalytic Disinfection*) [276-278] utilisant un semiconducteur (TiO_2) sous irradiation est nécessaire. Ainsi, Sichel et al.ont étudié des bactéries résistantes comme les micro-organismes endospores [279]. Les principales conclusions de ce travail confirment que le procédé SOPHIDIS est plus rapide que la méthode SODIS pour inactiver ce type de bactéries résistantes.

Plusieurs paramètres ont été analysés pour améliorer ces stratégies de désinfection comme l'irradiation lumineuse (intensité, temps de traitement), la température, le pH, la nature chimique des milieux aqueux, le type de photocatalyseur et sa concentration [280]. Tous ces paramètres ont été contrôlés pour atteindre les mêmes objectifs, à savoir: (i) la désinfection des microorganismes jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de croissance possible, (ii) une meilleure

sélectivité en présence de différents types de microorganismes, (iii) de meilleurs résultats à grande échelle. La réponse des microorganismes au traitement photocatalytique est liée à de nombreux facteurs comme la morphologie, le séquençage de l'ADN, l'exigence d'oxygène et de dioxyde de carbone, la présence de flagelles, la structure cellulaire, la complexité des parois cellulaires. Il faut également prendre en considération la nature de l'organisme visé. Il a été ainsi reporté que l'ordre des protozoaires était le plus résistant à l'inactivation suivi des spores bactériennes, des mycobactéries, des virus, des champignons et enfin des bactéries [281].

Les propriétés antibactériennes du photocatalyseur TiO_2 proviennent de la photogénération d'espèces oxydantes réactives. Le mécanisme le plus probable pour la destruction des bactéries est un dommage cellulaire oxydatif suivi d'une lésion de la membrane cytoplasmique conduisant à une attaque intracellulaire directe comme discuté par Huh et al.[282].

Lorsqu'on envisage l'application de cette technologie pour la désinfection d'eau en conditions réelles, il faut tenir compte du fait que la réponse des bactéries au traitement photocatalytique dans les échantillons d'eau de laboratoire est très différente de celle des échantillons d'eau venant du milieu naturel. Les bactéries présentes dans les échantillons d'eau provenant du milieu naturel sont susceptibles d'être à différents stades de croissance. Par conséquent, l'impact de la phase de croissance des bactéries sur la réponse au traitement photocatalytique doit être pris en considération pour assurer l'efficacité de l'inactivation bactérienne par le procédé photocatalytique. Alrousan et al. [283] ont utilisé des films de TiO_2formés de nanoparticules immobilisées pour montrer que les taux de désactivation d'*E. Coli* étaient significativement plus faibles dans les échantillons d'eau potable que dans l'eau distillée. Ils ont constaté que les teneurs organique et inorganique de l'eau potable conduisent à une réduction de la vitesse de désinfection photocatalytique par rapport aux résultats obtenus pour l'eau distillée. Cette diminution plus importante est causée par la présence d'acide humique. Récemment, Turki et al. [272] ont examiné l'activité antibactérienne pour différentes morphologies nanostructurées de TiO_2, à savoir: nanosphères, *nanoplates*, nanotubes et nanofils. Ils ont démontré que la présence d'acides organiques retarde l'inactivation des bactéries. La présence d'acide formique diminue l'activité antibactérienne des nanosphères de TiO_2. En revanche, la dégradation de l'acide formique se produit simultanément avec la désinfection des spores lorsque des nanotubes de TiO_2 sont utilisés comme photocatalyseur. Les mêmes auteurs ont démontré pour la première fois que la désinfection solaire de spores résistantes, nommé *Fusarium Solani*, est étroitement liée aux facettes exposées du TiO_2.

La photoinactivation de la bactérie *Escherichia Coli* sous lumière visible a également été étudiée par Akhavan et al. [284] à l'aide de TiO_2/MWCNT immobilisé sur substrat de Si. Ils ont observé que la photo-inactivation augmentait selon l'ordre suivant: MWCNTs<TiO_2<TiO_2/MWCNTs. L'hétérojonction établie entre TiO_2 et MWCNT inclurait la formation de liaisons carbone comme Ti-C et Ti-O-C responsables de l'amélioration de l'activité antibactérienne. Lee et. Al [285] ont utilisé des MWCNTs-TiO_2 pour l'inactivation photocatalytique de *Bacillus cereus*. Ils ont constaté que, sous irradiation UV-visible et en présence de MWCNTs-TiO_2, 90% des bactéries sont inactivés avec succès tandis que sous irradiation UV-visible et en présence de TiO_2 P25, aucun comportement inactivant significatifn'est observé. Dans un travail similaire, Krishna et al. [286] ont trouvé que le taux de désinfection pour MWCNTs-TiO_2était deux fois plus élevé pour que pour un TiO_2 commercial. Ils ont conclu que MWCNT-TiO_2 peut être utilisé pour la désinfection sélective des micro-organismes et que cela dépendait de la morphologie de surface de la paroi cellulaire bactérienne et de la forme des photocatalyseurs. Récemment, les mêmes chercheurs [34,35] ont étudié l'inactivation *d'Escherichia coli* en utilisant un nanocomposite de TiO_2 dopé avec le polyhydroxyfullerène (PHF). Ils ont trouvé que ce dernier est 1,9 fois plus rapide que TiO_2 seul. A titre de comparaison, Bai et al. [287] ont développé des revêtements photocatalytiques minces et transparents pour la destruction de microbes utilisant le même nanocomposite et inactivant les spores d'*Aspergillus niger* trois fois plus vite que TiO_2 seul.

Par conséquent, TiO_2couplé avec des allotropes de carbone est un matériau intéressant pour désactiver une large gamme de micro-organismes dans l'eau. Des progrès considérables ont été accomplis dans la littérature pour comprendre le mécanisme d'oxydation photocatalytique des espèces bactériennes, en particulier lors du traitement des effluents d'eaux usées. Cependant, la plupart des études ont mis l'accent sur la caractérisation des changements morphologiques en utilisant microscopie électronique à balayage, microscope à force atomique et microscopie électronique en transmission. Cependant, ces méthodes de caractérisation ne peuvent pas expliquer à elles seules avec précision l'effet du photocatalyseur sur l'inactivation de cellules bactériennes. Des expériences en biologie telles que l'information génétique, l'analyse transcriptomique (caractérisation de l'ensemble des acides ribonucléiques issus de la transcription du génome) et la protéomique (l'étude de l'ensemble des protéines dans le microorganisme), ainsi que les approches de biologie des bactéries traitées et non traitées pourraient être appréciables et efficaces pour clarifier les mécanismes de l'inactivation des micro-organismes.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les spécificités intrinsèques des nanomatériaux ayant des propriétés photocatalytiques intéressantes. L'incorporation d'allotropes de carbone tels que le graphène ou le fullerène est la principale approche examinée au cours de ce chapitre. Nous avons discuté la contribution apportée par ces nanocomposites C-TiO_2 aux technologies de l'environnement. Cependant, un certain nombre de défis majeurs reste à relever tels que le développement de méthodes de synthèse robustes pour la fabrication des nanostructures complexes et durables. Ceci exige une meilleure compréhension à l'échelle atomique des processus physiques et chimiques au sein de ces nanostructures. Un autre défi majeur de nombreuses applications en nanotechnologie est le développement des techniques expérimentales de caractérisation in situ permettant de mieux comprendre et contrôler les mécanismes d'élaboration des nanomatériaux. En fait, la modélisation théorique joue un rôle de plus en plus important dans ce domaine en raison de sa complexité. Une bonne compréhension théorique peut aider à prédire et comprendre des phénomènes associés à l'emploi de ces nanomatériaux. Compte-tenu des éléments précédents, l'objectif principal de ce travail de thèse sera donc d'élaborer des nouveaux matériaux C-TiO_2 et de les utiliser en tant que photocatalyseurs pour la photodégradation des polluants organiques en phase aqueuse. Pour ce faire, deux types d'allotropes de carbone seront utilisés, à savoir : le fullerène et le graphène. Dans un premier temps, des stratégies originales d'élaboration de ces nanocomposites seront étudiées et optimisées. Dans un second temps, une caractérisation poussée des nanomatériaux élaborés sera détaillée. Enfin, ces matériaux seront évalués pour la photodégradation des polluants organiques en phase aqueuse et leurs performances photocatalytiques seront corrélées à leurs propriétés physico-chimiques.

Références

[1] C F Goodeve, J A Kitchener, Faraday Soc., 34 (1938) 902-908.

[2] K Hashimoto, H Irie, A Fujishima, Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 8269-8285.

[3] A Fujishima, K Honda, Nature, 238 (1972) 37-38.

[4] S N Frank, A J Bard, ACS Nano, 99 (1977) 303-304.

[5] P Hoyer, Langmuir, 12 (1996) 1411-1413.

[6] J C Hulteen, C R Martin, J. Mater. Chem., 7 (1997) 1075-1087.

[7] T Kasuga, M Hiramatsu, A Hoson, T Sekino, K Niihara, Langmuir, 14 (1998) 3160-3163.

[8] T. Matsumoto, N. Iyi, Y. Kaneko, K. Kitamura, S. Ishihara, Y. Takasu, Y. Murakami, Catal. Today, 120 (2007) 226-232.

[9] K. Demeestere, J. Dewulf, T. Ohno, P.H. Salgado, H. Van Langenhove, Appl. Catal., B 61 (2005) 140-149.

[10] J.C Yu, W. Ho, J. Yu, H. Yip, P. K Wong, J. Zhao, Environ. Sci. Technol., 39 (2005) 1175-1179.

[11] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science. 293 (2001) 269-271.

[12] Y. Cong, B. Tian, J. Zhang, Appl. Catal., B 101 (2011) 376-381.

[13] H.R. Kim, T.G. Lee, Y.-G. Shul, J. Photochem. Photobiol., A 185 (2007) 156-160.

[14] A.M.T. Silva, C.G. Silva, G. Drazic, J.L. Faria, Catal. Today 144 (2009) 13-18.

[15] M. Meksi , Elaboration et Caractérisation des Matériaux Hybrides à base de Titanates Nanotubes : Applications dans la Dégradation Photocatalytiques de Molécules Organiques, Doctorat Chimie, FST (2015)

[16] B. Sun, A. Vorontsov, P.Smirniotis, Langmuir. 19 (2003) 3151-3156.

[17] I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulosa, D. Andreevab, S. Kitovac, S.G. Neophytidesd, P. Falaras, J.Catal. 220 (2003) 127-135.

[18] V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydouna, G. Low, S. McEvoy, J. Photochem. Photobiol., A 148 (2002) 233-245.

[19] Q. Cao, Q. Yu, D. W. Connell, G. Yu G, Clean Techn. Environ. Policy, 15 (2013) 871-880

[20] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, Nature, 318 (1985) 162-163.

[21] S. Iijima, Nature, 354 (1991) 56-58.

[22] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Science, 306 (2004) 666-669.

[23] M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner, Chem. Rev., 110 (2010) 132-145

[24] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Science, 321 (2008) 385-388.

[25] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, Nano Lett.,8 (2008) 3498-3502.

[26] R.R Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N. MR Peres, A.K. Geim, Science, 320 (2008) 1308-1309.

[27] A.A Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Nano Lett., 8 (2008) 902-907.

[28] W. Tu, Y. Zhou, Z. Zou, Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 4996–5008.

[29] J. Liu, H. Bai, Y. Wang, Z. Liu, X. Zhang, D.D. Sun, Adv. Funct. Mater., 20 (2010) 4175-4181.

[30] G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, H. Tang, Carbon, 49 (2011) 2693-2701.

[31] B.F. Machado, P. Serp, Catal. Sci. Technol., 2 (2012) 54-75.

[32] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, Adv. Mater., 21 (2009) 2233–2239.

[33] S-H Lee, S. Pumprueg, B. Moudgil, W. Sigmund, Colloids Surf., B 40 (2005) 93–98.

[34] V. Krishna, N. Noguchi, B. Koopman, B. Moudgil, J. Colloid Interface Sci. 304 (2006) 166-171.

[35] V. Krishna, D. Yanes, W. Imaram, A. Angerhofer, B. Koopman, B.Moudgil, Appl. Catal., B 79 (2008) 376-381.

[36] L. Zhang, H. Mohamed, R. Dillert, D. Bahnemann, J. photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 13 (2012) 263-276.

[37] A. Turki, H. Kochkar, C. Guillard, G. Berhault, A. Ghorbel A, Appl. Catal., B 138–139 (2013) 401– 415.

[38] X. Gu, F. Chen, B. Zhao, J. Zhang, Super lattices Microstruct., 50 (2011) 107–118.

[39] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, Small, 8 (2012) 3073-3103.

[40] A. Kubacka, M. Fernandez-García, G. Colon, Chem. Rev., 112 (2012) 1555–1614.

[41] B. O'Regan , M. Grätzel, Nature, 353 (1991) 737–740.

[42] S. Lee, C. Jeon, Y. Park, Chem. Mater., 16 (2004) 4292–4295.

[43] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, M. Tanemura, J. Cryst. Growth, 264 (2004) 246–252.

[44] T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, T. Oikawa, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 6116–6121.

[45] X. D. Wang, E. Graugnard, J. S. King, Z. L. Wang, C. J. Summers, Nano Lett., 4 (2004) 2223–2226.

[46] X. D. Wang, C. Neff, E. Graugnard, Y. Ding, J.S. King, L. A. Pranger, R. Tannenbaum, Z. L. Wang, C. J. Summers, Adv. Mater., 17 (2005) 2103–2106.

[47] M. Paulose , H. E. Prakasam, O. K. Varghese, L. Peng, K. C. Popat, G. K. Mor, T. A. Desai, C. A. Grimes, J. Phys. Chem., C 111 (2007) 14992–14997.

[48] A. Turki, Elaboration et Caractérisation des Oxydes de Titane de Morphologies Contrôlées-applications à la dégradation Photocatalytiques de Polluants Organiques, Doctorat Chimie, FST (2013).

[49] H. Kochkar, N. Lakhdhar, G. Berhault, M. Bausach, A. Ghorbel, J. Phys. Chem., C 113 (2009) 1672-1679.

[50] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Langmuir 14 (1998) 3160-3163.

[51] A.-L. Papa, N. Millot, L. Saviot, R. Chassagnon, O. Heintz, J. Phys. Chem. 113 (2009) 12682- 12689.

[52] C.-C. Tsai, J.-N. Nian, H. Teng, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 1898-1902.

[53] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang, Dalton Trans. (2003) 3898-3901.

[54] M. Qamar, C. R. Yoon, H. J. Oh, D. H. Kim, J. H. Jho, K. S. Lee, W. J. Lee, H. G. Lee, S. J. Kim, Nanotechnology 17 (2006) 5922-5929.

[55] E. Morgado Jr, M.A.S. de Abreu, O.R.C. Pravia, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, F.C. Rizzo, A.S. Araújo, Solid State Sci. 8 (2006) 888-900.

[56] C.K. Lee, C.C. Wang, M.D. Lyu, L.C. Juang, S.S. Liu, S.H. Hung, J. Colloid Interface Sci. 316 (2007) 562-569.

[57] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Adv. Mater. 11 (1999) 1307-1311.

[58] Y.Q. Wang, G.Q. Hu, X.F. Duan, H.L. Sun, Q.K. Xue, Chem. Phys. Lett. 365 (2002) 427-431.

[59] W. Li, T. Fu, F. Xie, S. Yu, S. He, Mater. Lett. 61 (2007) 730-735.

[60] G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, Z.Y. Yuan, L.-M. Peng, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3702-3704.

[61] P. Y. Simons and F. Dachille, Acta Crystallogr. 23 (1967) 334–336.

[62] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, J. Solid State Chem. 81 (1989) 78–82.

[63] A. Barnard, P. Zapol, Phys. Rev. B, 70 (2004) 235403.

[64] A. Navrotsky, Geochem. Trans. 4 (2003) 34-37.

[65] P. K. Naicker, P. T. Cummings, H. Zhang, J. F. Banfield, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 15243-15249.

[66] M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F.Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran, H. J. Whitfield, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 99 (2002) 6476–81.

[67] H. Zhang, J. Banfield, J. Mater. Chem. 8 (1998) 2073-2076.

[68] H. Zhang, J. Banfield, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3481-3487.

[69] A. S. Barnard and P. Zapol, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 18435–18440.

[70] A. Barnard, P. Zapol, L. A. Curtiss, J. Chem. Theory Comput. 1 (2005) 107-116.

[71] Y. Sun, T. Egawa, L. Zhang, X. Yao, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) L945-L948.

[72] M. Hirano, N. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike, N. Inagaki, J. Solid State Chem. 170 (2003) 39-45.

[73] G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 8659-8666.

[74] T. B. Ghosh, S. Dhabal, A. K. Datta, J. Appl. Phys. 94 (2003) 4577-4583.

[75] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Prog Solid State Chem. 33 (2004) 33-177.

[76] J. Kim, K. C. Song, S. Pratsinis, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 2863-2872.

[77] P. I. Gouma, M. J. Mills, J. Am. Ceram Soc. 84 (2001) 619-622.

[78] Z. jing, X. Qian, F. Zhaochi, L. Meijun, L. Can, Angrew Chem. Int Ed. 47 (2008) 1766-1769.

[79] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, and A. Freeman, Phys. Rev. B, 61 (2000) 7459–7465.

[80] H.G. Yang, C.H. Sun, S.Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G.Q. Lu, Nature 453 (2008) 638-642.

[81] S. Liu, J. Yu, M. Jaroniec, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 11914–11916.

[82] X. Han, Q. Kuang, M. Jin, Z. Xie, L. Zheng, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 3152–3153.

[83] G. Liu, C. Sun, H.G. Yang, S.C. Smith, L. Wang, (Max) G.Q. Lu, H.M. Cheng, Chem. Commun., 46 (2010) 755–757.

[84] J.G. Yu, Y.R. Su, B. Cheng, Adv. Funct. Mater., 17 (2007) 1984–1990.

[85] S. Yuan, W. Chen, and S. Hu, Mater. Sci. Eng. C, 25 (2005) 479–485.

[86] F. Boelter, C. Simmons, P. Hewett, J. Occup. Environ. Hyg., 8 (2011) 194–209.

[87] A. V Ramanakumar, M.-E. Parent, B. Latreille, J. Siemiatycki, Int. J. Cancer, 122 (2008) 183–189.

[88] G. Pfaff, P. Reynders, Chem. Rev.99 (1999) 1963–1982.

[89] J. H. Braun, A. Baidins, R. E. Marganski, Prog. Org. Coatings 20 (1992) 105–138.

[90] C. Tian, S. Huang, Y. Yang, Dye. Pigment., 96 (2013) 609–613.

[91] C.-H. Yang, S.-M. Chen, T.-L. Wang, Y.-T. Shieh, Electrochim. Acta, 123 (2014) 268–277.

[92] D. Di Yao, M. R. Field, A. P. O'Mullane, K. Kalantar-Zadeh, J. Z. Ou, Nanoscale, 5 (2013) 10353–10359.

[93] A. Hagfeldt, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) L82.

[94] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., 1 (2000) 1–21.

[95] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, Renew. Sustain. Energy Rev., 11 (2007) 401–425.

[96] B. Seger, P. V. Kamat, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 18946–18952.

[97] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature, 318 (1985) 162-163.

[98] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science, 306 (2004) 666-669.

[99] Hirsch, A. Top. Curr. Chem.199 (1999) 1-65.

[100] J.E. Roberts, A.R. Wielgus, W.K. Boyes, U. Andley, C.F. Chignell, C.F. 228 (2008) 49-58.

[101] A. Djordjevic, J.M. Canadanovic-Brunet, M. Vojinovic-Miloradov, G. Bogdanovic, Oxid. Commun. 27 (2004) 806-812.

[102] B. Vileno, P.R. Marcoux, M. Lekka, A. Sienkiewicz, L. Feher, T.Forro, Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 120-128.

[103] A. Lax, R. Maxwell. Natl. Trust Ann. Archaeol. Rev. (1998-1999), 18.

[104] S. S. Weinberg. The Stone Age in the Agean, 10th ed.; Cambridge University Press: Cambridge 1 (2007).

[105] P. R.Wallace. Phys Rev 71 (1947) 622-634.

[106] B. Brodie, C. Philos. Trans. R. Soc. 149 (1859) 249-259.

[107] L. Staudenmaier, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31 (1898) 1481-1487.

[108] W. S. Hummers, R. E. Offeman. J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 1339-1339.

[109] D. R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski et al. Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 228-240.

[110] M. Acik, C. Mattevi, C. Gong et al. ACS Nano 4 (2010) 5861-5868.

[111] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson. J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 10697-10701.

[112] T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo et al. Chem. Mater. 18 (2006) 2740-2749.

[113] A. Lerf, H. He, M. Forster et al. J. Phys. Chem. B 102 (1998) 4477-4482.

[114] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf. Chem. Phys. Lett. 287 (1998) 53-56.

[115] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan. Nature Chem. 1 (2009) 403-408.

[116] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf. Chem. Phys. Lett. 287 (1998) 53-56.

[117] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. Carbon 45 (2007) 1558-1565.

[118] S. Park, R. S. Ruoff. Nat. Nanotechnol. 5 (2009) 217-224.

[119] H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen . ACS Nano 2 (2008) 463-470.

[120] C. G. Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern. Nano Lett 7 (2007) 3499-3503.

[121] Z. Li, W. Zhang, Y. Luo, J. Yang, J. G. Hou. J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 6320-6321.

[122] J.I. Parades, S. Villar-Rodil, A. M. Alonso, J. M. Tascon. Langmuir 24 (2008) 10560-10564.

[123] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, H. Doouglas, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay . J. Phys. Chem. B 110 (2006) 8535-8539.

[124] M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-aleonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay. Chem. Mater. 19 (2007) 4396-4404.

[128] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. Carbon 45 (2007) 1558-1565.

[129] J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V.Kosynkin, W. F. Hwang, J. M. Tour. J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 16201-16206.

[130] H. Wang, J. T. Robinson, X. Li, H. Dai. J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 9910-9911.

[131] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A Stach Nature 442 (2006) 282-286.

[132] Y. Si, E. T. Samulski. Nano Lett. 8 (2008) 1679-1682.

[133] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, Y. Yao. J. Phys. Chem. C 112 (2008) 8192-8195.

[134] W. Chen, L. Yan, P. R. Bangal. J. Phys. Chem. C 114 (2010) 19885-19890.

[135] M. J. F. Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A.M. Alonso, J.M.D. Tascon J. Phys. Chem. C 114 (2010) 6426-6432.

[136] X. B. Fan, W. C. Peng, Y. Li, X. Y. Li, S. L. Wang, G. L. Zhang, F. B. Zhang. Adv. Mater. 20 (2008) 4490-4493.

[137] J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V.Kosynkin, W. F. Hwang, J. M. Tour. J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 16201-16206.

[138] D.A. Stankovich, G.H. Dikin, B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S. T. Nguyen, R.S. Ruoff . Nature 442 (2006) 282-286.

[139] J. Yu, T. Ma, G. Liu, B. Cheng, Dalton Trans.,40 (2011) 6635-6644.

[140] J. Lin, R. Zong, M. Zhou, Y. Zhu, Appl. Catal. B, 89 (2009) 425-431.

[141] W. Chen, Z. Fan, B. Zhang, G. Ma, K. Takanabe, X. Zhang, Z. Lai, J. Am. Chem. Soc., 133 (2011) 14896-14899.

[142] D. Eder, A.H. Windle, J. Mater. Chem., 18 (2008) 2036-2043.

[143] C. Chen, W. Cai, M. Long, B. Zhou, Y. Wu, D. Wu, Y. Feng, ACS Nano, 4 (2010) 6425-6432.

[144] Y. Zhang, Z.R. Tang, X. Fu, Y.J. Xu, ACS Nano, 5 (2011) 7426-7435.

[145] N. Zhang, Y. Zhang, X. Pan, X. Fu, S. Liu, Y.J. Xu, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 23501-23511.

[146] S. Zhu, T. Xu, H. Fu, J. Zhao, Y. Zhu, Environ. Sci. Technol., 41 (2007) 6234-6239.

[147] H. Fu, T. Xu, S. Zhu, Y. Zhu, Environ. Sci. Technol., 42 (2008) 8064-8069.

[148] Y.K. Kim, H. Park, Energy Environ. Sci., 4 (2011) 685-694.

[149] Y.J. Xu, Y.B. Zhuang, X.Z. Fu, J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 2669-2676.

[150] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. Faria, J. Appl. Catal. B Environ, 56 (2005) 305-312.

[151] B. Gao, G. Chen, G. Puma, Appl. Catal. B Environ., 89 (2009) 503-509.

[152] T.A. Saleh, V. Gupta, J. Colloid Interface Sci., 371 (2012) 101-106.

[153] Y. Gao, H. Liu, M. Ma, React. Kinet. Catal. Lett., 80 (2007) 11-18.

[154] G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, H. Tang, Carbon, 49 (2011) 2693-2701.

[155] N.I. Kovtyukhova, P.J. Ollivier, B.R. Martin, T.E. Mollouk, S.A. Chizhik, E.V. Buzaneva, A.D. Gorchinskiy, Chem. Mater.,11 (2009) 771-778.

[156] E. Lee, J.Y. Hong, H. Kang, J. Jang, J. Hazard. Mater., 219-220 (2012) 13-18.

[157] B.K. Vijayan, N.M. Dimitrijevic, D. Finkelstein-Shapiro, J. Wu, K.A. Gray, ACS Catal., 2 (2011) 223-229.

[158] W. Guo, F. Zhang, C. Lin, Z.L. Wang, Adv. Mater., 24 (2012) 4761–4764.

[159] G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, H. Tang, Carbon, 49 (2011) 2693-2701.

[160] Z. Li, B. Gao, G.Z. Chen, R. Mokaya, S. Sotiropoulos, G.L. Puma, Appl. Catal. B: Environ., 110 (2011) 50-57.

[161] V. Apostolopoulou, J. Vakros, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Colloids Surf., A 349 (2009) 189-194.

[162] S.M. Miranda, G.E. Romanos, V. Likodimos, R.R.N. Marques, E.P. Favvas, F.K. Katsaros, K.L. Stefanopoulos, V.J.P. Vilar, J.L. Faria, P. Fataras, A.M.T. Silva, Appl. Catal., B 147 (2014) 65-81.

[163] G. An, W. Ma, Z. Sun, Z. Liu, B. Han, S. Miao, Z. Miao, K. Ding, Carbon, 45 (2007) 1795-1801.

[164] Z. Li, B. Gao B, G.Z. Chen, R. Mokaya, Appl. Catal., B 110 (2011) 50-57.

[165] S. Wang, P. He, J.M. Zhang, H. Jiang, Z. Zhu, Synth. Commun., 35 (2005) 1803-1808.

[166] Z.D. Meng, F.J. Zhang, L. Zhu, C.Y. Park, T. Ghosh, J.G. Choi, W.C. Oh, Mater. Sci. Eng. C, 32 (2012) 2175- 2182.

[167] B.W. Smith, M. Monthioux, D.E. Luzzi, Nature, 396 (1998) 323-324.

[168] P. Song, Y. Shen, B.X. Du, Z.H. Guo, X.P. Fang, Nanoscale, 1 (2009) 118- 121.

[169] B. Chai, T. Peng, X. Zhang, J. Mao, K. Li, X. Zhang, The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans., 42 (2013) 3402-3409.

[170] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, C. Silva, J. Faria, Mater. Res. Bull., 43 (2008) 958-967.

[171] C. Silva, J. Faria, Appl. Catal., B 101 (2010) 81-89.

[172] T.A. Saleh, V. Gupta, J. Colloid Interface Sci., 371 (2012) 101-106.

[173] C. Martinez, L. Canle, M. Fernandez, J. Santaballa, J. Faria, Appl. Catal., B 102 (2011) 563-571.

[174] H. Wang, H. Wang, W. Jiang, Z. Li, Water Res., 43 (2009) 204-210.

[175] W. Zhou, K. Pan, Y. Qu, F. Sun, C. Tian, Z. Ren, G. Tian, H. Fu, Chemosphere, 81 (2010) 555-561.

[176] X.Y. Zhang, H.P. Li, X.L. Cui, J. Chin. J. Inorg. Chem. 25 (2009) 1903-1907.

[177] X.Y. Zhang, H.P. Li, X.L. Cui, Y. Lin, J. Mater. Chem., 20 (2010) 2801-2806.

[178] J. Shen, M. Shi, B. Yan, H. Ma, N. Li, M. Ye, Nano Res., 4 (2011) 795-806.

[179] X. Zhang, Y. Sun, X. Cui, Z. Jiang, Int. J. Hydrogen Energy, 37 (2012) 811-81.

[180] W. Fan, Q. Lai, Q. Zhang, Y. Wang, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 10694-10701.

[181] X.J. Lv, W.F. Fu, H.X. Chang, H. Zhang, J.S. Cheng, G.J. Zhang, Y. Song, C.Y. Hu , J.H. Li, J. Mater. Chem., 22 (2012) 1539-1546.

[182] P. Zeng, Q. Zhang, X. Zhang, T. Peng, J. Alloys Compd, 516 (2012) 85-90 .

[183] F. Pei, Y. Liu, S. Xu, J. Lü, C. Wang, S. Cao, Int. J. Hydrogen Energy, 38 (2013) 2670-2677.

[184] X.J. Lv, S.X. Zhou, C. Zhang, H.X. Chang, Y. Chen, W.F. Fu, J. Mater. Chem., 22 (2012) 18542-18549.

[185] C. Yu, L. Fan, J. Yang, Y. Shan, J. Qiu, Chem. Eur. J., 19 (2013) 16192–16195.

[186] S. Hu, F. Li, Z. Fan, Bull. Korean Chem. Soc., 34 (2013) 3671–3676.

[187] G. An, W. Ma, Z. Sun, Z. Liu, B. Han, S. Miao, Z. Miao, K. Ding, Carbon, 45 (2007) 1795-1801.

[188] W. Guo, F. Zhang, C. Lin, Z.L. Wang, Adv. Mater., 24 (2012) 4761–4764.

[189] M. Lei, N. Wang, L. Zhu, C. Xie, H. Tang, Chem. Eng. J., 241 (2014) 207–215.

[190] H. Yu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, Y. Zhang, J. Photochem. Photobiol., A 200 (2008) 301-306.

[191] Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R. Lueptow, K. Gray, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 4952-4957.

[192] B. Réti, K. Mogyorósi, A. Dombi, K. Hernádi, Appl. Catal. A, 469 (2014) 153–158.

[193] S.M. Miranda, G.E. Romanos, V. Likodimos, R.R.N. Marques, E.P. Favvas, F.K. Katsaros, K.L. Stefanopoulos, V.J.P. Vilar, J.L. Faria, P. Fataras, A.M.T. Silva, Appl. Catal., B 147 (2014) 65-81.

[192] N. Li, G. Liu, C. Zhen, F. Li, L. Zhang, H.M. Cheng, Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 1717-1722.

[193] H. Kim, G. Moon, D. Monllor-Satoca, Y. Park, W. Choi, J. Phys. Chem. C, 116 (2011)1535-1543.

[194] Y. Park, S.H. Kang, W. Choi, Phys. Chem. Chem. Phys., 13 (2011) 9425-9431 .

[195] T.F. Yeh, J.M. Syu, C. Cheng, T.H. Chang, H. Teng, Adv. Funct. Mater.,20 (2010) 2255-2262.

[196] C. Fernandez, M.S. Larrechi, M.P. Callao, Trends Anal. Chem., 29 (2010) 1202-1211.

[197] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Bioresour. Technol., 77 (2001) 247-255.

[198] I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, Bioresour. Technol., 58 (1996) 217-227.

[199] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann, Appl. Catal., B 31 (2001) 145-157.

[200] M.J. O'Neil, P.E. Heckelman, C.B. Koch, K.J.R. Merk, The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals, 14th ed., John Wiley & Sons, New Jersey (2006).

[201] L.M. Pastrana-Martinez, S. Morales-Torres, A.G. Kontos, N.G. Moustakas, J.L. Faria, J.M. Dona-Rodriguez, P. Falaras, A.M.T. Silva, Chem. Eng. J., 224 (2013) 17-23.

[202] W.C. Oh, F.J. Zhang, M. L. Chen, J. Indus. Eng. Chem., 16 (2010) 299-304.

[203] Y. Yu, J.C. Yu, J.G. Yu, Y.C. Kwok, Y.K. Che, J.C. Zhao, L. Ding, W.K. Ge, P.K. Wong, Appl. Catal., A 289 (2005) 186-196.

[204] W.D. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria, J. Mol. Catal., A 235 (2005) 194-199.

[205] H. Fu, T. Xu, S. Zhu, Y. Zhu, Environ. Sci. Technol., 42 (2008) 8064-8069.

[206] S. Hu, F. Li, Z. Fan , Bull. Korean Chem. Soc., 34 (2013) 3671–3676.

[207] Z.D. Meng, M.M. Peng, L. Zhu, W.C. Oh, F.J. Zhang, Appl. Catal., B 113-114 (2012) 141-149.

[208] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, Adv. Mater., 21 (2009) 2233-2239.

[209] Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R. Lueptow, K. Gray, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 4952-4957.

[210] B. Réti, K. Mogyorósi, A. Dombi, K. Hernádi, Appl. Catal. A, 469 (2014) 153–158.

[211] Q.J. Xiang, J.G. Yu, M. Jaroniec, Chem. Soc. Rev., 41 (2012) 782-796.

[212] T.G. Xu, L.W. Zhang, H.Y. Cheng, Y.F. Zhu, Appl. Catal. B, 101 (2011) 382-387.

[213] C.J. Cai, M.W. Xu, S.J. Bao, C.C. Ji, Z.J. Lu, D.Z. Jia, Nanotechnology, 24 (2013) 275602-275609.

[214] I.V. Lightcap, T.H. Kosel, P.V. Kamat, Nano Lett., 10 (2010) 577-583.

[215] M. Sathish, K. Miyazawa, J. Ye, Mater. Chem. Phys., 130 (2011) 211-217.

[216] M. Shen, Z. Wu, H. Huang, Y. Du, Z. Zou, P. Yang, Mater. Lett., 60 (2006) 693-697.

[217] L. Mai, C. Huang, D. Wang, Z. Zhang, Y. Wang, Appl. Surf. Sci., 255 (2009) 9285-9289.

[218] H. Wang, J.P. Lewis, J. Phys. Condens. Matter, 18 (2006) 421-434.

[219] T.D. Nguyen-Phan, V.H. Pham, E.W. Shin, H.D. Pham, S. Kim, J.S. Chung, E.J. Kim, S.H. Hur, Chem. Eng. J., 170 (2011) 226-232.

[220] S. Liu, M. Lim, R. Amal, Editor P. Pichat, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. Publisher, 3 (2013) 273-289.

[221] L. Zhang, H.H. Mohamed, R. Dillert, D. Bahnemann, J. Photochem Photobiol., C 13 (2012) 263-276.

[222] D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann, Appl. Catal., B 88 (2010) 398-406.

[223] T.D. Nguyen-Phan, V.H. Pham, E.W. Shin, H.D. Pham, S. Kim, J.S. Chung, E.J. Kim, S.H. Hur, Chem. Eng. J., 170 (2011) 226-232.

[224] A.A. Ismail, R.A. Geioushy, H. Bouzid, S.A. Al-Sayari, A. Al-Hajry, D.W. Bahnemann, Appl. Catal., B 129 (2013) 129:62-70.

[225] Y. Liang, H. Wang, H.S. Casalongue, Z. Chen, H. Dai, Nano Res., 3 (2010) 701-705.

[226] Z.D. Meng, L. Zhu, J.G. Choi, C.Y. Park, W.C. Oh, Chin. J. Catal., 32 (2011) 1457-1464.

[227] W.C. Oh, F.J. Zhang, M.L. Chen, J. Indus. Eng. Chem., 15 (2010) 299-304.

[228] G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, H. Tang, Carbon, 49 (2011) 2693-2701.

[229] Z.D. Meng, L. Zhu, J.G. Choi, M.L. Chen, W.C. Oh, J. Mater. Chem., 21 (2011) 7596-7603.

[230] Z.D. Meng, L. Zhu, J.G. Choi, C.Y. Park, W.C. Oh, Nanoscale Res. Lett., 6 (2011) 459-469.

[231] E. Topaglidis, C.J. Campbell, A.E.G. Cass, J.R. Durrant, Langmuir, 17 (2001) 7899-7906.

[232] Y. Luo, Y. Tian, A. Zhu, Q. Rui, H. Liu, Electrochem. Commun., 11 (2009) 174-176.

[233] O.K. Varghese, D.W. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, C.A. Grimes, Sens. Actuators, B, 93 (2003) 338-344.

[234] L.C. Jiang, W.D. Zhang, Electroanalysis, 21 (2009) 988-993.

[235] W.D. Zhang, B. Xu, L.C. Jiang, J. Mater. Chem., 20 (2010) 6383-6391.

[236] D. Chen, L. Tang, J. Li, Chem. Soc. Rev., 39 (2010) 3157-3180.

[237] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I.A. Aksay, Y. Lin, Electroanalysis, 22 (2010) 1027-1036.

[238] N.G. Shang, P. Papakonstantinou, M. McMullan, M. Chu, A. Stamboulis, A. Potenza, S.S. Dhesi, H. Marchetto, Adv. Funct. Mater., 18 (2008) 3506-3514.

[239] D. Han, T. Han, C. Shan, A. Ivaska, L. Niu, Electroanalysis, 22 (2010) 2001-2008.

[240] R.M. Wightman, L.J. May, A.C. Michael, Anal. Chem., 60 (1988) 769A-793A.

[241] R.N. Adams, J.C. Giddings, F.J. Yang, M.N. Myers, Anal. Chem., 48 (1976) 1126–1132.

[242] Y. Fan, H.T. Lu, J.H. Liu, C.P. Yang, Q.S. Jing, Y.X. Zhang, X.K. Yang, K. Huang, J. Colloids Surf. B, 83 (2011) 78-82.

[243] A. Kudo , Y. Miseki , Chem. Soc. Rev., 38 (2009) 253-278.

[244] J.S. Jang, H.G. Kim, V.R. Reddy, S.W. Bae, S.M. Jie, J.S. Lee, J. Catal., 231 (2005) 213-222.

[245] H. Kato, K. Asakura, A.J. Kudo, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 3082-3089.

[246] K. Maeda, K. Teramura, D.L. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, Angew. Chem., Int. Ed., 45 (2006) 7806-7809.

[247] J.F. Reber, M. Rusek, J. Phys. Chem., 90 (1986) 824-834.

[248] X. Zong, H.J. Yan, G.P. Wu, G.J. Ma, F.Y. Wen, L. Wang, C. Li, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 7176-7177.

[249] L.X. Yang, S.L. Luo, S.H. Liu, Q.Y. Cai, J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 8939-8943.

[250] M. Inagaki, F. Kojin, B. Tryba, M. Toyoda, Carbon, 43 (2005) 1652-1659.

[251] G. Williams, B. Seger, P.V. Kamat, ACS Nano, 2 (2008) 1487-1491 .

[252] Y.T. Liang, B.K. Vijayan, K.A. Gray, M.C. Hersam, Nano Lett., 11 (2011) 2865-2870 .

[253] X.Y. Zhang, H.P. Li, X.L. Cui, Y. Lin, J. Mater. Chem., 20 (2010) 2801-2806.

[254] F. Pei, Y. Liu, S. Xu, J. Lü, C. Wang, S. Cao, Int. J. Hydrogen Energy, 38 (2013) 2670-2677.

[255] X.Y. Zhang, H.P. Li, X.L. Cui, Chin. J. Inorg. Chem. 25 (2009) 1903-1907.

[256] W. Fan, Q. Lai, Q. Zhang, Y. Wang, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 10694-10701.

[257] P. Cheng, Z. Yang, H. Wang, W. Cheng, M. Chen, W. Shangguan, G. Ding, Int. J. Hydrogen Energy,37 (2012) 2224-2230.

[258] J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, J.R. Gong, Nano Lett., 12 (2012) 4584-4589 .

[259] D.S. Sutar, G. Singh, V. DivakarBotcha, Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 103103-103108.

[260] K.A. Mkhoyan, A.W. Contryman, J. Silcox, D.A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, M. Chhowalla, Nano Lett., 9 (2009) 1058-1063.

[261] T.F. Yeh, F.F. Chan, C.T. Hsieh, H. Teng, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 22587-22597.

[262] T.F. Yeh, J.M. Syu, C. Cheng, T.H. Chang, H. Teng, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 2255-2262.

[263] R. Leary, A. Westwood, Carbon, 49 (2011) 741-772.

[264] M. Anpo, K. Chiba, J. Mol. Catal., 74 (1992) 207-302 .

[265] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. Ehara, J. Electroanal. Chem., 396 (1995) 21-26.

[266] F. Wang, Y. Zhou, P. Li, H. Li, W. Tu, S. Yan, Z. Zou, RSC Adv.,4 (2014) 43172-43177.

[267] X.H. Xia, Z.J. Jia, Y. Yu, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, L.L. Ma, Carbon, 45 (2007) 717-721.

[268] W. Tu, Y. Zhou, Q. Liu, Z.P. Tian, J. Gao, X.Y. Chen, H.T. Zhang, J.G. Liu, Z.G. Zou, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 1215-1221.

[269] W. Tu, Y. Zhou, Q. Liu, S.C. Yan, S.S. Bao, X.Y. Wang, M. Xiao, Z.G. Zou, Adv. Funct. Mater., 23 (2012) 1743-1749.

[270] X.Y. Zhang, H.P. Li, X.L. Cui, Y. Lin, J. Mater. Chem., 20 (2010) 2801-2806.

[271] Y.T. Liang, B.K. Vijayan, O. Lyandres, K.A. Gray, M.C. Hersam, J. Phys. Chem. Lett. 3 (2012) 1760 .

[272] A. Turki, H. Kochkar, I. García-Fernández, M.I. Polo-López, A. Ghorbel, C. Guillard, G. Berhault, P. Fernández-Ibánez, Catal. Today, 209 (2013)147–152.

[273] F. Siacca, J.A. Rengifo-Herrera, J. Wéthé, C. Pulgarin, Solar Energy, 85 (2011)1399-1408.

[274] P.S.M. Dunlop, M. Ciavola, L Rizzo, J.A. Byrne, Chemosphere, 85 (2011) 1160-1166.

[275] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Water Res., 44 (2010) 2997–3027.

[276] S. Malato, J. Blanco, D.C. Alarcón, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibánez, W. Gernjak, Catal. Today, 122 (2007) 137–149.

[277] A.K. Benabbou, Z. Derriche, C. Felix, P. Lejeune, C. Guillard, Appl. Catal., B 76 (2007) 257–263.

[278] T.P. Cushnie, P.K.J. Robertson, S. Officer, P.M. Pollard, C. McCullagh, J.M.C. Robertson, Chemosphere, 74 (2009) 1374–1378.

[279] F. Méndez-Hermida, E. Ares-Mazás, K.G. McGuigan, M. Boyle, C. Sichel, P. Fernández-Ibánez, J. Photochem. Photobiol. B. 88 (2007) 105–111.

[280] Y.H. Tsuang, J.S. Sun, Y.C. Huang, C.H. Lu, W.H.S. Chang, C.C. Wang, Artif. Organs, 32 (2008) 167-174.

[281] M.J. Hajipour, K.M. Fromm, A.A. Ashkarran, D.J. Aberasturi, I.R. Larramendi, T. Rojo, V. Serpooshan, W.J. Parak, M. Mahmoudi, Trends Biotechnol., 30 (2012) 499-511.

[282] A.J. Huh, Y.J. Kwon, J. Controlled Release, 156 (2011) 128–145.

[283] D.M.A. Alrousan, P.S.M. Dunlop, T.A. McMurray, J.A. Byrne, Water Res., 43 (2009) 47–54.

[284] O. Akhavan, M. Abdolahad, Y. Abdi, S. Mohajerzadeh, Carbon 47 (2009) 3290-3287.

[285] S.H. Lee, S. Pumprueg, B. Moudgil, W. Sigmund, Colloids Surf., B 40 (2005) 93–98.

[286] V. Krishna, S. Pumprueg, S.H. Lee, J. Zhao, W. Sigmund, B. Koopman, B. Moudgil, Process Saf. Environ. Prot., 83 (2005) 393–397.

[287] W. Bai, V. Krishna, J. Wang, B. Moudgil, B. Koopman, Appl. Catal., B 125 (2012) 128-135.

Chapitre II :
Procédures d'Elaboration
et
Techniques Expérimentales

I-Réactifs utilisés

Tous les produits chimiques et les réactifs utilisés sont de qualité analytique.Leur liste est fournie dans le tableau II-1 :

Tableau II-1-*Origines et propriétés desréactifs employés.*

Réactifs	Origine	Propriétés
Produits employés pour l'élaboration des nanotubes de TiO_2		
TiO_2P25	Degussa-Hüls AG	80% Anatase, 20% Rutile ; Faiblement poreux ; S ≈ 50 m^2g^{-1}
Hydroxyde de Sodium (NaOH)	Sigma-Aldrich	Pureté = 98% (Pastilles)
Acide Chlorhydrique (HCl)	Sigma-Aldrich	Pureté = 37%
Produits employés pour l'élaboration de PHF		
Fullerène (C_{60})	Sigma-Aldrich	99,5%
Hydroxyde de Sodium (NaOH)	Sigma-Aldrich	Pureté = 98% (Pastilles)
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	Acros Organics	Pureté = 30%
Méthanol (CH_2OH)	Sigma-Aldrich	Pureté = 100% (Absolu)
Produits employés pour l'élaboration de GO		
Graphite	Sigma-Aldrich	Poudre (<20 µm)
Permanganate de potassium ($KMnO_4$)	Sigma-Aldrich	99%
Acide phosphorique(H_3PO_4)	Acros Organics	Pureté = 65%
Acide Sulfurique (H_2SO_4)	Sigma-Aldrich	Pureté = 95-98%
Acide Chlorhydrique (HCl)	Sigma-Aldrich	Pureté = 37%
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	Acros Organics	Pureté = 30%
Produits employés pour l'élaboration des mélanges Anatase/Rutile		
Dioxyde de Titane (TiO_2 anatase)	Sigma-Aldrich	Pureté = 99%
Dioxyde de Titane (TiO_2 Rutile)	Sigma-Aldrich	Pureté = 99%
Produits employés pour les tests photocatalytiques		
Acide Formique (CH_2O_2)	Acros Organics	Pureté = 80 %
Acide Sulfurique (H_2SO_4)	Sigma-Aldrich	Pureté = 95-98%

II-Elaboration des nanotubes de TiO_2

Les nanotubes de dioxyde de titanes sont utilisés dans le présent travail pour l'élaboration des nanocomposites de PHF-TiO_2 nanotubes (étudié dans le chapitre III) et les nanocomposites d'oxyde de graphène-TiO_2 nanotubes (étudié dans le chapitre IV). L'élaboration des nanotubes de TiO_2a été effectuée en suivant une méthode hydrothermale alcaline. Cette méthode a été optimisée et largement employée par notre équipe de recherche [1,2]. Les nanotubes de TiO_2obtenus possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes et leurs dimensions peuvent être optimisées à volonté conduisant à la formation de TiO_2 de morphologie contrôlée.

La méthode d'élaboration des nanotubes de TiO_2peut être subdivisée en 4 étapes importantes (Schéma II-1):

1ère étape : 3 g de TiO_2P25 et 90 mL d'une solution fortement basique de NaOH (11,25 M) sont tout d'abord transférés dans un récipient en Téflon lui-même placé dans un autoclave en acier inoxydable. Un traitement hydrothermal est alors réalisé pendant 20h à 130°C dans une étuve programmée avec une montée en température de 2°C min^{-1}.

2ème étape : Le produit récupéré après traitement hydrothermal subit un lavage et une filtration sous vide avec 4L d'eau ultra-pure (18 MΩ.cm^{-1}) chaude afin d'éliminer l'excès de NaOH. Le solide lavé est ensuite neutralisé par une solution de HCl (0,1M) jusqu'à un pH d'environ 6,8. Cette neutralisation permet d'échanger les ions Na^+ par H^+ en formant NaCl. Un second lavage avec 2L d'eau est effectué pour éliminer le chlorure de sodium. Enfin, le matériau récupéré après lavage est séché à 80°C pendant 24h.

3ème étape : Le matériau séché (2g) subit à nouveau un double lavage avec 100mL d'une solution plus concentrée de HCl (1M) pendant 30 min afin d'éliminer le sodium résiduel. Puis, le solide est lavé avec 500 mL d'eau chaude et finalement séché à 80°C pendant 24h pour former des nanotubes présentant une phase hydrogénotitanate (HNT).

4ème étape : un post-traitement thermique est effectué pendant 2h sous air à 400°C avec une montée de 2°C min^{-1} afin de transformer l'hydrogénotitanate en anatase tout en conservant la morphologie nanotubulaire. Le matériau obtenu est alors nommé HNT400 (ayant une teneur en sodium de 0,1% selon l'analyse élémentaire).

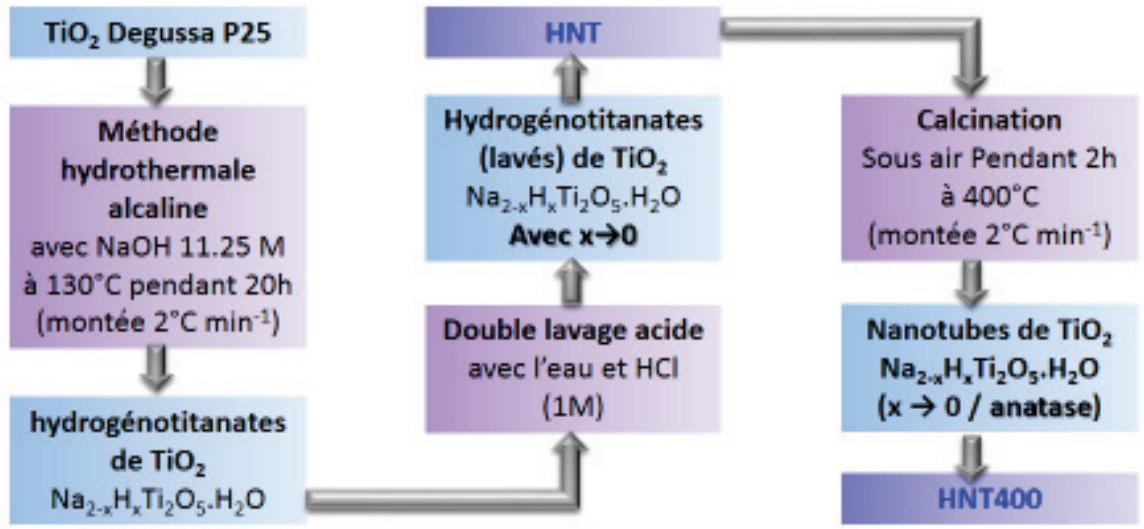


Schéma II-1*-Schéma illustrant la méthode d'élaboration des nanotubes de TiO_2 (HNT400).*

III- Techniques de caractérisation

III-1- Analyse élémentaire

III-1-1Spectrométrie d'émission optique - plasma à couplage inductif (ICP-OES)

Avant toute analyse élémentaire, les échantillons à analyser doivent subir une attaque acide avant d'obtenir une minéralisation totale. Celle-ci est réalisée à partir d'un mélange H_2SO_4, HNO_3et HF dans un rapport volumique 1:1:0,5 avant de procéder à une évaporation maximale. Le volume résiduel est ensuite dilué à nouveau dans HNO_3pour l'analyse élémentaire.

La technique ICP-OES permet de doser la quasi-totalité des éléments présents dans l'échantillon simultanément en utilisant un plasma induit par haute fréquence comme source d'excitation. Un plasma à couplage inductif est formé par le transfert de l'énergie à un gaz au moyen d'une bobine d'induction. Pour des raisons de facilité d'ionisation, de conductivité électrique et de coût, le gaz utilisé principalement dans les plasmas est l'argon [3].

L'échantillon introduit sous forme liquide est transformé en un aérosol de fines gouttelettes pour être introduit dans le plasma. Par la suite, il est transporté au centre du plasma par le courant d'argon. Pour être excité, l'échantillon doit être atomisé, c'est-à-dire dissocié en atomes ou ions libres. Pour cela, plusieurs réactions auront lieu : vaporisation, atomisation, ionisation et excitation. Une fois excité, l'électron retourne en une ou plusieurs étapes à son niveau d'énergie d'origine.

La technique d'émission atomique mesure l'énergie perdue par un atome qui passe d'un état excité à un état d'énergie plus faible. L'énergie est libérée sous forme de rayonnement lumineux de longueur d'onde spécifique au métal recherché ($\lambda_{spéc}$) ou plus précisément sous forme d'un photon de fréquence νtransportant l'énergie ΔE. Le nombre de photons émis est proportionnel au nombre d'atomes de l'élément considéré.

Dans le présent travail, cette analyse a été effectuée afin de déterminer la teneur de sodium résiduel dans les nanotubes de TiO_2 et vérifier, par la suite, la pureté des nanomatériaux élaborés. Les analyses sont réalisées en utilisant un appareil « Horiba Jobin Yvon, ACTIVA » automatisé et relié à un micro-ordinateur enregistrant les mesures.

III-1-2-Microanalyse élémentaire organique CHONS

La microanalyse élémentaire organique est une technique permettant d'analyser quantitativement un ou plusieurs éléments constitutifs d'un produit. Elle permet également de vérifier sa formulation ou sa qualité. En effet, cette technique permet la détermination d'une ou plusieurs teneurs élémentaires à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme (analyse C, H, N et O) ou de quelques milligrammes (analyse S). Cette spécificité implique une parfaite homogénéité des échantillons. Les microanalyseurs organiques employés pour le dosage de C, H, N et O utilisent des températures de minéralisation de 1000-1100°C.

Les analyses élémentaires de la teneur de carbone dans les différents matériaux ont été effectuées par un microanalyseur CHNOS. Cette analyse consiste à effectuer une combustion totale du prélèvement analytique à 1050° C sous courant d'hélium/oxygène et sous pression. Le carbone et l'hydrogène des échantillons sont respectivement transformés en dioxyde de carbone et en eau. Le dioxyde de carbone et l'eau sont séparés sur une colonne chromatographique et mesurés sur un détecteur à conductibilité thermique.

III-2- Physisorption de l'azote à 77 K

Les propriétés texturales des matériaux sont généralement déterminées par la technique de physisorption de l'azote à 77K.

