



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



**UNIVERSITE - CONSTANTINE- 1-
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :112/DS/2022

N° de Série :11/phy/2022

THÈSE

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES
PHYSIQUE
SPECIALITE : PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS**

Intitulée

**Synthèse des Poudres nanométriques de TiO_2 et ZnO
pures et dopées en vue de leur utilisation dans le domaine de
la dépollution de l'eau**

Par :

BELABED NAOUEL

Soutenue le : 22/12 / 2022

Devant le jury :

Président :	A. KARAALI	Prof.	Université Constantine 1
Rapporteur :	A.CHARI	Prof.	Université Constantine 1
Examineurs	M. ZAABAT	Prof.	Université larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi
	A. AYADI	M.C.A.	Université Constantine 1
	A. AYAD	M.C.A.	Université salah Boubnider Constantine 3
	L. AISSANI	M.C.A.	Université Abbes Laghrour Khenchela

Dédicace

**Ce travail est dédié à mes chers parents pour leur
Aide et leur soutien continuels ainsi qu'à mes frères
et tous les membres de ma famille**

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique-chimie des semi-conducteurs, du département de physique, de l'Université Frères Mentouri, Constantine.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, **Monsieur Chari Abdelhamid**, professeur à l'université Frères Mentouri, Constantine, pour avoir accepté de me prendre sous son aile durant ces années, pour ses conseils, ses remarques, ses encouragements et sa confiance tout au long de cette thèse, en bref, pour son encadrement bienveillant, ainsi que pour son aide précieuse.

Un grand merci à **Madame. Ayadi Aicha**, Maitre de conférence classe A à l'université Frères Mentouri, Constantine 1, pour ses conseils, ses encouragements dans la confection de cette thèse. Merci pour le temps et les efforts qu'elle m'aura consacrés durant ces années. Je n'oublierai jamais la faveur que vous m'avez donnée.

J'adresse mes chaleureux remerciements à **Monsieur Ayad Abdelhak**, Maitre de conférence classe A à l'Université Salah Boubnider Constantine 3, pour ses conseils, ses encouragements et pour avoir accepté de juger mon travail.

Je présente également mes sincères remerciements à **Monsieur Karaali** professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine, pour ses conseils et pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Je présente également mes sincères remerciements à **Madame. Aissani Linda** Maitre de conférence classe A à l'Université Abbes Laghrour Khanchela, pour avoir accepté de juger mon travail.

Je présente également mes sincères remerciements à **Monsieur Zaabat Mourad** professeur à l'Université Oum El Bouaghi, pour avoir accepté de juger mon travail.

J'adresse mes vifs remerciements à mon époux **Sofiane** pour sa patience et son réconfort dans les moments de doutes et de découragement.

Mes remerciements les plus distingués à mes amies : **Lili, Asma, Sara, Moufida, lilya.**

Je ne saurai oublier toute personne qui a contribué de loin ou de près pour la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Étude bibliographique	4
I.1 Les Oxydes semi-conducteur	5
I.1.1 L'oxyde de titane TiO_2	5
I.1.1.1 Propriétés structurales.....	5
I.1.1.2 Propriétés électroniques.....	8
I.1.1.3 Propriétés optiques.....	9
I.1.1.4 Propriétés photo catalytique.....	10
I.1.1.5 Application du dioxyde de titane	10
I.1.2 L'oxyde de Zinc.....	11
I.1.2.1 Propriétés physico-chimiques de ZnO	11
I.1.2.1.1 Propriétés structurales	12
I.1.2.1.2 Propriétés piézoélectrique	14
I.1.2.1.3 Les propriétés électriques.....	14
I.1.2.1.4 Propriétés optiques de ZnO	16
I.1.2.1.5 Propriétés chimiques et catalytiques	17
I.1.2.2 Applications de nanoparticules de ZnO	18
I.2 Les Nanoparticules.....	19
I.3 La pollution chimique de l'eau	21
I.4 Photo catalyse par nanoparticules des oxydes métalliques :.....	23
I.4.1 La photo catalyse hétérogène.....	23
I.4.1.1 Introduction.....	23
I.4.1.1.1 Principes de la photo catalyse hétérogène.....	24
I.4.1.1.2 Stratégies pour l'amélioration des propriétés photo catalytiques	27
Chapitre II: Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation	29
II.1 Introduction.....	30