III-2-1-Mesure de la surface spécifique

Pour mesurer la surface spécifique d'un matériau, la principale méthode se base sur le modèle BET. Cette méthode a été développée par Brunauer, Emmet et Teller en 1938, en adoptant les hypothèses suivantes : surface homogène, adsorption localisée, forces d'interaction entre les molécules adsorbées négligeables, adsorption multicouche, énergie d'interaction correspondant à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat à partir de la deuxième couche.

L'équation du modèle BET est le suivant :

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

Sachant que :

P : pression à l'équilibre (bar) ;

P_0 : pression à saturation (~1 bar) ;

V_m : volume d'une monocouche complète d'adsorbat par gramme de solide ($cm^3.g^{-1}$) ;

V : volume total du gaz adsorbé par gramme de solide ($cm^3.g^{-1}$) ;

C: constante BET, indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide, calculée approximativement par l'équation suivante :

$$C = \exp\left(\frac{E_a - E_l}{RT}\right)$$

Avec :

E_a : chaleur d'adsorption de la première couche (kJ mol^{-1}) ;

E_l : chaleur de liquéfaction (kJ mol^{-1}) ;

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

T: Température (K).

En général, l'équation s'applique pour des valeurs de P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35.En dessous de 0,05, l'hétérogénéité de la surface intervient et le remplissage des micropores peut avoir lieu (Modèle de DUBININ) alors qu'au-dessus de 0,35, des phénomènes de condensation capillaire peuvent se produire (Modèle de KELVIN).

La surface spécifique S_{BET} est calculée à partir de la capacité de recouvrement moléculaire V_m qui est la quantité de gaz nécessaire pour couvrir la surface avec une couche monomoléculaire. Le tracé de $P/V(P_0-P)$ en fonction de P/P_0 permet d'accéder à $V_m = 1/(a+b)$ et $C = (a/b)+1$avec a : pente et b : ordonnée à l'origine de la droite.

La surface BET est alors calculée à l'aide de la formule :

$$S_{BET}(m^2.g^{-1}) = \frac{N.A.V_m.10^{-20}}{m.V_m}$$

Avec :

m: masse de solide analysée (g) ;
A : aire occupée par une molécule d'adsorbat (0,162 $Å^2$ pour N_2) ;
N : nombre d'Avogadro ($6{,}02204510^{23}$ mol^{-1}) ;
V_m : volume molaire (22414 cm^3 mol^{-1}).

Dans le cas de l'azote, l'équation devient :$S_{BET}(m^2.g^{-1}) = 4.35.V_m$

III-2-2- Types des isothermes et des hystérésis

La détermination d'une isotherme d'adsorption-désorption consiste à mesurer la quantité de gaz qui s'adsorbe (ou se désorbe) à la surface du solide à une température donnée.
L'isotherme de désorption est rarement superposable à l'isotherme d'adsorption. Cette irréversibilité de l'adsorption se traduit par un phénomène d'hystérésis largement étudié dans la littérature. La forme des isothermes et des hystérésis donne des renseignements sur la nature et la forme de la porosité. Les différents types d'isothermes codifiées par l'IUPAC sont présentés dans la figure II-1.

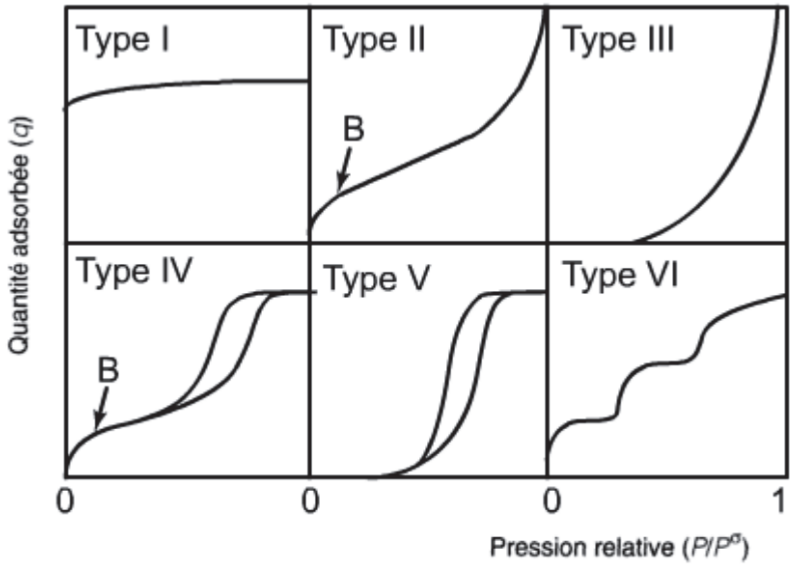


Figure II-1- *Différents types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC* [3].

- Les isothermes de type I sont observées pour des solides présentant des micropores tels que les charbons actifs ou les zéolithes.
- Les isothermes de type II et III sont associées à des solides présentant des macropores.

- Les isothermes de type IV et V sont caractéristiques des solides présentant des mésopores. Elles présentent une boucle d'hystérésis significative d'un phénomène de condensation capillaire. En effet, la phase gazeuse, présente dans les pores, peut se condenser brutalement sous l'effet des interactions avec la surface du solide avec formation d'un ménisque à l'interface du liquide et du gaz. La modélisation de ce phénomène par des équations semi-empiriques (telles celle de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) dans notre cas) permet d'extraire la distribution en tailles des pores.
- Enfin, les isothermes de type VI présentant une ou plusieurs marches sont rares. Elles sont obtenues avec des surfaces assez bien définies comme des noirs de carbone graphités.

Pareillement, les boucles d'hystérésis sont classifiées en 4 types (Figure II-2). Différentes formes de pores leurs sont associées.

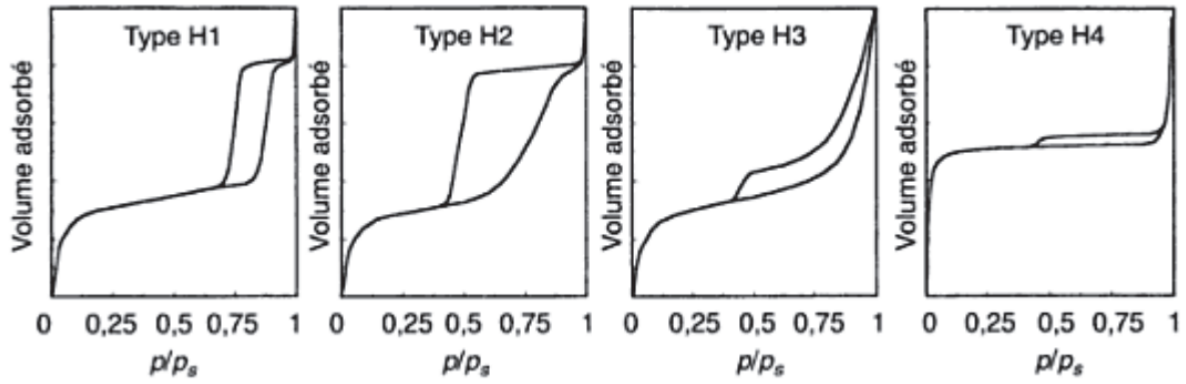


Figure II-2-*Boucles d'hystérésis selon la classification de l'IUPAC [3].*

- L'hystérésis de type H1est souvent associé à des solides constitués d'agglomérats (particules fortement liées les unes aux autres) conduisant à des distributions étroites de tailles de pores.
- L'hystérésis de type H2 correspond à des solides poreux dont la distribution en tailles et la forme des pores ne sont pas uniformes et pour lesquels les effets de réseaux (blocage des pores) jouent un rôle important (cas des agrégats où les particules sont peu liées entre elles).
- Les hystérésis de type H3 et H4sont observés pour les agrégats générant des pores en fentes de taille non uniforme (H3) ou uniforme (H4).

Il faut noter que les courbes expérimentales représentent souvent une superposition de ces différents modèles.

L'interprétation des isothermes d'adsorption-désorption est riche en informations sur la texture de l'adsorbant. Parmi les principaux paramètres qui peuvent être évalués, signalons la

surface spécifique, la distribution poreuse, le volume poreux spécifique, mais aussi des informations sur la structure (forme des pores).

III-2-3- Appareil

Les surfaces spécifiques des échantillons sont calculées par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) en utilisant les données d'adsorption de l'azote à 77 K (-196 °C) dans la plage de pression relative (P/P_0) de 0,05 à 0,25. Ces données sont obtenus sur un appareil volumétrique « MICROMERITICS ASAP 2020 » automatisé est relié à un ordinateur pilotant les mesures et traitant les résultats. Les isothermes de désorption sont utilisées pour déterminer la distribution de taille de pores selon la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Les volumes cumulatifs d'azote mesurés lors de la désorption, à la pression relative (P/P_0) de 0,98, sont utilisés pour déterminer le volume total des mésopores.

Avant tout tracé d'isotherme, une prise de masse de 100 mg d'échantillon subit un dégazage à 100 °C (ou 200°C si l'échantillon est préalablement calciné à une température ≥400 °C) pendant 2 h afin d'éliminer l'eau physisorbée.

III-3-Diffraction des Rayons X (DRX)

III-3-1-Principe

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tridimensionnelle dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants nommés plans réticulaires {h,k,l}. Les distances inter-réticulaires dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal, et peuvent être calculées grâce à la diffraction des rayons X.

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne en effet naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente (Figure II-3). Ce phénomène de diffusion par la matière entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde dite, diffractée, dépend de la structure atomique de la matière.

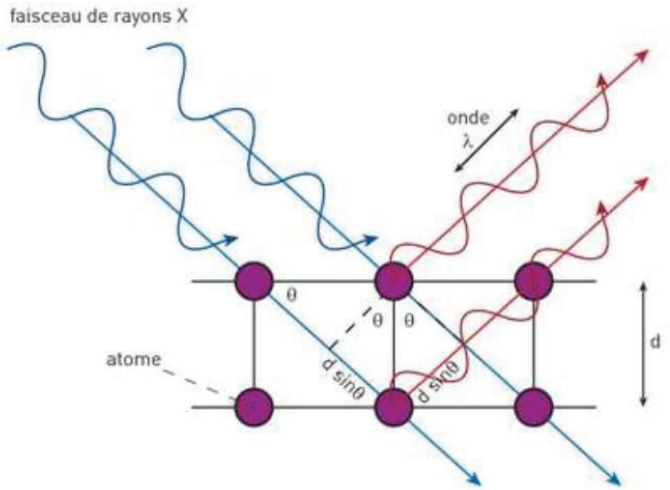


Figure II-3- *Diffraction des rayons X par un cristal.*

Le principe sur lequel repose la diffraction des rayons X est la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Avec :
n : ordre de la diffraction ;
λ : longueur d'onde du rayonnement diffracté et n nombre entier ;
d : distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l).

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin. Les intensités des raies diffractées apparaissent sur les diffractogrammes. Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique car les positions des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Par conséquent, chaque phase peut être identifiée par son diffractogramme. L'identification des phases est relativement simple dans le cas d'une seule phase à déterminer. Celle-ci se complique en présence de plusieurs phases [4]. L'estimation du pourcentage massique de plusieurs phases présentes dans quelques échantillons a été effectuée en utilisant la méthode de Rietveld.

Lorsque les échantillons ont un volume suffisant, il est préférable d'utiliser la méthode de Bragg-Brentano. En faisant intervenir un monochromateur avant l'échantillon et une plus grande surface de grains, cette méthode produit plus facilement des raies de diffraction fines et continues. La surface plane d'un échantillon pulvérulent étant généralement obtenue par pressage, il existe toujours un risque d'orientation privilégiée des grains. On peut améliorer la continuité des raies en faisant tourner les échantillons, de façon à présenter successivement en position de réflexion les divers cristaux composant le matériau [5].

III-3-2- Appareil

Le diffractomètre utilisé est de type D8-Advance de la société Siemens opérant en géométrie de Bragg-Brentano. Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

✓ La source de rayons X est produite par une cathode de cuivre et alimentée par un générateur fonctionnant sous 40 kV et 20 mA. Le faisceau à la sortie du tube diverge sous un angle de 6° ;

✓ La radiation CuKα est séparée au moyen d'un monochromateur de germanium (λ=1.5406Å) ;

✓ Les spectres de diffractions des échantillons sont enregistrés sur un domaine angulaire de 5 à 80° avec un pas de 0,008 à 0,02° pendant un temps de comptage de 0,03 à 1 seconde.

L'identification des phases existantes (dépouillement des spectres) est effectuée en comparant les pics du diffractogramme à ceux de la banque de donnée ICDD (International Center for Diffraction Data) [6].

L'analyse des diffractogrammes s'effectue à l'aide du logiciel HighScore Plus basé sur les données des fiches PDF-ICDD faisant correspondre les distances inter-réticulaires *d* aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé.

III-3-3- Taille des cristallites

L'estimation de la taille moyenne des cristallites (dans le domaine de 2 à 100 nm) est effectuée grâce à la méthode de Scherrer [7]. La formule de Scherrer est la suivante :

$$L_{hkl} = \frac{K\,\lambda}{\beta \cos(\frac{2\,\theta}{2})}$$

Avec :

L_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans hkl ;

K : constante de forme ;

λ : longueur d'onde monochromatique ;

2θ: angle de Bragg au sommet de la raie ;

β: largeur de la raie en radians.

Il est préférable d'utiliser la largeur intégrale de la raie βi (surface de la raie divisée par l'intensité de la raie au maximum) plutôt que la largeur à mi-hauteur $\beta_{1/2}$ dite FWHM (*Full Width at Half Maximum*) pour tenir compte d'un fond continu oblique ou d'une raie de diffraction asymétrique. On prendra K=1 avec βi et K=0,9 avec β1/2.

L'élargissement mesuré peut être corrigé de l'élargissement instrumental par

$$\beta^2 = (\beta_{\text{mesuré sur le diffractogramme}})^2 - (\beta_{\text{instrumental}})^2$$

L'élargissement instrumental dépend des conditions expérimentales. Dans notre cas $\beta_{\text{instrumental}}$= 0,06°.

La méthode de Scherrer suppose que :

- ✓ les imperfections du réseau (déformations, contraintes, dislocations, défauts…) sont en quantité négligeable pour ne pas contribuer à l'élargissement (ce qui n'est pas toujours le cas);
- ✓ La distribution de taille n'est pas trop large ou trop hétérogène ;
- ✓ L'élargissement dû à l'appareillage peut être approximé par une fonction gaussienne ;
- ✓ Etant donné les approximations théoriques et les erreurs expérimentales, la taille obtenue ne présente, au mieux, que deux chiffres significatifs.

III-4- Spectroscopie Raman

La technique Raman étudie des transitions vibrationnelles (déplacement en nombre d'ondes = 0 à 4000 cm^{-1}) à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon. Approximativement 1 sur 10 000 photons sera diffusé élastiquement par les molécules (sans changement d'énergie) ; cette diffusion est appelée la diffusion Rayleigh. Occasionnellement 1 photon sera diffusé inélastiquement (1 sur 100 000000) avec une légère perte en énergie (diffusion Raman) correspondant à une transition vibrationnelle. Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumières intenses tels que des lasers sont nécessaires. Pour que la diffusion Raman se produise, il faut aussi que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de polarisabilité de la molécule. Les spectroscopies Raman et infrarouge sont deux techniques complémentaires. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule correspondant à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle.

La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge (absorption, réflexion ou émission) font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman, d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre.

La spectroscopie Raman sera plus efficace pour détecter les changements de polarisation (lors de la vibration) des squelettes homo ou hétéronucléaires alors que la spectroscopie infrarouge qui demande une variation de moment dipolaire, au cours de la vibration, sera plus utile lors de l'étude de substituants polaires.

Les spectres Raman ont été enregistrés, à 20 °C, de 100 à2500 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} en utilisant un spectromètre LabRAM-HR de HoribaJobin Yvon. La source d'irradiation est un laser Argon-Krypton RM2018 placé à la longueur d'onde de 514 nm. La puissance du laser est fixée à 1 mW. Un détecteur CCD, refroidi à -75 °C, est employé pour la détection du flux lumineux diffusé.

III-5-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de la liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. L'analyse des bandes d'absorption permettra alors de remonter à la structure des molécules.

En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. Elle est surtout utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels dans une solution ou un matériau solide donné. En outre, elle permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau.

Cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et l'absorption par l'échantillon est mesurée. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, l'absorption est mesurée de nouveau, et l'opération est répétée de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, l'absorption à chaque longueur d'onde est déduite.

Le faisceau est produit à partir d'une source de lumière à large bande contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer. La lumière passe par un interféromètre de Michelson (Figure II-4) qui est un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dans une certaine configuration, dont l'un est déplacé par un moteur de façon à faire varier le trajet parcouru par la lumière. Au fur et à mesure que le miroir se déplace, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquée ou transmise par l'interféromètre, par interférences. Différentes longueurs d'onde sont ainsi modulées à des vitesses différentes, de sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent. Un traitement est nécessaire pour convertir les données brutes (la lumière absorbée en fonction de la position du miroir) en données directement exploitables (lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde). Ce procédé requiert un algorithme commun, la transformation de Fourier, qui donne son nom à cette technique. Ainsi, il est nécessaire de passer par cette transformation pour convertir les données brutes.

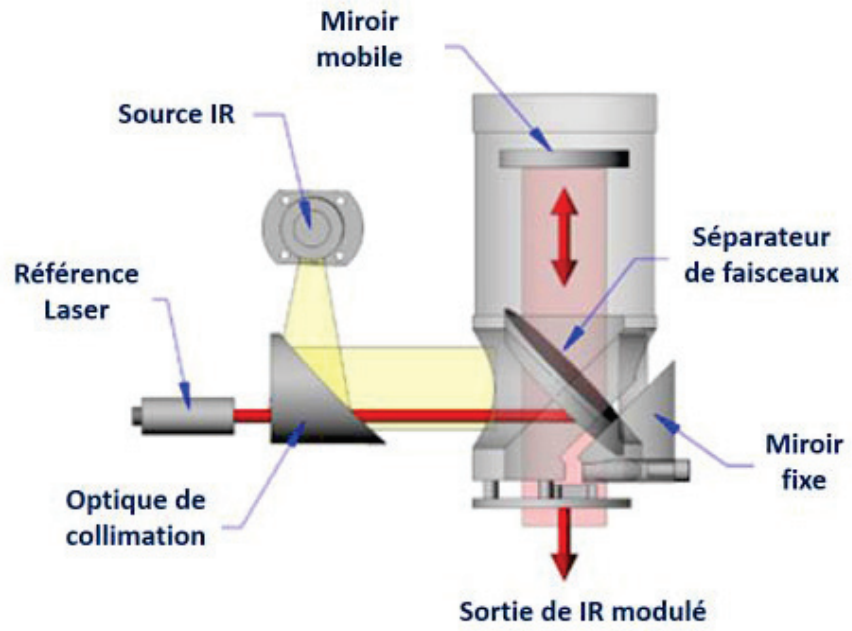


Figure II-4- *Principe de fonctionnement de l'interféromètre de Michelson.*

Les spectres IR ont été reportés en mode absorbance dans le domaine spectral 400-4000cm^{-1} en utilisant un spectromètre « BrukerVertex-70 ». Les échantillons sont sous forme de pastilles de KBr (20 mg de matériau pour 200 mg de KBr). Le traitement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel EZ-OMNIC. Le banc optique du spectromètre est monté à l'intérieure d'un capot en plexiglas afin de l'isoler complètement de l'atmosphère environnante.

III-6- Spectroscopie UV-Vis par Réflexion Diffuse

Les techniques spectroscopiques basées sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, utilisent des longueurs d'onde comprise entre 180nm et 1100nm. L'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert [8].

Les spectres obtenus reportent l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [9].

La plupart des catalyseurs hétérogènes sont des poudres peu transparentes voire opaques et la technique par transmission est alors inapplicable. Le mode par réflexion est alors employé. Lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité I_0arrive sur une poudre en lit plan, deux phénomènes de réflexion se produisent : la réflexion spéculaire pour laquelle les microcristaux, constituant le lit, agissent comme un miroir, et la réflexion diffuse pour laquelle les grains diffusent le rayonnement dans tout l'espace. L'échantillon absorbant une partie du rayonnement, l'intensité diffusée I sera plus faible que l'intensité incidente I_0. De plus, le détecteur ne reçoit qu'une faible partie du rayonnement diffusé I. La mesure de I devient alors délicate et une sphère d'intégration doit être employée. Cette sphère recouverte intérieurement d'un matériau hautement diffusant et peu absorbant (MgO ou $BaSO_4$ par exemple) réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de I arrivant au détecteur (30 à 50 %). Le pourcentage de réflexion de l'échantillon est comparé à celui d'un composé standard ($BaSO_4$), l'intensité I_0étant envoyée alternativement sur l'échantillon et sur la référence. On définit la réflectance ou pouvoir de réflexion par $R = I_0/I$(ou son pourcentage).

Les mesures de spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse ont été réalisées en utilisant un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, SHUMADZU UV3101PC avec un détecteur CCD (Figure II-5). La source lumineuse employée pour les mesures de spectroscopie UV-Visible par réflexion diffuse est une lampe Deutérium Halogène Avalight–DHS émettant un spectre continu entre 215 et 1700 nm. La lampe est reliée à la sonde lumineuse type FCR-7UV-400-2-ME. Elle permet de transporter la lumière de la lampe jusqu'à l'échantillon via 6 fibres optiques. La lumière diffusée ou encore directement réfléchie par l'échantillon est ensuite collectée via la fibre optique centrale de la sonde et est

transportée jusqu'au détecteur CCD AvaSpec-2048. Les données sont ensuite traitées par le logiciel AvaSoft 7.0.

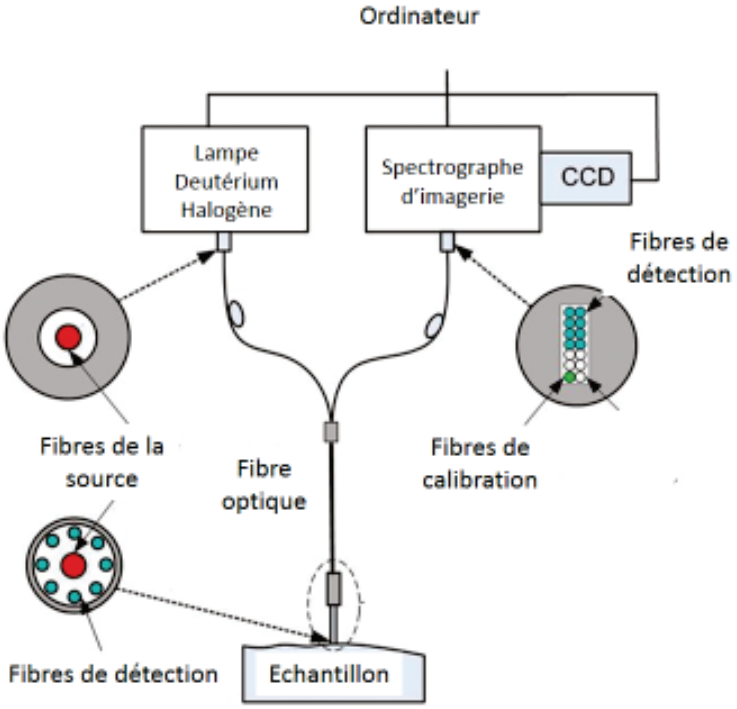


Figure II-5-*Dispositif expérimental employé pour la mesure de la réflexion diffuse.*

La mesure de réflectance d'un échantillon est réalisée par rapport au sulfate de bariumBaSO$_4$, choisi comme référence. Le spectre de réflectance obtenu est représenté pour une gamme de longueurs d'onde comprise entre 250 et 800 nm.

Les spectres UV-Vis de réflectance ont été convertis en utilisant une représentation dite de Kubelka-Munk grâce à la fonction F(R) :

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

III-7- Analyse thermique

III-7-1- Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. C'est donc une analyse quantitative. Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent, sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée, par une variation de la masse.

Les mesures s'effectuent à l'aide d'une thermobalance qui est constituée de deux éléments principaux : la balance proprement dite, qui assure la pesée en continu de l'échantillon et le

four programmable en température. La balance est en général balayée par un gaz vecteur. La nacelle contenant l'échantillon est suspendue au fléau de la balance et plonge dans le four. Une fois, le four raccordé à la balance, la chambre d'analyse est un espace réactionnel étanche dans lequel la température, la nature et la pression des gaz vecteur peuvent être choisies et contrôlées. Les thermobalances permettent le plus souvent de travailler sous gaz inerte, sous gaz oxydant ou réducteur. Le porte échantillon référence (vide) est placé dans les mêmes conditions de flux gazeux que l'échantillon. L'évolution de la température et de la masse de l'échantillon est enregistrée par ordinateur à espaces de temps réguliers.

III-7-2- Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle permet d'accéder à la variation de température d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Elle renseigne sur les effets thermiques accompagnant le chauffage de l'échantillon. Ceux-ci sont souvent associés à des transferts de masse entre la phase liquide ou solide et la phase gaz (déshydratation, oxydation, réduction, etc.). Ils peuvent apparaître aussi sans variation de masse dans le cas de transformations de structure (transition de phase de cristaux, transition vitreuse de polymères, etc.). Cette mesure est obtenue par comparaison de la température de l'échantillon à celle d'une référence subissant le même traitement.

L'analyseur thermique différentiel est équipé de deux nacelles porte-échantillons situées dans un four programmable. Un thermocouple est placé sous chacune des nacelles et permet la mesure de la température de l'échantillon et de la référence. Par comparaison de ces deux températures, il est possibles d'accéder aux phénomènes thermiques, qu'ils soient endothermiques ou exothermiques, en traçant la différence de température "échantillon-référence" en fonction de la température du four.

III-7-3-Appareil

Dans notre cas, les mesures des échanges de masse (ATG) et d'énergie (ATD) sont réalisées simultanément par le même appareil « SETARAM SETSYS 1750 » équipé de nacelles en alumine. Les analyses sont réalisées sous air pour les échantillons de fullerène PHF (chapitre III) et sous dihydrogène pour l'échantillon de GO (chapitre IV) avec un débit de 2 cm^3 s^{-1}. Les variations de la température et de la masse de l'échantillon sont enregistrées entre 25°C et800°C avec une montée de 5°C min^{-1}.

III-8- Microscopie Electronique en Transmission

Le microscope électronique permet d'obtenir une image agrandie des objets observés grâce à l'utilisation d'un faisceau d'électrons à haute énergie. Le développement des appareils de microscopie électronique a permis de progresser rapidement dans l'étude de la matière à l'échelle atomique.

En traversant un échantillon, un faisceau d'électrons peut être partiellement arrêté et partiellement dévié. Par l'utilisation de lentilles électromagnétiques, une partie plus ou moins grande de ces électrons, ainsi que ceux qui n'ont pas subi de déviation, peut être recombinée afin de former une image. Le microscope fournit donc une image de l'échantillon qui dépend des interactions électrons-matière. La figure II-6 montre le système optique de la microscopie électronique en transmission. En effet, la colonne du MET est mise en vide secondaire pour permettre le passage libre des électrons du faisceau. Elle comprend du canon jusqu'à l'écran un ensemble de cinq lentilles électroniques centrées sur un même axe optique et formant deux groupes :

-Après le canon de type classique triode, un ensemble de deux condenseurs permet la mise en forme du faisceau avant l'objet. Un diaphragme réglable en position dans un plan perpendiculaire à l'axe optique limite l'ouverture du faisceau et un stigmateur magnétostatique permet la correction d'astigmatisme au niveau du deuxième condenseur.

Le centrage de l'ensemble canon et condenseur est réalisé par une série de déplacements mécaniques.

-Un porte-objet, sur lequel on peut fixer un objet de diamètre 3 mm, peut être introduit à travers un sas d'isolement et placé sur un platine porte-objet dont on pourra commander le déplacement dans un plan perpendiculaire à l'axe optique. L'objet est alors immergé dans la première lentille du second groupe.

-Le deuxième groupe de lentilles a pour fonction de former des images de la distribution du faisceau à la sortie de l'objet sur un écran placé en bas de la colonne. On trouve successivement :

La lentille objective de distance focale réglable autour d'une valeur de quelques millimètres donne un premier grandissement de l'ordre de 100. Une coupe détaillée de cette lentille permet de remarquer la présence près de l'entrefer d'un stigmateur magnétostatique, et d'un porte-diaphragme réglable dans un plan perpendiculaire à l'axe optique et permettant la mise en place d'un diaphragme. Ce diaphragme est appelé diaphragme d'ouverture ou de contraste et il joue un rôle essentiel dans les réglages.

Un second diaphragme semblable au précédant est placé dans la colonne. Il présente l'avantage d'avoir une ouverture réglable. C'est le diaphragme de champ ou de sélection.

La lentille intermédiaire possède une large gamme d'excitation en courant permettant une variation continue de sa distance focale, et un grandissement variable sur un large intervalle.

La lentille projective forme l'image sur l'écran. Elle travaille pratiquement à distance focale fixe avec un grandissement constant de l'ordre de 150.

La très faible ouverture des faisceaux donne une très grande profondeur de champ à l'image finale, ce qui permet de placer le dispositif de présentation de la plaque photographique à 10 cm au dessous de l'écran d'observation, sans perdre de résolution.

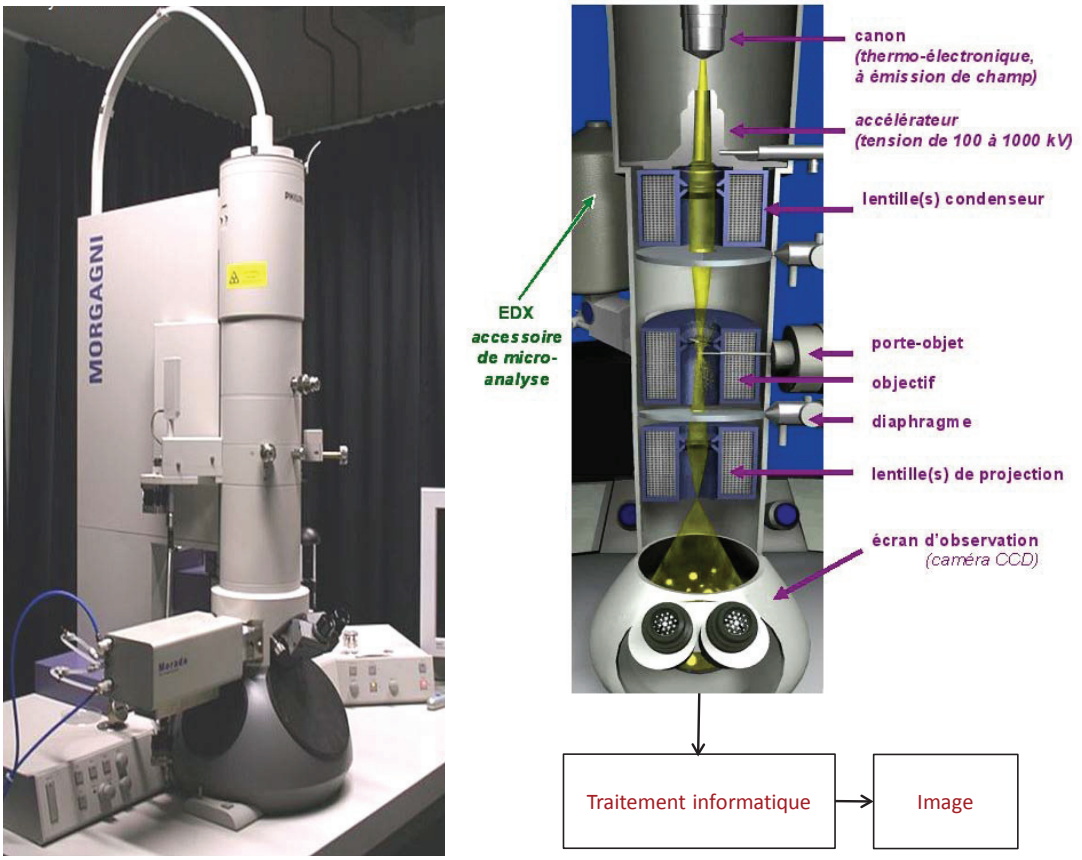


Figure II-6- *Dispositif et système optique de la microscopie électronique en transmission.*

Cette technique donne des images tridimensionnelles de l'objet et permet d'atteindre une résolution de l'ordre de l'angström (10^{-10} m). Cette technique nécessite une épaisseur d'échantillon inférieure à 2000 Å sinon pour des particules plus épaisses, les électrons qui interagissent avec la matière seront totalement absorbés.

La morphologie des différents échantillons a été étudiée par Microscopie Electronique en Transmission (MET) et par MET à Haute Résolution (MET-HR) en utilisant un appareil "JEOL 2010" fonctionnant à 200-400 kV.

Pour analyse en MET, les échantillons sont d'abord dispersés dans une solution d'éthanol. Une goutte de cette solution colloïdale de l'échantillon est alors prélevée et déposée sur un film de carbone perméable supporté sur une grille de cuivre (300 mesh). Ensuite, l'échantillon est séché à l'air libre. Ainsi, après séchage, l'échantillon peut être analysé.

III-9- Spectroscopies de Photoélectrons

III-9-1- Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. Tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium sont détectables. La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données. Sous l'impact d'un faisceau de photons X (XPS) d'énergie hυ, tout électron de cœur ayant une énergie de liaison inférieure à hυ peut être éjecté (Figure II-7). Cette énergie, caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments, est alors accessible par la relation de conservation de l'énergie :

$$\mathbf{E_L = h\upsilon - E_c}$$

Avec

E_L : Énergie de liaison (J) ;
E_c :Énergie cinétique électronique (J) ;
h : Constante de Planck (J s) (~6,626 0 755×10^{-34}) ;
v : Fréquence de radiation (s^{-1}).

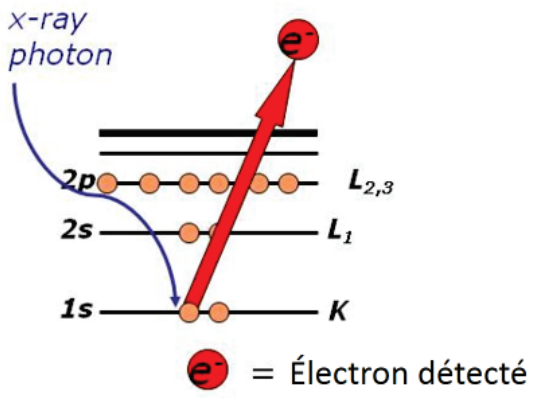


Figure II-7- *Diagramme illustrant la détection des électrons de cœur par XPS.*

La spectroscopie de photoélectrons X a été effectuée en utilisant un spectromètre Ultra Axis KRATOS équipé d'une source monochromatique 150 W Al Kα(1486,6eV) et d'un analyseur hémisphérique fonctionnant à l'énergie de passage fixe de 40eV. Les échantillons ont été pressés sur une feuille d'indium fixé au support d'échantillon et placé dans l'instrument XPS. Les énergies de liaison ont été déterminées avec une précision de ± 0,2 eV. L'ajustement de la courbe a été réalisé en utilisant une fonction mixte Gaussienne et Lorentzienne (70 :30) après traitement de la ligne de base par une fonction de Shirley (logiciel casa XPS, la version 2.0.71).

III-9-2- Spectroscopie de Photoélectrons UV (UPS)

III-9-2-1- Principe

La spectroscopie photoélectronique UV (en anglais *UV photoelectrons pectroscopy* : UPS) est une méthode de spectrométrie photoélectronique qui implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons ultraviolets (UV). Elle est utilisée pour étudier les niveaux d'énergie de la couche de valence et les liaisons chimiques, surtout le caractère liant des orbitales moléculaires.

Cette technique est particulièrement sensible à la région superficielle, jusqu'à une profondeur maximale de l'ordre de 0,1 à 1 nm. Des photons UV sont envoyés et la distribution en énergie des électrons émis est mesurée (Figure III-8). Cette technique permet de mesurer les états occupés de la bande de valence et de mesurer le travail de sortie, appelé aussi la fonction de travail, des échantillons.

Selon la loi photoélectrique d'Einstein pour une molécule libre, l'énergie cinétique (E_c) d'un photoélectron émis est

$$\mathbf{E_c = h\nu - I}$$

Avec :

h : constante de Planck ;
ν : fréquence de la lumière ionisante ;
I : énergie d'ionisation correspondant à l'énergie d'une orbitale moléculaire occupée.

Le spectre photoélectronique d'une molécule contient une série de pics, chaque niveau d'énergie correspondant à une orbitale moléculaire dans la région de valence. Aussi, la haute résolution permet l'observation de la structure fine due aux niveaux vibrationnels de l'ion

moléculaire, ce qui facilite l'attribution des pics aux orbitales moléculaires liantes, non liantes ou antiliantes.

Comme source de photons, une lampe à décharge d'hélium émettant à une longueur d'onde de 58,4 nm (ce qui correspond à une énergie de 21,2 eV) dans l'ultraviolet est utilisée. Avec cette source, une résolution en énergie de 0,02 eV est atteinte.

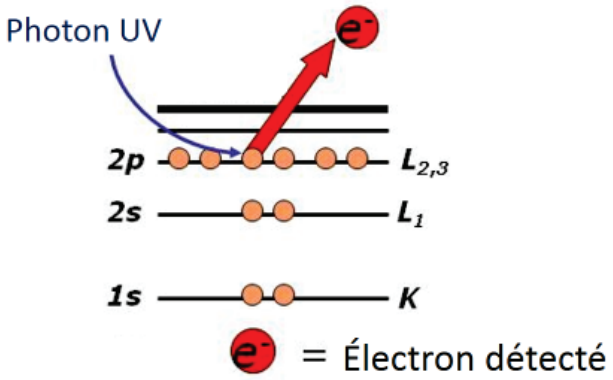


Figure II-8- *Diagramme illustrant la détection des électrons de valence par UPS.*

III-9-2-2- Fonction de Travail

Dans le cas des métaux, les bandes de valence sont remplies d'électrons jusqu'à l'énergie de Fermi (E_F). La différence d'énergie entre l'énergie de Fermi et le niveau de vide correspond à la fonction de travail (Φ) (Figure II-9-A). La fonction de travail correspond à la quantité d'énergie minimale nécessaire pour éjecter un électron du métal. Ainsi, la fonction de travail et l'énergie d'ionisation sont identiques dans le cas des métaux. La fonction de travail d'une surface est fortement affectée par l'état de la surface. La présence de quantités infimes de contamination (moins d'une monocouche d'atomes ou de molécules), ou l'apparition de réactions superficielles (oxydation par exemple) peuvent modifier considérablement la fonction de travail. Les modifications de l'ordre de 1 eV sont courantes pour les métaux et les semiconducteurs, selon l'état de la surface. Ces changements sont le résultat de la formation de dipôles électriques à la surface qui modifient l'énergie nécessaire pour qu'un électron puisse quitter l'échantillon. En raison de la sensibilité de la fonction de travail aux changements chimiques de surface, sa mesure peut donner un aperçu des états d'une surface donnée.

Dans le cas des semiconducteurs, les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par l'écart en énergie dû à la bande interdite (Eg). Dans un semiconducteur non dégénéré (ayant un niveau de dopage modéré), le niveau de Fermi est situé dans l'intervalle de bande (Figure II-9-B). Cela signifie que la fonction de travail est différente de l'énergie

d'ionisation (différence d'énergie entre les bandes de valence maximale (VBM) et le niveau de vide). Dans un semiconducteur, le niveau de Fermi devient une construction quelque peu théorique car il n'y a pas d'états électroniques autorisés dans l'intervalle de bande. Cela signifie que la distribution de Fermi est considérée comme une fonction statistique qui donne la probabilité de trouver un électron dans un état électronique donné. Le niveau de Fermi se rapporte au point sur l'échelle d'énergie où la probabilité est juste 50%. Même s'il n'y a pas d'électrons au niveau de Fermi dans un semi-conducteur, la fonction de travail peut être mesurée par spectroscopie de photoélectrons UV.

Le spectre UPS est constitué de trois caractéristiques principales:

1) Le spectre est étalonné de telle sorte que le niveau de Fermi se situe à 0 eV. Le niveau de Fermi se manifeste comme un pas puisqu'il sépare des états vides (l'UPS fonctionne seulement avec les états occupés).
2) A de faibles énergies de liaison (0- 10 eV), les structures des bandes de valence sont détectées.
3) A haute énergie de liaison, les électrons émis sont plus lents et donc ont une énergie cinétique proche de zéro après avoir quitté la surface de l'échantillon, c'est-à-dire qu'ils ont à peine assez d'énergie pour surmonter la fonction de travail du matériau

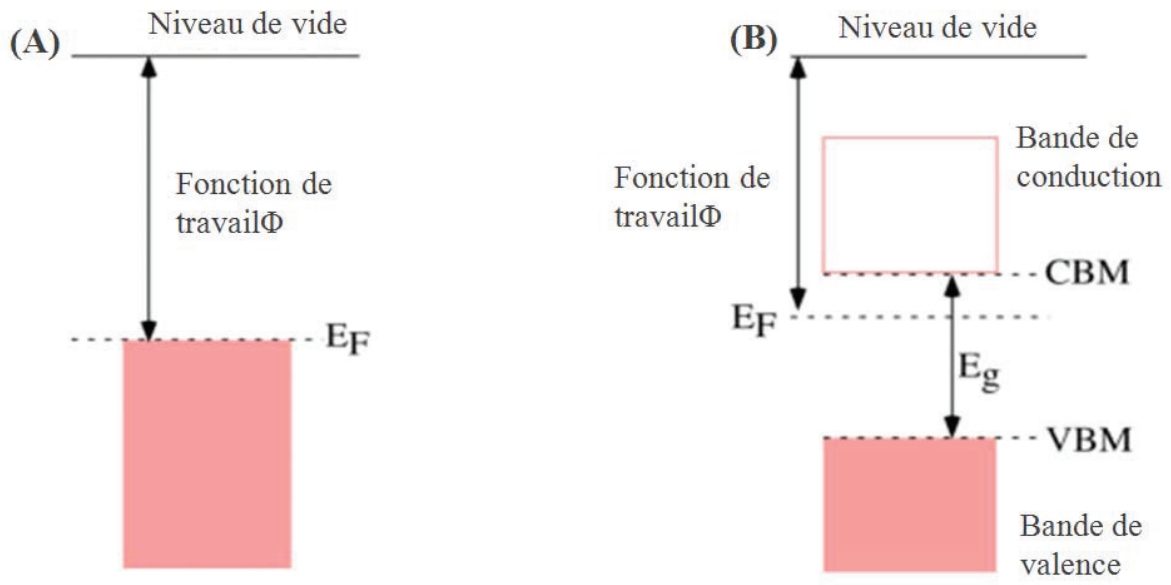


Figure II-9- *Schémas des diagrammes d'énergie (A) d'un métal, (B) d'un semiconducteur.*

Ainsi, puisque l'énergie de liaison des électrons est connue, la fonction de travail peut être déterminée, qui est juste la différence entre l'énergie des photons UV (21.21 eV Pour le rayonnement He-I) et l'énergie de liaison.

III-10-Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique de spectroscopie permettant la caractérisation des propriétés optiques du matériau étudié. Typiquement, un faisceau laser est absorbé par un échantillon. L'excès d'énergie apporté au matériau peut être dissipé par émission de lumière, ou luminescence. Comme l'excitation du matériau est produite par un faisceau lumineux, cette luminescence est appelée "photoluminescence". La photoluminescence (PL) consiste donc en une émission spontanée de lumière par un matériau sous excitation optique. Cette lumière peut être collectée, analysée spectralement, spatialement et aussi temporellement.
Dans le cas d'un semiconducteur, les électrons de la bande de valence sont excités à l'aide d'un laser avec une énergie supérieure à celle du gap et passent donc de la bande de valence à la bande de conduction. Les paires électrons-trous ainsi crées se recombinent avec émission de photons (Figure II-10). La mesure de cette énergie indique la nature de la recombinaison. La configuration expérimentale de la PL permet de collecter les photons émis et de tracer le spectre d'émission du matériau. L'étude de ce spectre fournit des informations sur différentes propriétés telles que le gap, la composition ainsi que la présence d'éventuels défauts de surface.

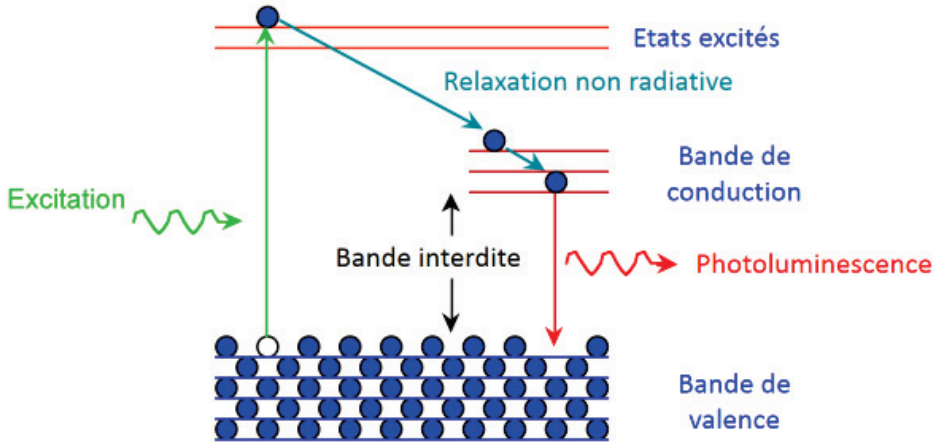


Figure II-10- *Diagramme illustrant le principe de la photoluminescence.*

En fait, la spectroscopie de photoluminescence donne seulement des informations sur les niveaux d'énergie les plus bas du système étudié. Dans les semiconducteurs la transition radiative la plus fréquente se produit entre états de la bande de conduction et états de la bande de valence séparés par une différence d'énergie appelée énergie de bande interdite ("gap"). Au cours d'une expérience de PL, l'excitation est produite par un laser à une énergie bien plus grande que l'énergie de bande interdite. Les porteurs photo-créés, électrons et trous, relaxent vers leurs bords de bande respectifs et se recombinent en émettant de la lumière à l'énergie du "gap" du semi-conducteur. Cependant, les transitions radiatives dans un semi-conducteur peuvent aussi mettre en jeu des défauts localisés ou des niveaux d'impuretés. Dans ce cas, l'analyse d'un spectre de photoluminescence permet l'identification de défauts ou d'impuretés spécifiques et l'intensité du signal de PL permet de déterminer leur concentration. Les transitions optiques de plus hautes énergies peuvent être néanmoins étudiées par spectroscopie d'excitation de la photoluminescence. Dans cette configuration, l'énergie de détection est fixée par la raie d'émission du semiconducteur et l'énergie du laser d'excitation est variée. Quand cette énergie correspond à une transition optique du spectre d'absorption du semiconducteur, le signal de PL augmente. La PL est donc analogue à la spectroscopie d'absorption et de fait identique dans le cas où les processus non radiatifs de relaxation sont négligeables. Cette technique est souvent utilisée pour les hétérostructures de semiconducteurs dont la probabilité d'absorption est faible, moins de 1%,

Dans ces conditions, une mesure directe de l'absorption est difficile. La recombinaison des porteurs photo-excités peut faire intervenir des processus radiatifs ou non. Les taux respectifs de ces processus peuvent être évalués par une étude de l'intensité du signal de photoluminescence ainsi que de sa dynamique en fonction de la température.

Le laser (source d'excitation) envoie un faisceau lumineux focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille. Après désexcitation, le matériau émet des photons qu'on fait diffracter vers un monochromateur qui sélectionne longueur d'onde par longueur d'onde et qui renvoie le faisceau vers un détecteur qui le transforme en signal électrique. Ainsi, le spectre d'émission de l'échantillon est obtenu.

Les spectres de photoluminescence ont été collectés avec un spectrofluorophotomètre (Perkin Elmer LS55 équipé d'une lampe au xénon (200-700nm) en utilisant une source d'excitation à 330 nm.

III-11- Photo-courant

L'échantillon est éclairé par une lumière monochromatique d'énergie de photon variable. L'échantillon étant polarisé par une tension continue, le photo-courant résultant est alors mesuré. A chaque longueur d'onde, le flux de photons F est mesuré et ajusté afin de maintenir le photo-courant constant.

Les expériences sont effectuées en utilisant un potentiostat Autolab PGSTAT128N de la marque Metro hm. Une lampe 250W au xénon a été utilisée comme source d'excitation UV (λ = 365 nm) et placé à une distance de 53 cm de la fenêtre du réacteur afin d'avoir une intensité de 5 $mW.cm^{-2}$. L'électrolyte est une solution aqueuse de sulfate de sodium (0,5 M). Un réacteur de 100 mL en pyrex a été utilisé comme cellule photoéléctrochimique avec une contre-électrode de Pt et une électrode de référence au calomel saturé (SCE). L'électrode de travail est une lame de verre ITO (*Indium Tin Oxide*) dont la moitié de sa surface ($1cm^2$) est recouverte par des films de catalyseurs déposés par spin-coating. L'électrode de travail est préparée selon le protocole suivant : une suspension est préparée en mélangeant 200 µL d'une solution acétylacétone/éthanol (v:v = 7:3) avec 150 mg du catalyseur. Avant utilisation, les lames ITO sont traitées dans un bain ultrason à 60 °C successivement avec l'acétone pendant 15 minutes, avec l'isopropanol pendant 15 minutes et enfin avec l'eau pendant 15 minutes. Ensuite, la lame est fixée dans le porte échantillon de l'appareil de spin-coating. Puis, la suspension fraichement préparée est déposé délicatement sur la lame à l'aide d'une seringue. Enfin, l'enceinte est fermée et l'appareil est mis en marche selon le programme suivant : 100 tpm pendant 3 min, 500 tpm pendant 2 min, 100 tpm pendant 3 min. Finalement, la lame est récupérée et mis dans l'étuve pour le sécher à 400 °C pendant 1h. La lame préparée est alors utilisée comme électrode de travail. Elle est utilisée tout d'abord pour l'analyse de photocourant puis pour l'analyse d'impédance électrochimique (en utilisant la même solution électrolytique).

III-12- Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal y(t) quand il est soumis à une perturbation x(t). Les deux signaux x(t) et y(t) sont alors reliés selon l'équation :

$$\mathbf{Y(\omega) = H(\omega)\, X(\omega)}$$

Avec

H(ω) : fonction de transfert ;
X(ω) : transformée de Fourier de x(t) ;
Y (ω) : transformée de Fourier de y(t).

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme x (t) = A sin(ωt) et la réponse du système est y(t) = B sin(ωt+ φ)

Avec

ω : pulsation ω = 2πf pour une fréquence f ;
φ : déphasage.

L'impédance électrochimique se définie comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$\boldsymbol{Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}}$$

Où, en mode potentiostatique,

ΔE(ω) : perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 ;
ΔI (ω) : réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0.

Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée. L'impédance Z(ω) est un nombre complexe qui peutêtre écrit sous deux formes équivalentes :

$$\boldsymbol{Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{i\phi(\omega)}} \; ou \qquad \boldsymbol{Z(\omega) = Z_r(\omega) + i\,Z_i(\omega)}$$

|Z | : module de l'impédance ;
φ : déphasage ;
Z_r : partie réelle ;
Z_i : partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$\boldsymbol{|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2} \; et \boldsymbol{\phi = tan^{-1}\frac{Z_i}{Z_r}} \; ou \boldsymbol{Z_r = |Z|cos\phi} et \boldsymbol{Z_i = |Z|sin\phi}$$

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisant

le système vers un équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution, une variation de potentiel et de courant est créée. Ceci a pour conséquence de conduire au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_e.

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique.

Il peut aussi se produire des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. Deux cas sont à prendre en considération : soit la cinétique de réaction est strictement contrôlée par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle diffusionnel. Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique I_f au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg.

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable.

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte Re branchée en série avec une capacité interfaciale C_{SC}. Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde, ... Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est une évolution du modèle de l'électrode bloquante où une résistance R_{CT} traduisant le transfert de charge est branchée en parallèle avec la capacité de double couche. Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg W. Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles.

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Un moyen de vérifier expérimentalement la validité et la qualité des mesures d'impédance obtenues est d'utiliser les relations de Kramers-Kronig qui permettent de relier la partie réelle et la partie imaginaire d'un spectre d'impédance. Ces relations permettent de mettre en évidence un certain nombre d'artefacts de mesure. L'utilisation de ces relations couplée à une méthode d'étude des structures d'erreurs donne la possibilité d'analyser plus finement les spectres.

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_r(\omega)$ en abscisse et $-Z_i(\omega)$ en ordonnée (contrairement aux conventions utilisées en électrotechnique). Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage φ sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats hautes

fréquences alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

IV- Tests photocatalytiques

IV-1- Mode opératoire

Tous les matériaux élaborés ont été évalués dans la réaction photocatalytique de dégradation de l'acide formique (AF) en solution aqueuse. L'acide formique est choisi comme molécule modèle en raison de sa minéralisation directe en CO_2 (gaz) et H_2O (liquide) sans formation de produits intermédiaires. D'autre part, cette réaction est l'étape finale possible dans la photodégradation de plusieurs composés organiques complexes.

Les tests photocatalytiques ont été réalisés dans 30 cm^3 d'une solution aqueuse en utilisant différentes concentrations d'acide formique. Le pH des solutions est d'environ 3,0 ± 0,5 en fonction de la concentration utilisée. Une concentration de 1 g L^{-1} de chaque échantillon a été utilisé et l'agitateur magnétique est fixé à 450 tours par minute.

Avant de commencer l'irradiation, la suspension est agitée dans l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption de l'AF à la surface du catalyseur avant l'irradiation. La concentration du substrat après est mesurée et considérée comme la concentration initiale (C_0). Des échantillons d'acide formique ont été prélevés à différents intervalles à l'aide d'une seringue de 1 mL. Le catalyseur est éliminé de la phase liquide grâce à des filtres de seringue en nylon (taille des pores: 0,45 µm). Le prélèvement est alors analysé en Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) en utilisant un appareil Varian ProStarMD équipé d'une colonne COREGEL-87H3 (300 mmx7,8 mm) et d'un détecteur UV-vis (λmax = 210 nm). Une solution d'acide sulfurique ($5x10^{-3}$ mol L^{-1}) est utilisée en tant que phase mobile circulant à 0,7 ml min^{-1}.