II.2 Méthodes d'élaboration des nanopoudres	30
II.2.1 Méthode sol gel.....	31
II.2.1.1 Principe de la technique sol gel	31
II.2.1.2 Réactions chimiques prédominantes.....	32
II.2.1.2.1 Réaction d'hydrolyse	33
II.2.1.2.2 Réaction de condensation	33
II.2.1.3 La transition sol gel.....	34
II.2.1.4 Facteurs réactionnels.....	35
II.2.1.4.1 Température	35
II.2.1.4.2 Nature et concentration du précurseur	35
II.2.1.4.3 PH/Catalyseurs.....	36
II.2.1.4.4 Solvant	37
II.3 Techniques de caractérisation de nanopoudres de ZnO	38
II.3.1 Caractérisation des propriétés structurales	38
II.3.1.1 La diffraction des Rayon X.....	38
II.3.1.1.1 Analyse des spectres de diffraction de rayon X.....	40
II.3.1.2 Le microscope électronique à balayage (MEB).....	41
II.3.1.3 Spectroscopie μ -Raman	43
II.3.1.4 Spectrophotométrie UV -visible	44
II.3.1.5 Spectroscopie de photoluminescence	46
Chapitre III: Elaboration et caractérisation des poudres ZnO et TiO ₂	48
III.1 Introduction	49
III.2 Elaboration et caractérisation des nanopoudres de TiO ₂ dopées et par voie Sol-Gel ..	49
III.2.1 Procédé expérimental.....	49
III.2.2 Résultats.....	50
III.2.2.1 Caractérisations structurales	51
III.2.2.1.1 Diffraction des RX	51

III.2.2.1.2 Spectroscopie Raman	59
III.2.2.1.3 Microscope électronique à balayage	61
III.3 Elaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnO non dopées et dopées par voie Sol-Gel.....	63
III.3.1 Procédé expérimental.....	63
III.3.1.1 Préparation de la solution pure	63
III.3.1.2 Préparation de la solution dopée par Al.....	63
III.3.1.3 Traitement thermique des nanoparticules	64
III.3.2 Résultats.....	69
III.3.2.1 Caractérisations structurales	69
III.3.2.1.1 Diffraction des RX	69
III.3.2.1.2 Microscopie électronique à balayage	74
III.3.2.2 Caractérisation optique	78
III.3.2.2.1 Photoluminescence	78
III.4 Dégradation photocatalytique de bleu de méthylène dans l'eau	82
III.4.1 Méthode expérimentale.....	82
III.4.1.1 Réactifs	82
III.4.1.2 Réacteur photochimique	82
III.4.1.3 Méthode de séparation du TiO ₂ ou ZnO.....	83
III.4.2 Résultat photo catalyse	83
III.4.2.1 Catalyseur TiO ₂	83
Conclusion Générale	87
Références	90
Annexes.....	97
Résumés	105

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux nanocristallins attirent actuellement beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés. En effet, la diminution de la taille des composants d'un objet jusqu'à l'échelle nanométrique modifie les propriétés physiques de ces objets et même les améliore. Les nanoparticules d'oxyde de Zinc (ZnO), l'oxyde de titane (TiO₂), ont été utilisées pour diverses applications. Ces matériaux ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs performances bien connues dans l'électronique, l'optique, la photonique. Ils sont présents dans de très nombreux produits comme, les produits pharmaceutiques, les cellules solaires, les antibactériens, les médicaments, les photocatalyseurs. L'oxyde de zinc et surtout l'oxyde de titane sont les semi-conducteurs les plus étudiés dans les applications en photocatalyse pour plusieurs raisons : leur stabilité chimique et photoélectrochimique, leur moindre toxicité et leur valeur bon marché par rapport à d'autres oxydes [1] et ils sont peu sensibles aux phénomènes de corrosion photochimique. De plus l'oxyde de titane est considéré comme le meilleur photocatalyseur car il présente la meilleure efficacité vis-à-vis du plus grand nombre de réactions catalytiques [2]. Il peut être utilisé en poudre ou en couches minces sur divers supports. Généralement, les propriétés des matériaux semi-conducteurs à base de TiO₂ et ZnO, telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, le niveau d'énergie de la bande de conduction et la conductivité électronique, influencent les performances photocatalytiques.

De nombreux travaux de recherche ont été menés dans le domaine de la photocatalyse, avec pour but de provoquer l'oxydation de polluants organiques dans l'eau. La pollution de l'eau est un problème mondial, ces conséquences s'accroissent avec les changements climatiques et l'augmentation de la population humaine.

Le procédé de la photocatalyse hétérogène élargit de plus en plus son champ d'utilisation dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution qui sort des laboratoires, et a réussi à faire son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'eau. À cause de son faible coût, sa faible consommation en énergie, et de la variété des polluants dégradables [3]

Dans cette thèse, nous nous sommes principalement concentrés sur l'élaboration de deux types de nanoparticules de TiO₂ et ZnO pures et dopées en utilisant la technique sol-gel et leur caractérisation par différentes techniques physico-chimiques en vue de leurs différentes applications. Nous avons testé les nanopoudres obtenues comme catalyseurs dans la photocatalyse de dégradation du Bleu de Méthylène dans l'eau.

Introduction générale

Le premier chapitre est divisé en trois parties. Tout d'abord, nous commençons par un aperçu sur les propriétés physiques essentielles des oxydes semi-conducteurs ZnO et TiO₂ et leurs applications sous forme de nano particules. Enfin, nous terminons ce chapitre par des informations sur le principe de la photo catalyse hétérogène et les efforts pour améliorer le rendement photo catalytique.