III-2- Dispositif Photocatalytique

La réaction photochimique a été réalisée dans un photoréacteur en pyrex (100 cm^3) équipé d'une fenêtre optique de 12,5 cm^2de surface et placé au-dessus d'une source de lumière. Cette source lumineuse est constituée d'une lampe à mercure haute pression Philips HPK 125 W qui fournit l'énergie maximale à 365 nm. Pour éviter de chauffer la solution sous irradiation UV, la lampe est placée dans une enveloppe en quartz équipée d'un tube de refroidissement pour la circulation de H_2O et d'un filtre optique de marque *Corning* 0,52 permettant le

passage uniquement des rayons UV de type A (UV-A). La distance entre le fond du réacteur et la source d'UV est fixée pour un flux de rayonnement de 5 mW min^{-1} mesurée à l'aide d'un radiomètre VLX-3W muni d'un détecteur CX-365 (UV-A). La lampe est allumée 30 min avant le début de la réaction pour stabiliser la puissance de son émission. Le dispositif expérimental du test photocatalytique, décrit ci-dessus, est présenté figure II-11.

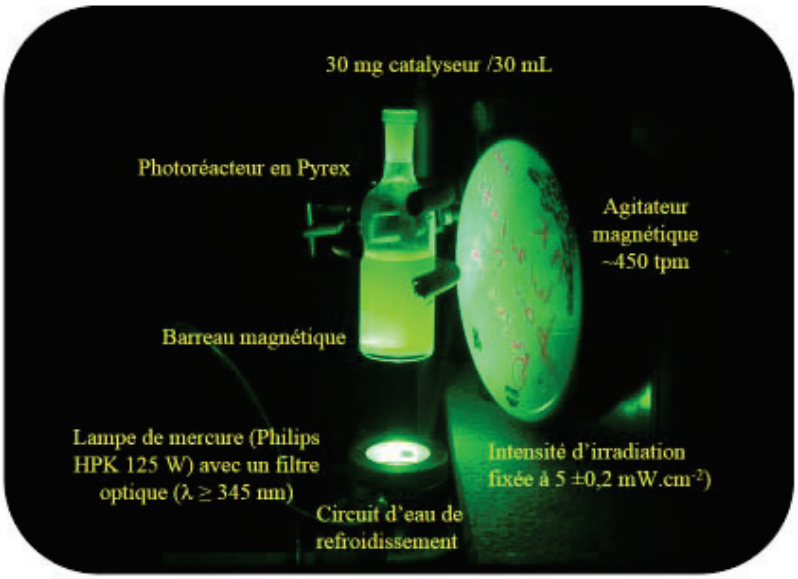


Figure II-11- *Dispositif expérimental du réacteur photocatalytique.*

III-3- Cinétique et Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de la réaction d'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Les hypothèses fondamentales, sur lesquelles il repose, sont les suivantes :

- L'adsorption des espèces présentes (molécules organiques) obéit au modèle de Langmuir : monocouche, surface homogène, aucune interaction entre les molécules adsorbées.
- Les étapes d'adsorption et désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, celle-ci est donc l'étape déterminante de la vitesse (étape lente).
- La transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$v_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k.K.Ce}{1 + K.Ce} = k\theta$$

Avec :

$\boldsymbol{v_0}$*: Vitesse initiale de la réaction de dégradation du composé organique (µmol.L^{-1}.min^{-1}) ;*

C: Concentration du composé organique (µmol L^{-1}) ;

t: Temps d'irradiation (min) (dans le cas d'une réaction photocatalytique) ;

k: Constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du composé organique (µmol L^{-1} min^{-1}) ;

K: Constante d'équilibre d'adsorption ;

θ: Taux de recouvrement en composé organique (sans unité).

Si on considère KCe<< 1, l'équation peut être simplifiée à une cinétique du premier ordre :

$$\boldsymbol{v = -\frac{dC}{dt} = k.K.Ce = k'.Ce}$$

Avec : *k': La constante de vitesse apparente (min^{-1}).*

De la même manière, une linéarisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood permet de déterminer les constantes de vitesse (k et k') et la constante d'équilibre d'adsorption (K):

$$\boldsymbol{\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k.K}.\frac{1}{Ce}}$$

Avec :

Ce: Concentration initiale du composé organique (µmol L^{-1}) ;

v_0: Vitesse initiale de la réaction de dégradation du composé organique (µmol L^{-1} min^{-1}).

V- Méthode analytique : Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC)

V-1-Principe

La chromatographie liquide à haute performance est une technique de séparation basée sur des phénomènes d'échange (adsorption, partage, échange d'ions, etc.) entre une phase stationnaire (solide ou gel) et une phase mobile (liquide). La phase mobile est un solvant injecté à grande vitesse (à haute pression) dans une colonne garnie de phase stationnaire. Cette méthode permet notamment l'analyse de très faibles quantités de molécules non volatiles (masse moléculaire très élevée), thermosensibles ou de polarité élevée.

IV-2-Appareil et conditions chromatographiques

Afin d'identifier et quantifier l'acide formique, des analyses HPLC sont effectuées en utilisant une chaine chromatographique de marque VARIAN ProStar couplée à un détecteur UV-Vis de simple longueur d'onde. La colonne utilisée COREGEL-87H3 fonctionne sur le mode d'exclusion ionique (les acides organiques sont séparés et élués en fonction de leur pKa) de

dimensions 300 mm x 7,8 mm. La phase mobile utilisée est une eau acidifiée par H_2SO_4 (5.10^{-3} mol L^{-1}) et le débit est fixé à 0,7 mL min^{-1}. La longueur d'onde de détection a été fixée à 210nm et le volume d'injection est 50 µL. Selon ces conditions chromatographiques, le temps de rétention de l'acide formique est à environ 13 min.

Références

[1] M. Meksi, Elaboration et caractérisation de matériaux hybrides à base de titanates nanotubes : Application dans la dégradation photocatalytique des molécules organiques, (2015).

[2] A. Turki, Elaboration et caractérisation de matériaux hybrides à base de titanates nanotubes : Application dans la dégradation photocatalytique des molécules organiques, (2013).

[3] J. Lynch, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels –Manuel pratique de caractérisation–, TECHNIP, Paris (2001).

[4] N.Broll, Caractérisation des solides cristallisés par diffraction X, Techniques de l'ingénieur, Ed CNRS, France (1996) 1-6.

[5] D. David et R. Caplain, Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, Ed Eyrolles, France (1988) 199-200.

[6] ICDD-JCPD International Center for Diffraction Data © (1997).

[7] V. Uvarov, I. Popov, Mater. Charact. 58 (2007)883-891.

[8] J.H. Van Der Maas EtHeyden, "Basic Infrared Spectroscopy", Second edition, (1972).

[9] R. Jurgen Meyer-Arendt, Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition, Ed Prentice-Hall Inc, (1995).

[10] D.W. Turner,M.L.Al-Joboury, J. Chem. Phys., 37(1962) 3007.

[11] P. W. Atkins, J. de Paula ,"Chimie physique" 3e édition française, Ed Boeck, 912.

Chapitre III :

Etude des Nanocomposites Hybrides Polyhydroxyfullerène – TiO_2 Nanotubes

L'insertion d'allotropes de carbone comme le fullerène au dioxyde de titane connaît un développement considérable dans la littérature. Ces nanomatériaux ont été utilisés pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques, en particulier les colorants en milieu aqueux à la fois sous ultra-violet (UV) et sous lumière visible. Cependant, rares sont les recherches utilisant d'une part des fullerènes fonctionnalisés comme le PHF et d'autre part du dioxyde de titane possédant une morphologie nanotubulaire.

Dans ce chapitre, nous étudierons l'effet de l'ajout du PHF sur les propriétés texturales, structurales et morphologiques de nanotubes de TiO_2. Ensuite, nous discuterons les paramètres importants conduisant à une meilleure propriété photocatalytique des nanocomposites PHF-TiO_2 nanotubes.

Partie 1 : Fonctionnalisation du fullerène

I-Introduction

Les cages de fullerène sont fortement hydrophobes et insolubles dans l'eau et dans la plupart des solvants polaires [1] ce qui limite leur champs d'application, en particulier, dans les milieux aqueux. Par conséquent, plusieurs approches ont été décrites dans la littérature pour la fonctionnalisation du fullerène avec des groupements hydroxyles pour former le polyhydroxyfullerène (PHF), appelé également fullerènol [2-4] (Figure III-1).Cette molécule est considéré comme le dérivé de fullerène le plus prometteur, particulièrement pour sa solubilité élevée dans l'eau [5-9].

Dans ce qui suit, nous allons détailler la synthèse du PHF. Ensuite, une caractérisation poussée sera conduite pour vérifier l'efficacité de la méthode d'oxydation utilisée.

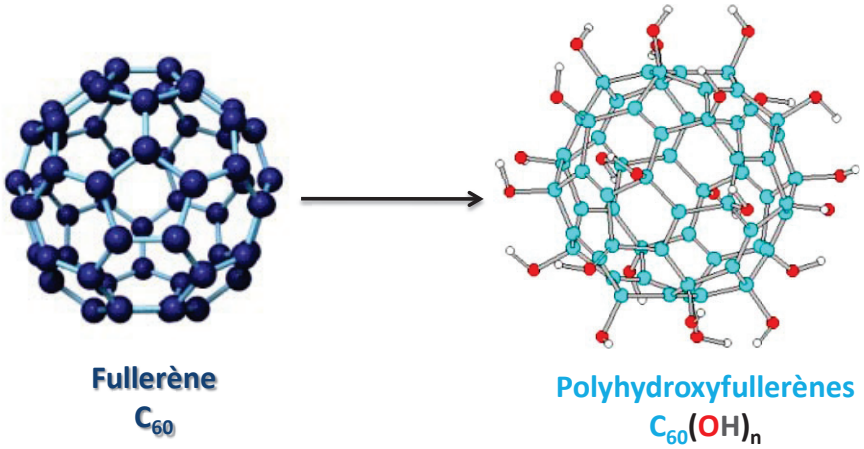


Figure III-1- *Structures du fullerène et du polyhydroxyfullerène.*

II-Synthèse de polyhydroxyfullerène (PHF)

Afin de fonctionnaliser le fullerène, nous avons utilisé la méthode décrite par Wang et al. [10].Typiquement, un mélange de C_{60} (72 mg, 0,1 mmol), des pastilles de NaOH (240 mg, 6 mmol) et d'eau oxygénée à 30% (6 mmol) est broyé dans un mortier en agate à l'air et à température ambiante jusqu'à formation d'une pâte de couleur jaune-brun (environ 15 min). Au mélange précédent est ajouté 50 mL d'eau déminéralisée et l'ensemble est soumis à une agitation vigoureuse pour extraire le polyhydroxyfullerène. La phase aqueuse riche en PHF est récupérée par filtration. Le filtrat obtenu est concentré à un volume de 5 mL (solution de couleur brun jaune). A ce stade, l'ajout du méthanol (goutte à goutte) conduit à la précipitation du PHF (solide brun). Le précipité est lavé trois fois avec du méthanol pour éliminer la soude résiduelle. Enfin, le produit obtenu est séché à l'étuve à 80°C pendant 24h.

III-Caractérisation physico-chimique du PHF

III-1-Propriétés structurales

III-1-1-Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

Les spectres infra-rouge du fullerène et du polyhydroxyfullerène sont consignés sur la figure III-2. Le spectre du fullerène présente des bandes de vibration à 505 et 663 cm^{-1} en accord avec les bandes infrarouges actives, théoriquement calculées, du C_{60} hautement symétrique [11,12]. La bande de vibration ν(C = C) de la cage C_{60} est également observée à 1619 cm^{-1}.

Enfin, une bande large est observée vers 3437 cm^{-1} et est attribuée au mode de vibrationν(O - H).

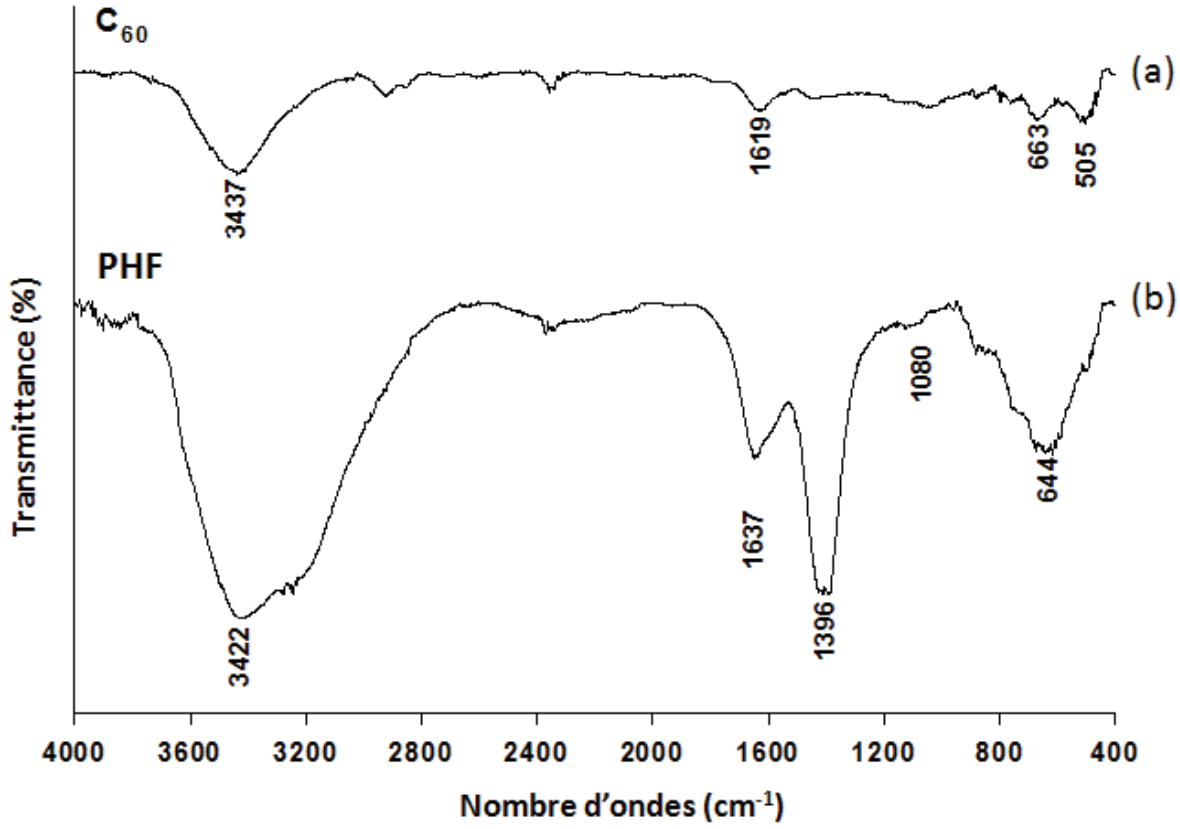


Figure III-2- *Spectres infra-rouge (a) du fullerène et (b) du PHF.*

Après oxydation, les bandes principales caractéristiques de C_{60} sont toujours présentes mais avec une intensité plus élevée suggérant une baisse de la symétrie C_{60} tandis que de nouvelles bandes caractéristiques des fullerenols sont observées [13]. Les bandes à 1396 cm^{-1} (fort) et à environ 1080 cm^{-1} (faible) correspondent respectivement aux vibrations δ_s(C-O-H) et ν(C-O) des liaisons C-O-H des fullerènols. La bande ν(C=C) tend également à se déplacer légèrement vers des valeurs plus élevées en nombres d'ondes (1637 cm^{-1}) et à augmenter en intensité. Selon Xing et al. [14], ce décalage pourrait être lié à l'apparition d'une contribution supplémentaire attendue dans leur cas vers 1710 cm^{-1} et correspondant à une bande de vibration d'élongation due à des groupements carbonyles. Cependant, l'absence d'un épaulement clair dans notre cas dans cette zone ne permet pas de confirmer définitivement quant à la présence de groupements carbonyles. Enfin, après oxydation, la bande ν(O -H) devient plus large et est centré maintenant à 3422 cm^{-1} suggérant une augmentation de la population en groupements OH de nature différente (hydroxyles, OH de groupements

carboxyliques). Ces résultats suggèrent fortement la formation en larges quantités de groupements hydroxyles à la surface du C_{60} après fonctionnalisation.

III-2- Propriétés optiques

La figure III-3 représente le spectre d'absorption UV-visible du C_{60} dissout dans le benzène (Fig.III-1 A) et du PHF dans l'eau (Fig.III-1 B). Le spectre UV-visible du C_{60} présente principalement deux bandes : la première se situe vers 260 nm et est attribuée à la transition dipolaire de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) à la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) ; la seconde contribution vers 310 nm correspond quant à elle à la transition π-π * de C_{60} [15].

Après fonctionnalisation, le spectre du PHF présente une absorption maximale à 260 nm attribuée à la transition π -π* dues aux groupements C=C. Le spectre de PHF montre également un épaulement à 330 nm attribué à la transition n-π* des liaisons C=O.

L'étude par spectroscopie UV-Visible permet également de déterminer les valeurs de largeur en énergie de la bande interdite (E_g) pour le fullerène et le fullerenol en utilisant la méthode Kubelka-Munk. Les courbes $F(R)hv^{1/2}$ en fonction de hv plots ont ainsi été déterminées en considérant une transition indirecte pour la bande interdite (annexe n° 3). Les résultats montrent des valeurs autour de 1,8 eV pour le fullerène et de 2,2 eV pour PHF. Cette augmentation significative de la valeur Eg après fonctionnalisation est liée à la présence de groupements oxygénés à la surface de fullerène par analogie à ce qui est connu pour le graphène [16].

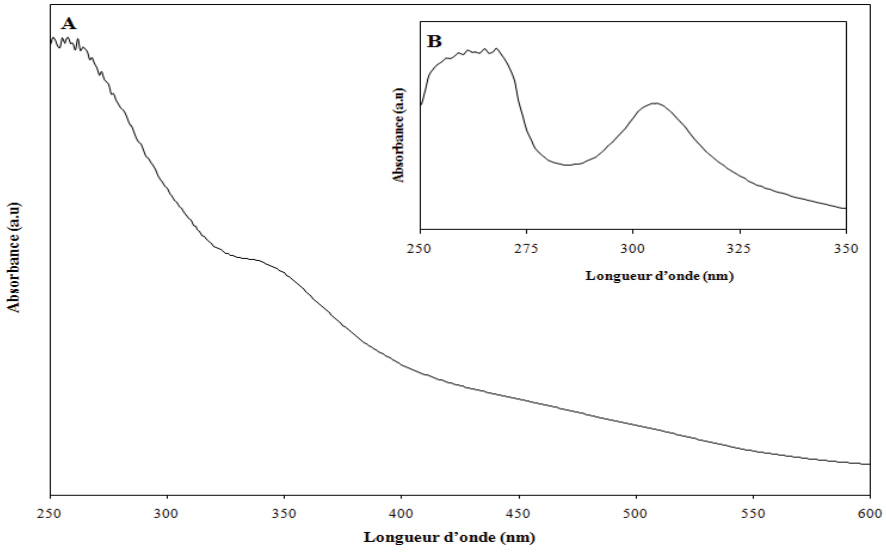


Figure III-3- *Spectres d'absorption UV-vis de (A) PHF dans l'eau et (B) C_{60} dans le benzène.*

III-3-Stabilité thermique

Pour obtenir plus d'informations sur la stabilité thermique du PHF, des analyses thermogravimétriques ont également été effectuées. Les profils thermogravimétriques de PHF et de C_{60} sont représentés figure III-4. Le C_{60} montre une combustion complète sous air autour de 600 °C (Figure III-4-A). A l'inverse, le PHF présente une décomposition beaucoup plus progressive et lente avec une perte en masse totale d'environ 8,5% entre la température ambiante (25°C) et 800°C (Figure III-4B). La première perte d'environ 3,8% est observée entre 60 et 160°C. Celle-ci est attribuée à une désorption des molécules physisorbées, principalement de l'eau et du méthanol. Une seconde perte en masse de 3,7% est ensuite observée entre 160 et 680 °C due probablement à une perte progressive d'eau de structure associée à la présence de groupements oxygénés. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Husebo et al. [17].

Les résultats de caractérisation montrent clairement l'oxydation du fullerène en polyhydroxyfullerène (PHF). Le PHF sera utilisé dans la partie suivante en combinaison avec les nanotubes de TiO_2 (HNT400).

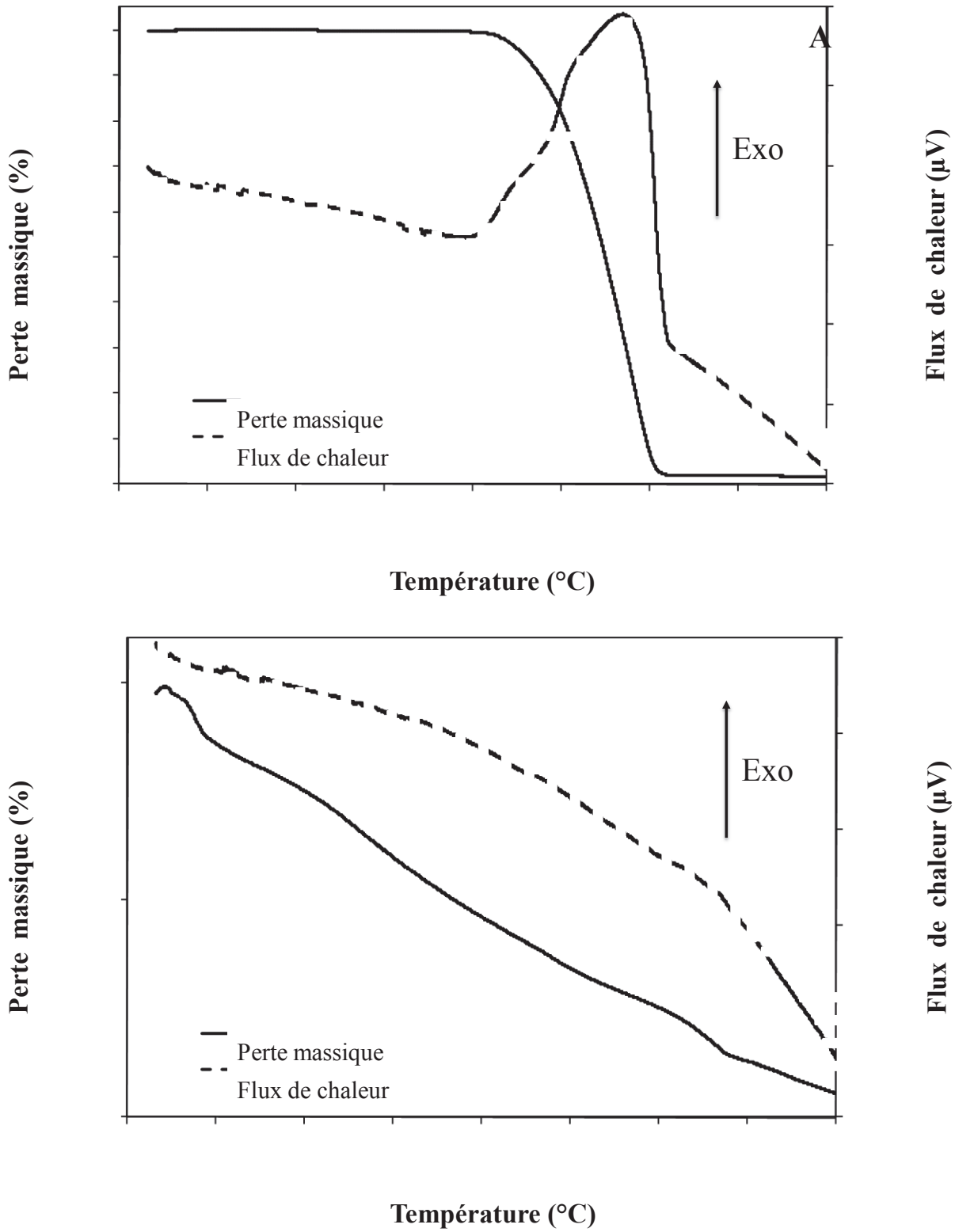


Figure III-4- *Analyse thermogravimétrique de (A) fullerène et (B) PHF. Vitesse de chauffage 5°.min^{-1} sous air.*

Partie 2 : Les nanocomposites hybrides PHF-TiO_2 nanotube

I-Introduction

Au cours de cette partie du présent chapitre, une méthode nouvelle pour élaborer des PHF-TiO_2 nanotubes est présentée. Cette méthode a été, tout d'abord, optimisée et ensuite utilisée pour étudier l'effet de la teneur en PHF sur les performances photocatalytiques. Enfin, une étude cinétique a été menée et les propriétés photocatalytiques ont été corrélées avec les propriétés texturales, structurales et photoélectrochimiques. Enfin, un mécanisme décrivant la séparation des paires électron-trou photogénérés a été proposé.

II- Les méthodes d'élaboration des systèmes hybrides PHF-TiO_2 nanotubes

L'introduction du PHF a été réalisée en suivant la méthode d'imprégnation à humidité naissante qui consiste à mettre le support au contact avec le dopant en utilisant le minimum d'eau pour former une pâte homogène. L'avantage de cette méthode est le contrôle de la quantité du dopant ajouté puisqu'elle n'est pas conditionnée par la capacité d'échange ionique. Ainsi, l'insertion de PHF débute par la dissolution de x% en masse de PHF (x = 0,5, 1, 2 et 5%) dans un volume d'eau ($V = 2V_{poreux}$, $V_{poreux} \approx 0,5$ mL g^{-1}). Ensuite, les nanotubes calcinés à 400°C (HNT400, TiO_2 anatase) ou non calcinés (HNT, hydrogénotitanate, $Na_{2-x}H_xTi_2O_5.H_2O$ avec $x \leq 2$) sont alors ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation pendant 15 min afin de former une pâte homogène. Enfin, la pâte formée est séchée à 80°C pendant 24h. Les matériaux obtenus seront nommés respectivement (HNT400-x%PHF) ou bien (HNT-x%PHF). Nous avons également évalué l'effet d'un dernier post-traitement thermique en fin de préparation du nanocomposite en recalcinant les différents matériaux à 400°C sous air avec une montée de 2 ° min^{-1}. Cette dernière recalcination transforme l'hydrogénotitanate imprégné par PHF en anatase [18]. Les matériaux obtenus sont nommés HNT400-x%PHF-400 et HNT-x%PHF-400 (Schéma III-1).

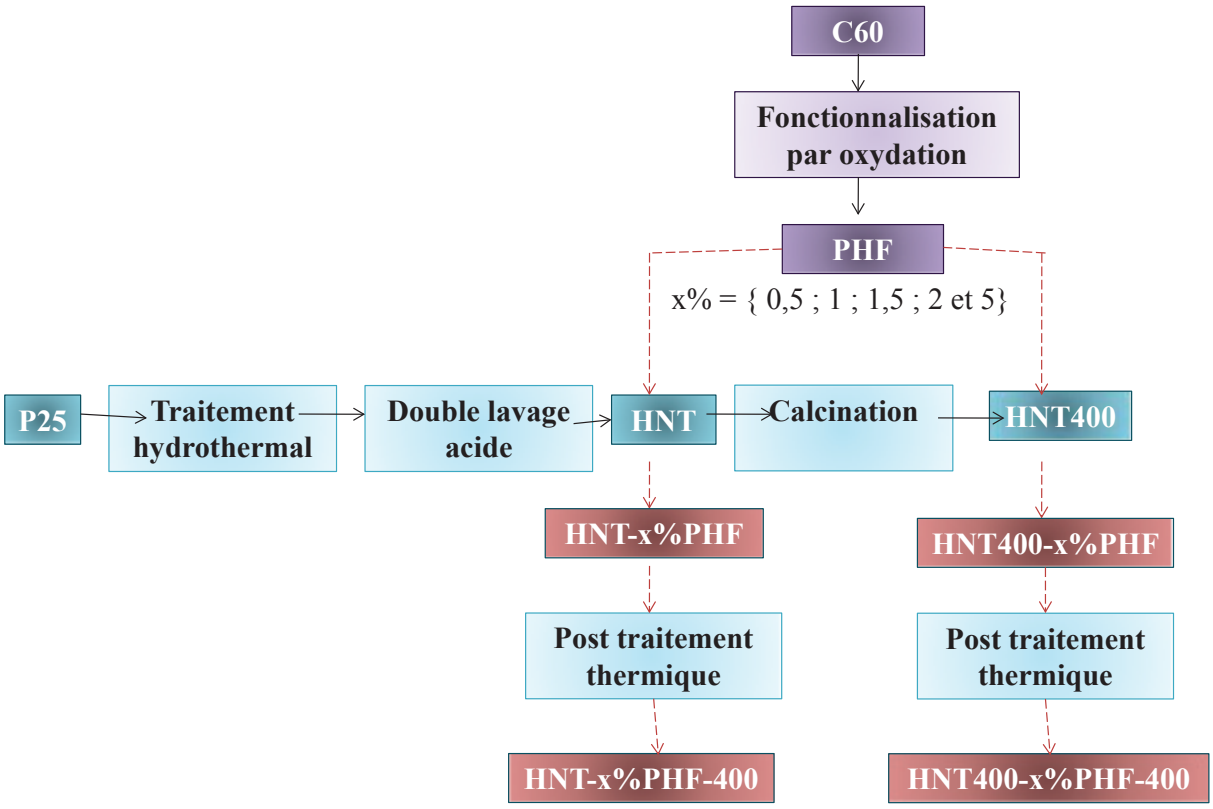


Schéma III-1-*Schéma illustrant la méthode d'élaboration des matériaux PHF-TiO_2 nanotubes.*

III- Etude de l'adsorption du PHF sur les nanotubes de TiO_2

III-1- Protocole d'étude des modèles d'isothermes d'adsorption du PHF

Le principe d'élaboration des nanocomposites PHF-TiO_2 est basé sur le phénomène d'adsorption des molécules hydrophiles PHF à la surface des nanotubes de TiO_2 en solution aqueuse. Afin d'étudier ce phénomène, l'isotherme d'adsorption du PHF a été obtenue en faisant varier la concentration de PHF entre 20 et 400 mg L^{-1}. L'expérience consiste à mettre en suspension l'adsorbant (1g L^{-1}) en présence d'une solution de PHF (V = 50 mL). L'ensemble est maintenu sous agitation vigoureuse (~ 1000 tours par minute) à la température ambiante pendant une heure (temps de contact suffisant pour obtenir un équilibre d'adsorption du PHF sur TiO_2). Ensuite, la suspension est centrifugée à une vitesse de 10 000 tours par minute pendant 30 min afin de séparer le solide de la phase liquide. Le surnageant est récupéré puis centrifugé encore une fois pour assurer une bonne séparation des phases. Enfin, la concentration de PHF est déterminée en utilisant un spectrophotomètre UV en suivant l'absorption à λ = 330 nm (maximum d'absorption du PHF). La concentrationà l'équilibre en PHF est alors obtenue en utilisant l'équation 1.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \qquad \text{(Eq.1)}$$

Où C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre en PHF (mg L^{-1}); V est le volume de la solution de PHF (L) et m est la quantité d'adsorbant (g).

Dans cette étude, l'évaluation des résultats expérimentaux a été effectuée en faisant appel au modèle de Langmuir selon l'équation 2.

$$Q_e = Q_m \frac{K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \qquad \text{(Eq.2)}$$

Où Q_e est la quantité de soluté adsorbée (mg g^{-1}) ; Q_m est la capacité maximale d'adsorption (mg g^{-1}) ; C_e est la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg L^{-1}) et K_L est la constante d'adsorption à l'équilibre (L mg^{-1}).

Les paramètres des isothermes ont été déterminés en traçant la forme linéaire de cette fonction selon l'équation 3.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m \times K_L \times C_e} \qquad \text{(Eq.3)}$$

III-2- Etude des isothermes d'adsorption du PHF

Dans cette partie, notre objectif principal est d'évaluer la capacité d'adsorption de TiO_2 et de déterminer le mode d'adsorption du PHF en fonction de sa teneur ajoutée. Les isothermes d'adsorption de PHF sur HNT400 et TiO_2P25 utilisé comme référence, sont reportées sur la figure III-5 A et B, respectivement. Une comparaison est alors effectuée entre les quantités obtenues expérimentalement et celles attendues considérant le modèle de Langmuir.

L'examen de la figure III-5 permet de faire les remarques suivantes :

- Pour les faibles concentrations en PHF, le modèle de Langmuir est bien en accord avec les résultats expérimentaux dans le cas des deux matériaux ce qui signifie qu'une monocouche de PHF se forme à la surface des matériaux.

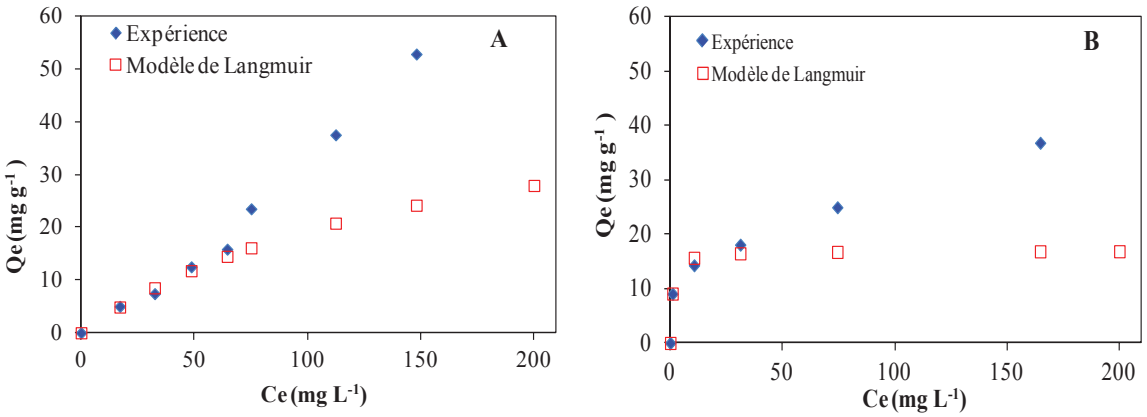


Figure III-5-*Isothermes d'adsorption de PHF sur HNT400 (A) et TiO_2P25 (B). Une comparaison est effectuée entre la quantité obtenue expérimentalement et la quantité attendue considérant un modèle de Langmuir.*

- Néanmoins, dans le cas de HNT400, à partir d'une concentration en PHF de 65 mg L^{-1} correspondant à 15 mg de PHF adsorbé par gramme de catalyseur (1,5% en masse de PHF), les quantités expérimentales de PHF adsorbé sont plus élevées que les valeurs calculées par le modèle de Langmuir. Ce résultat peut être expliqué par la formation d'une multicouche de PHF à la surface deHNT400. Le taux de recouvrement ($\theta = Q_{ads}/Q_{max}$) peut aussi être calculé. A la concentration de 65 mg L^{-1}, seulement 30% de la surface de HNT400 est recouverte. Ce résultat suggère que la formation de la multicouche commence bien avant le recouvrement total de la surface de HNT400.
- Dans le cas du TiO_2P25, les courbes expérimentales de quantité en PHF diffèrent de celles obtenues selon le modèle de Langmuir dès une concentration en PHF de 25 mg L^{-1}. Cependant, de par la faible surface spécifique du P25, cette divergence coïncide avec un recouvrement complet de la surface du P25 par une monocouche de PHF. La multicouche commence donc à se former dès une concentration faible en PHF (~ 0,6 % massique en PHF).

Ces résultats sont résumés sur le schéma III-2.

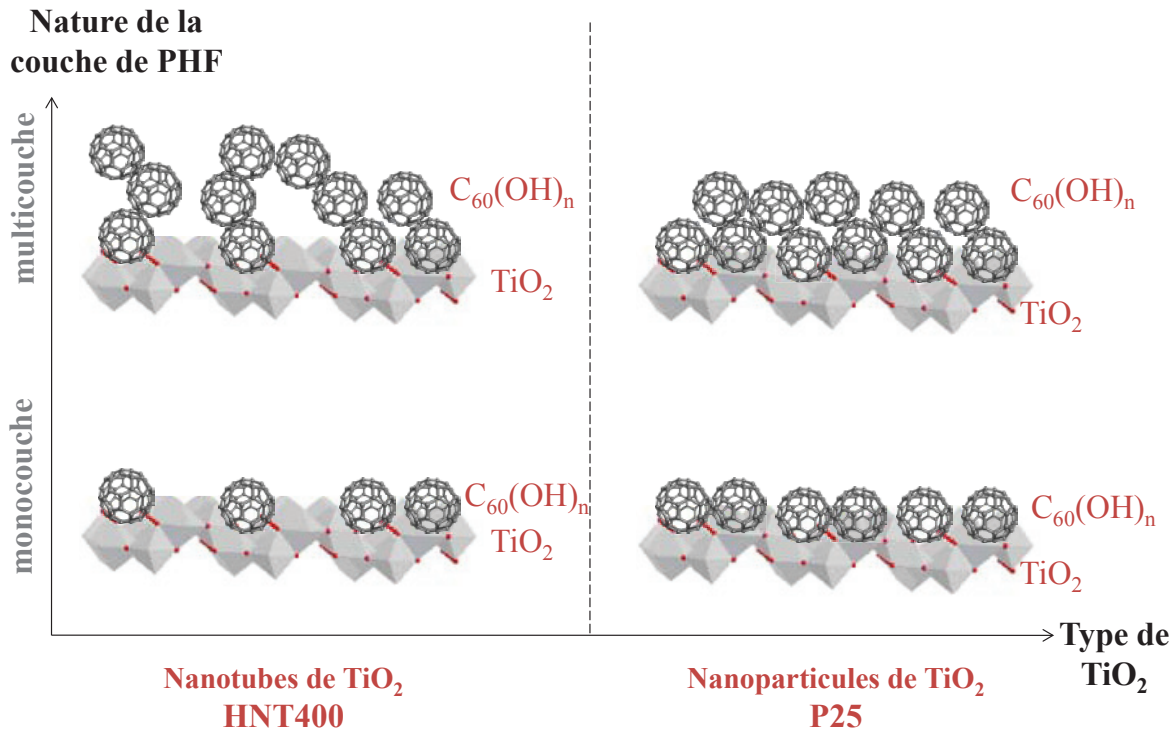


Schéma III-2- *Schéma de comparaison de l'adsorption du PHF à la surface du HNT400 et du TiO_2P25.*

Les paramètres d'adsorption sont alors obtenus après linéarisation du modèle de Langmuir et ce pour les faibles concentrations en PHF. Par la suite, les constantes d'adsorption et les quantités adsorbées maximales ont été déduites et résumées dans le tableau III-1. Les coefficients R^2 permettent de vérifier que le modèle de Langmuir est en accord avec les résultats expérimentaux.

Tableau III-1- *Paramètres des isothermes d'adsorption du PHF surHNT400 et TiO_2P25.*

Matériaux	Q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2
HNT400	50	0,0063	0,966
TiO_2P25	17	1,1569	0,959

D'après le tableau III-1, il est important de souligner que la quantité de PHF adsorbée (monocouche), dans le cas du TiO_2 nanotube (HNT400), est nettement supérieure à celle observée dans le cas du TiO_2P25. Ce résultat est attribuable à la surface spécifique élevée du TiO_2 nanotube. En effet, la surface spécifique du TiO_2 nanotube est d'environ 248

$m^2\ g^{-1}$ contre 50 $m^2\ g^{-1}$ pour TiO_2P25 [19]. En outre, la faible constante d'adsorption (K_L) observée dans le cas du HNT400 pourrait être attribuée à une faible interaction entre le PHF et le TiO_2 nanotube ce qui est en accord avec le taux de recouvrement obtenu ($\theta \approx 30\%$).

IV- Influence de la structure du TiO_2

L'élaboration de PHF-TiO_2 a été réalisée en utilisant deux méthodes légèrement différentes. Comme présenté dans la figure III-4, le premier catalyseur est préparé par addition de x% (ici x = 1%) en masse de PHF sur les hydrogénotitanates ''TiO_2 orthorhombique'' (HNT-1%PHF) suivi d'une calcination à 400°C (HNT-1%PHF-400). La seconde méthode consiste en une imprégnation de la même concentration en PHF sur les nanotubes de TiO_2 (HNT400-1%PHF) préalablement obtenus par calcination des hydrogénotitanates à 400 °C ''TiO_2 anatase'' suivie d'un deuxième post-traitement thermique à 400 °C sous air (HNT400-1%PHF-400). Ainsi, ces deux méthodes diffèrent principalement par la structure du matériau du départ (orthorhombique ou anatase).

IV-1- Analyse texturale

L'analyse texturale de ces nanocomposites par adsorption-désorption d'azote à 77Kmontre des isothermes de type IV ayant des boucles d'hystérésis du type H3 caractéristiques de particules donnant lieu à des pores en forme de fente (Figure III-6).

Les propriétés texturales des différents matériaux PHF-TiO_2 sont présentées dans le tableau III-2.

L'addition de PHF à l'hydrogénotitanate avant calcination à 400 °C (HNT-1%PHF-400) aux nanotubes de TiO_2 est accompagnée d'une création d'une porosité intergranulaire expliquant l'augmentation de la surface spécifique (Figure III.6). Bien que cette augmentation soit faible, elle reste significative (de 248 $m^2\ g^{-1}$ pour HNT400 à 282 $m^2\ g^{-1}$ pour HNT-1%PHF-400) étant donné la faible quantité de PHF ajoutée. A l'inverse, la surface spécifique de HNT400-1% PHF-400 ne montre pas de variations notables par rapport à HNT400. Ce résultat montre clairement l'influence de la structure du TiO_2 de départ sur les propriétés texturales du nanocomposite PHF-TiO_2. Si les pores détectés par BET sont considérés de forme cylindrique, il est intéressant de noter que leur taille est alors proche de celle attendue pour le diamètre interne des nanotubes de TiO_2 (~ 6 nm).

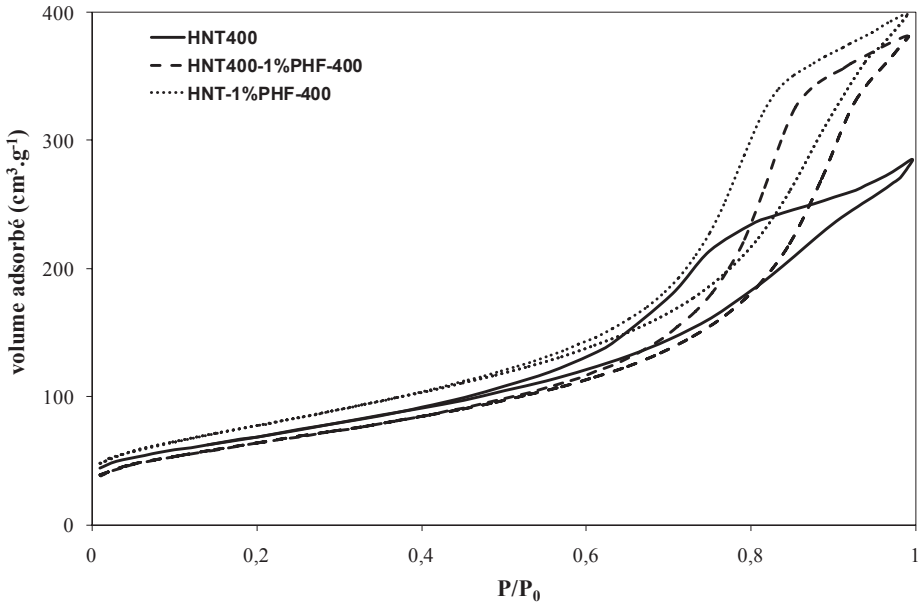


Figure III-6- *Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 pour HNT400, HNT400-1%PHF-400 et HNT-1%PHF-400.*

Tableau III-2- *Propriétés texturales des différents nanocomposites 1%PHF-HNT400.*

Matériaux	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)
HNT400	248	0,45
HNT400-1%PHF-400	232	0,59
HNT-1%PHF-400	282	0,62

IV-2- Analyse structurale par DRX et Raman

Les diffractogrammes des matériaux HNT, HNT400, HNT-1%PHF et des différents composites PHF-HNT400 sont consignés sur la figure III-7. Les nanomatériaux HNT synthétisés (avant calcination) présentent des raies de diffraction intenses à 10,0, 24,6, et 48,5 °, qui sont attribués à une phase orthorhombique du type $H_2Ti_2O_5.H_2O$ [20]. Selon la figure III-7, les diffractogrammes des échantillons ayant subi une ou deux calcinations à 400 °C (HNT400, HNT-1%PHF-400, HNT400-1%PHF, HNT400-1%PHF-400) montrent essentiellement des profils similaires avec des raies de diffraction caractéristiques à 25,4, 38,1, 48,3, 54,0, 55,1et 62,8° attribuées respectivement aux réflexions (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) et (2 0 4) de la phase anatase [18]. Par conséquent, l'étape de calcination entraîne la transformation de la phase orthorhombique $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ en une phase anatase TiO_2 en accord avec les résultats précédents [18].

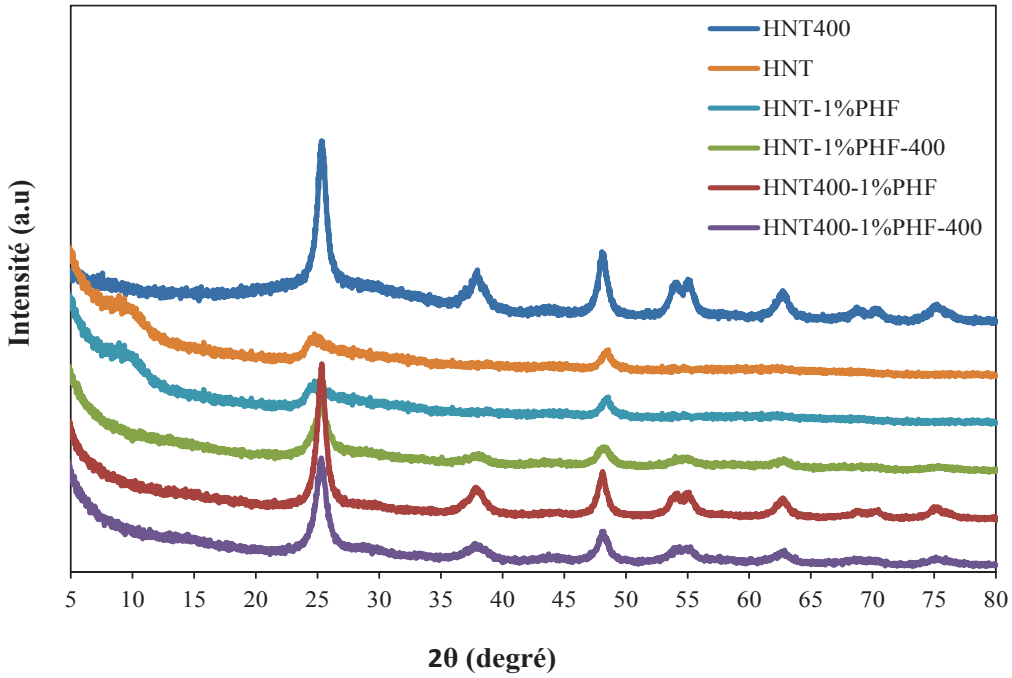


Figure III-7- *Diffractogrammes RX de HNT, HNT400, HNT-1%PHF et des différents PHF-HNT400 préparés par différentes méthodes d'élaboration.*

L'analyse des diffractogrammes RX montre que la cristallinité du matériau final dépend fortement de la méthode de préparation. En effet, l'addition de PHF sur les hydrogénotitanates avant le post-traitement thermique conduit à un faible degré de cristallisation de la phase anatase même après calcination à 400 °C. Au contraire, l'addition de PHF sur le TiO_2 nanotube (HNT400) déjà calciné permet d'obtenir une meilleure cristallinité du matériau.

La taille moyenne des cristallites d'anatase a été ensuite calculée (tableau III-3) en utilisant l'équation de Scherrer. Les deux échantillons de TiO_2 contenant 1% de PHF, HNT400-1%PHF-400 et HNT-1%PHF-400 présentent des tailles de cristallites similaires de respectivement 7,4 et 7,1 nm montrant que le procédé d'élaboration des nanocomposites PHF-HNT ne modifie pas significativement la taille des cristallites de TiO_2.

Tableau III-3- *Taille des cristallites de HNT400 et des nanocomposites 1%PHF-HNT (HNT-1%PHF-400 et HNT400-1%PHF-400).*

Matériau	Taille des cristallites (nm)
HNT400	10
HNT400-1%PHF-400	7,4
HNT-1%PHF-400	7,1

Afin de mieux discerner l'effet de la méthode d'insertion de PHF sur les propriétés structurales des nanotubes de TiO_2, l'analyse Raman a été également effectuée. Les spectres Raman des nanocomposites HNT-PHF sont présentés dans la figure III-8.

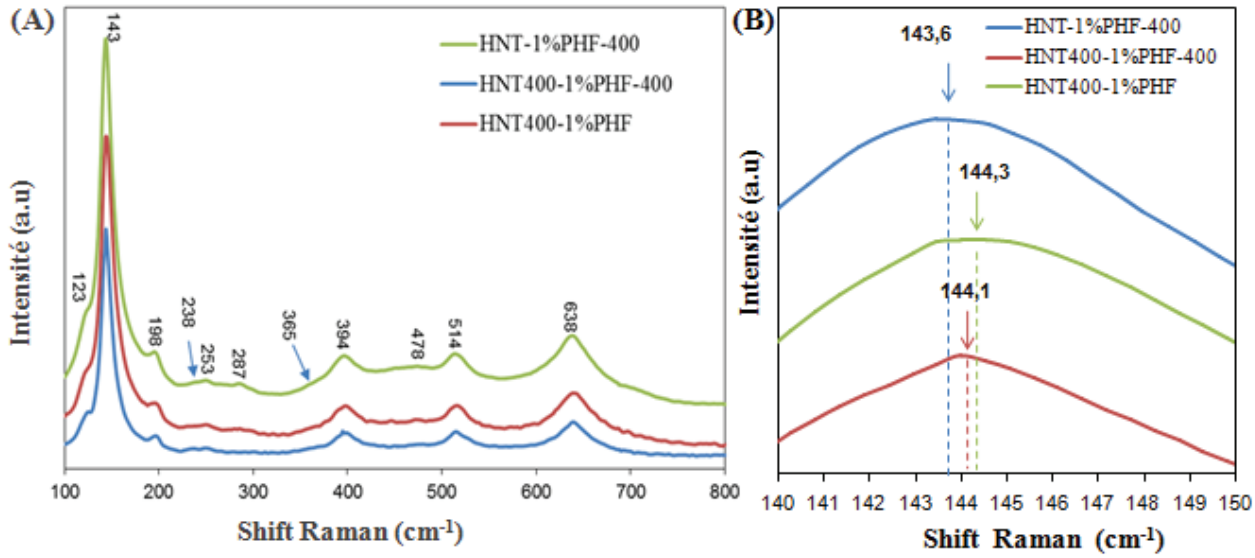


Figure III-8- *A) Spectres Raman des échantillons HNT-1%PHF-400, HNT400-1%PHF-400 et HNT400-1%PHF.B) Zoom sur la zone 100-200 cm^{-1}.*

La phase anatase donne lieu à des bandes de vibration à 144, 198, 394, 514 et 638 cm^{-1} correspondant respectivement aux modes actifs E_{1g}, E_{2g}, B_{1g}, B_{1g}/A_{1g} [20]. En outre, des bandes faibles supplémentaires liées à la présence de la phase TiO_2(B) peuvent être détectés à 123 (sh), 238, 253, 287, 365 (sh), et 478 cm^{-1} [21,22].

Les résultats antérieurs acquis par Turki et al. [18] ont montré que TiO_2(B) est une phase intermédiaire qui se forme au cours de la transformation des hydrogénotitanates en anatase. Cependant, par rapport à HNT400 pur [18], l'intensité relative des bandes de vibration liées à TiO_2(B) est ici légèrement plus intense après calcination à 400 °C. Ceci est probablement dû à la présence du PHF qui retarde, dans une certaine mesure, la transformation complète en anatase. En outre, les bandes attribuées à la phase TiO_2(B) tendent à diminuer en intensité lors du passage de HNT-1%PHF-400 à HNT400-1% PHF et enfin à HNT400-1%PHF-400. Ceci est en accord avec les résultats de diffraction des rayons X montrant une augmentation de la cristallinité de la phase anatase si le PHF est ajouté après calcination de HNT. Par ailleurs, un décalage vers le rouge du mode E_{1g} de la phase anatase peut être noté. HNT-1%PHF-400 présente un mode de vibration à 143,6 cm^{-1} contre 144,2 cm^{-1} pour HNT400 [20], 144,3 cm^{-1} pour HNT400-1%PHF et 144,1 cm^{-1} pour HNT400-1%PHF-400 (Figure III-8B). Selon Huo

et al. [23], ce décalage est lié à une proportion plus importante de lacunes d'oxygène à la surface de HNT400 (sur laquelle PHF a été incorporé ou non) par rapport à HNT-1%PHF-400. Par conséquent, l'incorporation de PHF avant la calcination des hydrogénotitanates semble nuire à la formation de lacunes d'oxygène à la surface des nanotubes.

IV-3- Propriétés morphologiques

L'analyse morphologique a été réalisée pour les différents nanocomposites en utilisant la microscopie électronique en transmission (MET). Les images MET des matériaux sont reportées sur la figure III-9. Les nanotubes de TiO_2 [18], obtenus après calcination à 400 °C des hydrogénotitanates, présentent une morphologie nanotubulaire avec un diamètre externe d'environ 10 à 14 nm et une épaisseur de paroi d'environ 2 à 3 nm. Ces nanotubes sont présents sous forme d'agglomérats créant des vides entre eux ce qui conduit à la formation de porosité intergranulaire (Figure III-9A). Quel que soit l'ordre d'incorporation du PHF, la morphologie nanotubulaire est observée après ajout du polyhydroxyfullerène montrant que cette méthode d'élaboration ne modifie pas sensiblement la morphologie (figures III-9B à E). Les nanotubes sont de plus recouverts par des particules amorphes ayant un diamètre moyen de particule de 2nm suggérant que le PHF est présent sur les parois des nanotubes TiO_2 sous forme de grappes (voir la figure III9-B par exemple). Les images MET à haute résolution (encadrés sur les figures III-9C et III-9E) confirment la présence de franges avec un espacement intercalaire de 0,35 nm correspondant au plan (101) de la phase anatase ce qui est en accord avec les résultats de DRX.

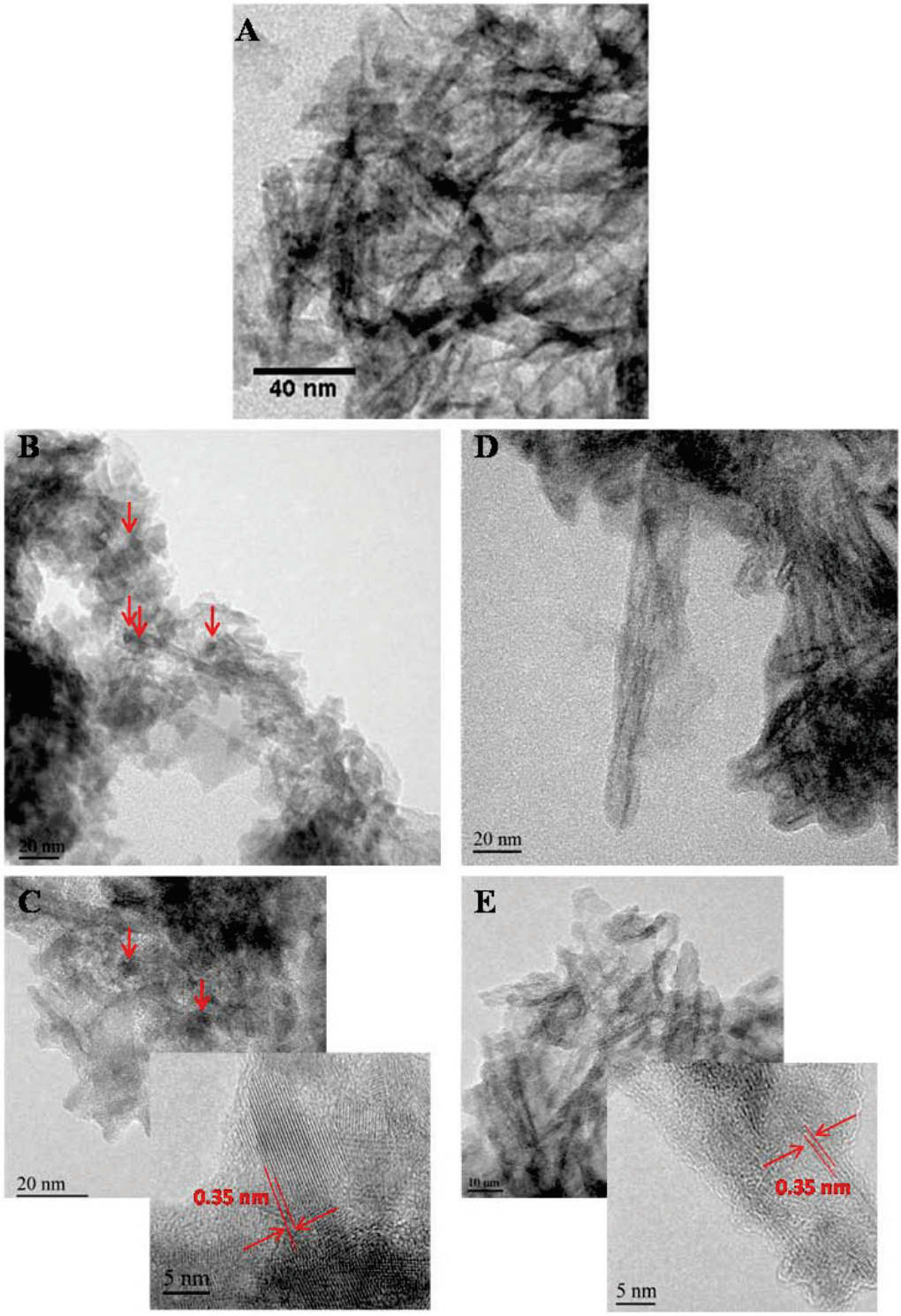


Figure III-9-*Images MET de HNT après calcination à 400 °C (A), de HNT-1%PHF-400 avant (B) et après calcination (C) et de HNT400-1%PHF-400 avant (D) et après le deuxième post-traitement thermique à 400 °C (E).*

IV-4- Analyse de surface par XPS

Afin de déterminer l'influence de la méthode d'élaboration sur la nature des espèces de carbone présents dans les matériaux HNT-PHF et HNT400-PHF, l'analyse XPS de HNT-1%PHF, HNT-1%PHF-400, HNT400-1%PHF et HNT400-1%PHF-400 a été réalisée. Les résultats sont présentés dans le tableau III-4. Le spectre XPS Ti2p présente un signal unique à 458,8 eV attribué à Ti^{4+} suggérant l'absence de Ti^{3+} ou des entités Ti-O-C. La calcination du HNT-1%-PHF ne modifie pas de manière significative le pourcentage atomique de C ou le rapport atomique C/ Ti montrant une absence de redispersion du carbone, après calcination. Cependant, l'incorporation de PHF sur HNT400 déjà calciné au lieu des hydrogénotitanates non calcinées conduit à une légère augmentation du rapport atomique C/Ti. Cela montre qu'une dispersion de la meilleure surface de PHF peut être réalisée si elle est ajoutée sur un matériau HNT déjà calciné. Enfin, le fait d'effectuer une seconde calcination (HNT400-1%PHF-400) ne modifie plus l'état de dispersion du carbone.

Tableau III-4- *Analyse quantitative XPS des nanocomposites HNT-PHF et HNT400-PHF.*

Matériau	Rapport atomique		% Atomique			Décomposition signal C1s		
	C/Ti	O/Ti	Ti	O	C	% pic à 285 eV	%pic à 286 eV	% pic à 289 eV
HNT-1%PHF	0,3	2,3	27,4	62,7	8,6	54,7	28,2	17,1
HNT-1%PHF-400	0,3	2,3	27,7	62,9	7,8	59,4	22,9	17,7
HNT400-1%PHF	0,4	2,3	26,6	61,7	10,5	59,9	25,7	14,4
HNT400-1%PHF-400	0,4	2,4	25,9	61,6	10,7	60,0	22,0	18,0

La Figure III-11 montre les spectres XPS au niveau C1s. Ces spectres présentent trois contributions à 284,6, 286,2 et 289,0 eV correspondant respectivement à un carbone non oxydé, à un carbone mono-oxygéné (C-OH), et à des fragments carboxylates [24] (tableau III-4 et figure III-10). Un effet direct de la calcination à 400 °C de HNT-1%PHF peut être noté conduisant à une augmentation de la proportion de carbones non-oxydés au détriment des espèces de carbone mono-oxydées C-OH ; tandis que la proportion de groupements carboxylates ne change pas. Cela suggère un effet négatif de la procédure de calcination dans ce cas sur le maintien des espèces oxydées sur les cages fulléréniques.

A l'opposé, dans le cas du matériau HNT400-1%PHF, la calcination à 400 °C conduit à une légère baisse de la proportion d'espèces mono-oxydées au profit des carboxylates tandis que le

pourcentage de carbone non oxydé reste inchangé. Cependant, après la seconde calcination à 400°C, aucune différence en termes d'espèces de carbone peut être notée en comparant les matériaux HNT-1%PHF-400 et HNT400-1%PHF-400.

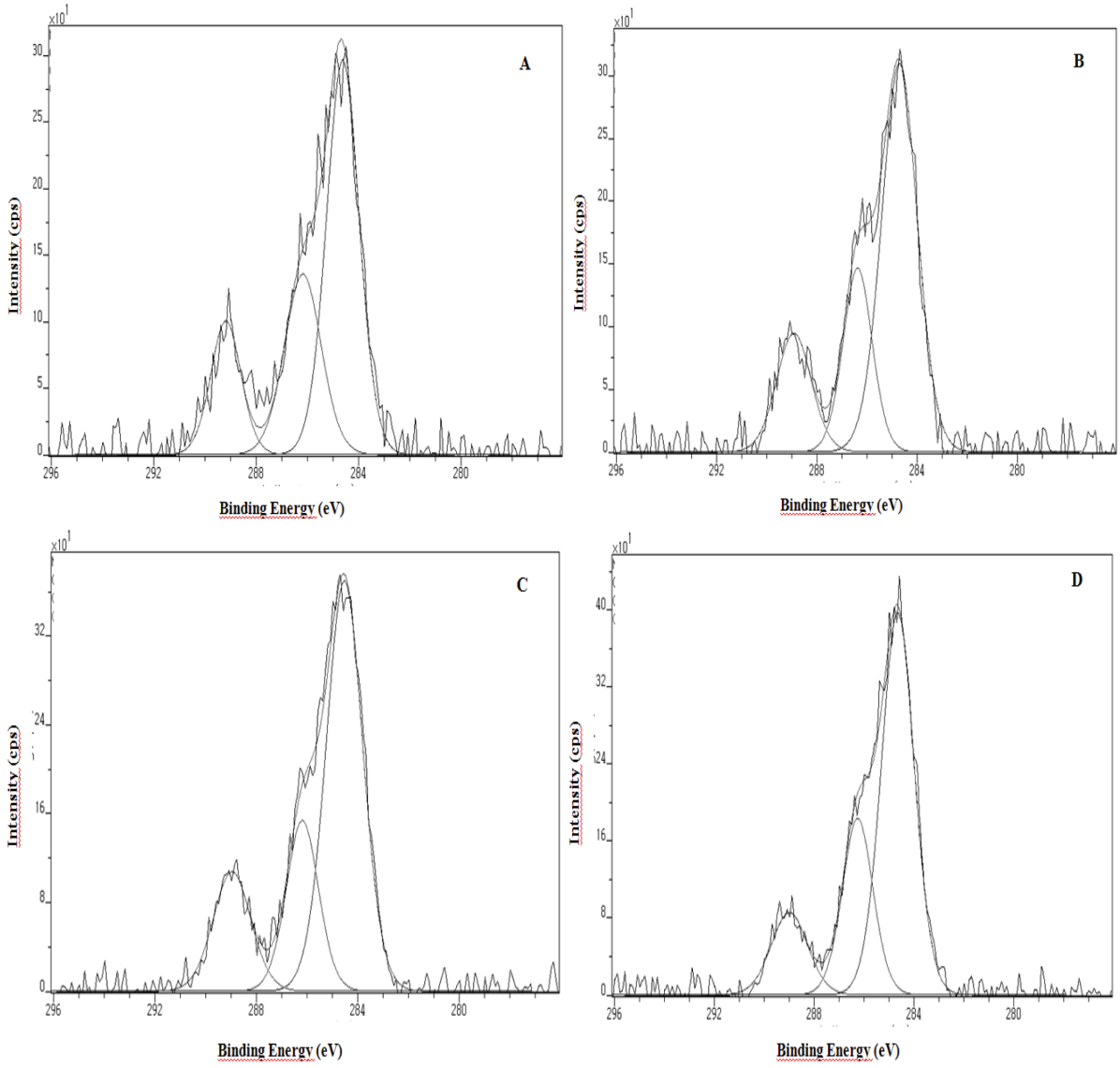


Figure III-10- *Spectres XPS C1s de (A) HNT400-1% PHF, (B) HNT400-1% PHF-400, (C) HNT-1% PHF et (D) HNT-1%PHF-400.*

IV-5- Propriétés photocatalytiques

L'activité des nanomatériaux HNT-1%PHF-400, HNT400-1%PHF, HNT400-1%PHF-400 ainsi que HNT400 (référence) a été évaluée pour la photodégradation de l'acide formique. La figure III-11 montre l'évolution de la concentration d'acide formique ($[FA]_0$ = 200 mg L^{-1}) en fonction du temps, dans l'obscurité puis sous irradiation UV. La diminution négligeable de la concentration dans l'obscurité est due principalement à une faible adsorption d'acide formique par le photocatalyseur.

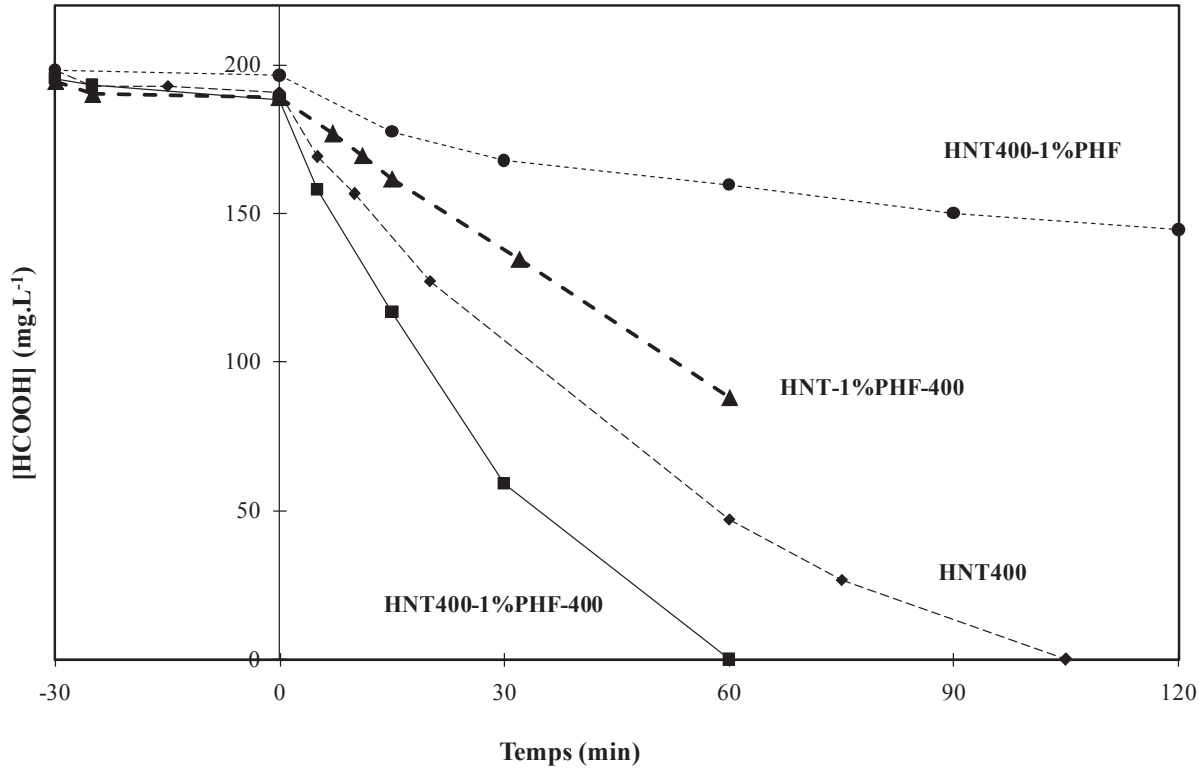


Figure III-11- *Evolution de la concentration en acide formique au cours du temps en utilisant HNT400, HNT-1%PHF-400, HNT400-1%PHF et HNT400-1%PHF-400, à l'obscurité puis sous irradiation UV.*

Après irradiation UV, un comportement très différent peut être observé en comparant les échantillons HNT400-1%PHF et HNT400-1%PHF-400. HNT400-1%PHF présente l'activité la plus faible avec seulement un taux faible de dégradation de l'acide formique. En outre, au cours du test photocatalytique, le photocatalyseur HNT400-1%PHF ne se révèle pas stable. Un noircissement progressif du catalyseur est en effet observé pendant l'irradiation UV suivi immédiatement par une diminution de la vitesse de dégradation de l'acide formique. Ceci suggère que le PHF tend à se réduire sous irradiation UV dans ce cas. Il semble que l'interaction entre PHF et TiO_2 est alors faible rendant le PHF instable à la surface des nanotubes de TiO_2 sous UV. A l'inverse, pour HNT400-1%PHF-400, le taux de dégradation

augmente fortement conduisant à l'élimination complète de l'acide formique en 60 min. Cette activité photocatalytique est encore plus importante que celle du TiO_2 P25 [18] et de HNT400, présentant quant à lui une dégradation complète après 105 min. Par conséquent, un deuxième post-traitement thermique influence positivement la performance photocatalytique des nanomatériaux HNT400-PHF. Ceci pourrait être lié à un ancrage plus solide des entités PHF sur la surface externe des nanotubes de TiO_2 par rapport à HNT400-1%PHF. Enfin, HNT-1%PHF-400 présente une activité photocatalytique modérée. En effet, après une heure sous irradiation, seulement 50% de l'acide formique a été dégradé. Cette activité reste de plus inférieure à celle observée avec HNT400 seul, montrant que l'incorporation de PHF aux hydrogénotitanates avant calcination a un impact négatif sur les propriétés photocatalytiques des nanotubes de TiO_2.

La détermination de la vitesse initiale (r_0) de dégradation pour différentes concentrations en acide formique (AF) (de 109 à 6517 µmol L^{-1}) permet de déterminer le comportement cinétique des photocatalyseurs HNT-1%PHF-400, HNT400-1%PHF-400 et HNT400 lors de la dégradation photocatalytique de AF. L'échantillon HNT400-1%PHF n'est pas considéré ici en raison de sa faible activité photocatalytique et de son instabilité au cours du test. Les vitesses initiales de dégradation (r_0) en fonction de la concentration en AF sont présentées sur la figure III-12.

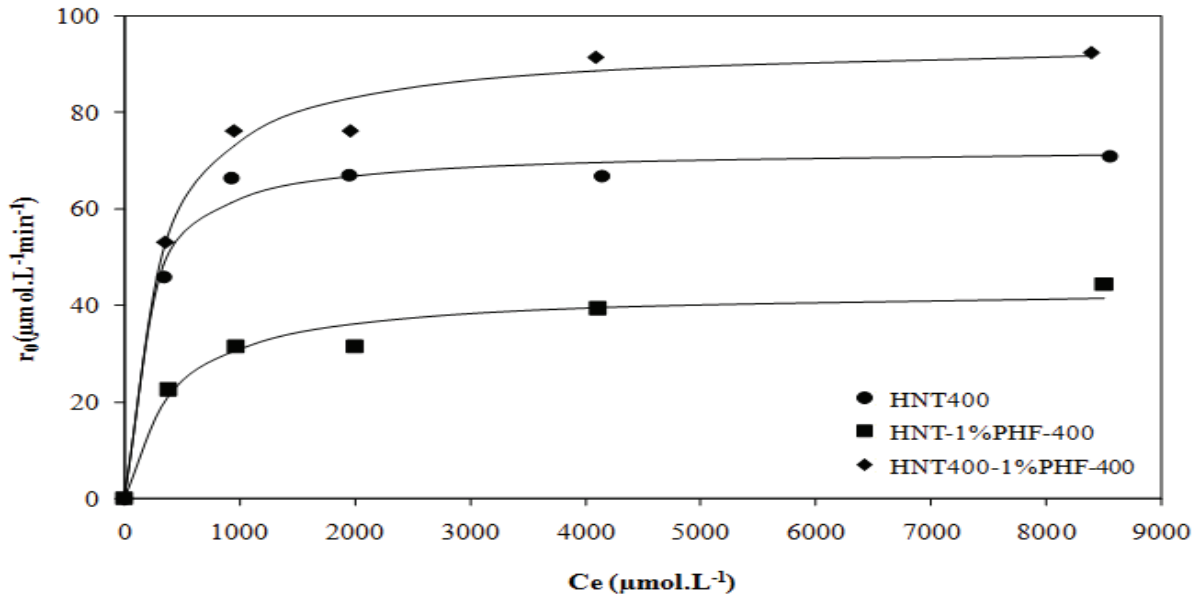


Figure III-12- *Evolution de la vitesse initiale de dégradation d'acide formique en fonction de la concentration à l'équilibre d'adsorption en utilisant HNT400, HNT-1%PHF-400 et HNT400-1% PHF-400.*

A faible concentration en acide formique, la vitesse initiale de photodégradation augmente en fonction de la concentration en acide formique à l'équilibre. Cependant, au-delà de 2000 µmol L^{-1}, les constantes de vitesse commencent à se stabiliser et atteignent progressivement un plateau. Ces résultats montrent que la cinétique de dégradation de l'acide formique suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood selon l'équation:

$$r_0 = (kKCe / 1 + KCe)$$

Sachant que r_0 est la vitesse initiale de dégradation, k est la constante de vitesse de dégradation de l'acide formique et K est la constante d'adsorption de l'acide formique sur les nanomatériaux.

Les valeurs des constantes de vitesse ont alors été déterminées et les résultats sont résumés dans le tableau III-5. L'activité catalytique des différents photocatalyseurs suit l'ordre suivant: HNT-1%PHF-400 <HNT400 < HNT400-1%PHF-400. Il est à noter que HNT400 étant déjà plus actif que TiO_2P25 dans la photodégradation de l'acide formique [18], la réponse photocatalytique résultante améliorée de HNT400-1%PHF-400 est particulièrement significative. Enfin, les constantes d'adsorption de AF apparaissent systématiquement plus faibles sur HNT400 (PHF ou non) que sur P25.

Tableau III-5- *Paramètres cinétiques de photodégradation de l'acide formique pour les photocatalyseurs HNT400, HNT-1%PHF-400 et HNT400-1%PHF-400. Comparaison avec la référence P25.*

Matériau	k_{exp} (µmol L^{-1} min^{-1})	K (L.µmol^{-1}) x 10^{-3}
TiO_2P25 (réf)	34,8	20
HNT400	72,6	6
HNT-1%PHF-400	43,5	2,5
HNT400-1% PHF-400	94,7	3,6

La première hypothèse à vérifier est de déterminer si les variations de l'activité photocatalytique sont liées à la taille des cristallites d'anatase. Une méthode d'évaluation de cet effet est basé sur la détermination du temps de migration des porteurs de charge (τ) vers la surface du semi-conducteur qui est fonction de la taille et peut être exprimée comme suit:

$$\tau = \frac{R^2}{\Pi D}$$

Avec R rayon de la particule considérée et D (5 x 10^{-3} cm^2 s^{-1}), le coefficient de diffusion des porteurs de charge [25].

La valeur obtenue de τ est de 7,8 ps pour les solides HNT400 contenant PHF et cela quelle que soit la méthode d'incorporation des fullerenols (tableau III-6). Cette valeur est beaucoup plus faible que pour HNT400 seul (15,9 ps) en accord avec la diminution de la taille des cristallites d'anatase quand PHF est ajouté à HNT400 (tableau III-3). Cependant, les valeurs de temps de migration des porteurs de charge ne suivent pas la même évolution que la variation des constantes de vitesse, k_{exp}. Par conséquent, la cristallinité des différents solides n'est pas le paramètre critique régissant l'activité photocatalytique. D'autres paramètres doivent donc être considérés pour décrire correctement l'évolution de l'activité photocatalytique des matériaux HNT-PHF.

Tableau III-6-*Constantes de vitesse expérimentales (k_{exp}), constantes de vitesse calculées en considérant soit un transfert de charge plus rapide que la diffusion (k_{obs}), soit une diffusion plus rapide que le transfert de charge (k_{ct}) ; valeurs de temps de migration τ des porteurs de charge.*

Matériaux	k_{exp} (µmol L^{-1} min^{-1})	k_{obs} (µmol L^{-1} min^{-1})	k_{ct} (µmol L^{-1} min^{-1})	τ (ps)
HNT400	72,6	42,3	23,0	15,9
HNT-1%PHF-400	43,5	29,5	28,0	7,8
HNT400-1%PHF-400	94,7	29,5	61,5	7,8

Après photogénération d'une paire électron-trou par irradiation du semiconducteur, deux processus peuvent être considérés successivement : 1) la capture du photoélectron soit par une espèce adsorbée en surface du photocatalyseur soit par un accepteur approprié tel qu'une lacune d'oxygène en surface, 2) les électrons ou trous non piégés peuvent alors réagir avec des espèces accepteurs présentes en solution. La réaction globale est alors décomposée en deux étapes:

- Formation d'un complexe lors de la rencontre entre les électrons (photogénérés) et les espèces présentes en surface du semiconducteur, par exemple des lacunes d'oxygène. La vitesse de ce processus sera alors limitée par la diffusion.
- Transfert interfacial d'électrons (une étape électrochimique) correspondant à un courant faradique à travers l'interface entre le semiconducteur et la solution. Ce transfert est caractérisé par un paramètre de vitesse (en cm s^{-1}).

Une étude cinétique détaillée des étapes de la réaction ci-dessus a été réalisée par Marcus [26], qui a dérivé l'équation suivante:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{4\pi R^2}\left(\frac{1}{k_{ct}} + \frac{R}{D}\right)$$

où R est la somme des rayons de la particule semiconductrice et de l'électron (ou trou), D est la somme de leurs coefficients de diffusion respectifs, k_{obs} est la constante de vitesse classique obtenue expérimentalement et k_{ct} est la constante de vitesse électrochimique.

Si le transfert de charge hétérogène est considéré beaucoup plus rapide que la diffusion ($k_{ct} \gg \frac{D}{R}$), dans ce cas, l'expression de Smoluchowski est obtenue:

$$k_{obs} = 4\pi RD$$

Les valeurs de k_{obs}sont reportées dans le tableau III-6 et peuvent être utilisées pour déterminer si les vitesses de réaction sont limitées par la diffusion ou non. Les résultats montrent clairement une forte incidence de PHF sur le processus photocatalytique. La comparaison entre les valeurs de k_{exp} et k_{obs} montre une évolution relativement similaire pour HNT400 et HNT-1%PHF-400. Ces résultats suggèrent que l'incorporation de PHF sur des nanotubes hydrogénotitanates avant leur calcination limite la formation de lacunes d'oxygène de surface capables de piéger les électrons photogénérés. Ce résultat est en accord avec l'analyse Raman (cf. section IV.2). Cela augmenterait les possibilités de recombinaison de paires électron-trou réduisant l'activité photocatalytique de HNT-1%PHF-400 [20]. Cependant, ces résultats ne permettent pas d'expliquer l'activité photocatalytique élevée de HNT400-1%PHF-400 pour lequel il n'y a pas de corrélation entre les valeurs de k_{exp} et k_{obs}. Une autre explication est donc nécessaire pour décrire correctement les causes inhérentes à l'activité photocatalytique de HNT400-1%PHF-400.

Si le transfert de charge hétérogène est considéré comme beaucoup plus lent que la diffusion (transfert d'électrons interfaciale), $k_{ct} << \frac{D}{R}$; l'équation précédente devient:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{4\pi R^2}\frac{1}{k_{ct}}$$

Et k_{ct} est alors obtenue comme suit:

$$k_{ct} = \frac{1}{4\pi R^2} k_{obs}$$

Si les valeurs de k_{obs} et k_{exp} sont supposées égales, dans ce cas, les valeurs de k_{ct} peuvent être calculées et sont reportées dans le tableau III-6.

En comparant les matériaux HNT-1%PHF-400 et HNT400-1% PHF-400, une forte augmentation de la valeur de k_{ct} de 28,0 à 61,5 peut être observée si PHF est incorporé sur HNT400 (donc déjà calciné) au lieu des hydrogénotitanates non calcinés. Cette évolution des valeurs de k_{ct} est similaire aux variations des constantes de vitesse expérimentales k_{exp} ce qui montre clairement une augmentation du courant faradique à travers l'interface du semiconducteur si PHF est incorporé sur HNT calciné à 400 °C. Ceci souligne l'effet bénéfique résultant d'un second post-traitement thermique à 400 °C vis-à-vis probablement du greffage de PHF sur les nanotubes de TiO_2 améliorant le transfert d'électrons interfacial et donc augmentant l'activité photocatalytique. A l'opposé, la comparaison entre HNT400 et HNT-1%PHF-400 montre des valeurs de k_{ct} similaires dans les deux cas, même si les constantes de vitesses expérimentales sont différentes. Cela confirme que, dans ce dernier cas, la diminution de l'activité photocatalytique est liée à une faible formation de lacunes d'oxygène de surface si PHF est incorporé avant l'étape de calcination.

IV-6- Conclusion

Nos résultats montrent que la structure du TiO_2 de départ (orthorhombique ou anatase) influence principalement le degré de cristallisation de la phase anatase et la dispersion des fullerenols. A cet égard, l'addition de PHF avant la calcination des hydrogénotitanates a un impact plus important en termes de limitation de la cristallisation en phase anatase. Cette addition avant calcination diminue ainsi la dispersion des fullerenols sur le TiO_2. Ce mode d'incorporation limite également la formation de lacunes d'oxygène de surface ce qui est en accord avec l'analyse Raman. Le degré de pureté le plus élevé en anatase est alors obtenu après incorporation de PHF sur les hydrogenotitanates déjà calcinées suivi d'une seconde étape de calcination à 400 °C. Cette seconde étape de calcination favorise également le transfert interfacial d'électrons vers la solution. Le protocole d'insertion de PHF déjà calciné suivi d'un second post-traitement thermique a donc été ensuite sélectionné afin d'étudier cette fois l'effet de la teneur en PHF.

V- Effet de la teneur en PHF

La méthode d'élaboration la plus efficace en termes d'activité photocatalytique ayant été déterminée, l'effet de la teneur en PHF sur l'activité photocatalytique des matériaux PHF-HNT400 a été étudié. La quantité optimale de PHF introduite dans le matériau a été déterminée en faisant varier les teneurs en PHF entre 0,5 et 5 %massique.

V-1- Analyse texturale

Afin d'étudier l'effet de la teneur de PHF sur les propriétés texturales des nanomatériaux HNT400-PHF, les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K ont été réalisées (figure III-13). Toutes les isothermes présentent un profil de type IV avec des boucles d'hystérésis du type H3 caractéristiques d'agrégats semi-rigides donnant lieu à des pores en forme de fente [18]. Par rapport à HNT400 seul, l'addition de PHF conduit à une meilleure définition des boucles d'hystérésis suggérant que la présence de fullerenols tend à augmenter la porosité des composites. Cependant, il faut être prudent en analysant ces résultats car les nanotubes de TiO_2 forment des agglomérats conduisant à la formation d'une porosité intergranulaire. Par conséquent, ce résultat suggère simplement la formation d'agrégats plus denses donc avec une porosité intergranulaire plus développée si la surface des nanotubes est fonctionnalisée par les fullerenols.

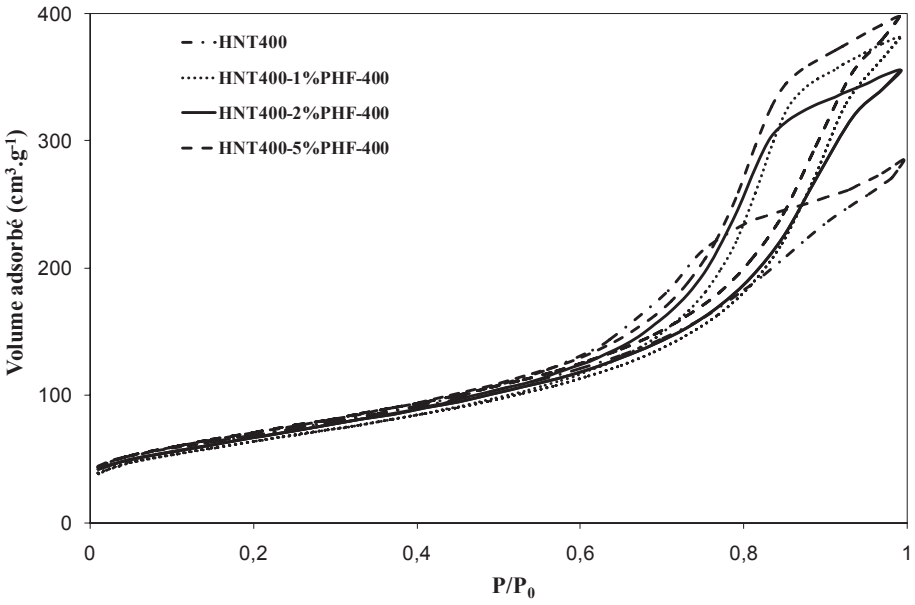


Figure III-13-*Isothermes d'adsorption-désorption de N_2pour HNT400 et pour HNT400-x%PHF-400 (x= 1, 2 et 5% en masse).*

La distribution de taille des pores (figure III-14) confirme ce résultat en montrant une diminution progressive des valeurs de diamètre de pores en augmentant la teneur en PHF. Le maximum observé passe de 13,0 nm pour HNT400 à 9,6 nm pour HNT400-5% PHF-400. Comme indiqué précédemment, cette variation est liée à la porosité intergranulaire résultant de l'agrégation des nanotubes. Cela suggère que l'addition de PHF a tendance à augmenter soit les interactions de Van der Waals soit les interactions par liaisons hydrogène résultant de la présence de groupements OH en surface et maintenant les nanotubes de TiO_2 entre eux sous forme d'agrégats [27,28].

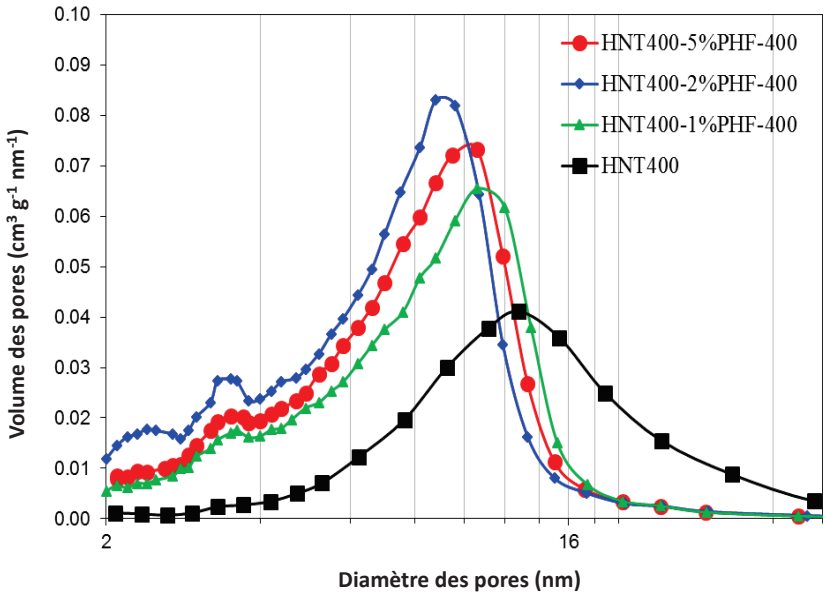


Figure III-14-*Distributions BJH de la taille des pores pour HNT400 et pour HNT400-x% PHF-400 (avec x = 1 ,2et 5% en masse).*

Il faut noter aussi la présence d'un épaulement à 3,6 nm correspondant à la porosité résultante de la morphologie nanotubulaire [18]. Sa détection, même pour l'échantillon contenant 5% en masse de PHF, confirme que la morphologie nanotubulaire n'est pas impactée par l'incorporation de fullerenols. Cela suggère que le PHF est principalement localisé sur la surface extérieure des nanotubes et non à l'intérieur de ceux-ci. Ceci est confirmé par les valeurs de surface spécifique (S_{BET}) (tableau III-7) qui restent relativement constantes quelle que soit la teneur en PHF ajoutée montrant que les fullerenols ne bloquent pas la porosité résultante de la morphologie nanotubulaire. L'évolution du volume poreux confirme également l'augmentation de la porosité intergranulaire avec la teneur en PHF.

Tableau III-7-*Propriétés texturales de HNT400 et des nanocomposites HNT400-x%PHF-400 (avec x= 1, 2, et 5% massique).*

Matériau	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3.g^{-1}$)
HNT400	248	0,45
HNT400-1%PHF-400	232	0,59
HNT400-2%PHF-400	242	0,55
HNT400-5%PHF-400	257	0,62

V-2-Analyse structurale

L'analyse des diffractogrammes RX montre la formation de la phase anatase, indépendamment de la teneur en PHF ajoutée (figure III-15). Par ailleurs, les pics relatifs à la phase anatase diminuent légèrement en intensité suite à l'introduction de PHF. Il est important de souligner l'absence des pics du PHF, même pour des teneurs élevées (5%), ce qui milite en faveur d'une excellente dispersion des fullerenols sur la surface des TiO_2 nanotubes.

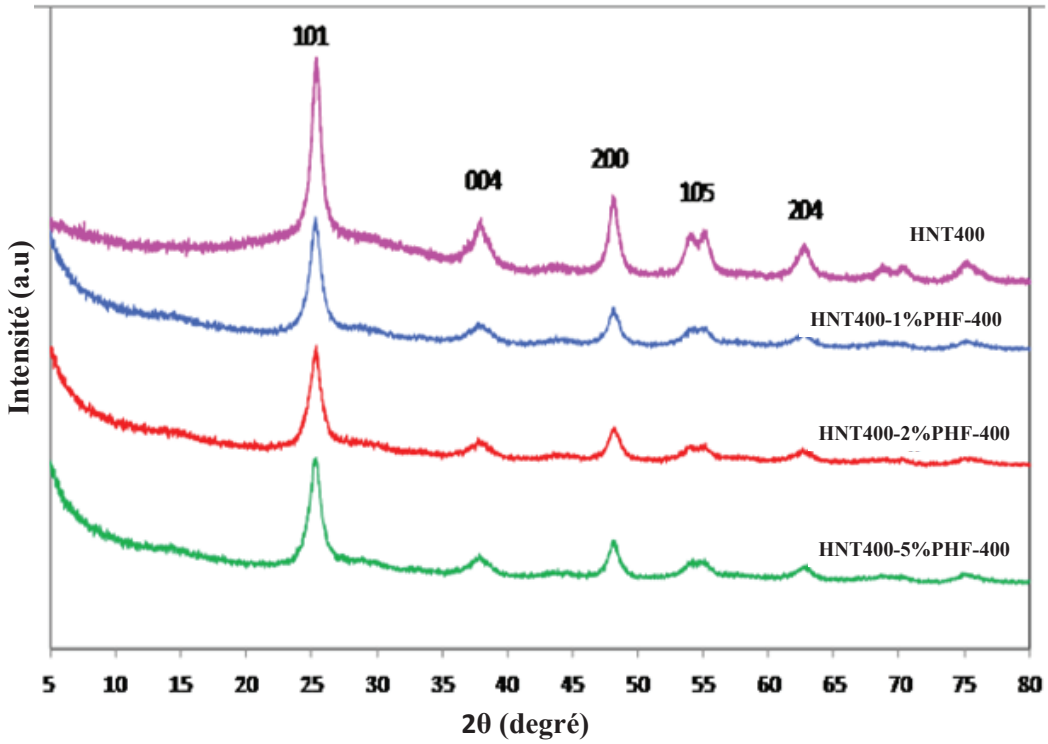


Figure III-15- *Diffractogrammes RX des matériaux HNT400 et HNT400-x% PHF-400 (x =1, 2, et 5% en masse).*

Le tableau III-8 reporte l'évolution de la taille des cristallites d'anatase en fonction de la teneur en PHF des nanocomposites. D'après le tableau III-8, la taille des cristallites diminue légèrement avec la teneur en PHF. En effet, la taille des cristallites d'anatase est d'environ 10 nm pour HNT400 contre 7 nm pour HNT400-1%PHF-400. De plus, la teneur en PHF n'a pas d'influence clairement définie sur la cristallinité de l'anatase au-delà d'une teneur de 1% en masse.

Tableau III-8- *Tailles des cristallites de HNT400 et des nanocomposites HNT400-x%PHF-400 (x = 1, 2 et 5% massique).*

Matériau	Taille de cristallites(nm)
HNT400	10
HNT400-1%PHF-400	7
HNT400-2%PHF-400	10
HNT400-5%PHF-400	8

V-3- Analyse spectroscopique par spectroscopie UV-Visible

L'analyse spectroscopique par UV-Visible en mode réflectance permet d'évaluer l'effet de la teneur en PHF sur les propriétés optiques des nanocomposites PHF-HNT400. Les spectres UV visible des matériaux HNT400-x%PHF-400 sont identiques entre eux et dominés par une forte absorption du TiO_2 dans le domaine UV (Figure III-16). Les valeurs de largeur en énergie des bandes interdites E_g sont égales dans tous les cas à 3,14 eV. Par conséquent, la présence du PHF n'influence pas les propriétés optiques du TiO_2 quelle que soit sa teneur.

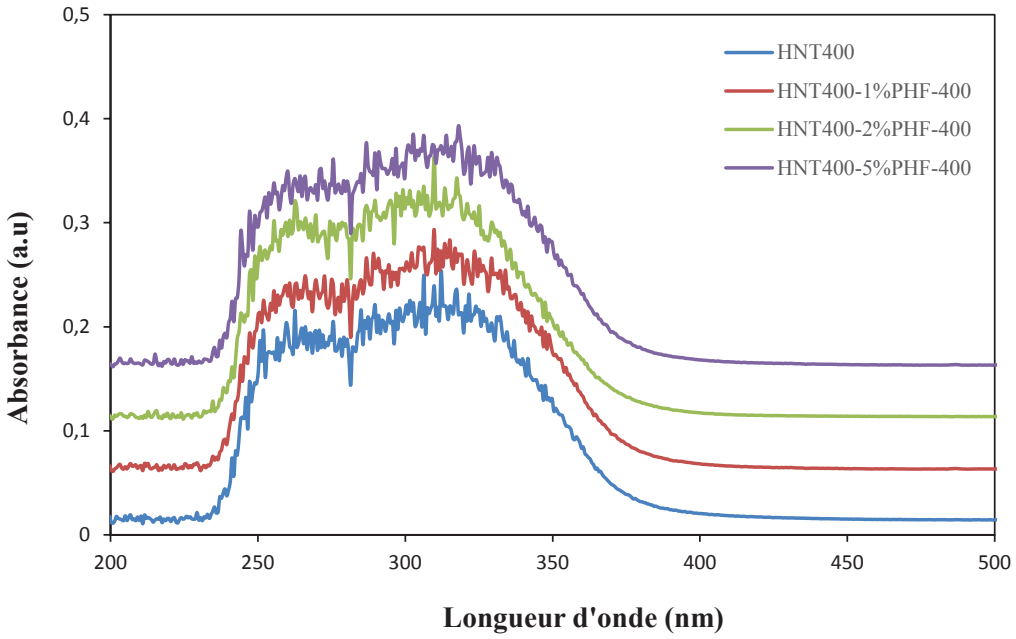


Figure III-16-*Spectres d'absorption UV-Visible des matériaux HNT400 et HNT400-x% PHF-400 (x =0, 1, 2, et 5% en masse).*

V-5- Propriétés photoélectriques

Il a été démontré précédemment que l'incorporation de PHF sur HNT calciné à 400 °C suivi d'un deuxième post-traitement thermique permet d'améliorer le courant faradique à travers l'interface du semi-conducteur. Pour confirmer ce résultat, des mesures de photocourant ont été réalisées sur les matériaux HNT400 seul et HNT400-x%PHF-400 avec 1% et 2% massique en PHF. Les expériences ont été réalisées à 0,1V, une valeur de potentiel pour laquelle la saturation du photocourant peut être considérée comme négligeable. Les résultats sont présentés figure III-17.

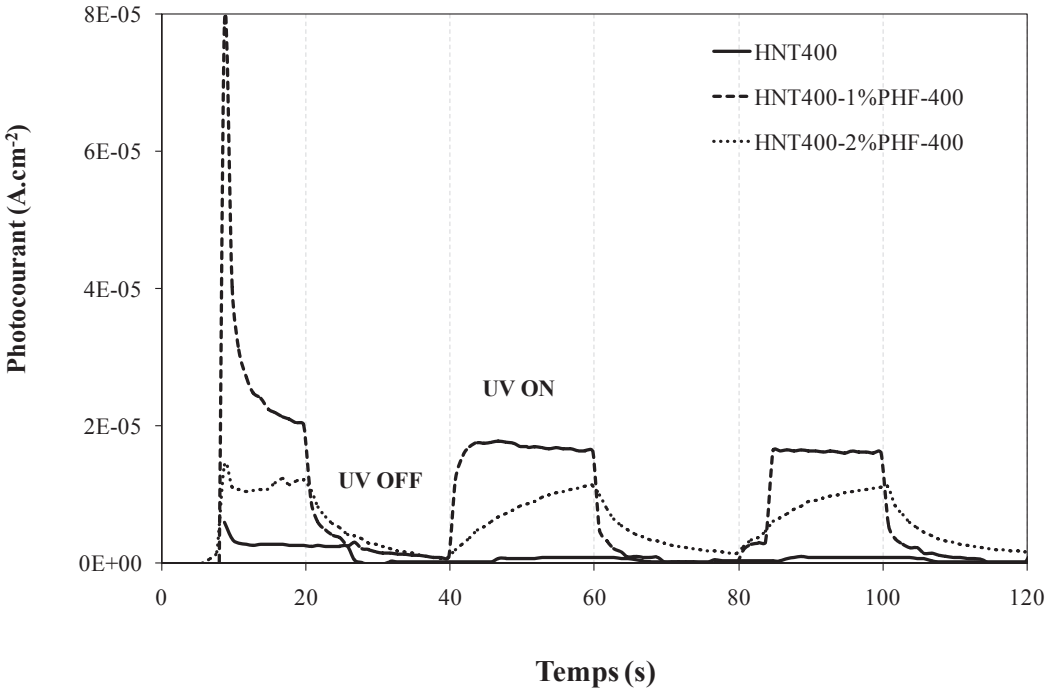


Figure III-17-*Evolution du signal de photocourant en fonction du temps pour les matériauxHNT400 et HNT400-x%PHF-400 (x=1 et 2% en masse de PHF).*

Les espèces participant ici à la réaction sont les ions SO_4^{2-} provenant de l'électrolyte Na_2SO_4, adsorbées à la surface de l'électrode de travail. L'effet du PHF peut être clairement identifié. En effet, la réponse du photocourant est nettement améliorée pour HNT400-1%PHF-400 par rapport à HNT400 seul. Cette réponse est directement liée à la durée de vie des paires électron-trou générées. Par conséquent, la présence de PHF limite efficacement les processus de recombinaison et permet aussi d'améliorer l'activité photocatalytique du photocatalyseur. Cependant, l'augmentation de la teneur de PHF en 1 à 2% en masse entraîne une diminution du photocourant. Par ailleurs, contrairement à HNT400-1%PHF-400, le photocourant ne parvient pas immédiatement à une valeur stable dès irradiation UV. Ceci suggère une difficulté de pénétration de la lumière pendant l'irradiation UV résultant de la formation d'une multicouche de PHF. Ce résultat est de plus en accord avec l'étude précédente sur les isothermes d'adsorption de PHF sur HNT400. En effet, la formation d'une multicouche de PHF était observée à partir d'une concentration en PHF à l'équilibre de 65 mg L^{-1} soit 1,5% en masse de PHF. Par conséquent, le rôle négatif joué par la formation d'une multicouche de PHF sur les processus de photogénération de paires électron-trou est ici clairement mis en évidence.

V-6- Propriétés photocatalytiques

L'effet de la teneur en PHF sur les propriétés photocatalytiques des nanomatériaux HNT400-x%PHF-400 a été évalué par le biais d'une étude cinétique lors de la photodégradation de l'acide formique. Les variations des vitesses initiales de réaction (r_0) en fonction de la concentration à l'équilibre en acide formique pour les différentes matériaux HNT400 et HNT400-x%PHF-400 (x=0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 5 % massique) sont reportées figure III-18. A titre de comparaison, l'activité photocatalytique a aussi été déterminée pour la référence TiO_2 P25. Les constantes de vitesse et d'équilibre sont alors déterminées après linéarisation des courbes suivant le modèle de Langmuir-Hinshelwood (voir tableau III-9) selon l'équation :

$$r_0 = (kKCe / 1 + KCe)$$

Le tableau III-9 permet de faire les remarques suivantes :

- La constante de vitesse du HNT400 (72,6 µmol L^{-1} min^{-1}) est deux fois plus élevée que celle observée avec TiO_2P25 (34,8 µmol L^{-1} min^{-1}), utilisé dans cette étude comme référence. Ceci est en accord avec l'étude précédente de Turki et al. [18] ;
- La constante de vitesse k_{exp} augmente tout d'abord avec la teneur en PHF atteignant un maximum autour de 1%-1,5% en PHF ;
- Au-delà de 1,5% en PHF, une diminution progressive de la constante de vitesse est clairement observée.

Afin d'expliquer ces résultats, la variation de la constante de vitesse a été corrélée avec les résultats d'isotherme d'adsorption de PHF (Figure III-19).

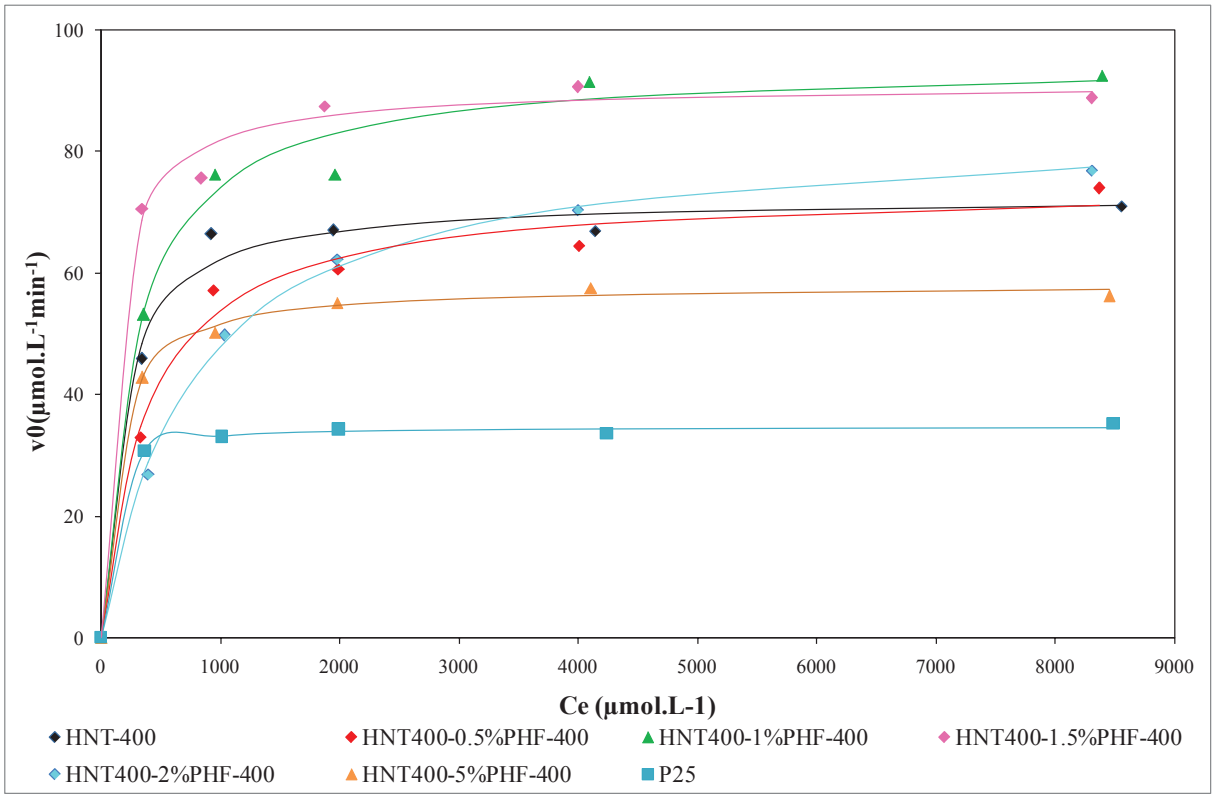


Figure III-18- *Evolution de la vitesse initiale r_0 en fonction de la concentration à l'équilibre en acide formique pour les matériaux HNT400 et HNT400-x%PHF-400 (x=0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 5 % massique).*

Tableau III-9-*Paramètres cinétiques (constantes de vitesse k_{exp}, constante d'adsorption K) pour la dégradation de l'acide formique en présence de P25, HNT400 et HNT400-x%PHF-400 (x=0,5 ;1 ;1,5 ;2 et 5 % massique).*

Matériaux	k_{exp} ($\mu molL^{-1}min^{-1}$)	K ($L\mu mol^{-1})10^{-3}$
TiO_2P25 (réf)	34,8	20,1
HNT400	72,6	5,9
HNT400-0,5%PHF-400	74,5	2,6
HNT400-1% PHF-400	94,7	3,6
HNT400-1,5%PHF-400	91,0	8,8
HNT400-2% PHF-400	84,5	1,3
HNT400-5% PHF-400	58,1	7,8

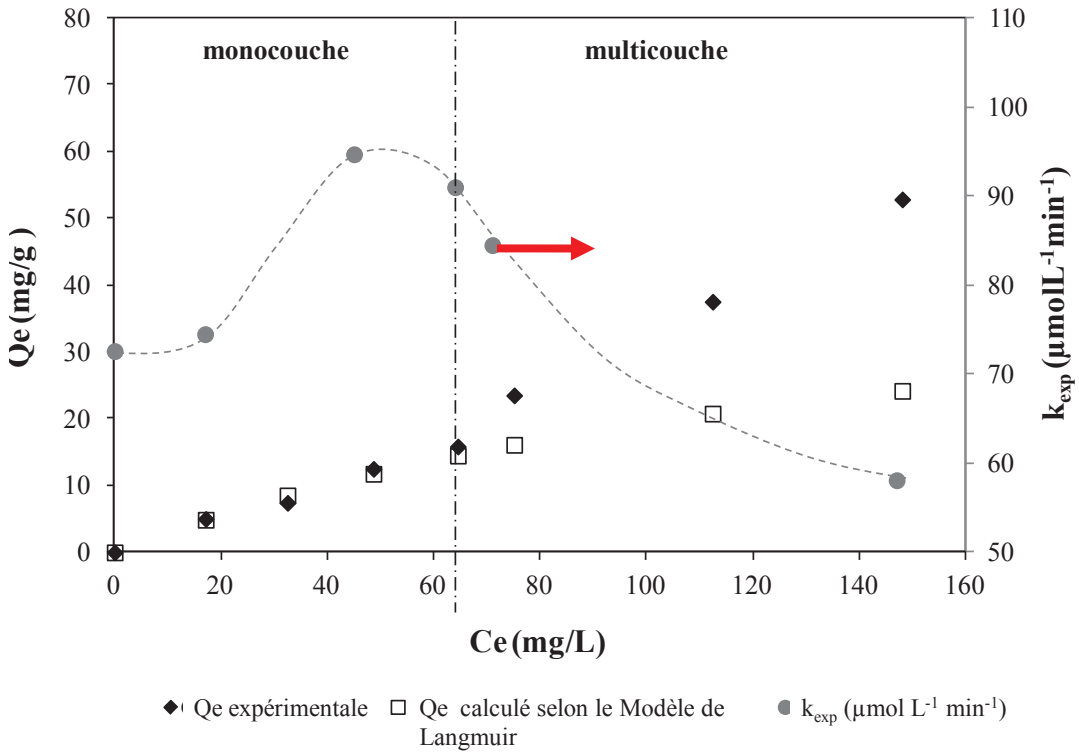


Figure III-19-*Corrélation entre la constante de vitesse k_{exp} observée lors de la photodégradation de l'acide formique et l'isotherme d'adsorption de PHF surHNT400 (valeurs expérimentales et valeurs théoriques calculées selon le modèle de Langmuir)*

La figure III-19 permet de mettre en évidence que la constante de vitesse k_{exp} maximale correspond au recouvrement maximal sous forme de monocouche de PHF (65 mg/L) à la surface desnanotubesTiO_2. La formation de multicouche de PHF provoque donc un effet d'écran limitant la pénétration de la lumière ce qui conduit à une diminution dramatique de la constante de vitesse (k_{exp}). Ce résultat est en accord avec les mesures de photocourants (Figure III-18).