Le deuxième chapitre présente les méthodes d'élaboration des nano poudres et de leurs caractérisations. L'élaboration des nano poudres de ZnO et TiO₂ pures et dopées a été réalisée par la méthode Sol-Gel. Les propriétés du ZnO et TiO₂ ont été modifiées grâce à l'introduction de dopants, qui sont, l'aluminium dans le cas du ZnO et HCl, HF, NaOH, NaCl dans le cas du TiO₂. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées, dont la diffraction des rayons X, la spectroscopie μ -Raman, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie UV-Visible, la photoluminescence pour comparer les propriétés des nanoparticules.

Le troisième chapitre consiste à présenter les résultats obtenus dans cette étude. La discussion de ces résultats obtenues par les différentes techniques de caractérisation utilisées y est présentée. Nous terminons par l'étude de l'activité photo catalytique des nanoparticules de ZnO et TiO₂ pour la dégradation du colorant bleu de méthylène sous irradiation UV et l'influence des dopants sur l'efficacité photocatalytique des deux oxydes.

Ces résultats sont présentés par notre article publié dans journal of ACTA PHYSCA POLONICA A

Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I: Étude bibliographique

I.1 Les Oxydes semi-conducteur

I.1.1 L'oxyde de titane TiO_2

I.1.1.1 Propriétés structurales

Le dioxyde de titane TiO_2 se présente dans la nature sous trois polymorphes cristallins : rutile (phase thermodynamiquement stable), anatase (phase métastable) et brookite [4]. Ces trois polymorphes sont constitués d'une brique octaédrique qui se produit pour former la structure cristallographique. Chaque octaèdre est constitué d'un ion Ti^{+4} entouré de six ions O^{-2} (Figure I.1).

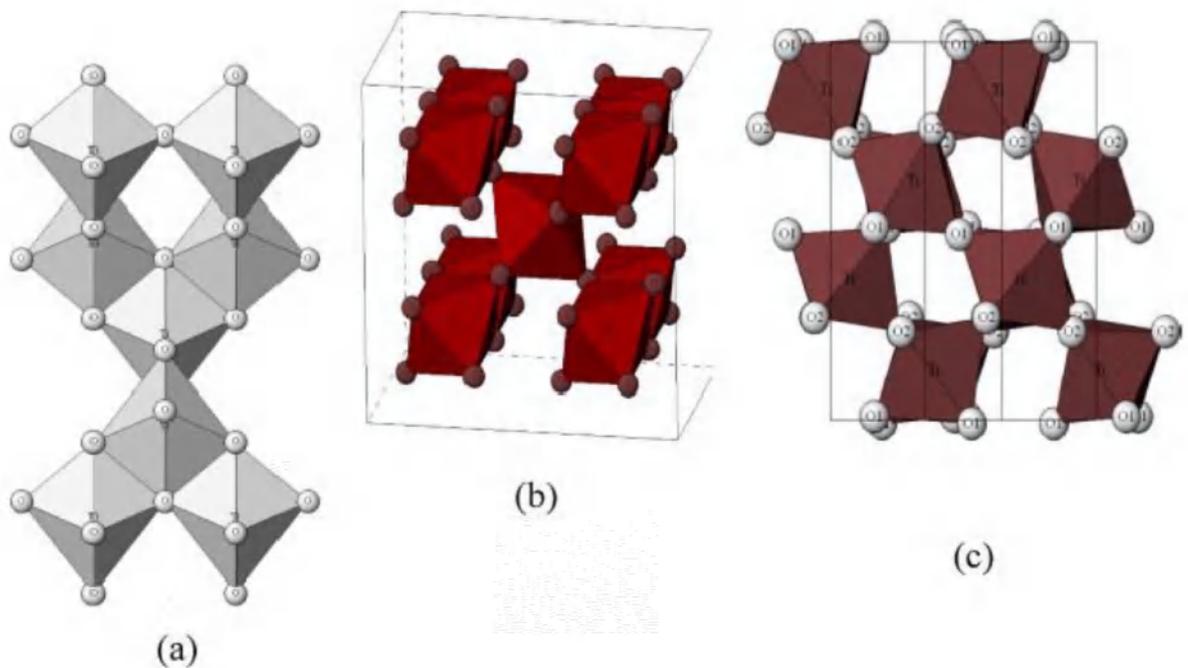


Figure I.1 : Les différentes façons dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO_6 : anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [5].

L'octaèdre TiO_6 est centré sur un atome de titane, les sommets des octaèdres sont des atomes d'oxygène où chacun est lié à trois atomes de titane. Ces trois structures cristallines ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres TiO_6 qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets, cette différence entraîne des caractéristiques particulières, tant au niveau de la structure électronique que de leur capacité à absorber l'oxygène.

- TiO_2 dans la structure anatase

La phase anatase est formée à partir d'une maille quadratique contenant quatre motifs TiO_2 qui se partagent leurs sommets (Figure I.2). La distance moyenne de la liaison Ti-O est égale à $1,917 \text{ \AA}$. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles du rutile et du brookite [6].

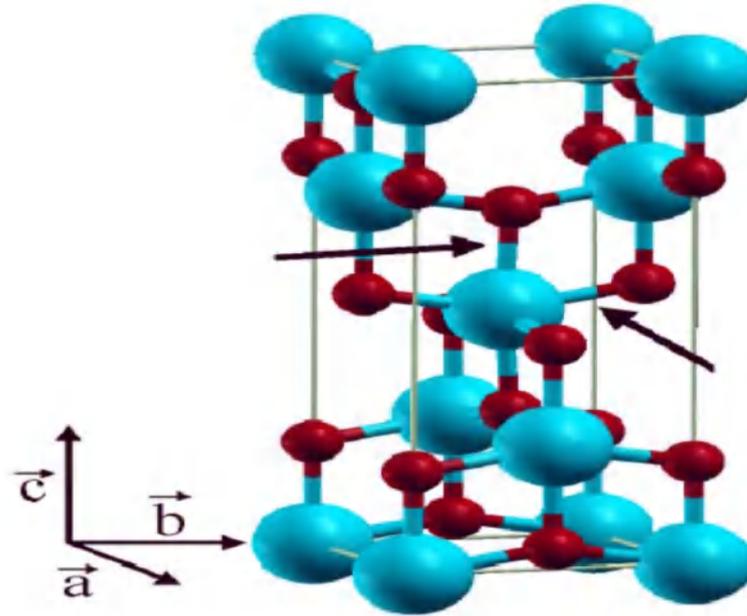


Figure I.2 : Le TiO_2 dans la phase cristalline anatase (en bleu Ti^{+4} , en rouge O^{2-}) [7].

- TiO_2 dans la structure rutile

Dans la phase rutile (Figure I.3), les arêtes de l'unité octaédrique sont partagées formant ainsi une maille quadratique contenant deux motifs TiO_2 [8]. Les distances moyennes entre ions dans le rutile sont $1,959 \text{ (\AA)}$ pour la liaison Ti-O [9] ainsi que $2,96 \text{ \AA}$ et $3,57 \text{ \AA}$ pour les liaisons Ti-Ti [9]. Cette phase a été la plus étudiée de toutes les autres phases du dioxyde de titane. Elle a trouvé son application à l'échelle commerciale comme isolant dans l'industrie électrique en 1941 et elle présente aussi des activités photovoltaïques [10], photo catalytiques [11] très intéressantes.

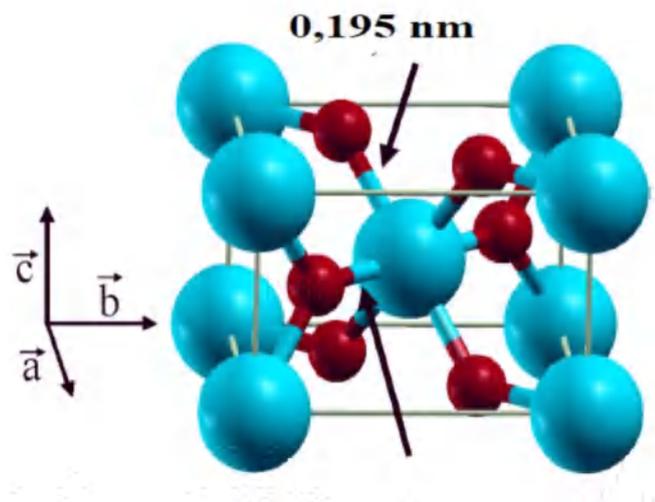


Figure I.3 : TiO₂ dans la phase cristalline rutile Ti en bleu et O en rouge [7]

- **TiO₂ dans la phase brookite**

La troisième phase de TiO₂, la brookite illustrée à la Figure I.4, a une structure plus compliquée. Elle a huit molécules dans la maille orthorhombique [12]. Cette phase apparaît à plus basse température que le rutile [13]. Les distances interatomiques et les angles de liaison O—Ti—O sont similaires à ceux du rutile et anatase, la différence essentielle est qu'il existe six liaisons Ti-O différentes variant de 1,86 et 2,04 Å. En conséquence, il existe 12 angles de liaison O-Ti-O différents qui varient entre 77° et 105°. La phase brookite a été peu étudiée et elle présente peu d'intérêt pour la communauté scientifique.