L'amélioration de l'activité photocatalytique, en présence d'une monocouche de PHF serait donc due principalement à une meilleure efficacité de la séparation des charges photogénérées. Le schéma III-3 propose un mécanisme expliquant l'effet de synergie entre PHF et TiO_2. Dans un premier temps, les paires électron-trou seraient générées et séparées à l'interface de TiO_2sous irradiation UV selon l'équation :

$$h\upsilon + \text{PHF-HNT} \rightarrow e^- + h^+$$

Ensuite, les électrons photogénérés migreraient vers la bande de conduction du PHF alors que les trous seraient utilisés pour produire des radicaux hydroxyles selon l'équation :

$$h^+ + H_2O \rightarrow 2OH^{\bullet}$$

Les radicaux hydroxyles produits sont des oxydants électrophiles très réactifs. Ils décomposeraient alors l'acide formique directement en CO_2 et H_2O selon l'équation :

$$HCOOH + OH^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H_2O$$

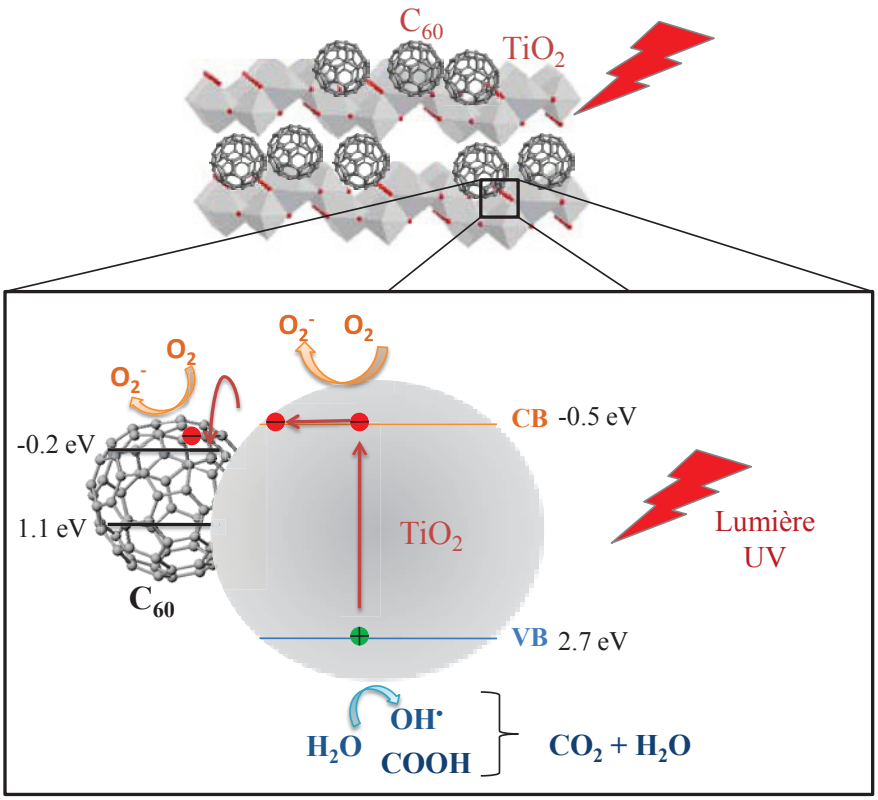


Schéma III-3- *Schéma illustrant la séparation et le transfert de charge sous irradiation UV pour le système PHF-TiO_2.*

V-7- Conclusion partielle

Dans ce chapitre, divers nanocomposites PHF-TiO_2 ont été caractérisés et évalués en utilisant différentes teneurs de PHF afin de déterminer les conditions optimales pour améliorer les propriétés photocatalytiques de TiO_2. L'étude cinétique a montré que le catalyseur contenant 1% en PHF présente la meilleure activité photocatalytique avec une amélioration de 30% par rapport aux nanotubes de TiO_2 seuls. L'étude des isothermes d'adsorption du PHF sur les nanotubes de TiO_2 a permis de montrer qu'une teneur de 1% massique en fullerenols correspond à la formation d'une monocouche à la surface du matériau. De plus, il a été démontré que l'addition du fullerenol aux nanotubes de TiO_2 permet de diminuer la probabilité de recombinaison des paires électron-trou (e, h^+), ce qui se traduit par une amélioration sensible de la photodégradation des polluants organiques dans ce type de matériau. Cependant, au-delà d'une teneur de 1% - 1,5% en PHF, la formation d'une

multicouche de fullerenols à la surface du TiO_2 inhibe la pénétration de la lumière à la surface des nanotubes ce qui explique la diminution de l'activité photocatalytique.

VI- Conclusion générale

L'effet de polyhydroxyfullerène (PHF) sur les propriétés structurales, texturales et morphologiques des nanotubes TiO_2a été étudié. La combinaison des différentes techniques de caractérisation développées dans ce chapitre, a permis de :

- Vérifier la fonctionnalisation du fullerène en polyhydroxyfullerene (PHF) ;
- Déterminer le meilleur protocole d'élaboration pour l'incorporation de PHF aux nanotubes de TiO_2 ;
- d'étudier l'effet de la teneur de PHF sur les propriétés photocatalytiques en décomposition de l'acide formique.

Dans une première étape, la formation de groupements hydroxyles et de groupements carboxyliques a été confirmée montrant que la formation de PHF a été réalisée avec succès. Dans une deuxième étape, le mode d'incorporation de PHF a été étudié en comparant les protocoles suivants :

- PHF est incorporé aux nanotubes hydrogénotitanates avant leur calcination en nanotubes de TiO_2 ;
- PHF est incorporé aux nanotubes de TiO_2 déjà calcinés suivi d'un second post-traitement thermique.

L'incorporation de PHF avant la calcination des hydrogénotitanates limite la cristallisation de la phase anatase, diminue la dispersion du PHF sur TiO_2 et entrave la formation de lacunes d'oxygène à la surface de TiO_2. Cela conduit à une basse de l'activité photocatalytique en photodégradation de l'acide formique. Au contraire, l'incorporation de PHF sur des nanotubes de TiO_2 déjà calcinés suivi d'un deuxième post-traitement thermique permet de maintenir des lacunes d'oxygène à la surface de TiO_2, ne modifie pas la cristallinité de l'anatase mais améliore le courant faradique à travers l'interface semiconducteur/solution conduisant à une meilleure activité photocatalytique que pour les nanotubes de TiO_2seuls.

L'effet de la teneur de PHF a été également analysé. Les résultats montrent que la réaction photocatalytique atteint un maximum pour une teneur en PHF de 1,0% - 1,5% en masse. Des résultats complémentaires portant sur les isothermes d'adsorption de PHF sur le TiO_2 montrent que l'activité maximale photocatalytique est atteinte juste avant la formation de multicouches

de PHF, donc à un recouvrement maximal en PHF sous forme de monocouches. Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en PHF ne modifie pas les propriétés structurales des nanotubes de TiO_2 de manière significative. La diminution de l'activité photocatalytique pour des teneurs au-delà de 1,0% en masse de PHF est due à un effet d'écran des multicouches de PHF limitant la pénétration de la lumière lors de la photocatalyse.

Références

[1] R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhotra, D.C. Lorents, J. Phys. Chem. 97 (1993) 3379-3383

[2] A.W. Jensen, S. R. Wilson, D.I. Schuster, Bioorg. Med. Chem. 4 (1996) 767-779.

[3] K. Kokubo, K. Matsubayashi, H. Tategaki, H. Takada, T. Oshima, ACS Nano 2 (2008) 327-333.

[4] L.Y. Chiang, R.B. Upasani, J.W. Swirczewski, S. Soled, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 5453-5457.

[5] M. Pinteala, A. Dascalu, C. Ungurenasu, Int. J. Nanomed. 4 (2009) 193−199.

[6] K.N. Semenov, D.G. Letenko, N.A. Charykov, V.A. Nikitin, M.Y. Matuzenko, V.A. Keskinov, V.N. Postnov, A.A. Kopyrin, Russ. J. Appl. Chem. 84 (2011) 44−49.

[7] K.N. Semenov, D.G. Letenko, N.A. Charykov, V.A. Nikitin, M.Y. Matuzenko, V.A. Keskinov, V.N. Postnov, A.A. Kopyrin, Russ. J. Appl. Chem. 84 (2011) 79−83.

[8] D.G. Letenko, N.A. Charykov, V.A. Nikitin, K.N. Semenov, M.Y. Matuzenko, V.A. Keskinov, E.G. Gruzinskaya, L.V. Tsvetkova, Russ. J. Appl. Chem. 84 (2011) 50−53.

[9] K.N. Semenov, N.A Charykov, V.A. Keskinov, J. Chem. Eng. Data 56 (2011) 230−239.

[10] S. Wang, P. He, J.M. Zhang, H. Jiang, S.Z. Zhu, Synthetic Commun. 35 (2005) 1803-1808.

[11] D.E. Weeks, W.G. Harter, J. Chem. Phys. 90 (1989) 4744-4771.

[12] R.E. Stanton, M.D. Newton, J. Phys. Chem. 92 (1988) 2141-2145.

[13] K. Kokubo, K. Matsubayashi, H. Tategaki, H. Takada, T. Oshima, ACS Nano 2 (2008) 327-333.

[14] G.M. Xing, J. Zhang, Y.L. Zhao, J. Tang, B. Zhang, X.F. Gao, H. Yuan, L.Qu, W.B. Cao, Z.F. Chai, K. Ibrahim, R. Su, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 11473–11479.

[15] S. Leach, M. Vervloet, A. Desprès, E. Bréheret, J.P. Hare, T.J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, Chem. Phys. 160 (1992) 451-466.

[16] M. A. Velasco-Soto, S.A. Pérez-García , J. Alvarez-Quintana, Y. Cao, L. Nyborg, L. Licea-Jiménez, 93(2015) 967–973

[17] L.O. Husebo, B. Sitharaman, K. Furukawa, T. Kato, L.J. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 12055-12064.

[18] A. Turki, H. Kochkar, C. Guillard, G. Berhault, A. Ghorbel, Appl.Catal. B 138 (2013) 401-415.

[19] K. J. A. Raj, B. Viswanathan, Indian Journal of Chemistry, Indian J. Chem. 48 (2009) 1378-1382.

[20] M. Meksi; A. Turki; H. Kochkar; L. Bousselmi; C. Guillard, G. Berhault, Appl.Catal. B 181 (2016) 651–660.

[21] T. Beuvier, M. Richard-Plouet, L. Brohan, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 13703–13706

[22] M. Ben Yahia, F. Lemoigno, T. Beuvier, J.S. Filhol, M. Richard-Plouet, L. Brohan, M.L. Doublet, J. Chem. Phys. 130 (2009) 204501.

[23] Y. Huo, J. Zhu, J. Li, G. Li, H. Li, J. Mol. Catal. A: Chem. 278 (2007) 237–243.

[24] F.F. Wang, N.Li, D. Tian, G.F. Xia, N. Xiao, ACS Nano 4 (2010) 5565-5572.

[25] M. Graetzel, A.J. Frank, J. Phys. Chem.86 (1982) 2964-2967.

[26] R.A. Marcus, J. Chem. Phys. 24 (1956) 966-978.

[27] E. Morgado, M.A.S. de Abreu, G.T. Moure, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, A.S. Araujo, Chem. Mater. 19 (2007) 665–676

[28] F. Cesano, S. Bertarione, M.J. Uddin, G. Agostini, D. Scarano, A. Zecchina, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 169–178

Chapitre IV :

Etude des Nanocomposites Hybrides : Oxyde de Graphène/Nanotubes de TiO_2

Le graphène connait depuis quelques années un engouement important dans la communauté scientifique. Ainsi, plusieurs étudesont montré que l'ajout du graphène à des semiconducteurs permet d'améliorer leurs propriétés électroniques [1,2], photoélectroniques [3] et électrocatalytiques [4]. Cet intérêt porté au graphène s'est étendu également au domaine de la photocatalyse [5,6].En effet, de par sa conductivité électronique élevée, le graphène permettrait de diminuer le taux de recombinaison entre les électrons et les trous photogénérés conduisant à une meilleure séparation et à un transport plus facile des charges [7-9].

La décoration du TiO_2 par le graphène et/ou l'oxyde de graphène a été largement étudiée en photocatalyse, particulièrement pour la photodégradation des colorants [10,11].De nombreuses stratégies visant à améliorer l'activité photocatalytique des composites graphène/TiO_2 ont été menées à bien telles que l'utilisation de tensio-actifs, la formation d'hétérojonctions et l'optimisation de la teneur et de la qualité (concentration en défauts de structure) du graphène employé [11-13].Bien qu'il y ait eu plusieurs travaux décrivant des photocatalyseurs à base de graphène/TiO_2, la combinaison du graphène avec du TiO_2 de morphologie nanotubulaire n'a été que très peu étudiée[14]. Contrairement aux nanoparticules et nanotiges de TiO_2, les nanotubes de TiO_2 ont une surface spécifique beaucoup plus élevée avec un plus grand nombre de sites actifs. Par conséquent, le degré de contact associé à l'interface entre les nanotubes de TiO_2 et le graphène devrait être amélioré ce qui devrait favoriser la séparation des charges. Néanmoins, toutes les études antérieures ont montré que l'amélioration de l'activité photocatalytique est due principalement à une meilleure séparation des paires électron-trou mais sans donner plus d'autres informations. Ainsi, une corrélation entre les propriétés du graphène utilisé et les performances photocatalytiques de composites graphène/TiO_2 reste à déterminer.

L'objectif de ce chapitre consistera donc dans une première partie à élaborer l'oxyde de graphène et d'étudier l'effet de la réduction sur ses propriétés physico-chimiques. Dans une deuxième partie, l'élaboration des photocatalyseurs graphène/nanotubes de TiO_2 (GO-HNT400) et l'évaluation de leurs activités photocatalytiques en optimisant la teneur et le degré de réduction d'oxyde de graphène seront réalisées.

Partie 1 : Elaboration de l'oxyde de graphène

I-Introduction

Comme indiqué dans le chapitre bibliographique, les méthodes les plus appropriées pour la production de feuillets de graphène en grande quantité sont celles basées sur la réduction de l'oxyde de graphène. Un travail d'optimisation des conditions opératoires reste cependant à mener. Plusieurs techniques de caractérisation, à savoir les spectroscopies Raman, UV-visible et de photoélectrons X ainsi que l'analyse thermogravimétrique, seront employées pour étudier l'évolution de la structure du graphène après chaque étape de préparation.

II-Synthèse de l'oxyde de graphène réduit

L'élaboration d'oxyde de graphène a été effectuée en se basant sur une méthode optimisée de Hummers [15,16] selon les trois étapes suivantes :

1ère étape : Oxydation

Le processus commence par une oxydation consistant à traiter le précurseur graphite en milieu fortement acide en présence d'une solution concentrée de H_2SO_4/H_3PO_4 (70 mL ; 9/1 : v/v). Le mélange est maintenu sous agitation à 0°C. Ensuite, 9,0 g de $KMnO_4$ est ajouté lentement au mélange acide en prenant garde à maintenir la température de la suspension inférieure à 20 °C. Le système réactionnel est alors transféré dans un bain d'huile et maintenu sous agitation vigoureuse pendant 30 min. 150 mL d'eau est alors ajouté au mélange conduisant à une réaction exothermique portant la température de la solution à 95°C. Après 30 min d'agitation à 95°C, la solution est diluée par ajout de 500 mL d'eau suivie d'une addition lente de 15 mL de H_2O_2 (35% volumique dans H_2O) pour arrêter la réaction d'oxydation. La couleur de la solution vire aussitôt du brun foncé au jaune. Après refroidissement, le mélange est filtré puis lavé successivement avec 250 mL d'une solution aqueuse de HCl (1:10, v/v) et 500 mL d'eau déminéralisée pour éliminer les ions métalliques (K^+, MnO_4^-, Mn^{2+},…). Le solide obtenu présente un aspect pâteux de couleur jaune-brun.

2ème étape : Purification par dialyse

Le traitement acide par lavage de l'oxyde de graphite reste insuffisant pour purifier parfaitement le produit synthétisé. En conséquence, le solide préalablement formé est dilué dans 600 mL d'eau formant une dispersion aqueuse d'oxyde de graphite. Cette dispersion est alors purifiée pendant une semaine en utilisant une membrane cellulosique de dialyse (Limite de poids moléculaire typique = 14 000) pour éliminer les espèces métalliques résiduelles. Cette étape de purification est généralement ignorée dans les travaux antérieurs [16,17]. Cependant, dans le domaine de la photocatalyse, les traces de métaux et surtout d'alcalins, comme le potassium, pourraient empoisonner le photocatalyseur en agissant comme des sites de recombinaison des charges photogénérées. Par conséquent, une attention particulière a été portée à cette étape de purification afin de vérifier que la période de dialyse est suffisante pour permettre une purification totale de l'oxyde de graphite. Cela a été réalisé en mesurant périodiquement la concentration des ions de manganèse dans l'eau de dialyse par spectroscopie d'absorption atomique. Les résultats obtenus montrent qu'une période de 6 jours s'avère nécessaire pour purifier complètement le solide.

3ème étape : Exfoliation

Après l'étape de purification, une étape d'exfoliation de l'oxyde de graphite dans l'eau est menée pour obtenir des feuillets d'oxyde de graphène, dénommé par la suite GO. Pour cela, la dispersion aqueuse d'oxyde de graphite est placée dans un bain à ultra-son pendant 6 h puis sous agitation pendant 12h pour exfolier l'oxyde de graphite en GO. Afin de s'assurer de la bonne exfoliation, la dispersion de GO est ensuite centrifugée à 10000 tours par minute pendant 30 minutes. Un dépôt brun d'oxyde de graphite non exfolié est alors séparé des feuillets d'oxyde de graphène. Le GO présent sous forme de surnageant de couleur jaune brun est alors récupéré soigneusement. Une dispersion aqueuse colloïdale de feuillets d'oxyde de graphène exfolié est alors obtenue (Figure IV-1).

Le schéma IV-1 regroupe les étapes d'élaboration de GO.

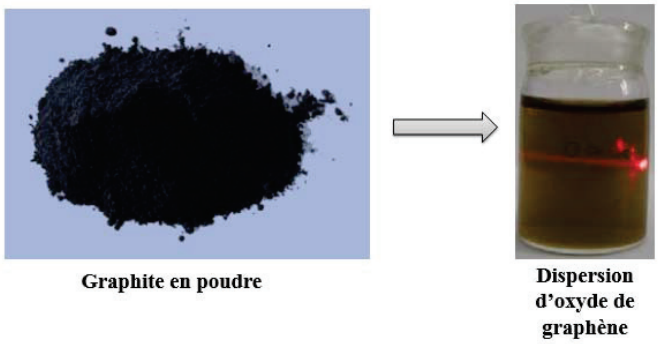


Figure IV-1- *Photos du précurseur graphite et de l'oxyde de graphène en solution.*

Le schéma IV-1 regroupe les étapes d'élaboration de GO.

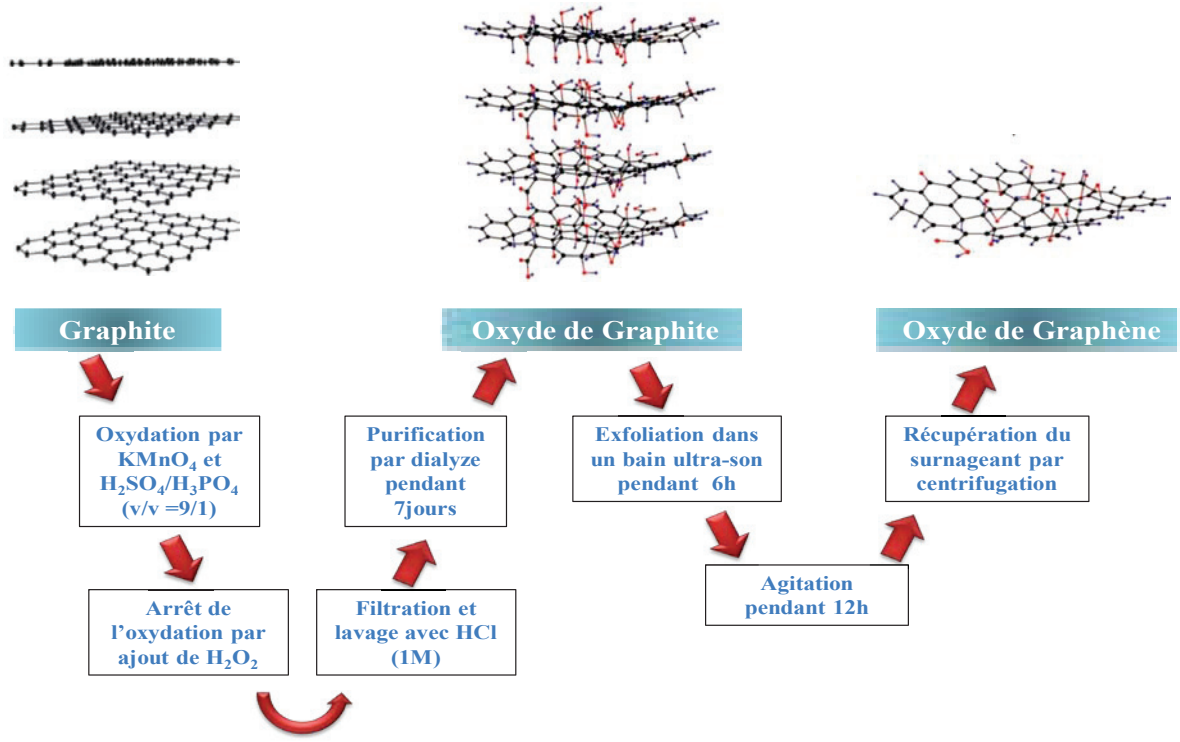


Schéma IV-1- *Schéma illustrant les étapes d'élaboration de GO.*

La dispersion obtenue est séchée à 80 °C pendant 24h transformant la dispersion aqueuse colloïdale en un film fin et lisse de couleur brun. L'étape de réduction a été également définie précisément. En effet, le degré de réduction de GO peut être facilement contrôlé chimiquement ou thermiquement. Cependant, chaque méthode présente ses inconvénients. La méthode chimique nécessite l'ajout d'une étape de purification suite à l'ajout de l'agent réducteur alors que la méthode thermique nécessite une température relativement élevée. Pour

surmonter ces difficultés, une simple étape de réduction du GO sous H_2 à une température relativement faible (200 °C) a été sélectionnée ici (durée du palier à 200°C : 2 h, montée en température : 2 °C min^{-1}, débit 20 cm^3 min^{-1}.

III- Effet de la réduction sur les propriétés physico-chimiques de GO

III-1-Propriétés structurales de GO avant et après réduction

III-1-1- Analyse élémentaire

D'après les résultats de l'analyse élémentaire présentés dans le tableau IV-1, GO contient 47,3% d'oxygène, 2,5% d'hydrogène et 50,2% de carbone. Après réduction, le GO réduit à 200°C (GOR-200) contient 7,1% d'oxygène, 1,0% d'hydrogène et 91,9% de carbone. La faible teneur en oxygène dans GOR-200 montre que le traitement de GO sous H_2 à 200°C pendant 2h ne conduit pas à une réduction totale de GO.

Tableau IV-1- *Analyse élémentaire du graphite et de GO avant et après réduction.*

	C (%m)	O (%m)	H (%m)
graphite	100	--	--
GO	50,2	47,3	2,5
GOR-200	91,9	7,1	1

III-1-2-Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure IV-2) montre que le graphite est bien cristallisé et présente une seule raie intense à 26,5° (distance interfeuillet : 3,4 Å) correspondant au plan réticulaire (002) du carbone graphitique. Après oxydation par la méthode optimisée de Hummers, la phase graphitique disparait alors qu'une nouvelle raie à 10,8° accompagnée par une large bande à 23° apparaît confirmant l'oxydation du graphite en oxyde de graphène (GO) [18]. En effet, la distance interfeuillets augmente de 3,4 Å pour le graphite à 8,3 Å pour l'oxyde de graphène consécutivement à une expansion interfeuillets due à l'incorporation d'eau et de groupements oxygénés durant le processus d'oxydation [19]. De plus, la raie large de diffraction à 23° de faible intensité peut être attribuée à la présence de feuillets de graphène résiduels non exfoliés et pauvrement cristallisés. Après réduction à 200°C, le pic de

diffraction de GO à 10.8° disparait et la contribution large initialement à 23° se décale vers 26,5°.

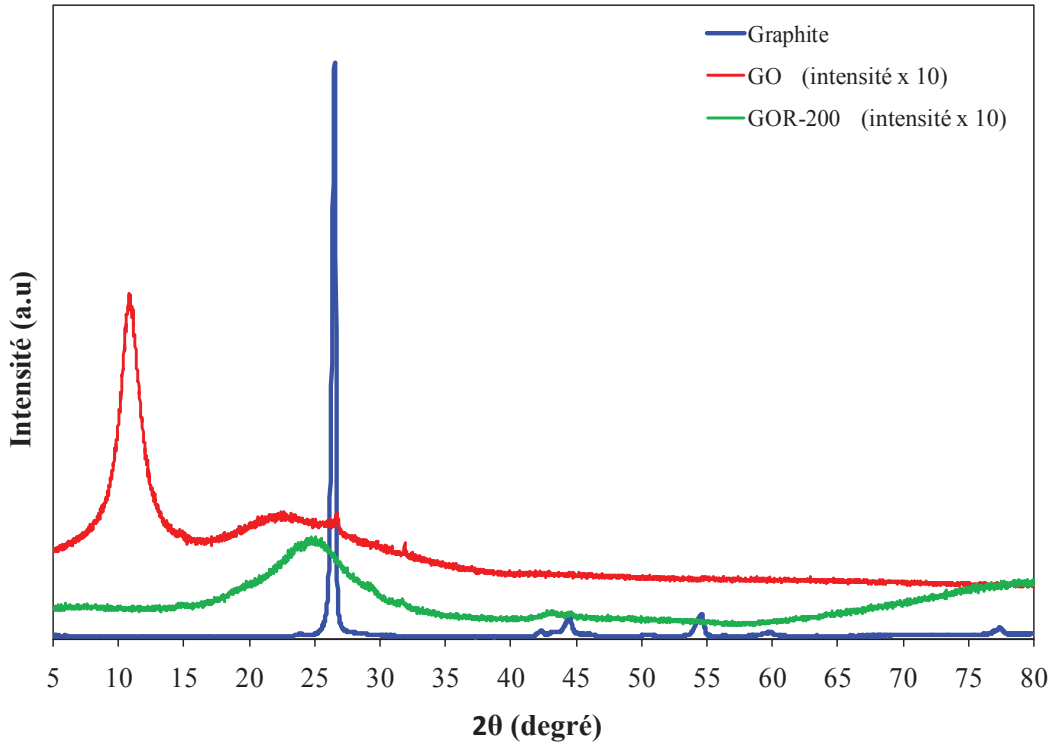


Figure IV-2- *Diffractogrammes RX du graphite, de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit à 200 °C sous H_2.*

III-1-3- Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

Les différents matériaux ont ensuite été analysés par spectroscopie infra-rouge (Figure IV-3). Le spectre IR de GO présente les modes de vibration typiques des groupements fonctionnels oxygénés :ainsi, les groupements époxydes donnent lieu à une bande à 1100 cm^{-1} correspondant au mode de vibration d'élongation de la liaison C-O tandis qu'une bande à 1160 cm^{-1} provient d'une vibration d'élongation C-O-C [20-21]. Les groupements carboxyliques donnent lieu à une bande à 1410 cm^{-1}attribuée aux vibrations d'élongation C-OH tandis que la bande à 1720 cm^{-1} provient du mode de vibration d'élongation de la liaison C=O. De plus, un épaulement à 3220 cm^{-1}pourrait correspondre au mode de vibration ν(O-H) des groupements carboxyliques [11]. Finalement, les groupements hydroxyles se caractérisent par une bande à 3420 cm^{-1} provenant du mode de vibration ν(O-H). Après réduction, les intensités des bandes dues aux différents groupements fonctionnels oxygénés diminuent

fortement. Cependant, ces bandes de vibration restent détectables montrant que la réduction à 200°C ne permet pas d'éliminer complètement les groupements oxygénés en accord avec l'analyse élémentaire. D'autres bandes de vibration peuvent être aussi détectées à 1640 cm^{-1} (vibration ν(C=C)) et à 2850 et 2920 cm^{-1} (vibration d'élongation C-H respectivement d'espèces sp^3 et sp^2).

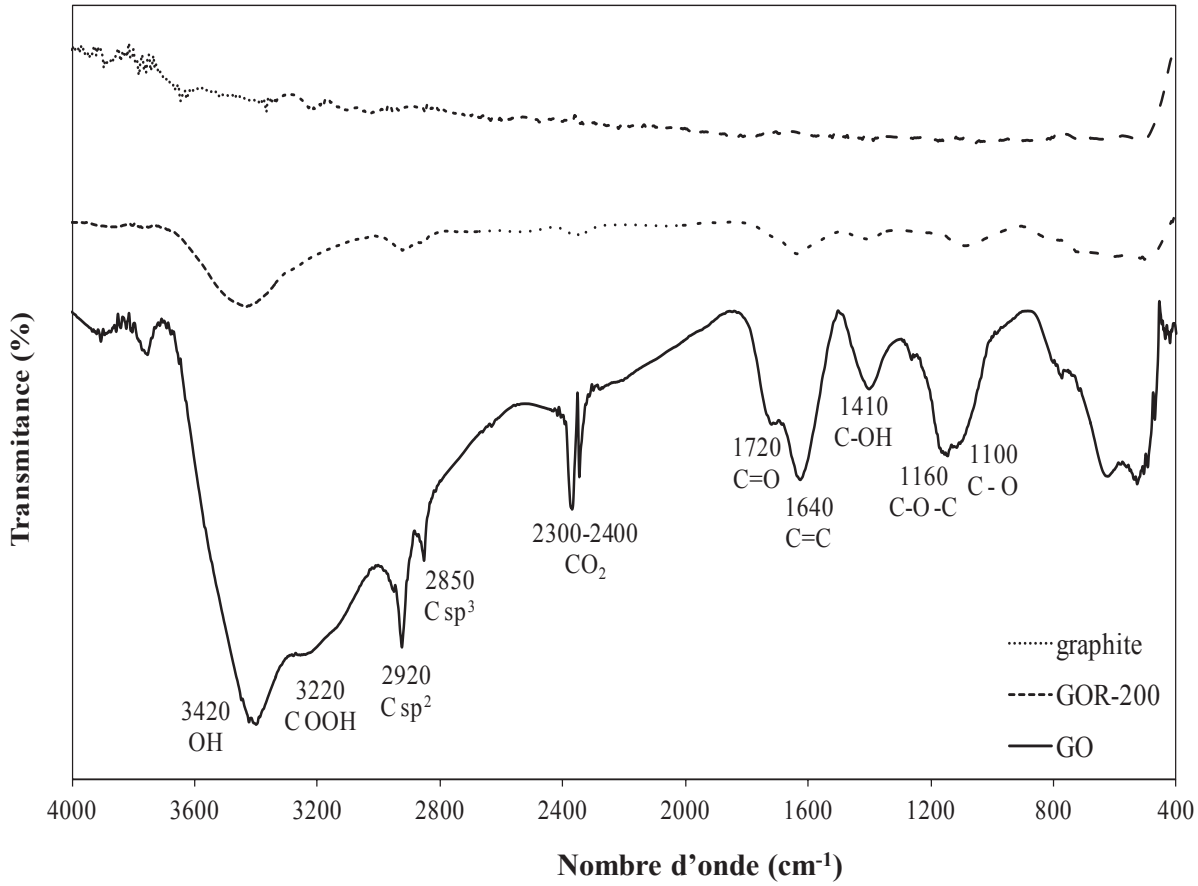


Figure IV-3- *Spectres infra-rouge du FTIR du graphite, de GO et de GOR-200.*

III-1-4- Spectroscopie Raman

Les analyses Raman des matériaux graphite, GO et GOR-200 sont présentées Figure IV- 4. Deux contributions principales peuvent être notées. La première correspond à la bande G provenant de la vibration dans le plan des atomes de carbone sp^2 et observée pour tous les échantillons. La seconde bande D observée principalement sur l'oxyde de graphène est un mode de symétrie A_{1g} résultant de la présence de défauts de structure.

Une analyse plus détaillée des spectres Raman montre que le graphite présente une bande caractéristique G intense avec seulement une contribution faible de la bande D indiquant la

présence d'une faible quantité de défauts de structure. De plus, la bande G est observée à 1584 cm^{-1} (Tableau IV.2) en accord avec la valeur reportée dans la littérature pour le graphite [22,23].

Tableau IV-2-*Positions des bandes de vibration G et D et intensité relative I_D/I_G du graphite, GO et GOR-200.*

Matériaux	Raman		
	W_D (cm^{-1})	W_G (cm^{-1})	I_D/I_G
Graphite	1360	1584	0,09
GO	1362	1598	0,82
GOR-200	1369	1600	0,79

Les échantillons oxyde de graphène avant et après réduction à 200°C présente une bande G large et asymétrique caractéristique d'une structure graphitique désordonnée [24]. Par comparaison à l'oxyde de graphite, l'oxyde de graphène présente un décalage à 1598 cm^{-1} avant réduction et à 1600 cm^{-1} après réduction. Ce décalage résulte d'un recouvrement entre le mode de vibration G et celle provenant d'un mode de vibration D' (~1620 cm^{-1}) lié à un désordre structurel [25,26]. De plus, la contribution D, intense dans ce cas, se décale de 1362 à 1369 cm^{-1} après réduction. De plus, le rapport d'intensité I_D/I_G est généralement considéré comme une indication du degré de désordre structurel dans GO et GOR-200 résultant des défauts de structure [27]. Le rapport I_D/I_G diminue légèrement de 0,82 à 0,79 (Tableau IV.2) après réduction de l'oxyde de graphène en accord avec une plus faible quantité de défauts sur l'échantillon réduit résultant de l'élimination des groupements oxygénés. Cependant, cette baisse du rapport I_D/I_G reste très limitée. En effet, le processus d'oxydation puis réduction ne permet pas de retrouver l'état d'origine. Les défauts de structure résultant de l'oxydation du graphite puis de son exfoliation en oxyde de graphène restent souvent présents après l'étape de réduction montrant que l'élimination des groupements oxygénés ne permet pas de restaurer la structure originelle graphitique.

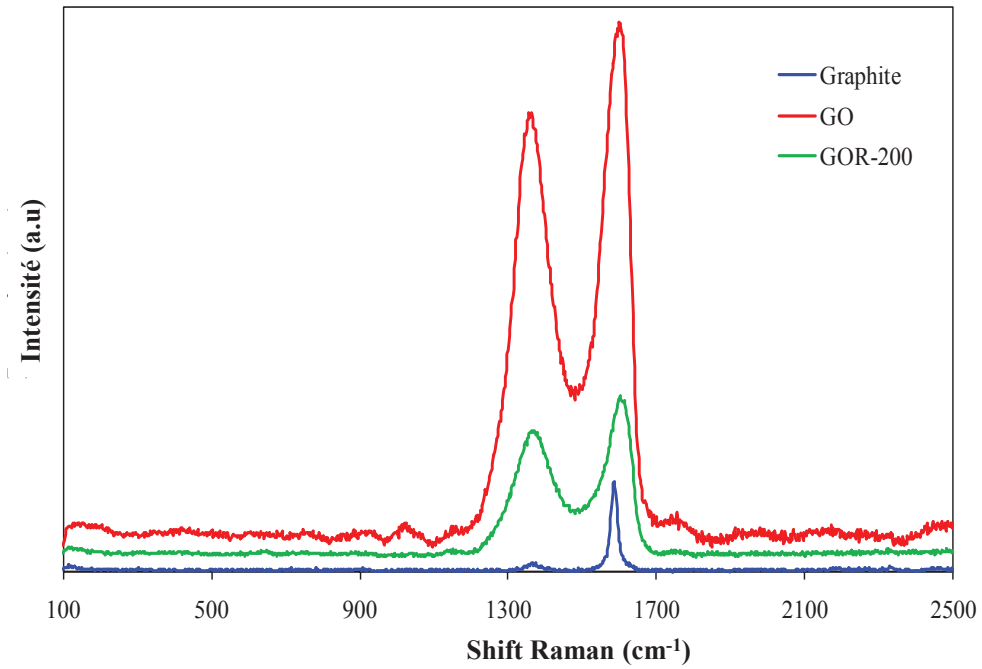


Figure IV-4- *Spectres Raman du graphite, de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit (à λ_{ex} = 488 nm).*

III-1-5- Réactivité de GO sous hydrogène – Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une spectrométrie de masse (SM) peut être utilisée pour étudier la stabilité thermique des nanofeuillets de graphène [28].

Les courbes ATG/ATD de GO (Figure IV-5-A) montrent la formation initiale libération d'une petite quantité d'eau (T°< 100°C), suivie d'une perte plus significative entre 150 et 250°C d'environ 25% (pics exothermiques à 190 et 220°C) correspondant à la décomposition des groupements fonctionnels oxygénés. Selon les résultats de la spectroscopie de masse (Figure IV-5-B), les produits intermédiaires, observés lors de la réduction du GO, sont principalement H_2O, CH_4, OH et C^+. Au-delà de 250°C, une perte en masse progressive atteignant 45% à 900°C est observée et correspond à une perte en eau comme indiqué par les résultats de spectrométrie de masse. Ce résultat suggère la présence de plusieurs types de groupements fonctionnels oxygénés sur le matériau GO présentant des stabilités thermiques différentes ce qui est en accord avec les résultats de spectroscopie infra-rouge.

Ces résultats confirment qu'une réduction à 200°C ne permet pas d'éliminer la totalité des groupements oxygénés les plus facilement réductibles. Par contre, après une réduction à 300°C, la totalité des groupements fonctionnels oxygénés réductibles a donc été éliminée.

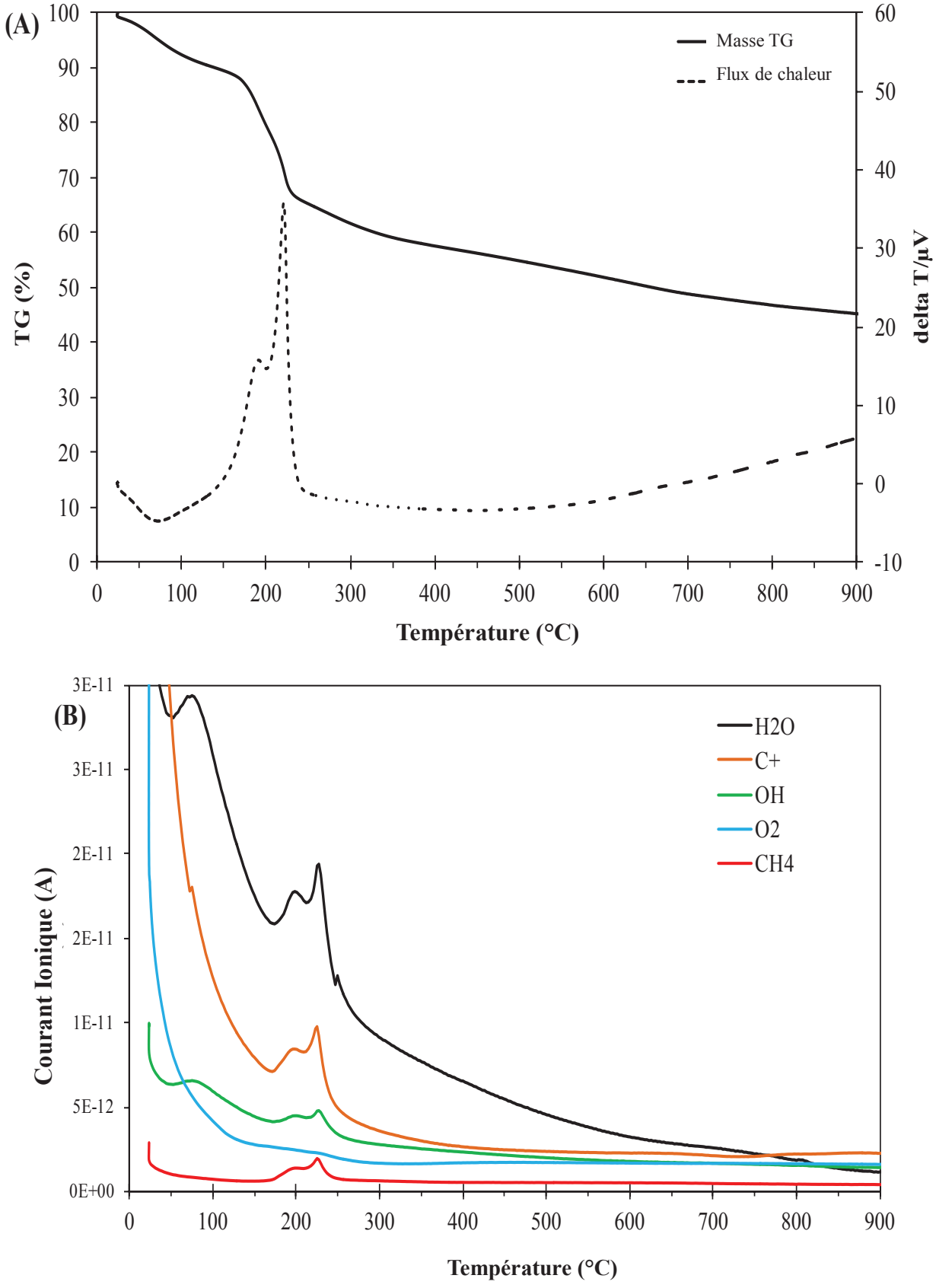


Figure IV-5- *(A) Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle de GO (vitesse de chauffage : 5 °C min^{-1}sous 5% H_2/Ar, débit 2 cm^3 s^{-1}). (B) Spectres de masse des produits intermédiaires lors de l'analyse thermogravimétrique.*

III-1-6-Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été utilisée pour déterminer la nature et la quantité des différentes espèces carbonées présentes [29] et pour analyser l'effet du traitement réducteur sur la proportion des différents groupements oxygénés présents à la surface de l'oxyde de graphène (Tableau IV.3).

Trois contributions différentes peuvent être notées à 284,8 eV dus aux espèces C=C non oxygénées, à 286,2 eV dus aux groupements C-O (groupements hydroxyles attachés au graphène ou groupements époxy) et à 289,0 eV dus aux groupements carboxyliques (Figure IV.6) [30]. Les résultats mettent en évidence le fait que la réduction à 200 °C n'est pas complète. Par ailleurs, l'efficacité de la réduction est étroitement liée à la nature des groupements oxygénés. Tandis que la proportion de groupements hydroxyles et époxy diminue de 51 à 25%, la proportion de carboxylates, même si faible, reste inchangée à 8-9%. Ce résultat est en accord avec les travaux de Kim et al. [31] qui ont démontré la plus grande stabilité des groupements carboxyliques présents sur les bords des feuillets de graphène. De plus, le traitement réducteur non seulement entraine l'élimination de groupements oxygénés mais aussi conduit à un réarrangement de la structure du graphène. En effet, la réduction à 200°C permet de restaurer l'hybridation sp^2 des atomes de C puisque la proportion en espèces C=C augmente de 41 à 66% après réduction. Cette restauration devrait influencer la conductivité du GO.

Tableau IV-3-*Proportions respectives en espèces carbonés non oxygénés, mono-oxygénés (hydroxyles, époxy) et carboxyliques déterminées par décomposition des spectres XPS C1s.*

Matériau	**XPS**			
	C-C (%)	C-O (%)	C (O)OH (%)	C-O/C-C (wt.)
Graphite	100	--	--	--
GO	41	51	8	1,2
GOR-200	66	25	9	0,4

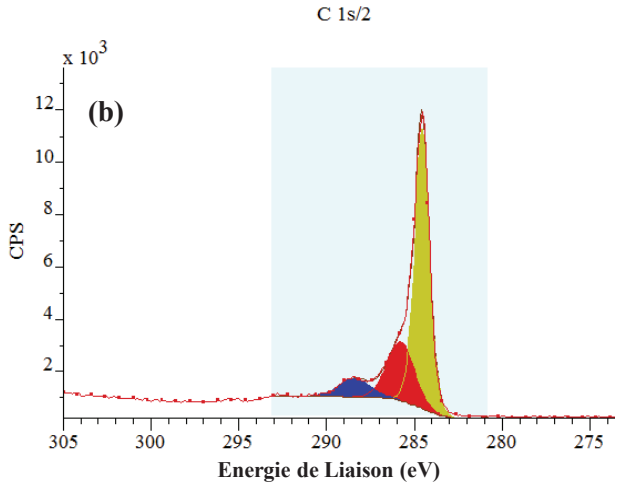


Figure IV-6- *Exemple de spectre XPS C1s pour GOR-200 montrant la décomposition du signal en trois composantes.*

III-1-7-Spectroscopie de photoélectrons UV (UPS)

Les propriétés électroniques de GO ont également été étudiées par spectroscopie des photoélectrons UV (UPS). Les spectres de bande de valence obtenue par des mesures He-I UPS sur GO avant et après réduction à 200°C, ainsi que sur le graphite, sont présentés figure IV-7. Tous les spectres présentent une large bande centrée à ~ 8 eV. Cependant, les spectres obtenus diffèrent dans la région de faible énergie de liaison autour de 2,5-3,0 eV. En effet, la contribution détectable dans cette zone diminue en intensité en allant du graphite à l'oxyde de graphène réduit et finalement à l'oxyde de graphène. Ceci est en accord avec l'augmentation des états C2p-π résultant soit d'une proportion plus élevée en carbone graphitique, soit d'une diminution de la teneur en groupements fonctionnels de surface après réduction [32]. La figure IV-7 indique également une augmentation plus rapide de la densité d'états proche du niveau de Fermi après réduction de l'oxyde de graphène. Ce résultat est en accord avec une conductivité élevée dans le cas de l'oxyde de graphène réduit [16].

L'affinité électronique peut être déduite par la détermination de la fonction de travail W_f calculée à partir des résultats UPS (Tableau IV-4). La fonction de travail de GO est d'environ 4,6 eV alors que dans le cas de GOR-200, elle est d'environ 4,1 eV. Dans le cas du graphite, la fonction de travail est mesurée à 4,4 eV en accord avec les résultats de la littérature [33]. La fonction de travail la plus élevée observée dans le cas de GO résulte de la présence de moments dipolaires de surface imputables aux groupements fonctionnels oxygénés perturbant la conjugaison π [34]. En outre, il convient de noter qu'il n'y a pas de changement significatif

dans la position du pic du composant sp^2 du spectre XPS C1s de GOR-200 par rapport à GO. Par conséquent, la position du niveau de Fermi n'est pas déplacée (ici fixée à 0 eV) tandis que le niveau de vacance (LUMO) se déplace vers des niveaux de plus basse énergie suite à la suppression des dipôles de surface ce qui provoque la diminution de la fonction de travail [16].

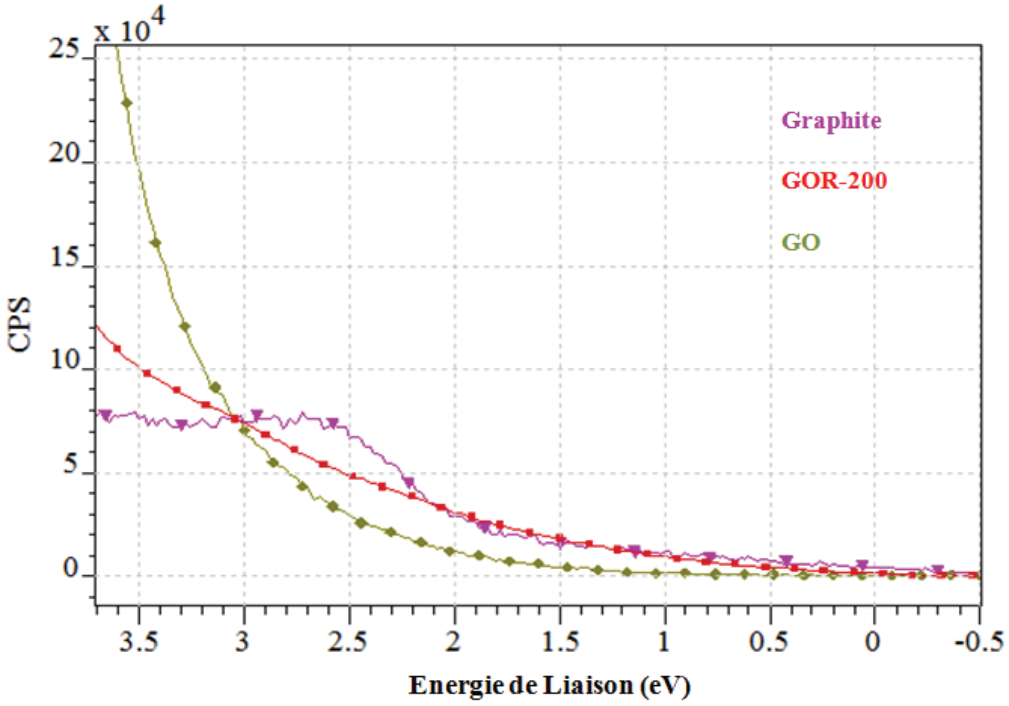


Figure VI-7- *Spectres UPS de la bande de valence près du niveau de Fermi du graphite, de GO et de GOR-200.*

Tableau IV-4-*Fonction de travail Wf déterminée à partir des spectres UPS du graphite et de GO avant et après réduction à 200°C.*

Matériau	W_f (eV)
graphite	4,4
GO	4,6
GOR-200	4,1

La caractérisation de GO montre une structure électronique hétérogène comprenant plusieurs états électroniques dus aux différentes configurations des atomes de carbone hybridés sp^2 et sp^3 dont les proportions relatives dépendent du degré de réduction [35].

Partie 2 : Les nanocomposites hybrides GO-TiO_2 nanotube

I-Introduction

L'objectif de cette partie consiste à établir une méthode efficace d'élaboration de photocatalyseurs composites oxyde de graphène/nanotubes de TiO_2 (GO-HNT400) en contrôlant la teneur en GO et son degré de réduction. L'activité photocatalytique de ces composites sera évaluée dans la photodégradation de l'acide formique sous irradiation UV.

II-Méthodes d'élaboration des systèmes hybrides TiO_2/oxyde de graphène réduit ou non

Les systèmes GO-TiO_2 ont été élaborés par une méthode d'imprégnation à humidité naissante. Typiquement, l'oxyde de graphène a été imprégné dans différentes teneurs (%massique x entre 0,5 et 5%) aux nanotubes de TiO_2. Le matériau est ensuite séché à 80 °C pendant 24 h pour obtenir le nanocomposite : x%GO-HNT400.

Une fois les systèmes x%GO-HNT400 élaborés, une réduction est effectuée en modifiant la température de réduction (200°C ou 300°C). Ainsi, les composites x%GO-HNT400 ont été réduits à 200 °C pendant 2 h sous atmosphère d'hydrogène pour obtenir les solides x%GO-HNT400-200. Le matériau 1%GO-HNT400 a également été réduit à 300 °C pour obtenir un solide dénommé par la suite 1%GO-HNT400-300. Le schéma IV-2 illustre la méthode d'élaboration de ces systèmes.

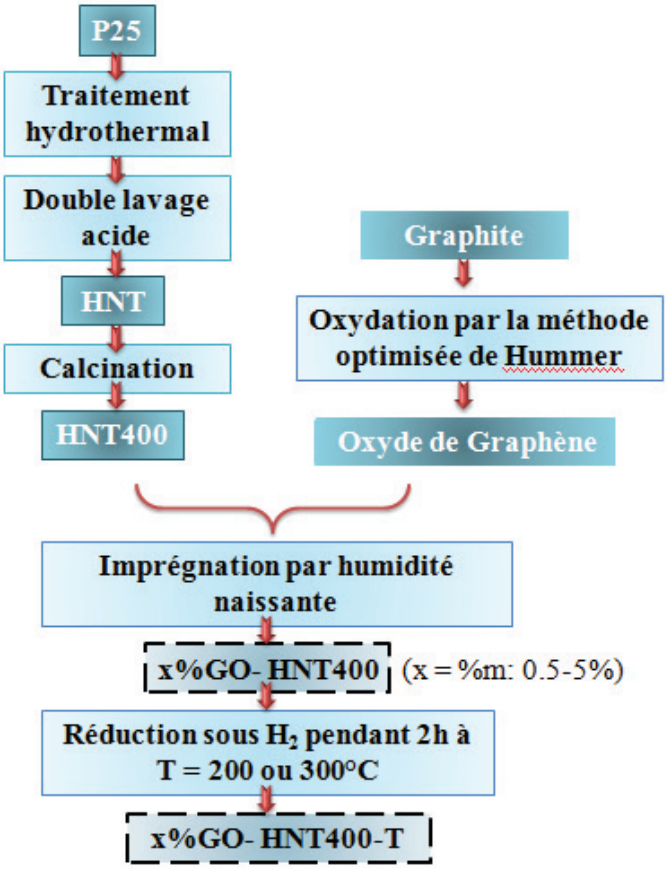


Schéma IV- 2- *Schéma illustrant la méthode d'élaboration des photocatalyseurs x%GO/HNT400-T.*

III- Effet de la teneur en oxyde de graphène sur les propriétés structurales, texturales et photocatalytiques des composites GO-TiO_2 nanotube

III-1- Analyse chimique

Afin de vérifier l'efficacité de la méthode d'imprégnation, la teneur en carbone a été déterminée pour les catalyseurs contenant différentes teneurs en GO. Selon l'analyse élémentaire de GO évoquée dans la partie précédente, GO contient 50,2 % en masse de carbone. Par conséquent, les teneurs en carbone des composites GO/TiO_2 nanotube doivent être la moitié de celle déterminée en GO. Les résultats présentés dans le tableau IV-5 montre bien que les valeurs théoriques en GO et les valeurs expérimentales en C évoluent bien dans des proportions attendues montrant que la méthode d'élaboration utilisée ici permet l'incorporation de la totalité du GO souhaité.