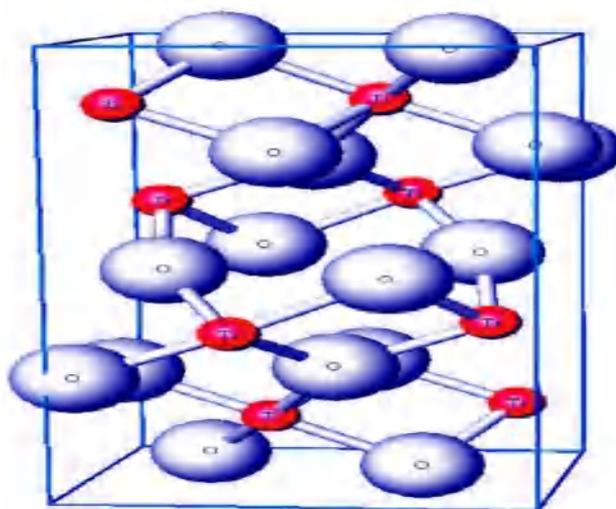


Figure I.4 : TiO₂ dans la phase cristalline Brookite [14]

On résume les données cristallographiques de ces trois phases dans le tableau I.1 suivant

Tableau I.1: Données cristallographiques des phases : rutile, anatase et brookite du TiO₂ [15]

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Structure cristalline	Tétragonal	tétragonal	orthorhombique
Paramètre de maille (Å)	a = 4,5936 c = 2,9587	a = 3,784 c = 9,515	a = 9,184 b = 5,447 c = 9,145
Rayon atomique	r(Ti ⁺⁴) = 0,605 r(O ⁻²) = 1,36	r(Ti ⁺⁴) = 0,605 r(O ⁻²) = 1,36	r(Ti ⁺⁴) = 0,605 r(O ⁻²) = 1,36
Molécule / cellule	2	4	8
Masse volumique (g/cm ³)	4,24	3,89	4,12
Coordinance	[Ti ⁺⁴] = 6 [O ²⁻] = 3	[Ti ⁺⁴] = 6 [O ²⁻] = 3	[Ti ⁺⁴] = 6 [O ²⁻] = 3
Ti – O Longueur de la liaison (Å)	1,95 – 1,99	1,93 – 1,98	1,86 – 2,04
O - Ti – O Angle de liaison	81,2° - 90,0°	77,7° - 92,6°	77,0° - 105°
Symétrie	D_{4h}^{14}	D_{4h}^{19}	D_{2h}^{15}

Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti⁺⁴ (tétravalents) et les anions O⁻² (bivalents) ; il est ainsi très inerte chimiquement.

L'anatase et le rutile sont les formes cristallines actives en photocatalyse. La première est la forme la plus active, en raison de sa structure cristalline, de sa conductivité et de ses caractéristiques de la bande de valence [16]

Seuls l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique. Il existe des transitions de phases entre les formes à basse pression, par exemple la transformation anatase → rutile a lieu à une température > 623°K [17], La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [18].

I.1.1.2 Propriétés électroniques

Selon la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur: Diagramme E(Energie) - k (Vecteur d'onde), la structure électronique de bandes diffère d'une phase à une autre pour le dioxyde de titane. En effet, la bande interdite (band gap) peut être « indirecte » c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur k (Figure I.5) ou « directe » lorsque les deux valeurs sont voisines du vecteur d'onde k sur le diagramme E(k). La bande de valence est constituée

des états p de l'oxygène, et la bande de conduction des états d du titane. Ainsi, le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite de 3,23 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde d'irradiation : $\lambda=388\text{nm}$; Sous sa forme rutile la bande interdite est de 3,02 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde d'irradiation : $\lambda=411\text{nm}$ [19]. De ce fait le TiO_2 est un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photo-catalytique [20,15], mais aussi pour la fabrication des cellules photovoltaïques [21,22].

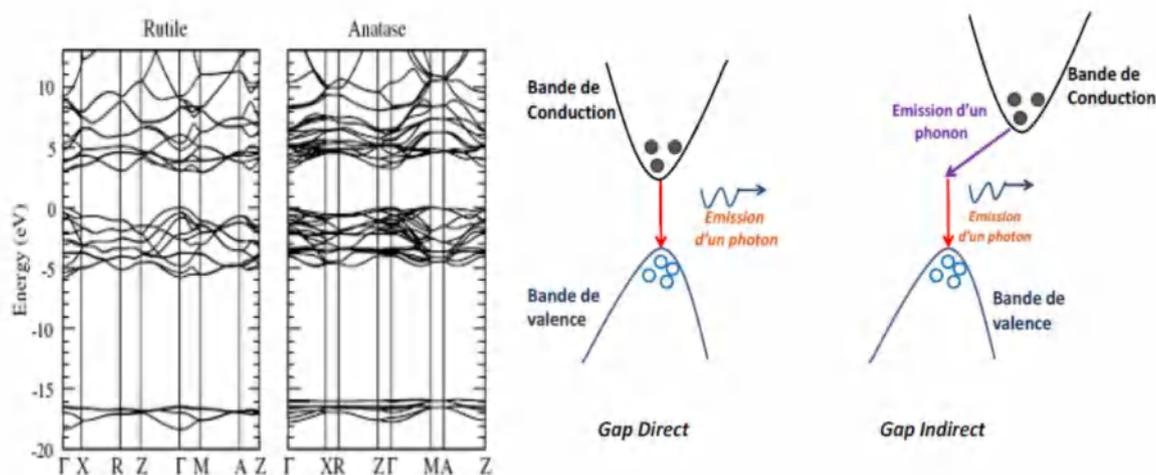


Figure I.5 : structure de bandes calculées du rutile et de l'anatase (gauche) et illustration des différents types de bandes interdites (droite) [23]

I.1.1.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du dioxyde de titane sont dues d'une part à son indice de réfraction optique extrêmement élevé (Tableau I.2). Parmi les trois phases cristallines du TiO_2 , le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé.

phase	Rutile	Anatase	Brookite	ZnO
Indice de réfraction	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70	2,2

Tableau I.2 Les indices de réfraction pour les différentes phases de TiO_2 [21]

Sa transparence dans le visible, associée à un bord d'absorption vers 420 nm, conduit à une forte absorption dans l'ultraviolet. Cela est très clairement vu dans le spectre de la lumière

visible pour le TiO_2 en poudre (Figure I.6) ; 96% de la lumière est réfléchi, ce qui donne à l'œil humain l'impression de voir une couleur blanche

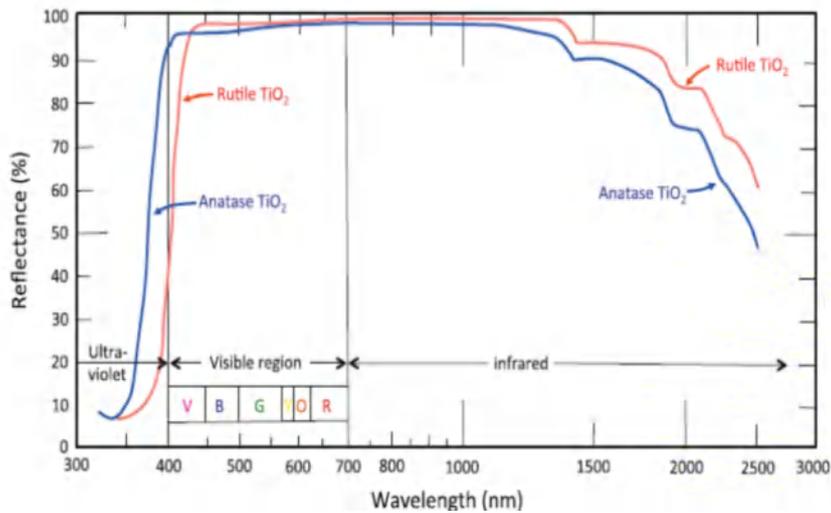


Figure I.6 : Spectre de transmittance d'une poudre du dioxyde de titane [24]

I.1.1.4 Propriétés photo catalytiques

Le TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé en photo catalyse hétérogène. D'autres semi-conducteurs ont été aussi testés [25], en particulier ZnO , CdS et GaP qui ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO_2 une fraction plus importante du spectre solaire [25,26]. Malheureusement ils se dégradent pendant le processus photo-catalytique. Par contre le TiO_2 , est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. Sa non-toxicité et son faible coût présentent par ailleurs des avantages considérables.

La photo catalyse repose sur la capacité du semi-conducteur à stabiliser les porteurs de charges photo-générés pour qu'ils puissent réagir à la surface en réduisant ou en oxydant les espèces environnantes. Elle est utilisée pour oxyder des espèces polluantes présentes dans l'eau, l'air, ou encore à la surface des systèmes autonettoyante.

I.1.1.5 Application du dioxyde de titane

Le TiO_2 est connu pour sa stabilité chimique, son faible coût et sa non toxicité, qui font de lui un bon choix pour l'application dans plusieurs domaines tel que la photo catalyse hétérogène comme photo catalyseur. Le tableau I.3 résume les domaines d'applications du TiO_2 dans la photo-catalyse [27].

Catégorie	Application	Propriétés
Matériaux de construction	Ciment, tuiles, vitre, tentes, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, papier peint, murs de tunnel, panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels.	Autonettoyant Antibactérien
Systèmes de purification d'effluents	Purificateur d'air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines.	Purification de l'air. Purification de l'eau.
Hôpitaux	Carrelage, murs des salles d'opération, outils.	Stérilisation Autonettoyant

Tableau I.3 : les domaines d'applications du TiO₂ dans la photo-catalyse [27]

L'oxyde de titane est aussi utilisé pour la protection contre les rayons UV grâce à ses propriétés optiques (absorption dans la région UV), dans les cellules solaires pour produire de l'électricité [28] et la production d'hydrogène. Il est utilisé comme revêtement pour la protection contre la corrosion, comme détecteur de gaz [29]. On peut citer d'autres applications, dans les films électrochromes [30], et dans les batteries à base de lithium.