***Tableau IV-5**-Teneur massique en carbone dans les matériaux x%GO-HNT400 et comparaison aux valeurs théoriques massiques en GO.*

Matériau	Valeur théorique (%m de GO)	Analyse élémentaire (%m de C)
5%GO-HNT400	5	2,4
2%GO- HNT400	2	1,0
1%GO- HNT400	1	0,6

III-2- Propriétés texturales

Les différents matériaux x%GO-HNT400 ont été analysés par isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K (Tableau IV-6). La surface spécifique théorique du graphène totalement exfolié devrait être d'environ 2600 $m^2.g^{-1}$ [36]. Par conséquent, l'addition de GO aux nanotubes de TiO_2 devrait augmenter la surface spécifique du nanocomposite correspondant. Cependant, les résultats montrent que la surface spécifique BET diminue lorsque GO est ajouté aux nanotubes de TiO_2. Ces valeurs sont de plus beaucoup plus faibles que celles attendues théoriquement. Cette contradiction provient du réempilement et de la forte interaction existante entre les feuillets de graphène lors du séchage entrainant une différence substantielle avec la surface des macrofeuillets présents dans la suspension colloïdale d'oxyde de graphène [37]. Enfin, la comparaison entre les différents nanocomposites x%GO-HNT400 montre que l'augmentation de la teneur en GO conduit d'abord à une diminution de la surface spécifique puis à une légère augmentation (à 5% massique en GO).Quant aux diamètres de pores, ils augmentent en présence de GO et présentent un maximum à 1% massique en GO. Cependant, en conclusion, la teneur en GO n'influence que peu les propriétés texturales des composites GO-TiO_2 nanotube correspondants.

***Tableau IV-6**-Propriétés texturales des matériaux x%GO-HNT400 (x = 1-5 % massique).*

Matériau	%GO	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	Diamètre des pores (nm)
HNT400	0	248	0,45	7
1%GO-HNT400	1	185	0,87	17
1.5%GO- HNT400	1,5	160	0,48	11
2%GO- HNT400	2	169	0,68	13
3%GO- HNT400	3	145	0,48	11
5%GO- HNT400	5	187	0,51	10

III-3- Propriétés structurales

Afin de déterminer la structure cristalline des nanocomposites obtenus, la diffraction des rayons X a été également utilisée (Figure IV-8). Les diffractogrammes apparaissent presque identiques et présentent des raies de diffraction correspondant à la phase anatase de TiO_2 (à 25° (101), 37° (103), 48° (200), 54° (105), 55° (211), 63° (118) et 69° (116)).

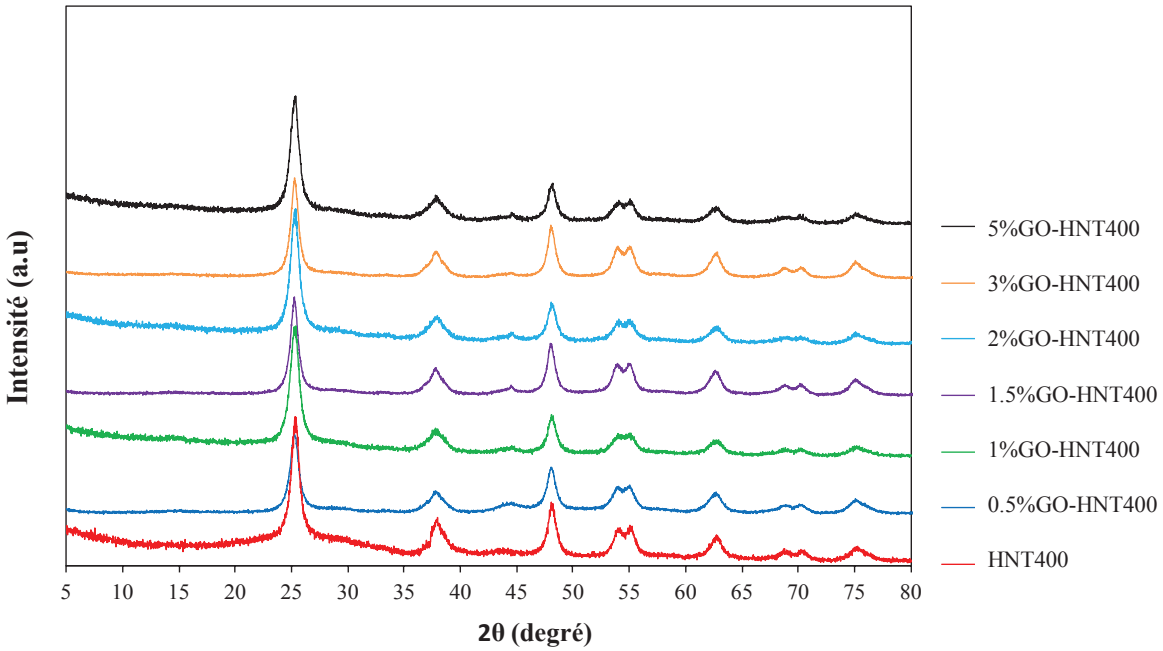


Figure IV-8-*Diffractogrammes RX des échantillons HNT400 et x%GO-HNT400 (x entre 0,5 et 5,0% massique).*

Les tailles de cristallites de l'anatase ont été déterminées en utilisant l'équation de Scherrer appliqué au plan (101). Les résultats montrent une valeur de 10 nm inchangée quelque soit les teneurs en GO dans les différents nanocomposites x%GO-HNT400. Ce résultat signifie que la méthode d'élaboration utilisée n'affecte pas non plus les propriétés structurales des nanotubes de TiO_2.

III-4-Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nanocomposites x%GO-HNT400 ont été étudiées par spectroscopie UV-visible (Figure IV-9). Les nanotubes de TiO_2 présentent une absorbance large dans le domaine UV due à un transfert de charge ligand-métal (*ligand-to-metal charge transfer*, LMCT) avec une absorption commençant vers 395 nm. L'oxyde de graphène

présente une absorption faible à 250 nm correspondant à la transition π-π* des liaisons C=C aromatiques [38,39]. Une autre bande faible aux alentours de 300 nm est due aux transitions n-n* des liaisons C=O. De plus, une contribution importante s'étendant au domaine du visible est observée en accord avec le maintien d'une conjugaison des électrons au sein du réseau carboné des feuillets de graphène [40].

Finalement, un décalage vers le rouge du début de la bande d'absorption LMCT de 410 à 425 nm puis finalement 445 nm est observé en augmentant la teneur en GO respectivement de 1 ,0 à 2,0 et enfin 5,0 % massique.

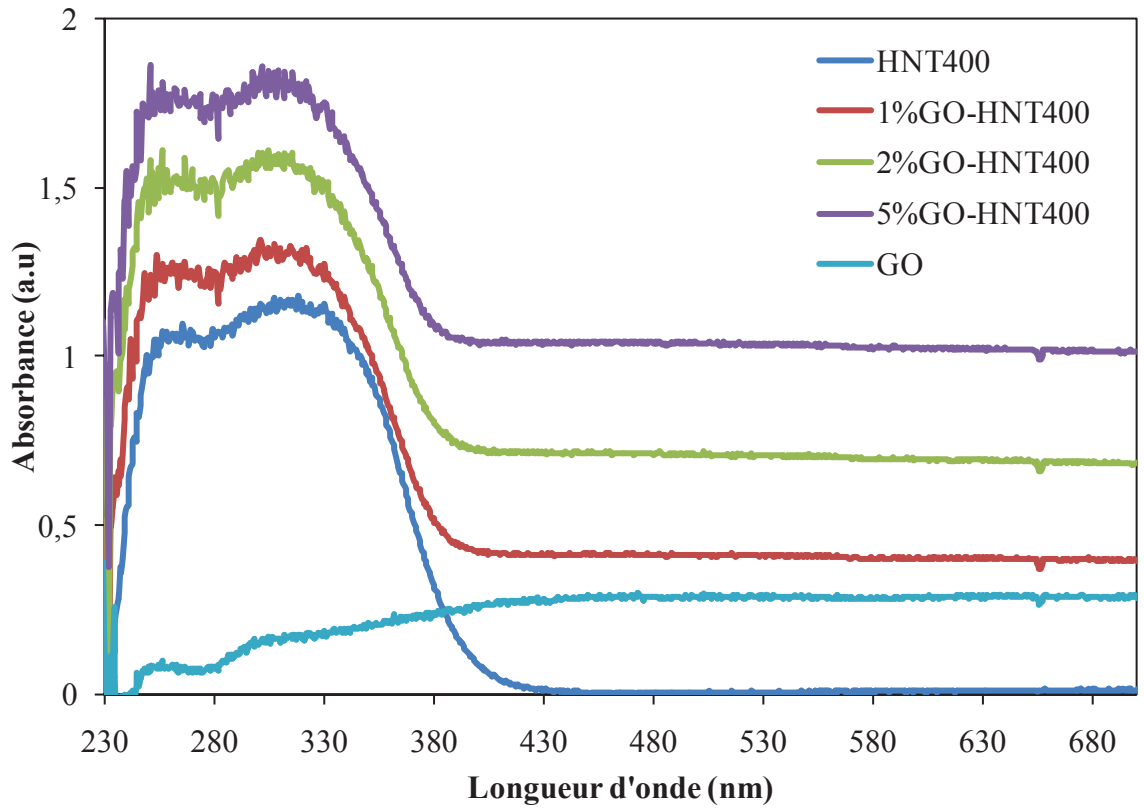


Figure IV-9- *Spectres d'absorption UV-Vis de GO, des nanotubes de TiO_2 (HNT400) et nanocomposites x%GO-HNT400.*

La détermination des énergies de largeur de bande interdite E_g a été ensuite obtenue en appliquant la méthode de Kubelka-Munk en considérant une transition indirecte dans la bande interdite. Ceci permet de mieux évaluer l'influence de la teneur en GO sur les propriétés optiques des composites GO-TiO_2 nanotube (Tableau IV-7). Les résultats montrent que jusqu'à une teneur en GO de 1,5% massique, il n'y a pas de différence entre les énergies de largeur de bande interdite. De plus, la valeur E_g de 3,14 eV reste proche de celle attendue pour

les nanotubes de TiO_2 (3,20 eV) [41]. Pour des teneurs en GO≥ 2,0 % massique, des valeurs E_g un peu plus faibles sont observées (jusqu'à 3,06 eV pour le solide 5%GO-HNT400).

Tableau IV-7- *Energie de bande interdite des matériaux x%GO-HNT400 (x = 1-5 % massique).*

Matériau	Eg (eV)
HNT400	3,20
1%GO-HNT400	3,14
1.5%GO- HNT400	3,14
2%GO- HNT400	3,10
3%GO- HNT400	3,09
5%GO- HNT400	3,06

III-5- Analyse morphologique

Généralement, l'amélioration des propriétés des nanocomposites à base d'oxyde de graphène et TiO_2 est fortement corrélée avec l'état de dispersion des nanofeuillets de graphène. Par conséquent, la microscopie électronique en transmission (MET) peut fournir des informations complémentaires sur la qualité de la dispersion des nanofeuillets de graphène et sur leur interaction avec TiO_2. Les images MET des nanocomposites x%GO-HNT400(x=1, 2 et 5% massique) sont présentées figure IV-10.

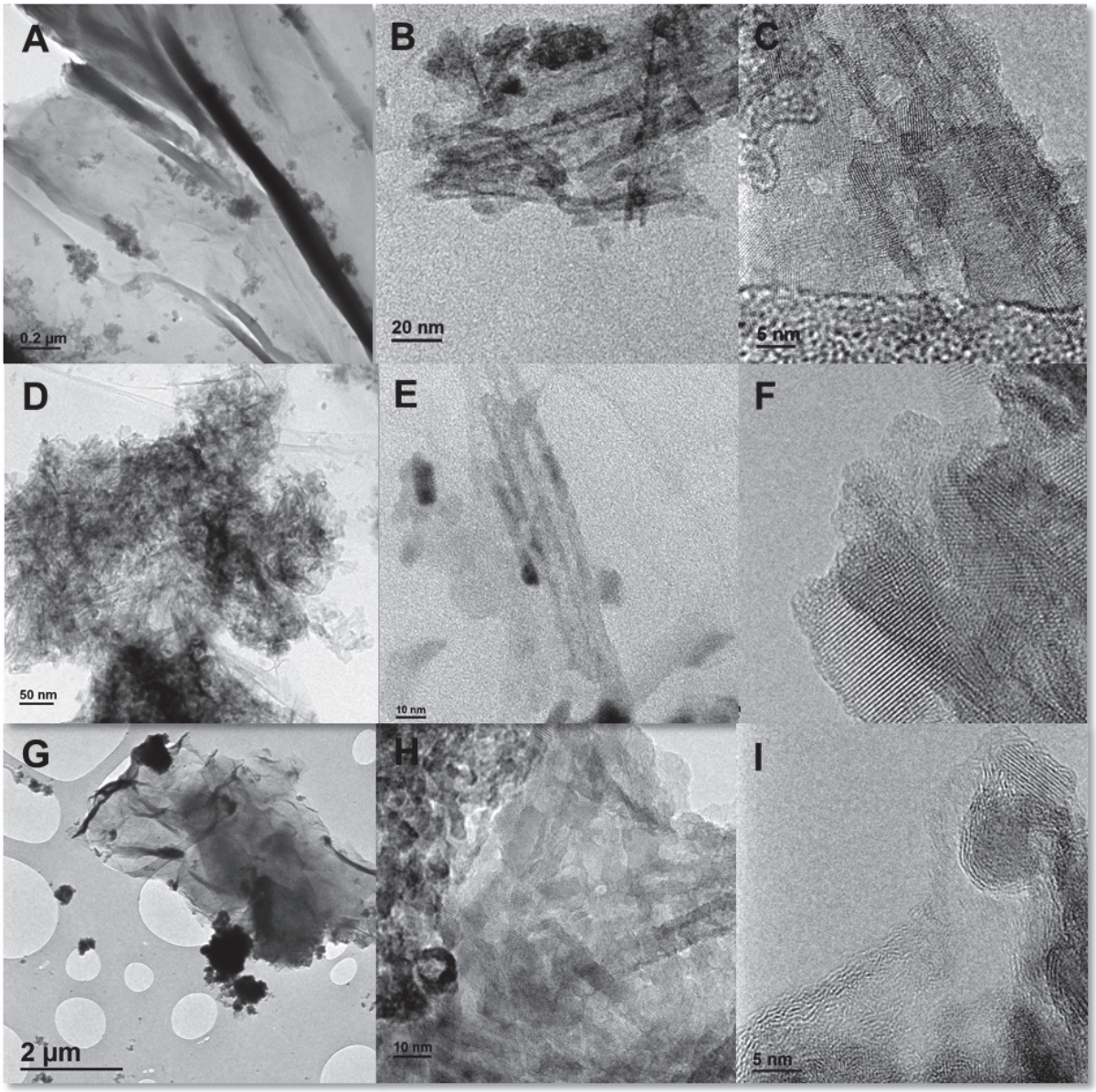


Figure IV-10- *Images MET de 1% GO-HNT400: (A) image à faible agrandissement montrant la présence de couches de graphène, (B) nanotubes isolés dispersés sur l'oxyde de graphène et (C) image haute résolution de nanotubes de TiO_2. Images MET de 2% GO-HNT400: (D) faisceau de nanotubes de TiO_2, (E) nanotubes de TiO_2 isolés sur l'oxyde de graphène et (F) image haute résolution de nanosheets de TiO_2 bien cristallisé et non transformé. Images MET de 5% GO-HNT400: (G) image à faible grossissement montrant la présence de couches de graphène, (H) de faisceaux de nanotubes de TiO_2 et (I) d'image haute résolution d'un seul nanotube de TiO_2 enveloppé d'oxyde de graphène et observé le long de son axe longitudinal.*

Les images à faible grandissement (Figures IV-10 A et G) montrent la présence de larges feuillets d'oxyde de graphène. Les images à fort grossissement (Figures IV-10 B, E et I)

confirment que quelle que soit la teneur en GO, les nanotubes de TiO_2 sont supportés sur les feuillets d'oxyde de graphène et conservent leur morphologie tubulaire initiale. Le diamètre externe des nanotubes de TiO_2 est d'environ 10 à 14 nm (Figures IV C et I) tandis que l'épaisseur des murs est de 2 à 3 nm. De plus, les nanotubes TiO_2 présentent des franges avec une distance interplanaire de 0,35 nm correspondant au plan (101) de la phase anatase. Il est intéressant de noter qu'une portion mineure du TiO_2 se présente sous forme de nanofeuillets dont la morphologie résulte d'un mécanisme incomplet d'enroulement tubulaire (Figure IV-10 F). Même si des nanotubes peuvent être dispersés sur les feuillets d'oxyde de graphène (Figures IV-10 B, C, et G), les nanotubes de TiO_2 se présentent souvent sous forme d'agrégats suggérant que l'interaction oxyde de graphène-TiO_2 reste partiellement inefficace pour redisperser le TiO_2. De plus, il est possible d'observer très souvent le fait que les feuillets d'oxyde de graphène enrobent les nanotubes de TiO_2.

III-6-Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été utilisée pour étudier l'état chimique des atomes de carbone lorsque le GO est ajouté aux nanotubes de TiO_2.Comme indiqué précédemment, trois contributions différentes ont été considérées à 284,8 eV, 286,2 eV et à 289,0 eV sont attribuables respectivement aux liaisons C=C, C-O (hydroxyles ou époxy) et C=O (carboxyliques) [42]. Le tableau IV-8 reporte les proportions relatives de ces trois espèces pour les composites x%GO-HNT400 avec x = 1, 2 et 5% massique.

L'augmentation de la teneur en GO des composites x%GO-HNT400 de 1 à 2 et enfin 5% massique conduit à une diminution progressive des groupements mono-oxygénés (hydroxyles, époxy) au profit des espèces C=C non oxygénés (Tableau IV-8). Ce résultat semble surprenant mais suggèrerait une plus grande stabilisation des groupements oxygénés à faible teneur en GO dans les composites ; et pourrait être expliqué par une forte interaction avec le TiO_2 sous forme de ponts Ti-O-C en accord avec les résultats obtenus par FTIR.

Par ailleurs, le pourcentage massique de carbone à la surface des différents nanocomposites x%GO-HNT400, mesuré par XPS, est nettement supérieur au pourcentage massique de carbone déterminé par analyse élémentaire. Cette observation serait en accord avec le fait que le GO serait déposé à la surface des agrégats de TiO_2.

Tableau IV-8- *Analyse quantitative de surface des nanocomposites x%GO-HNT400.*

Matériaux	XPS							
	C (wt.%)	O (wt.%)	Ti (wt.%)	C/Ti (atom.)	C-C (%)	C-O (%)	C(O)OH (%)	C-O/C-C (wt.)
1%GO-HNT400	14	36	48	1,2	36	57	7	1,6
2%GO-HNT400	22	36	40	2,2	40	52	8	1,3
5%GO-HNT400	26	39	35	3,0	45	47	8	1,0

III-7- Propriétés photocatalytiques

Les nanocomposites x%GO-HNT400 ont été évalués pour la photodégradation de l'acide formique (AF). La figure IV-11 reporte l'évolution de la vitesse initiale de dégradation de l'acide formique en fonction de la concentration à l'équilibre en AF pour les photocatalyseurs P25, HNT400 et x%GO-HNT400 (x= 0,5 ; 1,0 ; 1,3 ; 1,5 ; 2,0 ; 3,0 et 5,0 % massique). Jusqu'à 2000 µmol g^{-1} d'AF, l'évolution de la vitesse initiale suit la concentration à l'équilibre en substrat à dégrader. Au-delà de 2000 µmol g^{-1}, les vitesses initiales atteignent progressivement un plateau.

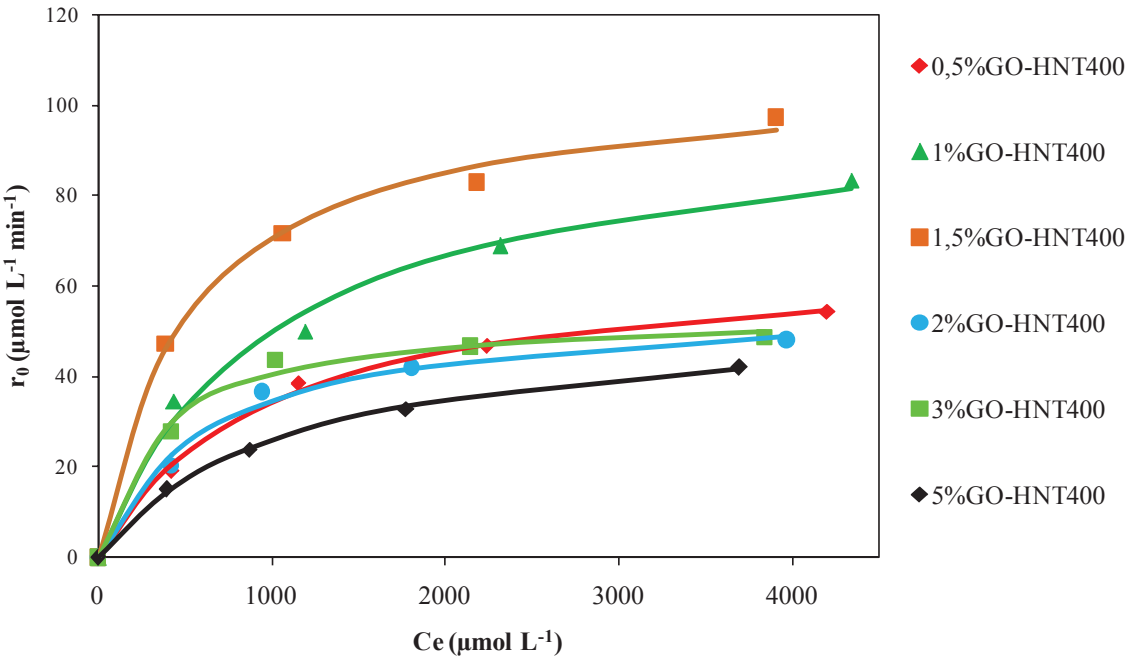


Figure IV-11- *Evolution de la vitesse initiale de dégradation d'acide formique en fonction de la concentration à l'équilibre d'adsorption en utilisant des matériaux x%GO-HNT400 (x = 1-5 % massique).*

Cette évolution peut être modélisée en considérant un formalisme de Langmuir-Hinshelwood. Cette modélisation permet de déterminer le comportement cinétique durant la photodégradation et de déterminer les constantes de vitesse k et les constantes d'adsorption K en utilisant l'équation suivante :

$$r_0 = kKCe / (1 + KCe)$$

avec Ce la concentration en AF à l'équilibre.

Les résultats reportés Tableau IV-9 montrent clairement le rôle bénéfique du GO vis-à-vis de la réponse photocatalytique des composites x%GO-HNT400. Ainsi, une nette augmentation de l'activité photocatalytique est observée dès 1,0% massique en GO ajouté au TiO_2 nanotube. En effet, le matériau 1%GO-HNT400 présente une constante de vitesse k environ 40% plus élevée que les nanotubes TiO_2 seuls (et 190% plus élevée par rapport à la référence P25). Cette réponse photocatalytique élevée est maintenue jusqu'à 1,5% massique en GO avant de diminuer dès une teneur de 2% massique en GO. Pour des teneurs plus élevées en GO, il n'y a plus de diminution supplémentaire de l'activité. La valeur de la constante de vitesse k devient alors 25% inférieure à celle du TiO_2 nanotube seul. Cette plus faible valeur de k est en accord avec un fort effet d'écran du GO bloquant la pénétration de la lumière dès une teneur en GO de 2% massique.

Tableau IV-9-*Constantes de vitesse k et d'adsorption K déterminées lors de la photodégradation de l'acide formique en présence de P25, HNT400 et x%GO-HNT400.*

Matériaux	k_{exp}(µmolL^{-1}min^{-1})	K (Lµmol^{-1})10^{-3}
TiO_2P25	35	20
HNT400 (réf)	73	6,0
0,5%GO-HNT400	67	1,1
1%GO- HNT400	101	1,0
1,3%GO- HNT400	105	2,0
1,5%GO- HNT400	107	2,0
2%GO- HNT400	57	1,6
3%GO- HNT400	54	3,0
5%GO- HNT400	54	1,0

IV- Effet de la réduction de GO

IV-1- Propriétés texturales

Les propriétés texturales des matériaux réduits à 200 °C, x%GO-HNT400-200, ont été déterminées par isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77K (Tableau IV-10). Cependant, comme pour les nanomatériaux non réduits, les variations des S_{BET} observées sont plus faibles que celles attendues théoriquement. L'influence de la teneur en GO réduit sur la surface spécifique apparait similaire à ce qui avait été observé dans le cas du GO non réduit. Une baisse de la surface spécifique est observable dans la gamme de teneurs en GO réduit allant de 1,0 à 3,0% massique suivi par une réaugmentation à 5% massique. De même, les valeurs de taille de pores passent par un maximum à 1% massique en GO réduit avant de rediminuer à plus haute teneur en GO.

Tableau IV-10- *Propriétés texturales des matériaux x%GO-HNT400-200 (avec x = 1-5 %).*

Matériau	%GO	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$V_{méso}$ ($cm^3 g^{-1}$)	Diamètre des pores (nm)
HNT400	0	248	0,45	7
1%GO- HNT400-200	1	190	0,95	18
1,5%GO- HNT400-200	1,5	149	0,45	11
2%GO- HNT400-200	2	159	0,66	14
3%GO- HNT400-200	3	153	0,51	12
5%GO- HNT400-200	5	182	0,68	13

IV-2- Propriétés structurales

Les propriétés structurales des photocatalyseurs x%GO-HNT400-200 ont été déterminées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes, présentés figure IV-12 présentent des raies de diffraction correspondant à la phase anatase à 25° (101), 37° (103), 48° (200), 54° (105), 55° (211), 63° (118) et 69° (116). Ainsi, les propriétés structurales des différents nanocomposites x%GO-HNT400-200 sont similaires à ceux avant réduction. Encore une fois, la réduction n'affecte pas les propriétés structurales des nanocomposites.

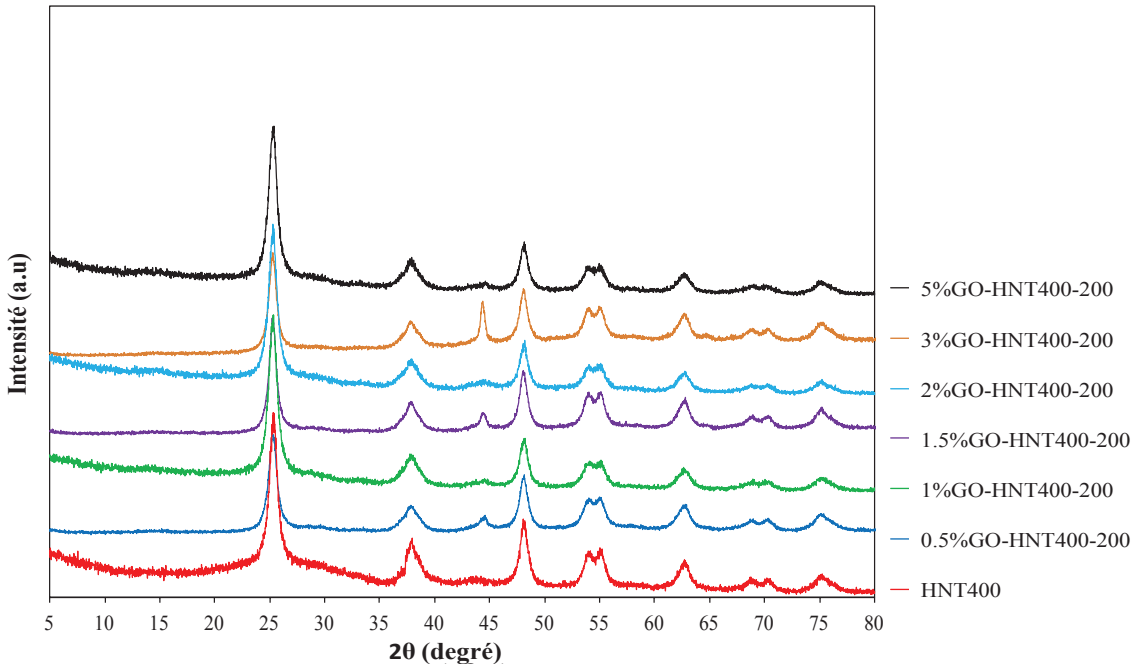


Figure IV-12- *Diffractogrammes RX des échantillons x%GOR-HNT400-200 après réduction.*

IV-3- Propriétés optiques

Les nanocomposites x%GO-HNT400-200 après réduction de l'oxyde de graphène à 200°C présentent des spectres UV-visible identiques à ceux observés dans le cas du GO non réduit (Figure annexe n° 4).

Les énergies de largeur de bande interdite ont été également déterminées ici par la méthode Kubelka-Munk en utilisant une approche similaire au cas du GO non réduit (Tableau IV-11). La comparaison des valeurs E_g à isoteneur en O entre les échantillons non réduits (Tableau IV-7) et ceux réduits à 200°C (Tableau IV-11) montre une diminution modérée mais significative des valeurs E_g après réduction pour des teneurs en GO≥ 2,0% massique. Ainsi, le solide 5% GO-HNT400-200 présente une valeur E_g de 2,96 eV contre 3 ,06 eV pour son homologue non réduit. Ce résultat montre que l'oxyde de graphène réduit peut diminuer légèrement la largeur de la bande interdite du TiO_2. Ce résultat a été attribué précédemment à la formation de liaisons Ti-O-C dans des composites C-TiO_2 [43,44].

Tableau IV-11- *Energie de bande interdite des matériaux x%GO-HNT400-200 (x = 1-5 % massique).*

Matériau	Eg (eV)
HNT400	3,20
1%GO-HNT400-200	3,14
1.5%GO- HNT400-200	3,14
2%GO- HNT400-200	3,02
3%GO- HNT400-200	3,00
5%GO- HNT400-200	3,96

La photoluminescence (PL) est considérée comme une méthode efficace pour détecter le transfert effectif d'électrons photogénérés de TiO_2 au GO ou au graphène [45]. Dans les nanocomposites x%GO-HNT400-200, l'oxyde de graphène réduit devrait présenter une affinité électronique élevée modifiant les processus de recombinaison électron-trou. Pour vérifier cette hypothèse, les spectres PL des nanotubes de TiO_2(HNT400) et des nanocomposites contenant 1% en oxyde de graphène réduit ou non ont été mesurés en utilisant une longueur d'onde d'excitation à 330 nm (Figure IV-13).

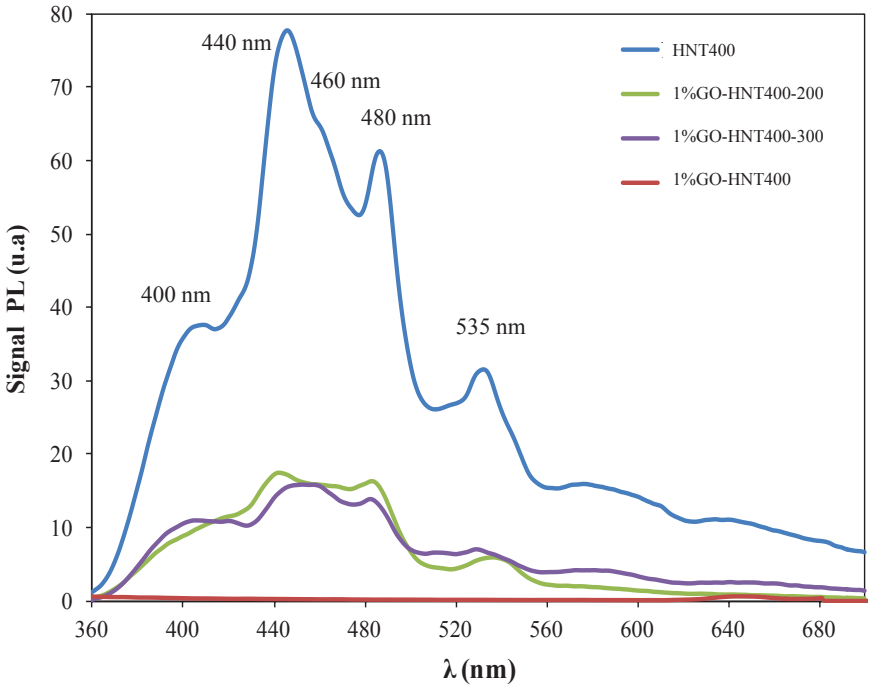


Figure IV-13-*Spectres de photoluminescence de HNT400 et des catalyseurs 1%GO-HNT400 avant et après réduction à 200 ou 300 °C)(λ_{ex} = 330 nm).*

Les spectres PL des photocatalyseurs excités présentent cinq pics principaux à 408, 446, 459, 486 et 531 nm [46]. La bande PL autour de 408 nm est due à la transition indirecte des phonons du bord (x) vers le centre (Γ) de la zone de Brillouin [47] tandis que le pic autour de 446 nm est lié à la recombinaison des électrons avec les trous à l'intérieur du réseau de TiO_2 [48]. Les pics d'émission à 459 et 531 nm sont attribués à la recombinaison des électrons photogénérés avec des défauts d'oxygène de surface [49]. Enfin, le pic d'émission autour de 486 nm est dû au transfert de charge de Ti^{3+}vers des octaèdres TiO_6^{2-} [50].

Lorsqu'une teneur de 1% massique en GO non réduit est ajoutée aux nanotubes de TiO_2, le signal PL disparait complètement. Ce résultat doit cependant être analysé avec précaution. En effet, les résultats MET montrent que les nanotubes de TiO_2 sont souvent totalement enveloppés dans matrice oxyde de graphène. Par conséquent, l'oxyde de graphène semble couvrir dans une large proportion la surface du semiconducteur conduisant à un effet d'écran bloquant toute information utile pouvant provenir de la photoluminescence. La réduction, à 200°C permet de récupérer en partie le signal PL montrant que ce processus de réduction conduit à un découvrement partiel de la surface du semiconducteur par l'oxyde de graphène. Cependant, l'intensité plus faible du profil PL observé après réduction à 200 °C ne peut être attribuée sans ambigüité à une limitation des processus de recombinaison d'aires électron-trou [51] puisque l'effet d'écran, non dû à un phénomène de recombinaison, peut encore être effectif. Par conséquent, la seule façon raisonnable d'analyser les profils PL respectifs de HNT400 et 1%GO-HNT400-200 est de comparer les intensités relatives des différents processus donnant lieu à un signal (transition phonon, recombinaison électron-trou dans le réseau TiO_2, recombinaison de surface avec des lacunes d'oxygène, …) (Tableau IV-12) en tenant compte que seule la recombinaison électron-trou dans le réseau TiO_2 est néfaste à l'activité photocatalytique. Les résultats montrent qu'après réduction à 200°C, seule la recombinaison électron-trou donnant lieu au signal à 446 nm présente une diminution de l'intensité relative tandis que la recombinaison avec les défauts de surface (lacunes d'oxygène) ne sont pas significativement affectée. Une augmentation faible des transferts de charge depuis les sites Ti^{3+} peut aussi être notée après réduction à 200 °C. Par conséquent, un processus de recombinaison électron-trou dans le réseau TiO_2 apparait plus limité pour le matériau 1%GO-HNT400-200 montrant que l'oxyde de graphène peut limiter partiellement la recombinaison des paires électron-trou.

Après réduction à 300 °C, l'intensité relative des différents processus conduisant à des émissions PL diminue fortement. Cependant, l'ensemble des processus est alors affecté que ce soit les processus néfastes à l'activité photocatalytique comme la recombinaison électron-trou

dans le réseau TiO_2 que les processus bénéfiques comme le piégeage des électrons photogénérés par les lacunes en oxygène de surface.

Tableau IV-12- *Intensités relatives des signaux PL de HNT400 et des photocatalyseurs 1% GO-HNT400 avant et après réduction à 200 et 300 ° C.*

Matériaux	Intensités relatives du signal PL (%)				
	λ ≈ 400 nm	λ ≈ 440 nm	λ ≈ 460 nm	λ ≈ 480 nm	λ ≈ 535 nm
HNT400	100	208	176	165	84
1%GOR-HNT400-200	100	189	178	178	78
1%GOR-HNT400-300	100	136	145	127	64

IV-4-Spectroscopie de photoélectrons X

L'état chimique des atomes de carbone dans le nanocomposite1%GO-HNT400, avant et après réduction à 200 °C, a été déterminé par spectroscopie XPS (Figure IV-14).L'intensité relative des groupements mono-oxygénés diminue après réduction d'une manière similaire au GO seul sans TiO_2. Le processus de réduction conduit à une diminution marquée de la proportion des espèces C liées à des groupements hydroxyles et époxy (signal à 286,4 eV) présents à la surface du graphène. Néanmoins, de nouveau, les groupements carboxyliques (signal à 289,0 eV) ne sont en aucun cas éliminés par le processus de réduction montrant une stabilité élevée même après réduction à 200 °C.

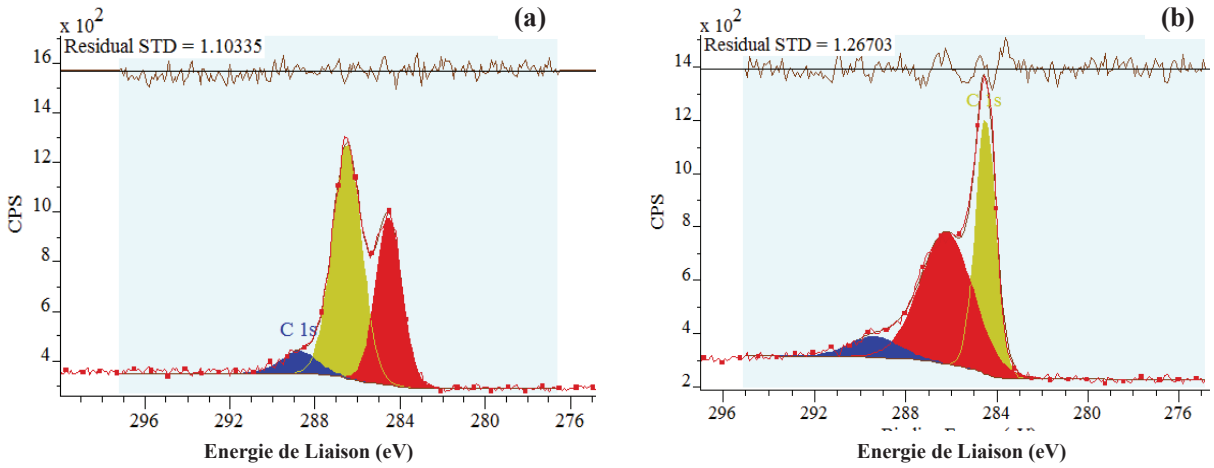


Figure IV-14- *Spectres XPS de C1s de (a) 1% GO-HNT400 et (b) 1% GOR-HNT400-200.*

Le Tableau IV-13 reporte les teneurs relatives des trois espèces chimiques présentes dans les matériaux à savoir le Ti, O et C. Après réduction, le rapport atomique C/Ti reste inchangé.

Cependant, le rapport C-O/C=C entre groupements fonctionnels oxygénés et groupements non oxygénés C-C diminue de 1,6 à 1,4. Cela traduit une diminution de 57 % à 33% de la proportion en groupements oxygénés hydroxyles et époxy au profit des espèces C=C. Ceci montre une réduction partielle de GO à 200°C et l'amélioration du degré de réduction de l'oxyde de graphène [52].

Tableau IV-13- *Analyse XPS des nanocomposites 1%GO-HNT400 avant et après réduction à 200°C.*

Matériau	XPS							
	C (% m)	O (% m)	Ti (% m)	C/Ti (atom.)	C=C (%)	C-O (%)	C(O)OH (%)	C-O/C=C (Atom.)
1%GO-HNT400	14	36	48	1,2	36	57	7	1,6
1%GOR-HNT400-200	15	35	48	1,2	57	33	10	1,4

IV-5-Propriétés électrochimiques

Afin d'obtenir une meilleure compréhension de la conductivité de l'oxyde de graphène en fonction de son degré de réduction dans les nanocomposites, des mesures complémentaires de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées pour HNT400, 1% GO-HNT400 et 1% GO-HNT400-200 (Figure IV-15).

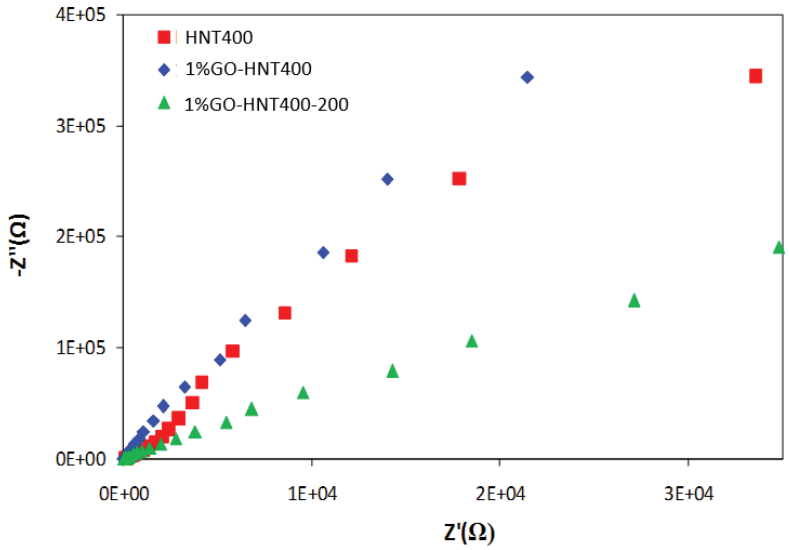


Figure IV-15-*Diagrammes de Nyquist pour les échantillons HNT400, 1% GO-HNT400et1% GO-HNT400-200.*

Les courbes de « Nyquist » reportées figure IV-15 représentent l'inverse de la partie imaginaire de la fonction complexe de l'impédance en fonction de sa partie réelle pour différentes valeurs de fréquence.

Les circuits électriques équivalents sont ensuite déterminés pour expliquer les processus de transfert de charge se produisant dans le système photoélectrochimique [53]. Le circuit équivalent comprend deux contributions distinctes : 1) la résistance de transfert de charge (R_{CT}) et 2) la capacité de stockage de charge à l'interface semiconducteur/électrolyte (C_{sc}). Lorsque la fréquence de la source d'excitation augmente, l'impédance faradique tend à s'approcher de la valeur pour R_{CT} et le diagramme de Nyquist présente alors une évolution en demi-cercle. Cependant, à basse fréquence, l'impédance faradique est considérée comme une combinaison de deux résistances en série, la première étant due au transfert d'électrons à l'interface semiconducteur/électrolyte et la deuxième étant liée au transport de masse à l'électrode. Un troisième paramètre doit être pris en compte, à savoir le terme R_s qui correspond à la somme des résistances extérieures telles que les résistances provenant du substrat en verre, de la conductivité ionique de l'électrolyte et de la résistance de contact externe. La durée de vie des électrons (τ) à l'interface semiconducteur/électrolyte a ensuite été calculée en se basant sur l'équation [54] suivante:

$$\tau = R_{CT} C_{SC}$$

Il est à noter ici que cette valeur τ diffère de la durée de vie de l'électron photogénéré. En effet, plus l'électron sera stocké longuement à l'interface semiconducteur/électrolyte, plus celui-ci présentera une probabilité élevée de recombinaison avec un trou avant d'avoir pu réagir avec le substrat à dégrader. L'ensemble de ces paramètres a donc été déterminé et présenté dans le tableau IV-14.

Tableau IV-14- *Paramètres d'Impédance obtenus par modélisation des données expérimentales sous forme de circuit électrique équivalent et évaluation de la durée de vie des électrons à l'interface semiconducteur/électrolyte pour les nanomatériaux HNT400, 1%GO-HNT400 et 1%GO-HNT400-200.*

Matériau	R_S(kΩ)	R_{CT} (MΩ)	C_{SC}(µF)	τ (ms)
HNT400	42,3	3,64	43,6	159
1%GO-HNT400	41,2	2,18	28,8	63
1%GO-HNT400-200	43,3	1,55	24,8	38

Une diminution marquée de la résistance de transfert de charges (R_{CT}) peut être notée en passant de HNT400 à 1%GO-HNT400 puis à 1%GO-HNT400-200. Pour 1%GO-HNT400-200, la résistance R_{CT} présente une valeur seulement 42% égale à celle de la résistance de HNT400 et à 70% de celle de 1%GO-HNT400. De même, la capacité de stockage interfacial (C_{sc}) dans les nanocomposites tend à diminuer. Cependant, contrairement à l'évolution de la résistance R_{ct}, la diminution principale résulte ici de l'addition de GO à HNT400 tandis que le processus de réduction n'a pas d'influence significative sur cette valeur.

La durée de vie des électrons τ diminue de plus fortement lorsque l'oxyde de graphène est ajouté aux nanotubes de TiO_2. Pour 1%GO-HNT400, la valeur τ ne représente que 40% de celle trouvée pour HNT400. La réduction de l'oxyde de graphène conduit à une diminution supplémentaire de la valeur de τ. Cette diminution est principalement due ici à la diminution de la résistance de transfert de charge. Puisque la probabilité de recombinaison des paires électron-trou diminue avec la diminution du temps de stockage des électrons à l'interface semiconducteur/électrolyte, cela signifie que la recombinaison des paires électron-trou est sérieusement entravée lorsque l'oxyde de graphène réduit est ajouté aux nanotubes de TiO_2. Ceci confirme également que l'ajout de GO conduit à une conductivité élevée du nanocomposite GO-HNT lorsque GO est réduit [55].

IV-6- Propriétés photoéléctrochimiques

Des expériences de photocourant ont été menées sur une série de composites GO-TiO_2 nanotube réduit à 200 °C avec des teneurs en GO de 1, 2 et 5% massique (Figure IV-16).
Les résultats mettent en évidence une baisse importante de l'intensité du photocourant dès une teneur de 2% massique en GO. Cela suggère un fort effet d'écran de l'oxyde de graphène réduit inhibant l'efficacité de la réponse photocatalytique. Cet effet peut aussi être mis en évidence par le manque de stabilité de la réponse en photocourant lors de chaque cycle puisque les signaux n'atteignent pas une réponse stable en accord avec une difficulté pour la lumière de pénétrer le nanocomposite.

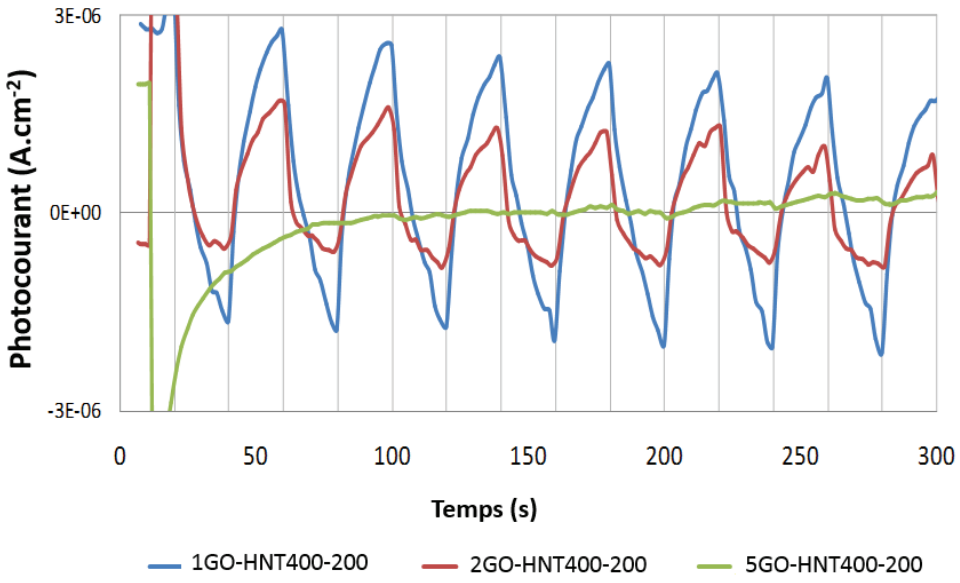


Figure IV-16-*Evolution du signal en photocourant pour les échantillons 1%GO-HNT400-200, 2%GO-HNT400-200 et 5%GO-HNT400-200.*

IV-7- Propriétés photocatalytiques

La performance photocatalytique des différents photocatalyseurs a été évaluée lors de la photodégradation de l'acide formique sous UV. Les courbes d'évolution de la vitesse initiale de photodégradation en fonction de la concentration à l'équilibre en acide formique ont tout d'abord été déterminées puis modélisées en utilisant le formalisme de Langmuir-Hinshelwood (Figure annexe n° 5). Les constantes de vitesse et les constantes d'adsorption de dégradation de l'acide formique ont été alors obtenues (Tableau IV-15). L'évolution de la constante de vitesse en fonction de la teneur en GO pour les composites réduits a été de plus comparé au cas des non réduits Figure IV-16.

Les résultats reportés Tableau IV-15 et Figure IV-17 montrent une évolution similaire de l'activité photocatalytique entre composites réduits et non réduits. Cependant, contrairement au cas non réduit, un maximum en activité peut être mieux discerné à une teneur de 1,0% massique en GO réduit. De plus, comme précédemment, dès une teneur de 2,0% massique en GO réduit, une baisse drastique de l'activité est notée. De façon intéressante, un fort gain en activité est obtenu dès une teneur faible en GO réduit (0,5% massique) contrairement à ce qui avait été observé dans le cas non réduit. Ceci suggère qu'une plus forte interaction avec le TiO_2 a lieu lorsqu'on utilise l'oxyde de graphène réduit. Enfin, la comparaison entre oxyde de graphène réduit et non réduit (Figure IV-17) montre clairement une influence positive de la

réduction sur la réponse photocatalytique. La valeur maximale de la constante de vitesse observée à un taux de 1,0 % massique en GO réduit est ici 90% plus élevée que pour le TiO_2 nanotube seul.

Tableau IV-15- *Constantes de vitesse et d'adsorption lors de la dégradation de l'acide formique en présence des photocatalyseurs HNT400, x%GO-HNT400-200 (x = 0,5 ; 1,0 ; 1,3 ; 1,5 ; 2,0 ; 3,0 et 5,0% massique) et 1%GO-HNT400-300 .*

Matériau	k_{exp} (µmol L^{-1} min^{-1})	K (10^{-3}L µmol^{-1})
HNT400 (réf)	73	5,9
0,5%GO-HNT400-200	105	1,3
1%GO-HNT400-200	138	0,8
1,3%GO-HNT400-200	126	1,7
1,5%GO-HNT400-200	123	1,9
2%GO-HNT400-200	69	0,8
3%GO-HNT400-200	58	2,4
5%GO-HNT400-200	53	1,9
HNT400-300	77	1,1
1%GO-HNT400-300	76	2,4

Les différents résultats de caractérisation peuvent aider à expliquer le comportement photocatalytique observé ici et résultant de la réduction de l'oxyde de graphène. Premièrement, l'étude UPS a montré que l'oxyde de graphène réduit présente une fonction de travail d'extraction des électrons plus faible que pour son homologue non réduit. Par conséquent, l'oxyde de graphène réduit possède une affinité électronique plus élevée. Ceci suggère une relation directe entre la quantité de groupements oxygénés, leur rôle dans la perturbation de la conjugaison électronique π des feuillets de graphène et la facilité à transférer les électrons photogénérés de la bande de conduction du TiO_2 vers l'oxyde de graphène, particulièrement si celui-ci est réduit. Un second point à considérer concerne les résultats de photoluminescence. En effet, le matériau 1%GO-HNT400-200 présente une probabilité de recombinaison des paires électron-trou plus faible que pour le TiO_2 nanotube seul. Une comparaison directe avec son homologue non réduit n'a pas été possible de par

l'effet d'écran induit par l'oxyde de graphène. Cependant, le fait qu'une réponse en photoluminescence réapparaisse après réduction à 200 °C suggère un recouvrement plus faible du TiO_2 par l'oxyde de graphène si celui-ci est réduit contribuant ainsi à une meilleure réponse photocatalytique. Enfin, les résultats de spectroscopie électrochimique d'impédance confirment indirectement une probabilité plus faible de recombinaison des paires électron-trou si l'oxyde de graphène est réduit.

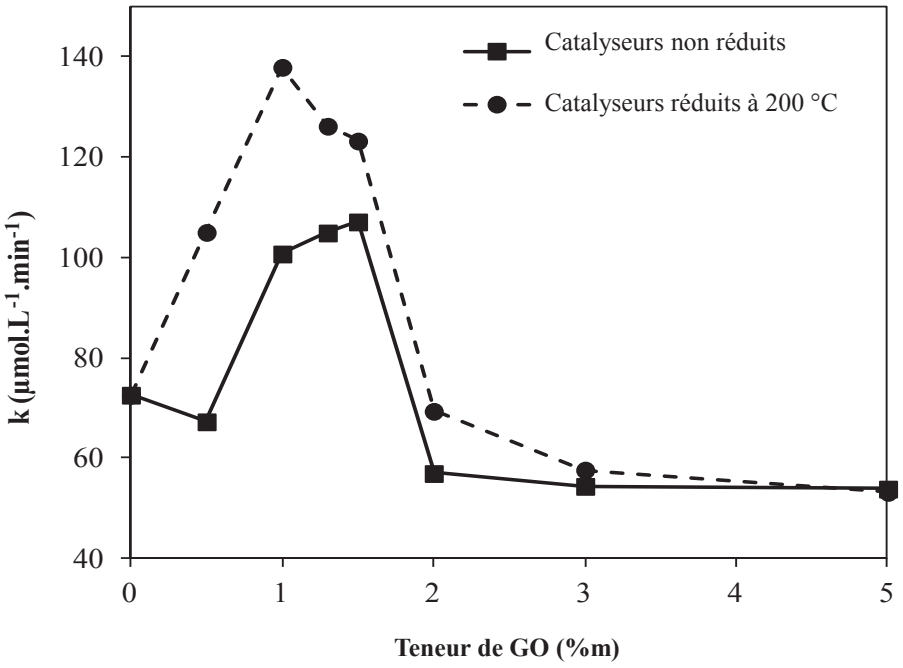


Figure IV-17- *Comparaison des constantes de vitesse de photodégradation de l'acide formique en fonction de la teneur en GO pour les photocatalyseurs x%GO-HNT400 avant et après réduction sous H_2 à 200 °C.*

L'ensemble de ces résultats montre clairement que réduire partiellement l'oxyde de graphène permet d'améliorer le transfert des électrons photogénérés de la bande de conduction du TiO_2 vers l'oxyde de graphène.

Afin de déterminer plus clairement le rôle des groupements oxygénés dans le transfert d'électrons du TiO_2 vers l'oxyde de graphène, des expériences complémentaires ont été menées en réduisant l'oxyde de graphène à 300°C afin d'éliminer complètement les groupements oxygénés les plus réductibles (cf. analyse thermogravimétrique, Figure IV-5). Même si une analyse XPS permettrait de confirmer la nature des groupements oxygénés éliminés, les résultats précédents suggèrent fortement qu'il s'agit ici uniquement des groupements hydroxyles et époxy. Les résultats reportés Tableau IV-15 montrent qu'après réduction à 300 °C, le composite 1%GO-HNT400-300 ne présente plus de gain en activité par

rapport au TiO_2 nanotube seul. Ceci suggère fortement que la conductivité de l'oxyde de graphène est un paramètre nécessaire mais pas suffisant pour améliorer l'activité photocatalytique. Le transfert d'électrons du TiO_2 vers le graphène serait dépendant de la possibilité pour les électrons de réduire les groupements oxygénés présents. Leur élimination complète par réduction à 300°C inhiberait totalement le transfert électronique du TiO_2 vers le graphène.

Conclusion

Dans ce chapitre, l'élaboration d'une nouvelle génération de nanocomposites à base de nanofeuillets de GO et de nanotubes de TiO_2 a été menée à bien. En effet, les résultats acquis au cours de ce chapitre montrent une amélioration de l'activité photocatalytique par limitation de la probabilité de recombinaison des paires électron-trou photogénérées. L'ajout de GO ou GO réduit aux nanotubes de TiO_2 affecte positivement leur performance intrinsèque pour la photodégradation de l'acide formique. Cette amélioration est plus accentuée après la réduction des nanocomposites GO-HNT400 sous H_2 à 200°C pendant 2 h. A cette température, GO est partiellement réduit ce qui améliore le transfert électronique des électrons photogénérés du TiO_2 vers les feuillets de graphène ce qui limite d'autant la recombinaison des paires électron-trou. L'efficacité de la photodégradation des nanocomposites GO-HNT400 dépend également du degré de réduction de GO. Ainsi, une réduction complète de GO entraîne une disparition complète de l'effet bénéfique de GO suggérant que la force directrice favorisant le transfert d'électrons du TiO_2 vers le graphène est la réduction des groupements oxygénés en surface des feuillets de graphène par les électrons photogénérés. La complète élimination des groupements oxygénés réductibles aboutirait alors à la suppression du bénéfice induit par le graphène. Enfin, la meilleure efficacité de photodégradation des nanocomposites GO-HNT400 est obtenue en utilisant une faible teneur en GO (1,0-1,5% massique) avec une réduction partielle de GO à 200 °C, conditions pour lesquelles le recouvrement du TiO_2 par le graphène conduisant à un effet d'écran est le plus limité.

Références

[1] H. Sun, S. Liu, S. Liu, S. Wang, Appl. Catal., B 146 (2014) 162-168.

[2] D. H. Wang, D. W. Choi, J. Li, Z. M. Nie, R. Kou, D. H. Hu, C. M. Wang, L. V. Saraf, J. G. Zhang, I. A. Aksay, J. Liu, ACS Nano 3 (2009) 904-907.

[3] A. N. Cao, Z. Liu, S. S. Chu, M. H. Wu, Z. M. Ye, Z. W. Cai, Y. L. Chang, S. F. Wang, Q. H. Cong, Y. F. Liu, Adv. Mater. 22 (2010) 103-106.

[4] Y. H. Ng, A. Iwase, A. Kudo, R. Amal, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 2607-2612.

[5] Q. Li, B. D. Guo, J. G. Yu, J. R. Ran, B. H. Zhang, H. J. Yan, J. R. Gong, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 10878-10884.

[6] C. Chen, W. M. Cai, M. C. Long, B. X. Zhou, Y. H. Wu, D. Y. Wu, Y. J. Feng, ACS Nano 4 (2010) 6425-6432.

[7] J. Liu, L. Liu, H. Bai, Y. Wang, D. D. Sun, Appl. Catal., B 106 (2011) 76-82.

[8] D. Zhao, G. Sheng, C. Chen, X. Wang, Appl. Catal., B 111-112 (2012) 303-308.

[9] W. Wang, J. Yu, Q. Xiang, B. Cheng, Appl. Catal., B 119-120 (2012) 109-116.

[10] E. Lee, J. Y. Hong, H. Kang, J. Jang, Hazard. Mater. 219-220 (2013)13-18

[11] Y. H. Zhang, Z. R. Tang, X. Z. Fu, Y. J. Xu, ACS Nano 4 (2010) 7303-7314.

[12] Y.T. Liang, B. K. Vijayan, K. A. Gray, M. C. Hersan, Nano Lett. 11 (2011) 2865-2870.

[13] C. Chen, W. M. Cai, M. C. Long, B. X. Zhou, Y. H. Wu, D. Y. Wu, Y. J. Feng, ACS Nano 4 (2010) 6425-6432.

[14] F. Zhao, B. Dong, R. Gao, G. Su, W. Liu, L. Shi, C. Xia, L. Cao, Applied Surface Science 351 (2015) 303-308.

[15] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, Carbon 64 (2013) 225-229.

[16] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, a. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, ACS NANO 4 (2010) 4806-4814.

[17] T. Chen, B. Zeng, J. L. Liu, J. H. Dong, X. Q. Liu, Z. Wu, X. Z. Yang, Z. M. Li, Journal of Physics 188 (2009) 012051.

[18] C. Botas, P. Avarez, C. Blanco, R. Santamaria, M. Granda, P. Ares, Carbon, 50 (2012) 275-282.

[19] C. Botas, P. Avarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaria, J. L. Romasanta, R. Verdejo, M. A. Lopez-Manchedo, R. Menéndez, Carbon, 65 (2013) 156-164.

[20] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Nano. Res. 1 (2008) 273-291.

[21] A.C. Ferrari, Solid State Commun. 143 (2007) 47-57.

[22] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio, R. Saito,Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 1276–1290.

[23] G.K. Ramesha, S. Sampath, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 7985–7989.

[24] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, NanoLett. 8 (2007) 36–41

[25] R.J. Nemanich, S.A. Solin, Phys. Rev. B: Condens. Matter 20 (1979) 392–401.

[26] T. Gokus, R.R. Nair, A. Bonetti, M. Böhmler, A. Lombardo, K.S. Novoselov, A.K.Geim, A.C. Ferrari, A. Hartschuh, ACS Nano 3 (2009) 3963–3968

[27] A.C. Ferrari, Solid State Commun. 143 (2007) 47-57.

[28] G. Wang, J. Yang, J. Park et al. J. Phys. Chem. C 112 (2008) 8192.

[29] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner et al. Carbon 45 (2007) 1558.

[30] S. Stankovich,R.D. Piner,X. Chen,N. Wu,S.B.T. Nguyen, R.S. Ruoff, J. Mater. Chem. 16 (2006) 155-158.

[31] M.C. Kim, G.S. Hwang, R.S. Ruoff, J. Chem. Phys. 131 (2009) 064704.

[32] S.C. Lim, C.S. Jo, H.J. Jeong, Y.M. Shin, Y.H. Lee, I.A. Samayoa, J. Choi, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 5635-5639.

[33] H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W.R. Salaneck, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Friend, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 8116-8121.

[34] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Nano. Res. 1 (2008) 273-291.

[35] G. Eda, Y.-Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. –A. Chen, I. S. Chen, C.-W. Chen, M. Chhowalla, Advanced Materials 22 (2010) 505-509.

[36] H. P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann, Zeitschrift für Naturforschung B 17 (1962) 150-153.

[37] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, Chem. Rev. 114 (2014) 6179–6212

[38] T.D. Nguyen-Phan, V.H. Pham, E.W. Shin, H.D. Pham, S. Kim, J.S. Chung, E.J. Kim, S.H. Hur, Chem. Eng. J. 170 (2011) 226-232.

[39] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Langmuir 25 (2009) 5957-5968.

[40] D. Li, M.B. Müller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, Nat.Nanotechnol. 3 (2008) 101–105.

[41] S. Mozia, E. Borowiak-Paleń , J. Przepiórski, B. Grzmil, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Grzechulska-Damszel, A.W. Morawski, J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 263–272.

[42] C. Hu, F. Chen, T. Lu, C. Lian, S. Zheng, R. Zhang, Mater. Lett., 121 (2014) 209-211.

[43] H. Zhang, X. Lv,Y. Li, Y. Wang, J. Li, ACS Nano 4 (2010) 380-386.

[44] W.J. Ren, Z.H. Ai, F.L. Jia, L.Z. Zhang, X.X. Fan, Z.G. Zou, Appl. Catal. B 69 (2007) 138-144.

[45] J. C. Liu, H. W. Bai, Y. J. Wang, Z. Y. Liu, X. W. Zhang, D. D. Sun, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 4175-4181.

[46] M. Meksi, A. Turki, H. Kochkar, L. Bousselmi, C. Guillard, G. Berhault, Appl. Catal., B 181 (2016) 651-660.

[47] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, J. Phys. Chem. 99 (1995) 16646-16654.

[48] Y. Lei, I. D. Zhang, G. W. Meng, G. H. Li, X. Y. Zhang, C. H. Liang, W. Chen, S. X. Wang, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1125-1127.

[49] J. Preclikova, P. Galar, F. Trojanek, S. Danis, B. Rezek, I. Gregora, Y. Nemcova, P. Maly, J. Appl. Phys. 108 (2010) 113502.

[50] J. Liu, J. Li, A. Sedhain, J. Lin, H. Jiang, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 17127-17132.

[51] T.N. Lambert, C.A. Chavez, B. Hernandez-Sanchez, P. Lu, N.S. Bell, A. Ambrosini, T. Friedman, T.J. Boyle, D.R. Wheeler, D.L. Huber, J. Phys. Chem. C113 (2009) 19812-19823.

[52] J. Wang, M. Wang, J. Wiong, C. Lu, New carbon materials 30 (2015) 357-363.

[53] R. Krishnan, Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry, in: Encyclopedia of Electrochemistry, Wiley-VCHVerlag GmbH & Co KGaA, 2007.

[54] L. Andrade, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, H. Aguilar Ribeiro, A.Mendes, M. Grätzel, Chem. Phys. Chem 10(2009) 1117–1124.

[55] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K.A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, M. Chhowalla, Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 2577-2583.

Chapitre V :

Etude des matériaux GO-Anatase/Rutile

I-Introduction

Comme déjà indiqué dans le chapitre bibliographique, TiO_2 est considéré comme l'un des photocatalyseurs les plus intéressants en raison de sa forte capacité d'oxydation et de décomposition des composés organiques jusqu'à leur minéralisation totale [1,2]. De nombreux chercheurs ont démontré que la phase anatase du TiO_2 présente la performance photocatalytique la plus élevée par rapport aux autres phases telles que le rutile et la brookite [3,4]. Bien que présentant la même composition chimique, l'arrangement tridimensionnel des octaèdres TiO_6 diffère d'une phase à l'autre ce qui modifie leurs propriétés de semiconducteur et donc leurs réponses photocatalytiques. Cependant, l'activité la plus élevée n'est généralement pas obtenu pour des solides purement anatase. Ainsi, le matériau TiO_2P25, contenant un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%), est largement utilisé dans de nombreux systèmes photocatalytiques. Sa réactivité relativement élevée est généralement attribuée à la co-présence d'anatase et de rutile. Une des explications avancées serait que les électrons photoexcités sur l'anatase seraient transférés à la bande de conduction du rutile permettant ainsi de séparer les charges et par conséquent de limiter la recombinaison des paires électron-trou photogénérées [5]. Mi et al. [6] ont étudié des matériaux contenant à la fois anatase et rutile et ont montré une amélioration de l'activité photocatalytique de l'anatase en présence de rutile. Cependant, ces échantillons sont souvent soumis à un post-traitement thermique. Par conséquent, une modification de la cristallinité et de la taille des cristallites a souvent lieu en même temps que la variation de la composition anatase/rutile [7]. Il semble alors difficile d'estimer et de comparer l'activité photocatalytique intrinsèque de ces matériaux, en particulier, lorsque différents paramètres varient en même temps [8]. Kawahara et al. [9] ont démontré que la jonction entre rutile et anatase affecterait significativement l'activité photocatalytique de TiO_2.

D'après les résultats présentés dans le chapitre IV, il a été démontré que l'ajout de l'oxyde de graphène au TiO_2 améliore considérablement le taux de transfert de charges et par conséquent la réaction de photodégradation devient plus efficace. Ce comportement a été observé cependant en utilisant des nanotubes deTiO_2 de phase anatase. Par conséquent, l'influence respective de l'anatase ou du rutile vis-à-vis de l'oxyde de graphène n'a pas encore été évaluée.

L'objectif de ce chapitre sera donc de déterminer le rôle respectif des phases anatase et rutile en combinaison avec l'oxyde de graphène réduit à 200°C ou non réduit vis-à-vis de la performance photocatalytique.

II- Méthodes d'élaboration des systèmes hybrides GO anatase/rutile

II-1-Méthode d'élaboration des systèmes anatase/rutile

Les matériaux TiO_2 contenant à la fois les phases anatase et rutile ont été obtenus par mélange physique d'échantillons commerciaux anatase (A) et rutile (R) dans différents rapports. Ces échantillons commerciaux d'anatase et de rutile présentent les caractéristiques suivantes (Tableau IV-1).

Tableau V-1- *Caractéristiques des matériaux commerciaux Anatase et Rutile*

Caractéristiques	Anatase (A)	Rutile (R)
Origine	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Pureté	99,8%	99,98%
S_{BET} (m^2 g^{-1})	9	6
Diamètre des pores (nm)	23	17

Il est important de noter ici que l'analyse DRX de l'échantillon commercial rutile présente en fait une impureté en anatase de 13% massique. Les matériaux TiO_2 obtenus sont dénommés (1-x)A/xR où x est le pourcentage massique en phase rutile dans le mélange.

II-2- Méthode d'élaboration des systèmes GO-anatase/rutile

Une fois les mélanges anatase/rutile préparés, l'oxyde de graphène est ajouté selon le protocole décrit au chapitre IV par imprégnation à humidité naissante (typiquement, 1% en masse d'oxyde de graphène). Les matériaux sont alors séchés à 80°C pendant 24 h pour obtenir GO-(1-x)A/xR. Ensuite, les solides obtenus sont réduits ou non à 200 °C pendant 2 h sous atmosphère H_2 avec une montée de 2 ° min^{-1} et un débit de 2 cm^3 s^{-1} pour obtenir rGO-(1-x)A/xR (schéma V-1).

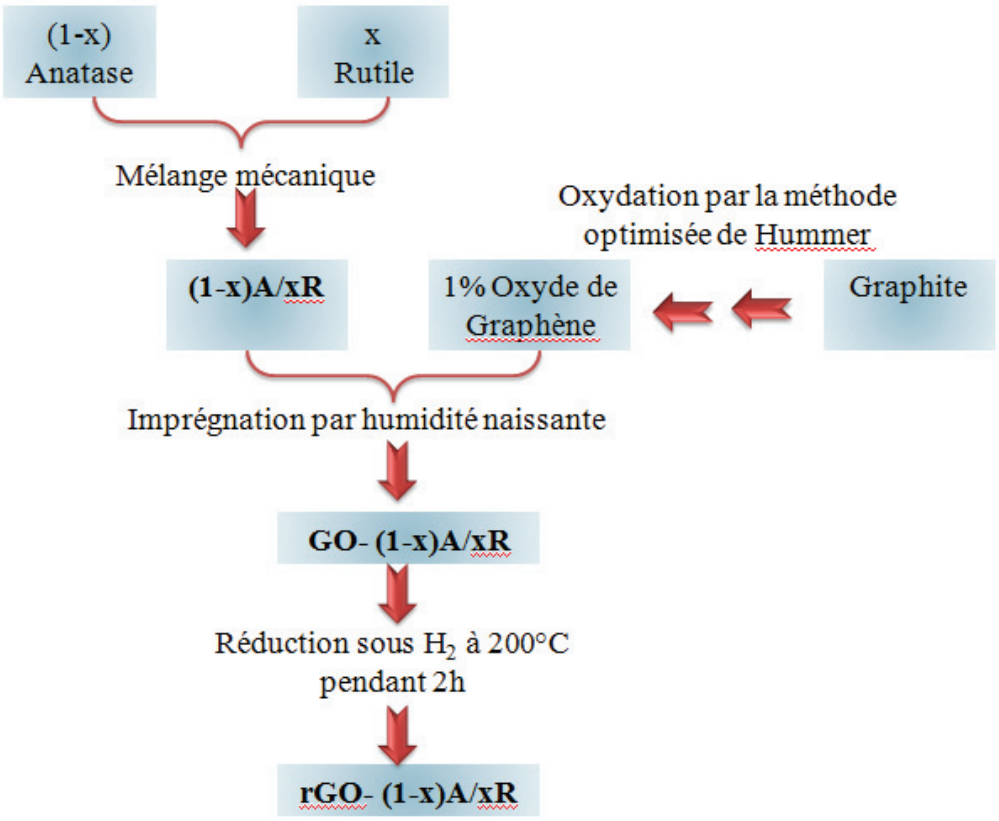


Schéma V-1-*Schéma illustrant la méthode d'élaboration des matériaux GO-A/R ou rGO-A/R.*

III- Caractérisation physico-chimique des systèmes GO-anatase/rutile

III-1- Propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K des échantillons TiO_2 anatase et « rutile » avant et après ajout de GO sont présentées figure V-1.Il est à noter que par la suite, nous dénommerons l'échantillon « rutile » par sa composition réelle soit 13A/87R.

L'examen de cette figure montre que les isothermes des matériaux TiO_2 anatase et rutile présentent des profils similaires, même après ajout du GO. En outre, les faibles boucles d'hystérésis témoignent de la porosité négligeable de ces matériaux. Ceci confirme les résultats du chapitre IV sur l'absence d'influence du GO sur les propriétés texturales.

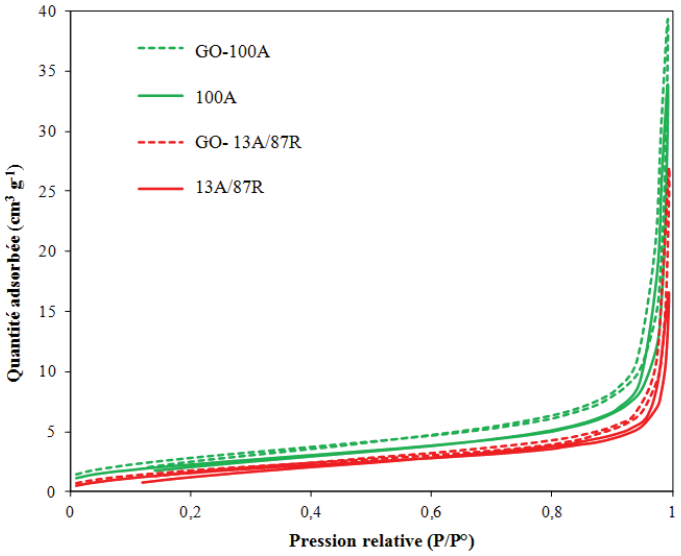


Figure V-1*-Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de l'anatase et du « rutile » avec et sans GO*

Les surfaces spécifiques des matériaux (1-x)A/xR, GO-(1-x)A/xR et rGO-(1-x)A/xR sont rassemblées dans le tableau V-2.Les surfaces spécifiques des matériaux, quelle que soit la composition anatase/rutile et la nature réduite ou non de l'oxyde de graphène, restent inchangées. Concernant les diamètres de pores, aucune variation n'est notable à l'exception de l'échantillon 13A/87R présentant un diamètre un peu plus faible de 17 nm contre 23 nm.

Tableau V-2*-Propriétés texturales des matériaux (1-x)A/xR, GO-(1-x)A/xR et rGO-(1-x)A/xR.*

Matériaux	S_{BET} (m^2 g^{-1})	Diamètre des pores (nm)
A	9	23
88A/12R	9	23
68A/32R	8	23
13A/87R	6	17
GO-A	10	23
GO-88A/12R	10	23
GO-68A/32R	9	23
GO-13A/87R	7	23
rGO-A	10	23
rGO-88A/12R	10	23
rGO-68A/32R	10	23
rGO-13A/87R	10	23

III-2- Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux TiO_2 ((1-x)A/xR) sont reportés sur la figure V-2. L'analyse des diffractogrammes montre la présence des raies de diffraction caractéristiques de la phase anatase (25,4° (101) ; 36,9° (103) ; 37,8° (004) ; 38,5° (112) ; 48° (200) ; 53,9° (105) ; 55° (211) ; 62,1° (213) ; 62,7 (204) ; 68,7 (116)) et de la phase rutile (27,4° (110) ; 36,1° (101) ; 41° (111) ; 57° (211) ; 64° (002)) [10].

De plus, comme attendue, les diffractogrammes des matériaux 68A/32R et 88A/12R renferment les raies caractéristiques de deux phases. Enfin, l'ajout de 1% de GO sur les matériaux TiO_2 ((1-x)A/xR) ne modifie pas l'allure des diffractogrammes confirmant ainsi les résultats déjà observés pour les systèmes GO/TiO_2 au chapitre IV.

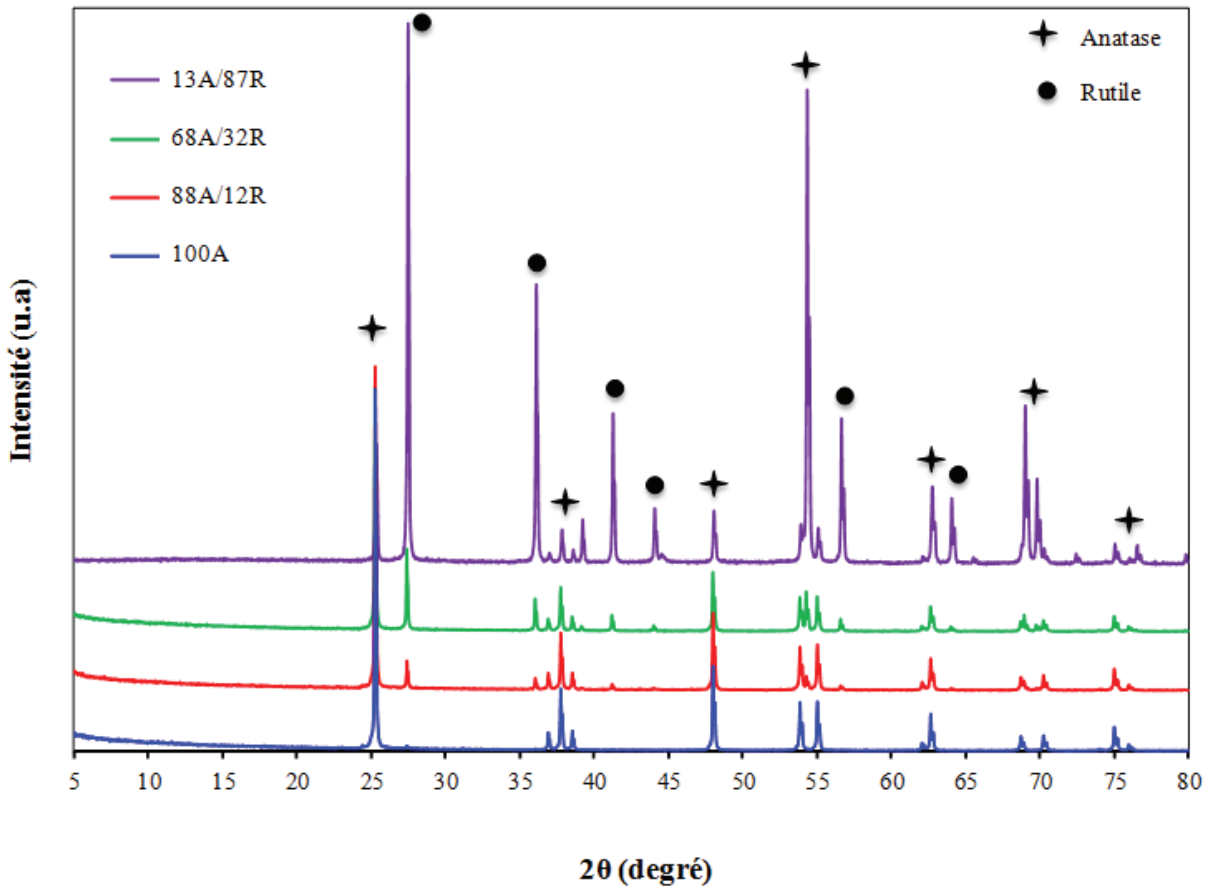


Figure V-2- *Diffractogrammes RX des différents mélanges anatase/rutile.*

La composition des phases a été déterminée par la suite à l'aide du logiciel "HighScore Plus" (Tableau V-3). Le tableau V-3 montre clairement que le rutile commercial employé contient 13% massique d'anatase. De plus, en appliquant l'équation de Scherrer, la taille moyenne des cristallites a également été déterminée (Tableau V-3). Dans tous les cas, les tailles des cristallites de TiO_2 anatase sont relativement élevées (111-146 nm). Là encore, l'échantillon « rutile » présente la plus faible taille de cristallites (111 nm). Ces résultats sont en accord avec la faible surface spécifique observée par nos échantillons. Les tailles des cristallites de TiO_2 rutile sont également élevées (87- 164 nm). La plus faible taille des cristallites est observée aussi pour l'échantillon « rutile ». Cependant, cette variation est irrégulière. La méthode d'élaboration des différents matériaux peut expliquer cette variation non cohérente des tailles des cristallites de TiO_2 anatase et rutile. En effet, le mélange mécanique peut diminuer la taille des cristallites d'une manière hétérogène en fonction de la durée et de la force mécanique exercée.

Tableau V-3-*Taille des cristallites pour la phase anatase des différents matériaux (1-x)A/xR, GO-(1-x)A/xR et rGO-(1-x)A/xR.*

Matériau	Taille des cristallites d'anatase (nm)
A	129
88A/12R	135
68A/32R	146
13A/87R	111
GO-A	129
GO-88A/12R	135
GO-68A/32R	146
GO-13A/87R	111
rGO-A	129
rGO-88A/12R	135
rGO-68A/32R	146
rGO-13A/87R	111

En outre, la présence de 1%GO et/ou rGO n'altère pas la taille des cristallites d'anatase et de rutile. En conclusion, la présence de GO ou rGO à la surface de (1-x)A/xR ne modifie pas les propriétés structurales et texturales de nos matériaux.

III-3- Analyse élémentaire

Les teneurs en carbone ont été déterminées par analyse CHONS et reportées tableau V-4.
Selon les résultats du chapitre IV, l'oxyde de graphène comprend 50,2% massique en carbone. Par conséquent, l'ajout de 1% massique devrait conduire à une teneur en C de 0,5% massique dans le cas présent. Les résultats du Tableau V-4 confirment que l'oxyde de graphène a été incorporé avec succès au système anatase/rutile.

Tableau V-4- P*ourcentage massique en carbone présent dans les matériaux GO-(1-x)A/xR et rGO-(1-x)A/xR .*

Matériau	%m C
GO-100A	0,5
GO-88A/12R	0,4
GO-68A/32R	0,5
GO-13A/87R	0,5
rGO-100A	0,5
rGO-88A/12R	0,4
rGO-68A/32R	0,5
rGO-13A/87R	0,5

III-4- Propriétés optiques

Les spectres UV-Visible par réflexion diffuse des échantillons 100A, 88A/12R, 68A/32R et 13A/87R sont dominés par la forte absorption dans la région UV due au transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ du TiO_2 (bande LMCT) [7]. Cependant, un décalage significatif de la bande d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde est observé en augmentant la proportion en phase rutile (figure V-3-A).

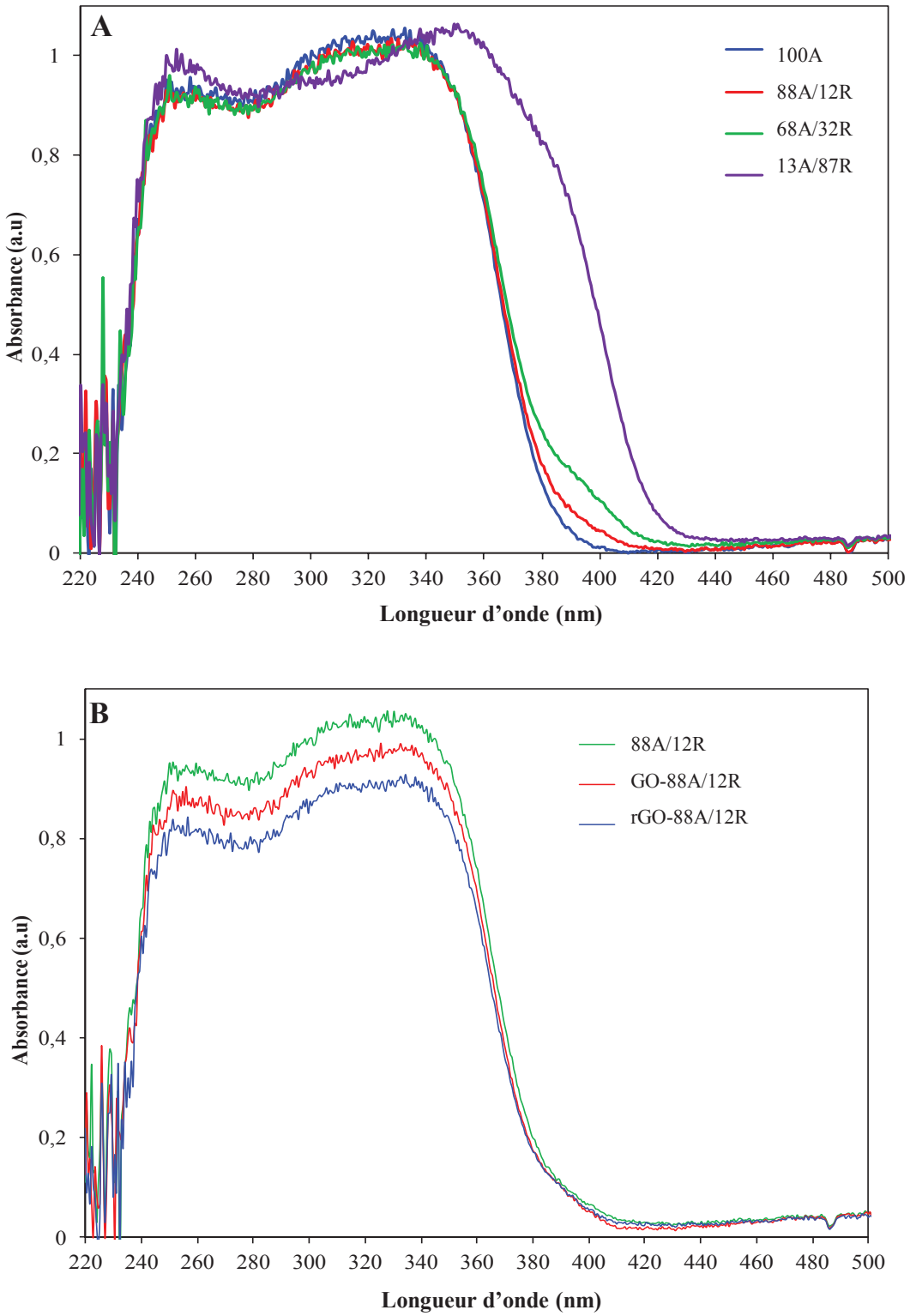


Figure V-3-*Spectres d'absorption UV-Vis (A) pour les différentes compositions de phase anatase/rutile, et (B) pour les matériaux 88A/12R et GO-88A/12R avant et après réduction.*

L'absorption due à la bande LMCT démarre en effet à 390 nm dans le cas de l'échantillon anatase pure contre 430 nm pour le solide 13A/87R. De plus, les échantillons avec des compositions intermédiaires en anatase et rutile présentent un épaulement vers 400 nm similaire à ce qui est observé pour l'échantillon « rutile ». La présence d'oxyde de graphène (Figure V-3B et annexe n° 6) entraîne une diminution modérée de l'intensité de la bande LMCT, diminution accentuée dans le cas de l'oxyde de graphène réduit.
Pour déterminer l'énergie de la bande interdite (E_g) des échantillons, la méthode Kubelka-Munk a été utilisée [11]. Les représentations $F(R)^{1/2}$ en fonction de E = hν (eV) ont été tracées en utilisant $F(R) = (1-R)^2/2R$ afin de déterminer les valeurs Eg (annexe n° 7).

Lorsque les deux phases sont présentes, deux valeurs de E_g sont déterminées comme attendu. La première valeur E_g est située entre 3,28 et 3,00 eV et est attribuée à la phase anatase tandis que la seconde située entre 3,04 à 2,76 eV est attribuée à la phase rutile [12]. Les énergies de largeur de bande interdite ne sont que peu influencées par l'augmentation de la proportion relative en rutile dans les échantillons (1-x)A/xR (Tableau V-5), l'effet étant un peu plus significatif dans le cas de la bande interdite du rutile. L'addition d'oxyde de graphène ne modifie pas les valeurs E_g de l'anatase et du rutile. De même, la réduction de l'oxyde de graphène n'a pas d'effet notable sur ces valeurs. Ce résultat est en accord avec une absence d'effet de dopage créant des états intermédiaires dans la bande interdite du TiO_2 suite à l'addition d'oxyde de graphène réduit ou non [13].

IV- Activité photocatalytique

IV-1- Effet de la composition de phase

Pour tester l'efficacité photocatalytique des différents matériaux élaborés, la cinétique de la réaction de dégradation de l'acide formique (AF) a été suivie.
La figure V-4 montre l'évolution de la quantité d'acide formique en solution ([AF] ≈4500 µmol L^{-1}) à l'obscurité et sous UV (λ≥340 nm) pour les différents matériaux en fonction du temps d'irradiation.

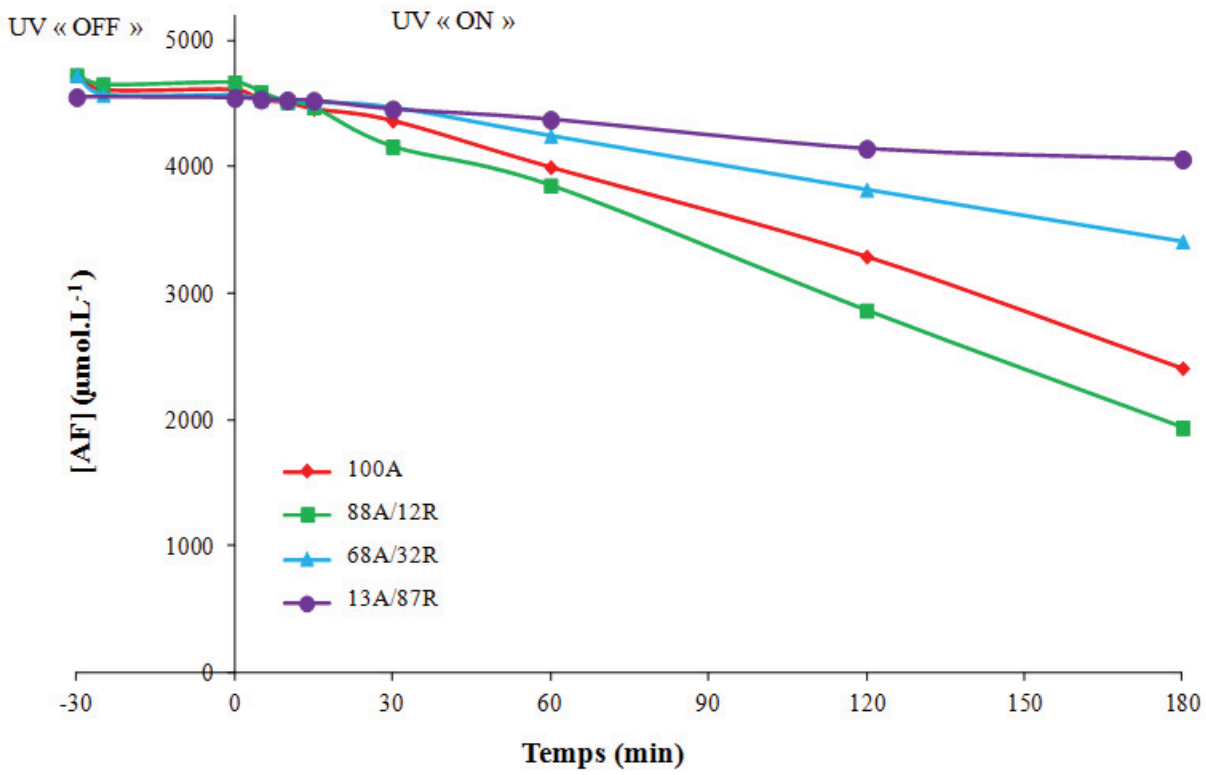


Figure V-4- *Evolution de la concentration en acide formique en fonction du temps d'irradiation en présence des photocatalyseurs (1-x)A/xR à l'obscurité puis sous irradiation UV([FA] ≈ 200 mg L^{-1} ≈ 4348 µmol L^{-1}; V = 30 mL; [TiO_2] = 1 g L^{-1}; pH ≈ 3).*

La photolyse directe de l'acide formique (AF) se révèle négligeable sous irradiation UV [14]. De plus, l'adsorption de l'acide formique avant illumination reste limitée. Par conséquent, la diminution de la concentration en acide formique en fonction du temps d'irradiation est due au procédé photocatalytique induit par TiO_2. L'analyse des courbes de la figure V-4 montre que l'échantillon purement anatase possède une activité bien meilleure que le solide « rutile » (13A/87R). Selon Xu [15], puisque le rutile est un semiconducteur à bande interdite directe tandis que l'anatase présente une bande indirecte, les charges photogénérées se recombineraient plus vite sur rutile que sur anatase. Un point intéressant à noter est que l'activité la plus élevée n'est pas observée pour l'échantillon purement anatase mais pour le solide contenant 88% en anatase et 12% en rutile. Ce résultat suggère qu'une certaine synergie entre particules d'anatase et de rutile existe conduisant à une dégradation plus rapide de l'acide formique. L'augmentation de la teneur en rutile comme pour l'échantillon 68A/32R conduit à une baisse importante de l'activité photocatalytique, plus faible que pour l'anatase seul. Les résultats confirment que l'effet de synergie est seulement observable quand l'anatase

est majoritairement présent par rapport au rutile. Des études antérieures ont observé cet effet de synergie et ont démontré que le système photocatalytique le plus efficace comprenait à la fois anatase et rutile et non uniquement des phases pures [16]. Bickley et al. [17] ont attribué l'activité photocatalytique élevée du P25 au fait qu'il contienne 20% en rutile et 80% en anatase. Cet effet de synergie a été expliqué en considérant un effet d'alignement des bandes de conduction et de valence favorable à la séparation des charges [11,18].

IV-2- Effet de l'oxyde de graphène avant et après réduction sur la performance photocatalytique de mélanges anatase/rutile

L'influence de l'oxyde de graphène réduit ou non sur l'activité photocatalytique a été déterminée en considérant l'échantillon TiO_2 le plus actif comprenant à la fois anatase et rutile (88A/12R). L'évolution des concentrations en acide formique sous irradiation UV pour les systèmes 88A/12R, GO-88A/12R et rGO-88A/12R est reporté Figure V-5.

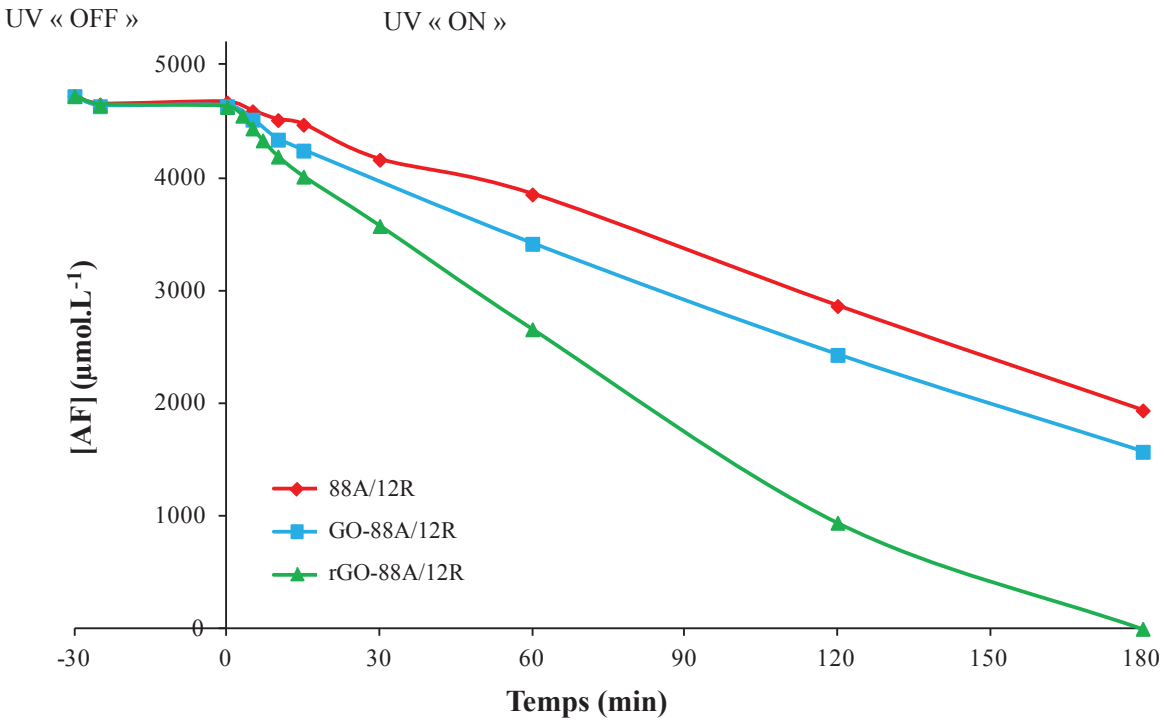


Figure V-5- *Evolution de la concentration en acide formique au cours du temps en présence de 88A/12R, GO-88A/12R et rGO-88A/12R, à l'obscurité et sous irradiation UV ([FA] ≈ 200 mg L^{-1} ≈ 4348 µmol L^{-1}; V = 30 mL; [TiO_2] = 1 g L^{-1}; pH ≈ 3).*

L'addition de l'oxyde de graphène conduit à une augmentation significative de l'activité photocatalytique comparée à l'échantillon 88A/12R sans oxyde de graphène. Cependant, l'effet le plus marqué est observé quand l'oxyde de graphène est réduit. Dans ce cas, une amélioration importante de l'activité photocatalytique est notée menant à une dégradation totale de l'acide formique en 3h contre 58% pour 88A/12R et 66% pour GO-88A/12R. Ce résultat confirme l'effet bénéfique d'une réduction de l'oxyde de graphène sur la réponse photocatalytique du TiO_2 en accord avec le chapitre IV. Par analogie avec le système précédent GO/TiO_2 nanotube, l'amélioration de la réponse photocatalytique peut ici aussi être attribuée à une plus grande limitation des processus de recombinaison électron-trou liée à un transfert électronique facilité si l'oxyde de graphène est réduit.

Les vitesses initiales de dégradation pour les systèmes (1-x)A/xR, GO-(1-x)A/xR et rGO-(1-x)A/xR ont été déterminées en fonction de la concentration à l'équilibre en acide formique en solution. Les courbes présentent un profil pouvant être modélisé selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood (figure annexe n° 8).

Les constantes de vitesse k et les constantes d'adsorption en acide formique K ont alors été déterminées selon la même méthodologie que précédemment (Figure V-6 et Tableau V-5).

Tableau V-5- *Paramètres cinétiques de photodégradation de l'acide formique pour les différents matériaux (1-x)A/xR, GO-(1-x)A/xR et rGO-(1-x)A/xR.*

Matériau	k_{exp} (µmol L^{-1} min^{-1}	K (L µmol^{-1}) x 10^{-3}
100A	9,8	13,7
88A/12R	13,8	2,5
68A/32R	4,8	9,9
13A/87R	2,3	4,0
GO-100A	4,1	4,9
GO-88A/12R	30,1	2,0
GO-68A/32R	12,9	2,0
GO-13A/87R	14,0	4,3
rGO-100A	9,6	17,1
rGO-88A/12R	58,1	0,7
rGO-68A/32R	32,4	1,7
rGO-13A/87R	19,2	2,2

Les solides GO-(1-x)A/xR présentent une évolution en fonction de la proportion relative en rutile similaire à ce qui est observé pour les échantillons TiO_2 préparés sans oxyde de graphène. L'optimum est ainsi observé à la même composition anatase/rutile (88A/12R). Cependant, l'activité est ici 2,2 fois plus élevée que pour TiO_2 seul.

Après réduction de l'oxyde de graphène, la même évolution des constantes de vitesse est observée. L'optimum est toujours obtenu à la même teneur relative en anatase/rutile mais la constante de vitesse de rGO-88A/12R est cette fois 4,2 fois plus élevée que pour 88A/12R. Ce résultat confirme, par analogie au chapitre IV, le transfert électronique plus facile du TiO_2 vers l'oxyde de graphène si celui-ci est réduit et la limitation plus importante des phénomènes de recombinaison entre électrons et trous photogénérés.

L'évolution des constantes d'adsorption K (Tableau V-5) montre uniquement une diminution nette quand le rutile est présent par rapport au cas de l'anatase seul. De plus, l'addition d'oxyde de graphène, réduit ou non, n'influence pas les valeurs de constantes d'adsorption.

Bien que l'oxyde de graphène soit ajouté de la même manière et dans les mêmes proportions pour tous les photocatalyseurs, le comportement observé pour l'anatase seul en présence d'oxyde de graphène diffère de ce qui est observé quand le rutile est présent. En effet, dans le cas de GO-100A, l'effet bénéfique du GO n'est pas du tout observé tandis qu'en présence de rutile, seul ou combiné à l'anatase, l'activité photocatalytique augmente de façon très importante quand l'oxyde de graphène est ajouté, particulièrement après réduction. En fait, ajouter l'oxyde de graphène à l'échantillon purement anatase conduit même à une baisse de 60% de l'activité photocatalytique tandis que l'oxyde de graphène réduit n'a pas d'effet sur l'activité photocatalytique de l'anatase. Cela signifie que la présence de rutile est ici nécessaire pour améliorer l'activité photocatalytique en présence de GO réduit ou non. Le rutile jouerait alors probablement le rôle d'intermédiaire facilitant le transfert électronique de l'anatase à l'oxyde de graphène, réduit ou non.

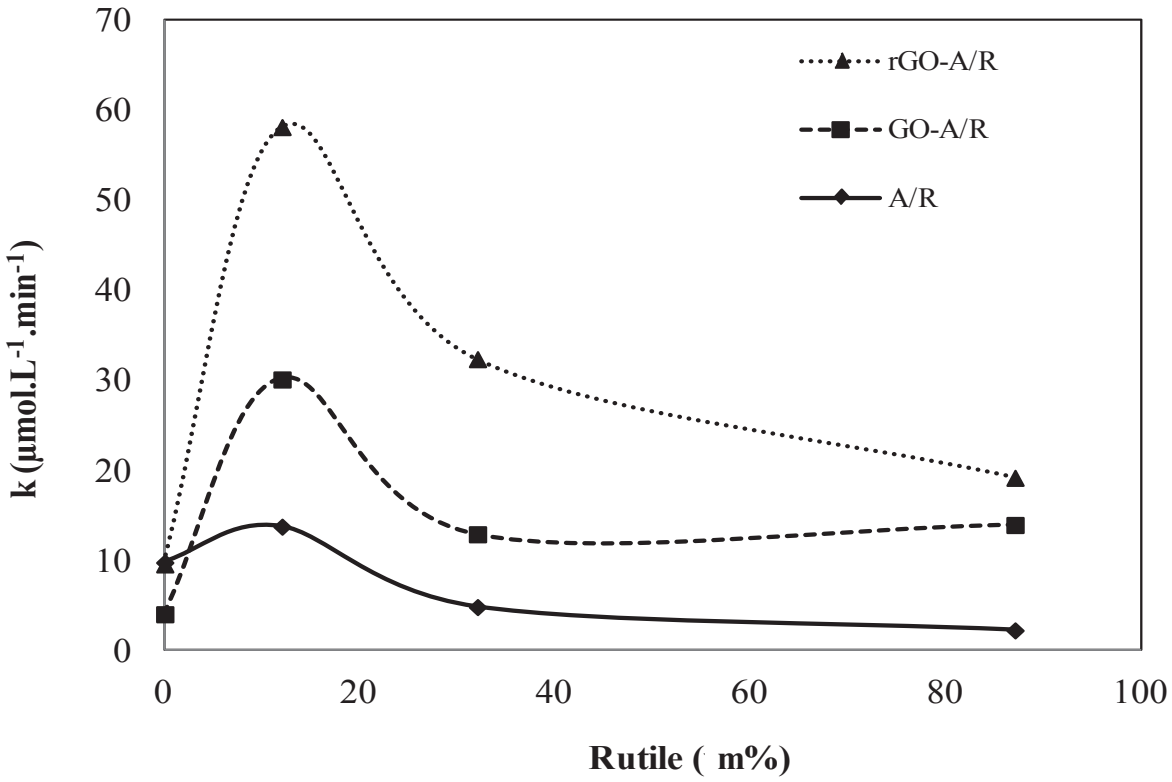


Figure V-6-*Variation des constantes de vitesse de photodégradation de l'acide formique, pour les matériaux (1-x)A/xR, GO-(1-x)A/xR et rGO-(1-x)A/xR en fonction du pourcentage massique de rutile.*

Si une comparaison est effectuée entre les résultats de ce chapitre et ceux acquis au chapitre précédent sur les nanotubes de TiO_2, une contradiction semble pouvoir être notée. Cette contradiction peut être levée si l'on tient compte de la taille des cristallites dans les deux cas : 129 nm pour le solide 100A ici contre 10 nm pour les nanotubes de TiO_2 (Tableau III.3). Une taille de cristallites très importante comme observé ici combiné au fait que l'anatase est un semiconducteur à transition indirecte sont deux facteurs particulièrement favorables pour augmenter la recombinaison en volume des paires électron-trou photogénérées. Ceci se caractérise figure V-6 par une activité particulièrement faible pour l'anatase seul. La recombinaison très élevée dans ce cas empêche un transfert efficace des charges vers l'oxyde de graphène. Cette situation est aggravée par l'effet d'écran induit par l'oxyde de graphène particulièrement si non réduit, l'activité devenant alors plus faible même que pour 100A seul. La réduction en levant partiellement cet effet d'écran ne permet alors de recouvrer seulement l'activité initiale sans GO.

Dans le cas du rutile, même si des tailles importantes de cristallites sont également observées, le fait que le rutile présente une énergie de gap plus faible que l'anatase combiné au fait que le rutile est un semiconducteur à transition directe favorise le maintien d'un transfert électronique efficace vers l'oxyde de graphène. A l'inverse, en absence d'oxyde de graphène, la transition directe ainsi que l'énergie de gap plus faible du rutile impactent négativement la réponse photocatalytique.

IV-3- Proposition mécanistique de transfert d'électrons dans le système (r)GO-anatase/rutile

L'effet de synergie entre anatase et rutile est relié à leurs niveaux respectifs de Fermi ainsi qu'à la migration de charges entre eux [19]. La direction du transfert de charges reste cependant controversée. Tandis que certaines études soutiennent une migration de charges du rutile vers l'anatase [20,21], d'autres résultats sont en faveur d'une migration de l'anatase vers le rutile [22,23]. De plus, en se basant sur l'alignement des bandes de conduction et de valence de l'anatase et du rutile, Mi et al. [24] ont conclu que les électrons dans la bande de conduction pourraient aller d'une phase à l'autre sans barrière énergétique. Tamaki et al. [25] considère de plus que la mobilité des trous photogénérés est nulle tandis que la bande de conduction de l'anatase serait localisée à un niveau énergétique plus élevée que celle du rutile d'environ 0,2 eV [26]. Cette dernière étude par conséquent soutient l'hypothèse d'une migration des électrons de l'anatase vers le rutile. Ceci est confirmé figure V-6 où malgré la taille de cristallites élevée des particules d'anatase, un certain transfert vers le rutile arrive à avoir lieu aboutissant à un gain modéré de la réponse photocatalytique. Ce gain reste modéré car, en absence de GO, la taille des cristallites de rutile impacte aussi négativement la performance photocatalytique, la recombinaison pouvant se produire aussi sur le rutile avant même que l'électron photogénéré ne soit utilisé pour le processus photocatalytique proprement dit. A l'inverse, en présence de GO, les électrons transmis de l'anatase vers le rutile seraient plus efficacement retransférés vers l'oxyde de graphène particulièrement si celui-ci est réduit (Schéma V-2).