I.1.2 L'oxyde de Zinc

I.1.2.1 Propriétés physico-chimiques de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui a attiré l'attention des chercheurs depuis longtemps en raison de ses applications dans la science et l'industrie, telles que la piézoélectricité, les diodes laser, les nano-générateurs, les photo-détecteurs, les cellules solaires, la photo catalyse, les capteurs de gaz. Le ZnO, qui cristallise dans la structure wurtzite, est un semi-conducteur à bande interdite directe 3,37 eV à température ambiante, avec une énergie de liaison des excitons de 60 meV et d'autres propriétés utiles. Le ZnO peut être cristallisé à des températures relativement basses, inférieures à 500°C [31].

Si le ZnO est autant utilisé, c'est grâce à ses propriétés physico chimiques, son bas prix et sa synthèse relativement aisée. En général, la croissance des cristaux de ZnO est

principalement mise en œuvre par trois méthodes : hydrothermique [32], la phase vapeur [33], et la croissance en fusion [34].

I.1.2.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc est un composé semi-conducteur du groupe II-VI, qui cristallise en trois structures cristallines sous différentes conditions de croissance à savoir, Würtzite, Zinc blende et rocksalt. Parmi ces structures, la structure Würtzite est thermodynamiquement la phase la plus stable dans les conditions ambiantes. La structure du Zinc blende peut être stabilisé par croissance sur des substrats cubiques comme MgO et Pt/SiO₂/Si [35]. Cependant, la structure Rocksalt (NaCl) ne peut être réalisée qu'à haute pressions [36]. Par rapport aux structures de zinc blende et de Roksalt, la Würtzite (ZnO) a montré des propriétés optiques, électriques et optoélectroniques intéressantes sous forme de couches minces et nanostructures. Par conséquent, de nombreux travaux de recherche ont été principalement réalisés sur l'étude des films minces et des nanostructures de ZnO wurtzite dopées et non dopées.

Le ZnO wurtzite appartient au groupe d'espace C_6^4 dans la notation de Schoenflies et P6₃mc dans la notation de Hermann-Mauguin [37]. La Figure I.7 présente la structure cristalline du ZnO Würtzite. La structure est composée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts interpénétrés, dont chacun est constitué d'un type d'atome déplacé l'un par rapport à l'autre le long de l'axe c à trois dimensions de la valeur $u = 3/8 = 0,375$, où le paramètre u est défini comme la longueur de la liaison anion-cation parallèlement à l'axe c. Les paramètres de réseau mesuré de ZnO hexagonal Würtzite sont $a = 3,249 \text{ \AA}$ et $c = 5,206 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$. Dans le ZnO wurtzite les deux atomes Zn et O sont coordonnés de manière tétraédrique l'un à l'autre (chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa). Cette coordination tétraédrique donne lieu à une symétrie polaire le long de l'axe c.

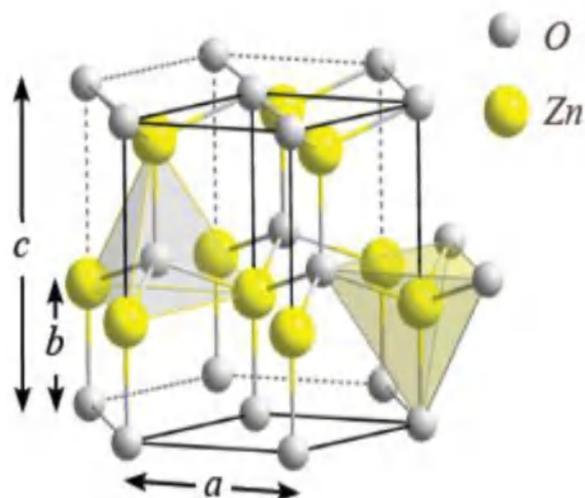


Figure I.7 : structure cristalline Würtzite de l'oxyde de zinc [38]

La polarité du ZnO est à l'origine de nombreuses propriétés intéressantes telles que, piézoélectricité, polarisation spontanée, croissance cristalline. La Figure I.8 présente les différents plans atomiques denses dans la structure hexagonale compacte, les plans polaires (0001) et (000 $\bar{1}$) sont appelés les plans de base ou les plans c, les plans non polaires (11 $\bar{2}$ 0) et (1 $\bar{1}$ 00) sont appelés les plans prismatiques a et m respectivement.

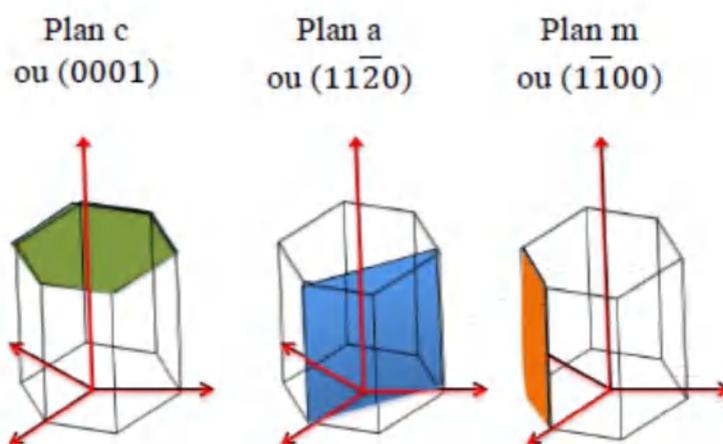


Figure I.8 : Les différents plans atomiques denses dans la structure hexagonale compacte [38]