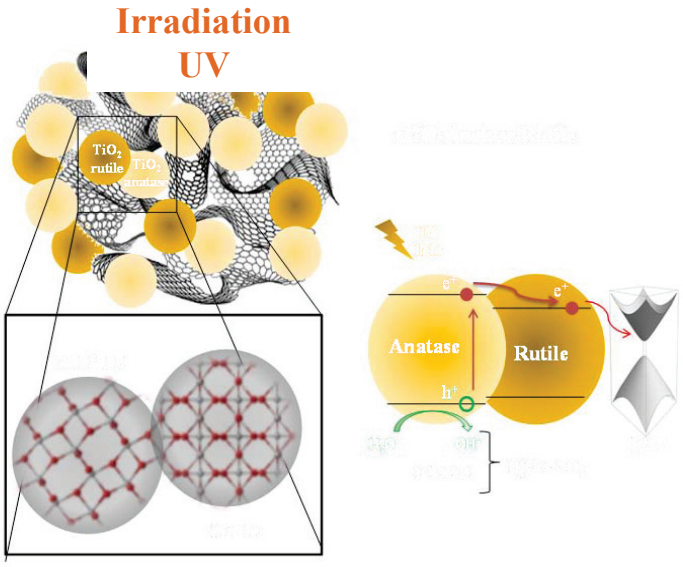


Schéma V-2- *Schéma illustrant la séparation et le transfert de charge sous irradiation UV pour le système GO-A/R.*

V- Conclusion

Dans le présent travail, le système GO-TiO_2 (Anatase/Rutile) a été élaboré avec succès et les performances photocatalytiques ont été étudiées en utilisant la dégradation de l'acide formique comme réaction modèle. Les résultats montrent une nette amélioration de l'activité photocatalytique pour un mélange d'anatase et de rutile avec un optimum à 12%en rutile. L'efficacité des solides combinant anatase et rutile est améliorée lorsque l'oxyde de graphène est ajouté, en particulier, après sa réduction. Cette amélioration est attribuée à l'existence d'un effet de synergie entre anatase et rutile qui est amplifié en présence de l'oxyde de graphène réduit conduisant à une meilleure séparation entre les électrons et les trous photogénérés.

Références

[1] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, Small,8 (2012) 3073-3103.

[2] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C, 1 (2000) 1-21.

[3] M. Kang, J. Mol. Catal. A, 197 (2003) 173-183.

[4] C. S. Kim, I. M. Kwon, B. K. Moon, J. H. Jeong, B. C. Choi, J. H. Kim, H. Choi, S. S. Yi, D.H. Yoo, K. S. Hong, J. H. Park, H. S. Lee, Mater. Sci. Eng. C, 27 (2007) 1343-1346.

[5] D.C.Hurum, A.G.Agrios, K.A.Gray, T.Rajh, C.Thurnauer, J. Phys.Chem.B, 107(2003) 4545-4549.

[6] Y. Mi, Y. Weng, Sci. Rep.,5 (2015) 11482-11492.

[7] A. Turki, H. Kochkar, C. Guillard, G. Berhault, A. Ghorbel, Appl. Cata. B, 138-139 (2013) 401-415.

[8] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, Appl. Catal. A,244 (2003) 383-391.

[9] T. Kawahara, T. Ozawa, M. Iwasaki, H. Tada, S. Ito, J. Colloid Interf. Sci., 267 (2003) 377-381.

[10] Y. Wang, L. Li, X. Huang, Q. Li, G. Li, RSC Adv. 5(2015), 34302- 34313.

[11] E.L. Simmons, App. Opt.,14 (1975) 1380-1386.

[12] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Nat. Mater. 12(2013) 798-801.

[13] S. Liu, C. Liu, W. Wang, B. Cheng, J. Yu, Nanoscale 4 (2012) 3193- 3200.

[14] S. Bouhadoun, C. Guillard, F. Dapozze, S. Singh, D. Amans, J. Bouclé, N. Herlin-Boime, Appl. Catal. B 174 (2015) 367-375.

[15] M. Xu, Phys. Rev. Lett. 106 (2011) 138302.

[16] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, Appl. Catal. A244 (2003) 383-391.

[17] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, J. Solid State Chem. 92 (1991) 178-190.

[18] Y. Mi, Y. Weng, Sci. Rep. 5(2015) 11482-11492.

[19] B. Sun, P.G. Smirniotis, Catal. Today 88 (2003) 49-59.

[20] D.C. Hurum, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 977-980.

[21] J . Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, C.Li,Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 1766-1769.

[22] G. Li, L. Chen, M.E. Graham, K.A. Gray, J. Mol. Catal. A 275 (2007) 30-35.

[23] S. Shen, X. Wang, T. Chen, Z. Feng, C. Li, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 12661-12668.

[24] Y. Mi, Y. Weng, Sci. Rep. 5(2015) 11482-11492.

[25] Y. Tamaki, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, A. Furube, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 11741-11746.

[26] M.V. Rao, K. Rajeshwar, V.R. PaiVerneker, J. DuBow, J. Phys. Chem. 84 (1980) 1987-1991.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion Générale et perspectives

La modification de TiO_2 par des allotropes de carbone ouvre la voie vers de nouveaux nanomatériaux hybrides dotés d'une activité photocatalytique intéressante. En effet, ce travail se résume en deux objectifs principaux. Le premier concerne l'élaboration des matériaux nanohybrides de dioxyde de titane décoré soit par du fullerène soit par du graphène. Le deuxième objectif consiste à l'évaluation de ces différents nanomatériaux dans la photodégradation d'acide formique sous irradiation UV. Ainsi, des paramètres d'élaboration ont été variés afin de comprendre le comportement de chaque nanomatériau envers la photodégradation de l'acide formique.

Les nanomatériaux hybrides fullerène-TiO_2 nanotubes, utilisés pour la photodégradation de l'acide formique, ont fait l'objet du **chapitre III**. Des propriétés structurales et texturales intéressantes ont été notées. En outre, la méthode d'élaboration et la teneur en fullerène fonctionnalisé (PHF) ont été optimisées conduisant ainsi à l'élaboration de nanomatériaux révélant des propriétés photocatalytiques intéressantes, comparées à leurs homologues non-dopés. Ainsi, une teneur de 1,0-1,5 % massique en fullerène fonctionnalisé conduit à un maximum en activité. Ce résultat a été validé par la technique de photo-courant et par une étude d'adsorption du PHF sur les nanotubes de TiO_2. Les résultats ont montré également que l'activité photocatalytique maximale est atteinte pour une teneur correspondant à un recouvrement maximal par une monocouche de PHF à la surface des nanotubes de TiO_2. Pour des teneurs supérieures à 1.5 % massique en PHF, la formation d'une multicouche de fullerène fonctionnalisé entraîne un effet d'écran limitant la pénétration de la lumière lors du processus photocatalytique. Ainsi, une corrélation entre les propriétés texturales, les propriétés photoéléctriques et la constante de vitesse de dégradation de l'AF a été établie afin d'élucider l'activité photocatalytique intéressante observée en présence de PHF.

Les matériaux hybrides oxyde de graphène-TiO_2 nanotubes ont été également étudiés pour la photodégradation catalytique de l'acide formique. Cette étude, faisant l'objet du **chapitre IV,** a permis d'élaborer une nouvelle génération de nanocomposites à base de TiO_2 pour lesquels le degré de réduction d'oxyde de graphène influence fortement l'activité photocatalytique. En effet, l'addition de GO ou GO réduit aux nanotubes de TiO_2 influence positivement leur performance intrinsèque en photodégradation de l'acide formique. Cette amélioration est plus

accentuée après réduction des nanocomposites GO-TiO_2 nanotube sous H_2 à 200°C. L'addition de GO partiellement réduit facilite en effet le transfert des électrons photogénérés conduisant à une meilleure séparation des charges. Ainsi, l'activité photocatalytique est améliorée d'une manière significative par limitation de la probabilité de recombinaison des paires électron-trou photogénérés. La teneur en GO a été également optimisée et la meilleure efficacité en photodégradation des nanocomposites GO-HNT400 est obtenue en utilisant une faible teneur en GO (1-1.5% massique). Une teneur supérieure à 2% massique de GO entraine la diminution de l'activité photocatalytique à cause d'un effet écran limitant la pénétration de la lumière comme pour les fullerènes.

Finalement, dans **le chapitre V**, l'étude des matériaux composites combinant oxyde de graphène et diverses compositions anatase/rutile a permis de mettre en évidence un effet de synergie entre le graphène et les phases anatase et rutile. Une amélioration significative de l'activité photocatalytique a été observée pour les matériaux comprenant à la fois anatase et rutile, particulièrement lorsque les pourcentages massiques sont respectivement de 88% et 12% en anatase et rutile. L'activité photocatalytique est davantage améliorée après addition de GO notamment si celui-ci est réduit à 200°C. Ce résultat montre que le transfert d'électrons de la phase anatase à l'oxyde de graphène ou à l'oxyde de graphène réduit n'est efficace qu'en présence de la phase rutile mettant en évidence le passage de l'électron de la phase anatase à la phase rutile avant son transfert à l'oxyde de graphène ou à l'oxyde de graphène réduit.

Enfin, ces matériaux hybrides nanostructurés (PHF ou oxyde de graphène)-TiO_2nanotubes ouvrent la porte vers d'autres applications telles que leur emploi comme biocapteurs, pour la production de dihydrogène ou l'inactivation de bactéries.

Une autre étude pouvant faire l'objet de perspective pour ce travail consisterait à étudier la stabilité de l'oxyde de graphène dans les composites GO/TiO_2 en cours d'irradiation UV.

A ce titre, si le manque de stabilité des composites GO/TiO_2 était confirmé, une solution envisageable consisterait à doper ces matériaux par des métaux nobles tels que le platine ou l'or afin de capter les électrons photogénérés et éviter ainsi qu'ils réduisent l'oxyde de graphène et le désactivent.

Annexes

Annexe 1 : Exfoliation directe du Graphite

Le clivage micromécanique du graphite est la première méthode expérimentale usitée pour la production du graphène. Grace à cette approche, des feuillets de graphène de grande taille latérale et de haute qualité structurale peuvent être produits, mais en quantités très limitées, ce qui ne convient que pour des études fondamentales ou des applications électroniques. Cependant, plus récemment le graphite a été directement exfolié en des nanofeuillets de graphène individuels ou multiples via un traitement par ultrason en présence des surfactants tels que le polyvinylpyrrolidone (PVP) ou N-méthylpyrrolidone (NMP). Une dissolution du graphite dans des super-acides présente aussi une méthode d'exfoliation directe qui permet l'obtention des nanofeuillets de graphène. D'autant plus, une exfoliation électrochimique du graphite en présence des liquides ioniques a été développée comme une technique efficace pour produire des nanofeuillets de graphène fonctionnalisés en grande quantité. L'avantage de cette dernière méthode, c'est qu'elle permet de produire des nanofeuillets de graphène fonctionnalisés avec des groupements d'imidazolium qui peut assister la dispersion des nanofeuillets dans des solvants aprotiques. L'exfoliation directe du graphite *via* le traitement par ultrason a l'avantage de produire des nanofeuillets en grande quantité qui peuvent être utilisés dans les applications de nanocomposites, mais la séparation de nanofeuillets exfoliés à partir de la quantité non exfoliée du graphite présente un problème majeur, parce que cette technique ne permet pas une exfoliation totale du graphite. D'autre part, la méthode de dissolution du graphite dans l'acide chlorosulfonique a le potentiel de production des nanofeuillets de graphène en grande quantité, mais la nature dangereuse de l'acide utilisé et le coût de son élimination peut limiter l'efficacité de cette technique.

Annexe 2-B : Synthèse de graphène par la méthode « Bottom-Up »

Dans les processus « Bottom-Up », le graphène peut être préparé par une variété de techniques expérimentales telles que : la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), décharge d'arc, la croissance épitaxiale sur un substrat de SiC, conversion chimique, réduction de CO, ouverture de nanotube de carbone et auto-assenblage de surfactants. Les techniques CVD et croissance épitaxiale permettent la préparation des faibles quantités de feuillets de graphène avec une large taille latérale et sans défauts structurales. Elles sont plus attractives que le clivage micromécanique pour la production de graphène pour les études fondamentales et les applications électroniques, mais elles ne sont pas des sources souhaitables pour la production des nanofeuillets de graphène pour les nanocomposites qui nécessitent une grande quantité de graphène.

Annexe 2-B : Synthèse de graphène par la méthode « Top-Down »

Dans les processus « Top-Down », les nanofeuillets de graphène ou graphène modifié peuvent être produits par l'exfoliation directe de graphite ou d'oxyde de graphite. En général, ces processus, à l'exception du clivage micromécanique, sont souhaitables pour la production d'une large quantité des nanofeuillets de graphène qui sont nécessaires pour la fabrication des nanocomposites. Les techniques « Top-Down » présentent plusieurs avantages économiques que ceux «Bottom-Up». Dans la Figure A-1 nous schématisons les processus « Top-Down» dans lequel on utilise le graphite ou l'oxyde de graphite comme des matériaux de départ pour la production des nanofeuillets de graphène en large quantité.

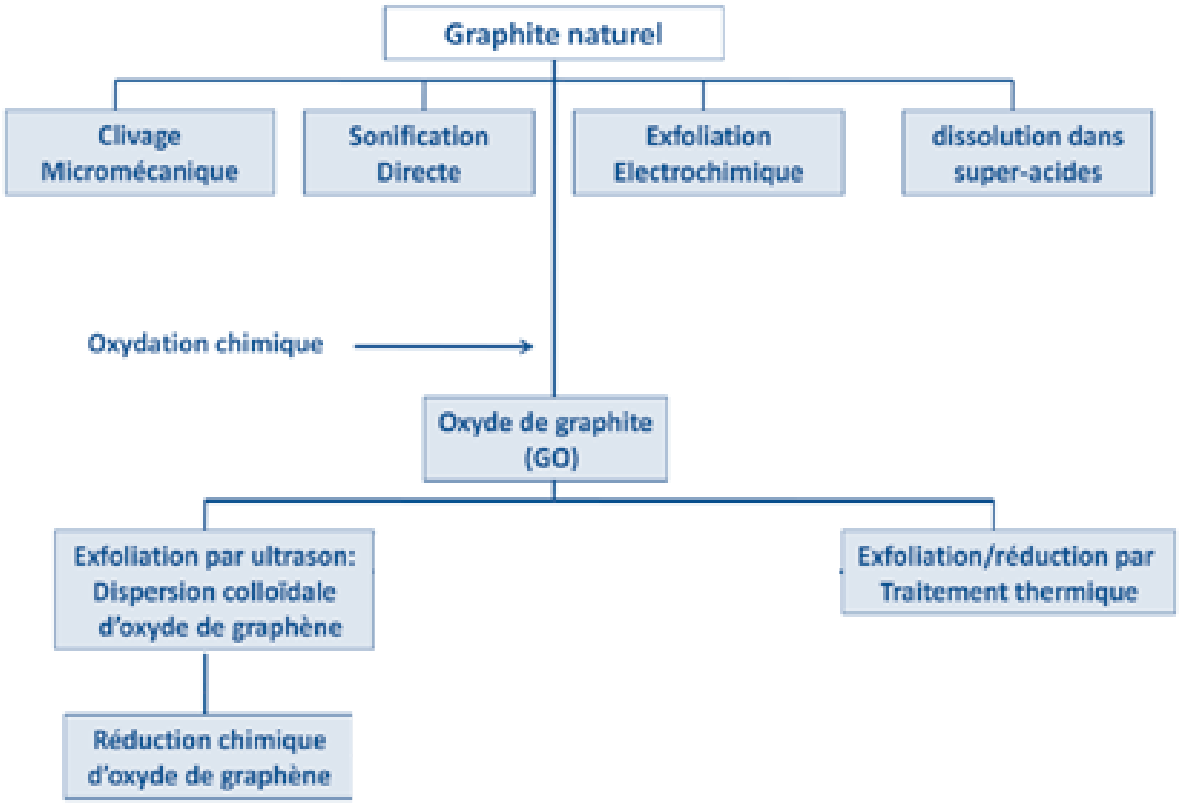
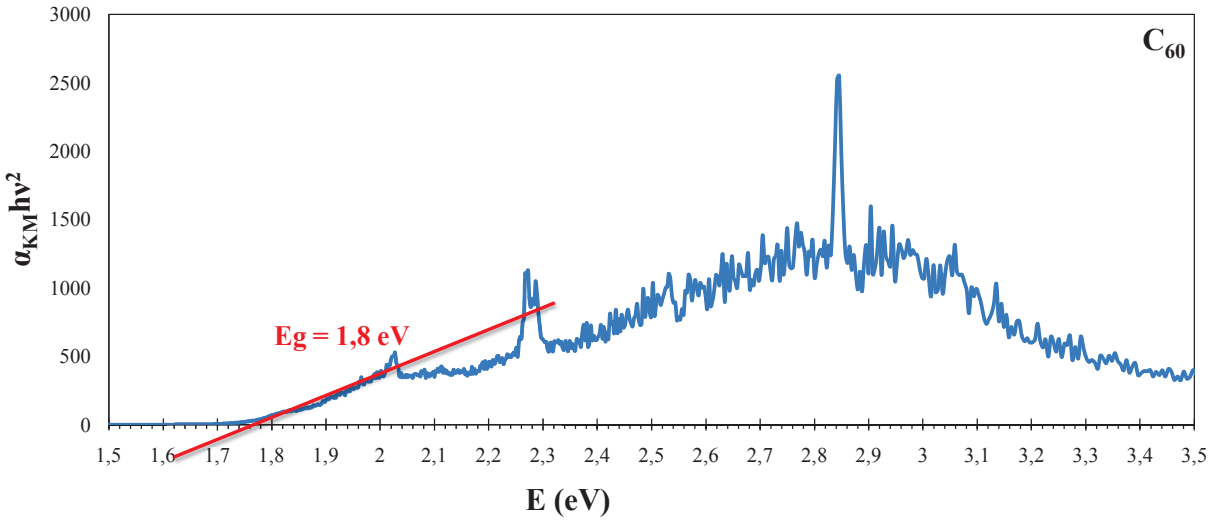
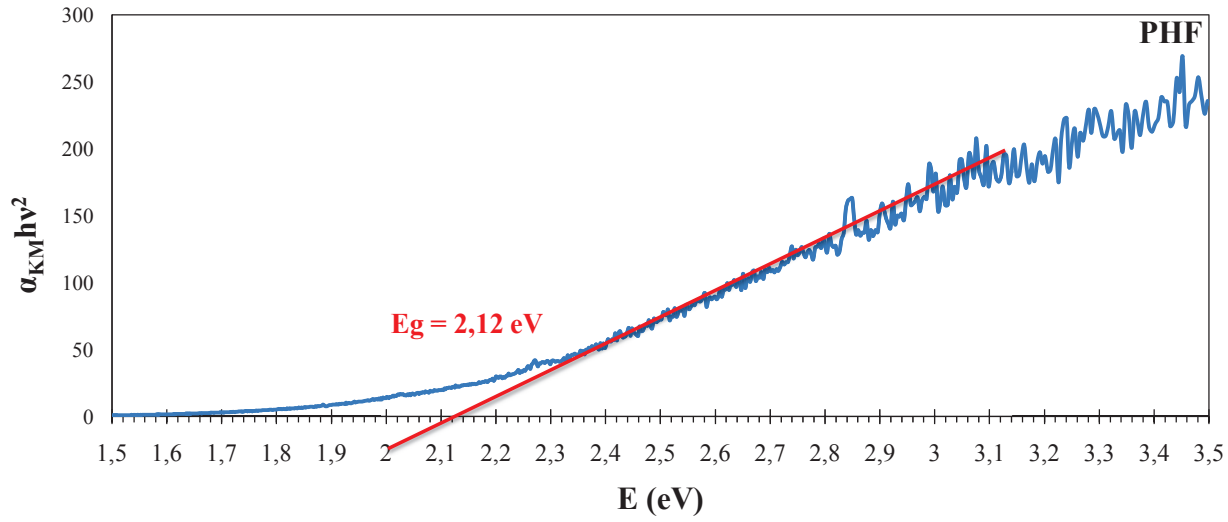


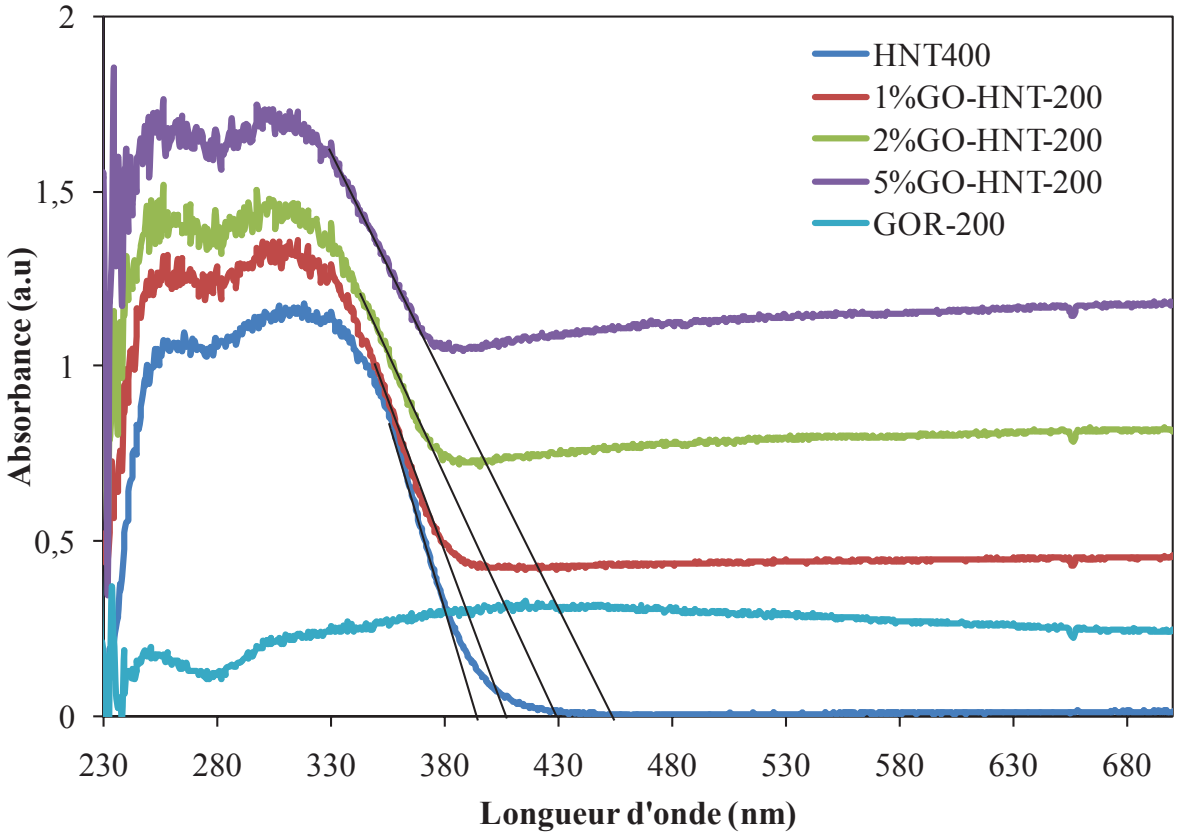
Figure A-1- *Les processus « Top-Down pour la préparation du graphène à partir du graphite naturel.*

Annexe 3 : Détermination de la largeur de la bande interdite de fullerène et de PHF

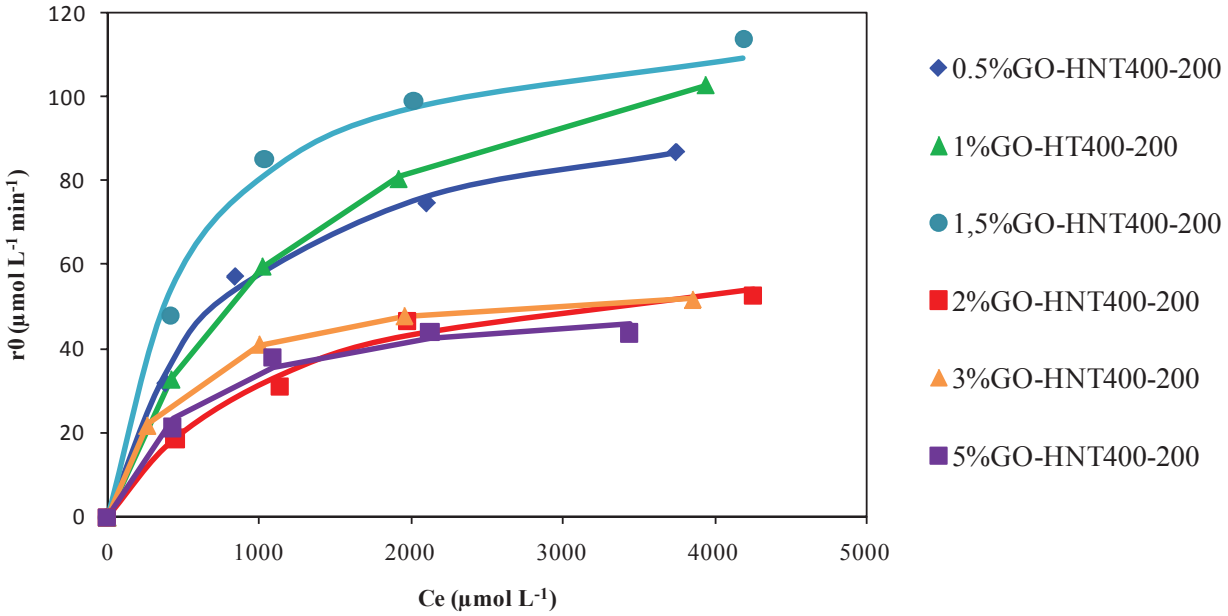




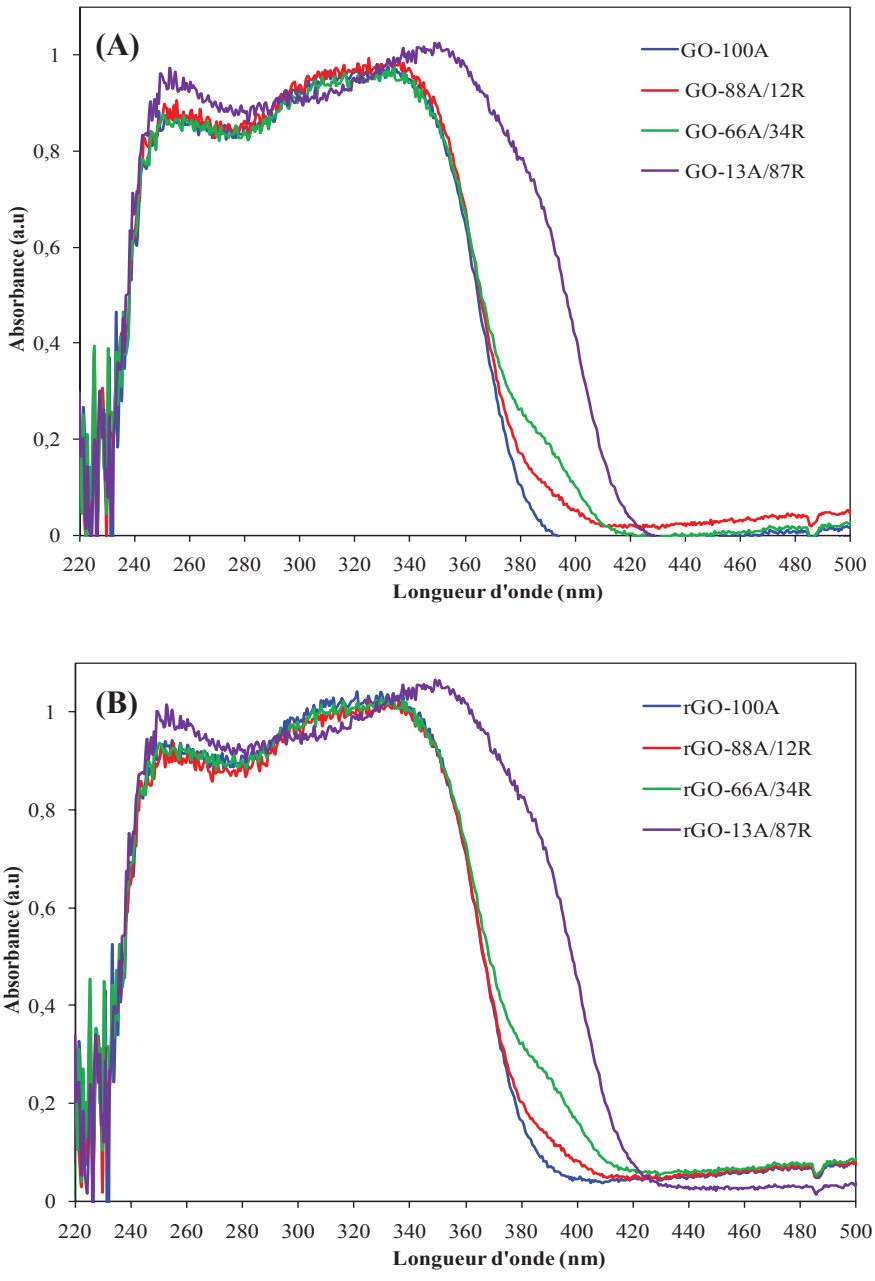
Annexe 4 : Spectres d'absorption UV-Vis de GO, des nanotubes de TiO_2 (HNT400) et nanocomposites x%GO-HNT400-200



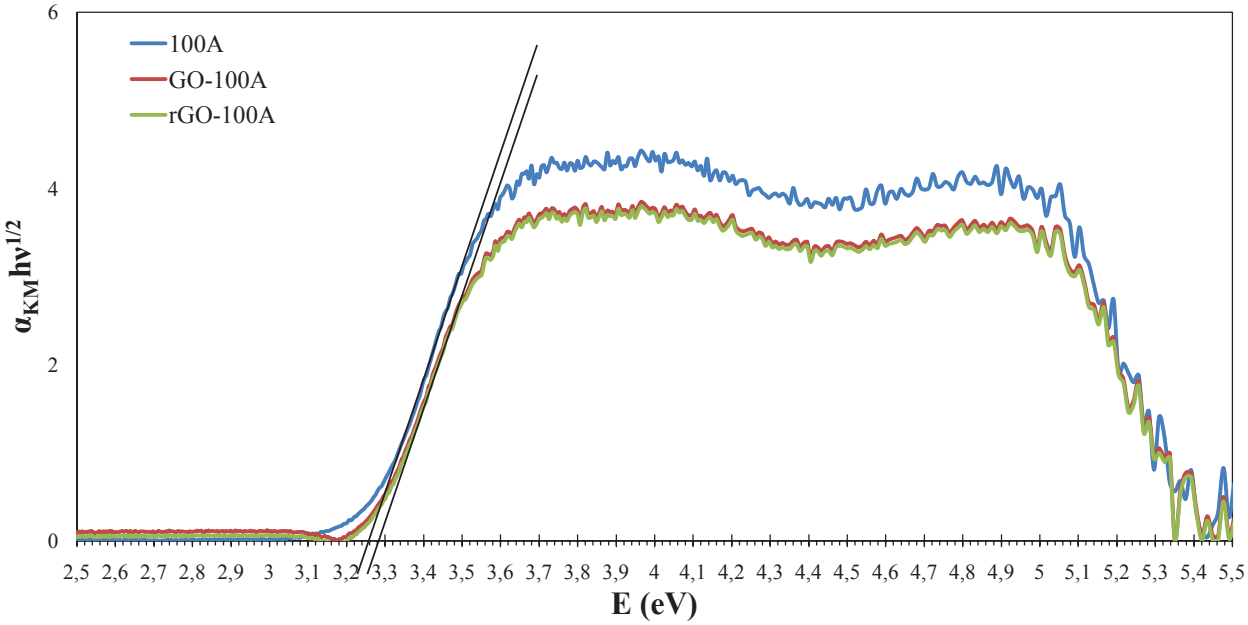
Annexe 5 : Evolution de la vitesse initiale de dégradation d'acide formique en fonction de la concentration à l'équilibre d'adsorption en utilisant des matériaux x%GO-HNT400-200 (x = 1-5 % massique)

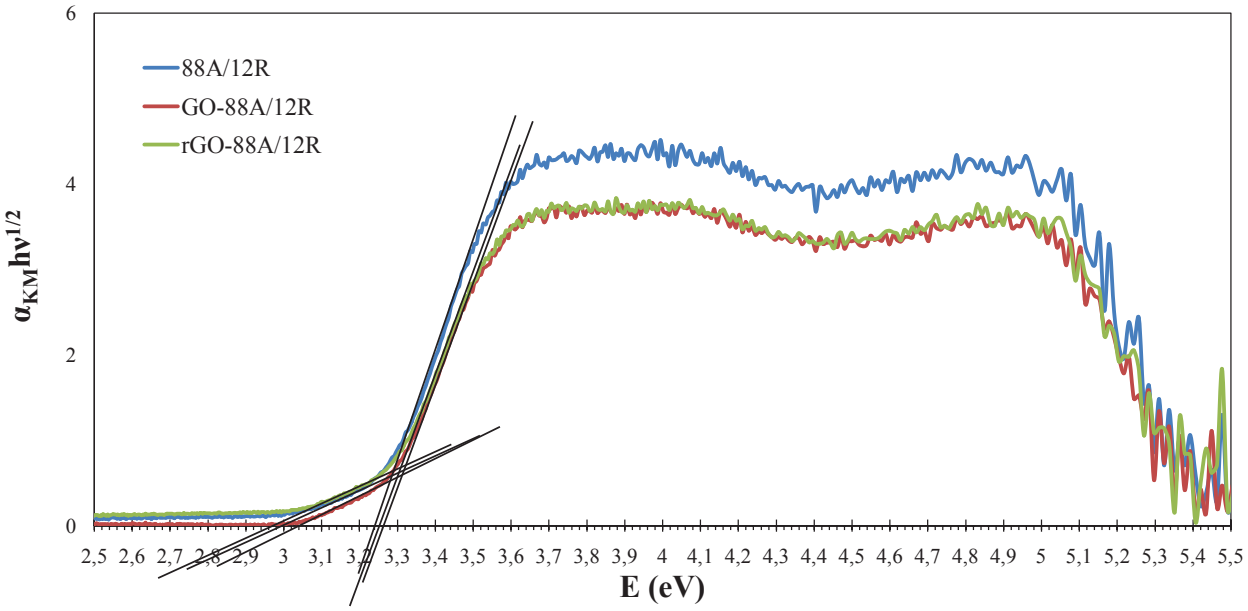


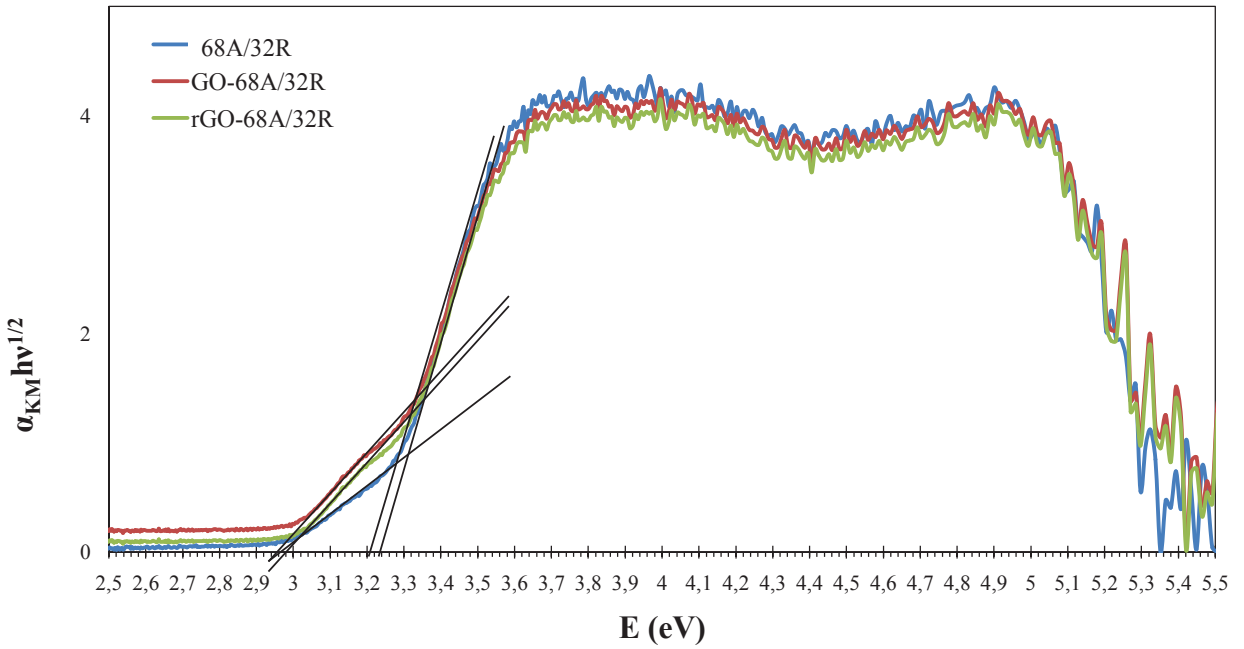
Annexe 6 : Spectres d'absorption UV-Vis pour les différentes compositions de phase anatase/rutile (A) avant, et (B) après réduction

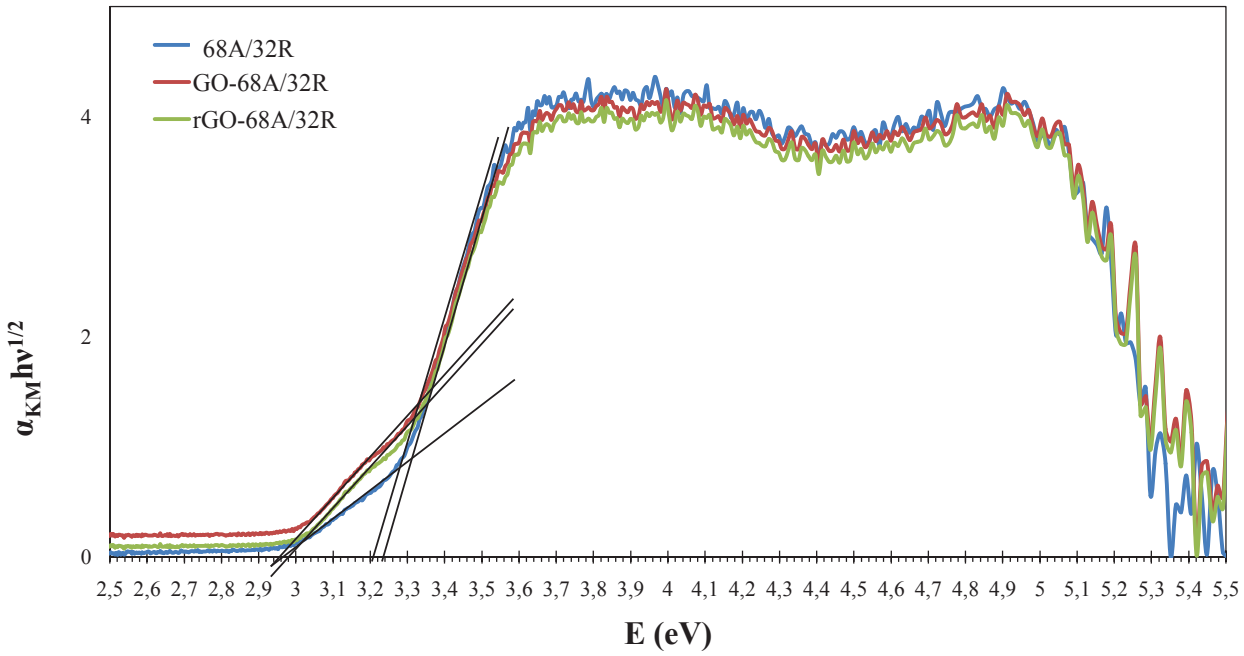


Annexe 7 : Détermination de la largeur de la bande interdite des matériaux (1-x)A/xR, GO-(1-x)A/xR et rGO-(1-x)A/xR

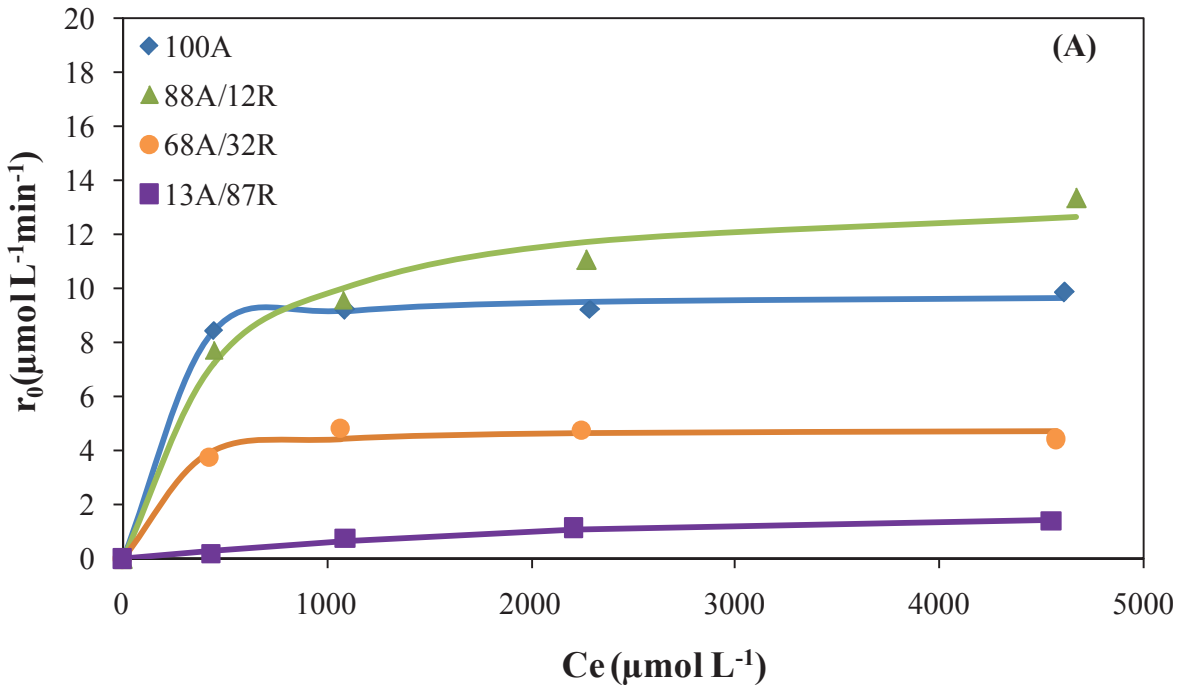


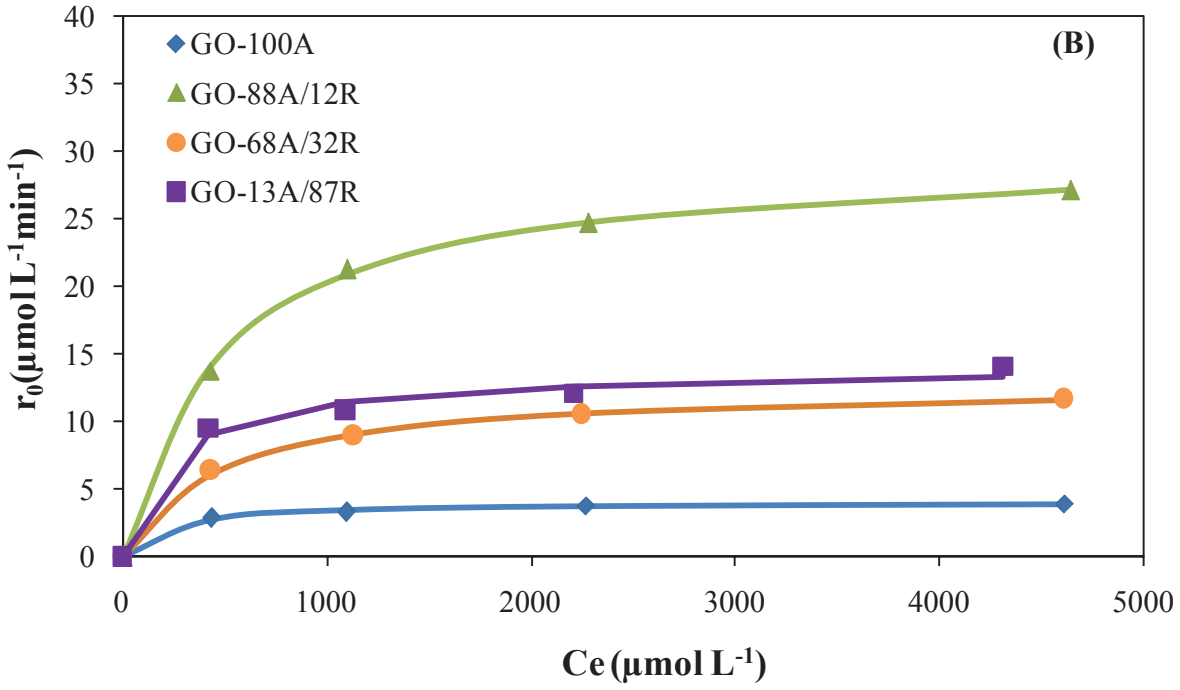


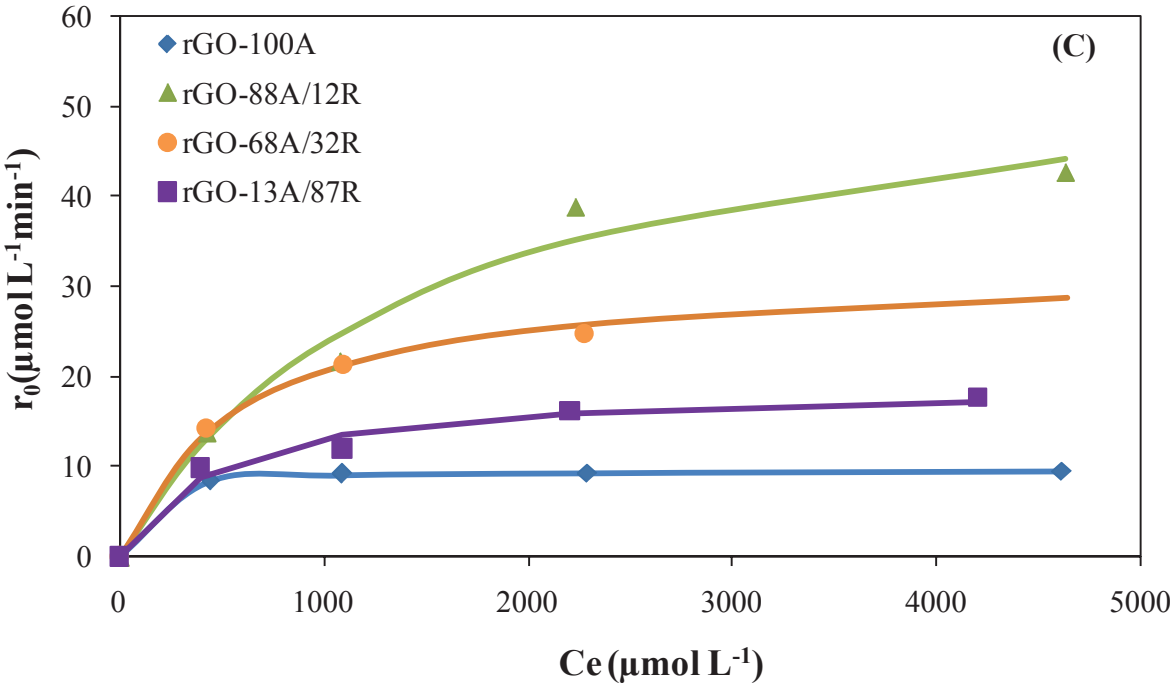

68A/32R
GO-68A/32R
rGO-68A/32R
$\alpha_{KM}hv^{1/2}$
0
2
4
2,5 2,6 2,7 2,8 2,9 3 3,1 3,2 3,3 3,4 3,5 3,6 3,7 3,8 3,9 4 4,1 4,2 4,3 4,4 4,5 4,6 4,7 4,8 4,9 5 5,1 5,2 5,3 5,4 5,5
E (eV)


68A/32R
GO-68A/32R
rGO-68A/32R
$\alpha_{KM}hv^{1/2}$
0
2
4
2,5 2,6 2,7 2,8 2,9 3 3,1 3,2 3,3 3,4 3,5 3,6 3,7 3,8 3,9 4 4,1 4,2 4,3 4,4 4,5 4,6 4,7 4,8 4,9 5 5,1 5,2 5,3 5,4 5,5
E (eV)

Annexe 8 : Evolution de la vitesse initiale de dégradation d'acide formique en fonction de la concentration à l'équilibre d'adsorption en utilisant des matériaux (A) (1-x)A/xR, (B) GO-(1-x)A/xR et (C) rGO-(1-x)A/xR






(C)
rGO-100A
rGO-88A/12R
rGO-68A/32R
rGO-13A/87R
r_0(µmol L^{-1}min^{-1})
Ce (µmol L^{-1})
0
10
20
30
40
50
60
0
1000
2000
3000
4000
5000

Publications

1. M. Meksi, **M. Hamandi,** G. Berhault, C. Guillard, H. Kochkar, *Design of La-C60/TiO_2 nanocomposites: Study of the Effect of Lanthanum and Fullerenol Addition Order onto TiO_2 – Application for the Photocatalytic Degradation of Formic Acid,* **Chemistry Letters (2015). (Facteur d'impact: 1,23)**

2. **M. Hamandi**, M. Meksi, H. Kochkar, *Nanoscale Advances of Carbon-Titanium Dioxide Nanomaterials in Photocatalysis Applications*, **Reviews in Nanoscience and Nanotechnology 4 (2016) 1-27.** *Copyright © 2016 by American Scientific Publishers. All rights reserved. Printed in the United States of America*

2. **M. Hamandi**, G. Berhault, C. Guillard, H. Kochkar, *Influence of Reduced Graphene Oxide on the Synergism between Rutile and Anatase TiO_2 Particles in Photocatalytic Degradation of Formic Acid. Publication acceptée au* **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (Facteur d'impact: 3,93)** doi 10.1016/j.mcat.2017.01.003

3. **M. Hamandi**, G. Berhault, C. Guillard, H. Kochkar, *Reduced Graphene Oxide/TiO_2 NanotubeComposites for Formic Acid Photodegradation. Publication acceptée au Journal* **Applied catalysis B: Environmental (Facteur d'impact: 8,32)**
doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.062

Articles Soumis

1. **M. Hamandi**, G. Berhault, C. Guillard, H. Kochkar, *Titanium Dioxide Nanotubes / Polyhydroxyfullerene Composites for Formic Acid Photodegradation. Publication acceptée au Journal* **Applied Surface Science (Facteur d'impact: 3,15)**

Congrès et Workshops

1. Décembre 2014 : Participation au « 18ème Journées Nationales de Chimie (JNC'18), 21-23 Décembre 2014, Skanes, Tunisie, intitulé : « *Enhancement of photocatalytic activity of TiO_2 nanotubes by polyhydroxyfullerene* », **Marwa Hamandi**, Taieb Saied, Gilles Berhault, Chantal Guillard et Hafedh Kochkar. **(Présentation orale).**

2. Avril 2016 : Participation à« Annual Meeting 2016- Graduate School of Chemistry 12 Avril 2016, Lyon, France, intitulé : « *Design of advanced nanostrured photocatalyst based on Graphene oxide/TiO_2 nanotubes for formic acid degradation* », **Marwa Hamandi**, Gilles Berhault, Chantal Guillard, Hafedh Kochkar. **(Présentation par affiche / Prix meilleur Poster).**

3. Juin 2016: Partcipation au « European Graphene Forum (EGF 2016), 01-03 Juin 2016, Paris, France, intitulé : « *Impact of reduction degree of graphene oxide on the photcatalytic activity of graphene oxide/TiO_2 nanotubes* », **Marwa Hamandi**, Gilles Berhault, Chantal Guillard, Hafedh Kochkar. **(Présentation orale).**

Résumé de la thèse : Ce travail se résume en deux objectifs principaux. Le premier concerne l'élaboration de matériaux nanohybrides de dioxyde de titane (sous forme sphérique ou tubulaire) décoré par des allotropes de carbone (fullerène fonctionnalisé ou graphène). Le deuxième objectif consiste à l'évaluation de ces différents nanomatériaux dans la photodégradation de l'acide formique (AF) sous irradiation UV. Un effet bénéfique des allotropes de carbone sur l'activité photocatalytique des nanohybrides a été observé suite à l'augmentation de la durée de vie des paires électron-trou photogénérées. Dans un premier temps, la méthode d'élaboration et la teneur en fullerène fonctionnalisé ont été optimisées conduisant ainsi à l'élaboration de nanomatériaux révélant des propriétés photocatalytiques améliorées par rapport au TiO_2 nanotube seul. Une corrélation entre les propriétés texturales, les propriétés photoélectriques et la constante de vitesse de dégradation de l'AF a été établie afin d'élucider les causes de l'amélioration de l'activité photocatalytique. Dans un second temps, une étude détaillée portant sur l'élaboration d'une nouvelle génération de nanocomposites combinant nanotubes de TiO_2 et oxyde de graphène (OG) a été menée. Le degré de réduction de l'oxyde de graphène influence fortement l'activité photocatalytique. Ainsi, l'addition d'OG ou OG réduit aux nanotubes de TiO_2 influence positivement les performances intrinsèques en photodégradation de l'acide formique en facilitant le transfert de photoélectrons de la bande de conduction du TiO_2 vers l'oxyde de graphène. Finalement, l'étude des matériaux composites combinant l'oxyde de graphène et diverses compositions anatase/rutile a permis de mettre en évidence une synergie entre le OG et les deux phases TiO_2.

Mots clés : Photocatalyse, Dioxyde de titane, Nanotubes, Fullerène, Oxyde de graphène.

Summary of thesis: Two main objectives were achieved in the present work. The first objective concerns the elaboration of nanohybrid materials formed by combining titanium dioxide (in spherical or tubular form) with carbon allotropes (functionalized fullerene or graphene). The second objective consists in evaluating these different nanomaterials in the photodegradation of formic acid (FA) under UV irradiation. A beneficial effect of the different carbon allotropes on the photocatalytic activity of the resulting nanohybrids was observed and ascribed to an increased lifetime of photogenerated electron-hole pairs. In a first step, the elaboration method of functionalized fullerenes and their content were optimized leading to the development of nanomaterials showing improved photocatalytic properties compared to TiO_2 nanotube alone. Textural properties, photoelectric properties and the FA degradation rate constant were correlated in order to determine the reasons for the photocatalytic activity improvement. In a second step, a detailed study about the development of a new generation of nanocomposites combining TiO_2 nanotubes and graphene oxide (GO) was carried out. The degree of reduction of GO strongly influences the photocatalytic activity. Thus, the addition of reduced GO or GO to TiO_2 nanotubes improves the intrinsic photodegradation performance of formic acid by facilitating the transfer of photoelectrons from the conduction band of TiO_2 to graphene oxide. Finally, composite materials combining graphene oxide and various anatase/rutile compositions were analyzed showing a synergy between GO and the two TiO_2 phases.

Keywords: Photocatalysis, Titanium dioxide, Nanotubes, Fullerene, Graphene oxide.