Le tableau I.4 récapitule les principales caractéristiques cristallographiques du ZnO :

Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètre de maille	a = 3,2499 (°A) c = 5,2060 (°A) c/a = 1,6019
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺	Suivant l'axe d = 1,96 (°A) Pour les autres Voisins d = 1,98 (°A)
Rayon ionique	Zn ²⁺ = 0,60 (°A) O ²⁻ = 1,38 (°A)
Rayon atomique	Zn = 1,31 (°A) O = 0,66 (°A)

Tableau I.4 : Caractéristiques cristallographiques du ZnO [39]

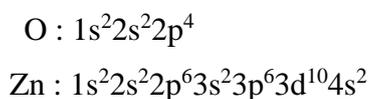
En effet, dans un cristal de ZnO, les atomes du zinc et de l'oxygène n'occupent que 40% de volume total, laissant des espaces vides de rayon 0,95Å°. Ce qui permet, dans certaines conditions à des atomes du zinc en excès d'occuper ces positions interstitielles. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de luminescence, de semi-conductivité, de photoconductivité, ainsi qu'aux propriétés catalytiques [40, 41].

I.1.2.1.2 Propriétés piézoélectriques

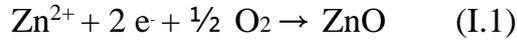
L'effet piézoélectrique est directement lié à la nature de la structure cristalline. L'oxyde de zinc est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène formant un tétraèdre non Centrosymétrique, ce qui conduit à un décalage du centre de charge lors d'une application d'une force externe, avec apparition d'un moment dipolaire. Cette polarisation implique une différence de potentiel entre les faces. Cette propriété permet au matériau de générer une déformation mécanique lors de l'application d'un champ électrique qui provoque un transfert d'ions des mailles élémentaires.

Le ZnO présente une constante diélectrique relative de 8,75 [42], ce qui lui confère un effet piézoélectrique élevé parmi les semi-conducteurs. Les propriétés électriques

La propriété la plus importante dans un semi-conducteur est sa structure de bande. Les structures électroniques de l'atome de l'oxygène et de l'atome de zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante



La Figure I.9 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

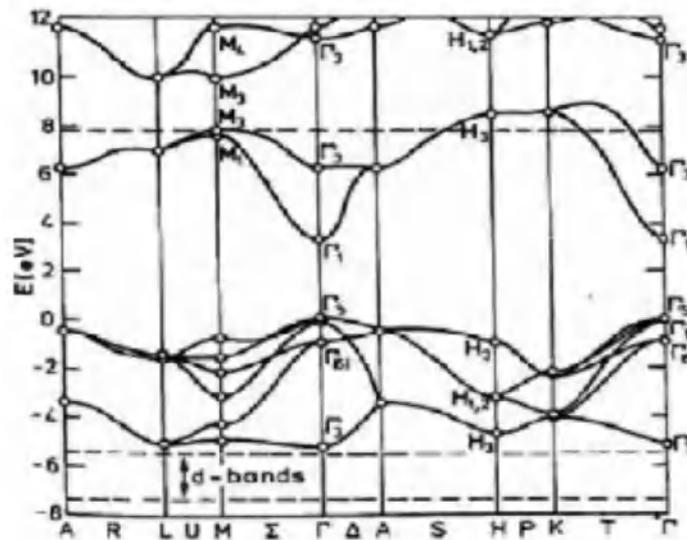


Figure I.9: Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [43].

Dans cette figure on observe que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ , ce qui signifie que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct.

Quant à ces propriétés de conduction, le ZnO isolant à l'origine, devient semiconducteur de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle. Le gap du ZnO à température ambiante est de 3.37 eV [44].

Le dopage influe sur les propriétés électriques, surtout sur la capacité de l'oxyde à conduire l'électricité ou à la générer. Par exemple, dans le cas du dopage à l'yttrium (Y), la résistivité est inférieure à celle du ZnO non dopé. Ceci est dû à la contribution des ions Y^{3+} se

substituant aux ions Zn^{2+} . Dans le cas de l'aluminium (Al) comme dopant, la résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant et atteint sa valeur minimale à 2% de Al. Puis, elle augmente à nouveau. Cette diminution a été expliquée par l'augmentation du nombre de porteurs de charges provenant des ions Al^{3+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations Zn^{2+} . L'accroissement de la concentration en Al entraîne une diminution dans la mobilité des porteurs résultants de l'excès d'Al [45].

I.1.2.1.3 Propriétés optiques de ZnO

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur sont associées aux effets intrinsèques et extrinsèques. Les transitions optiques intrinsèques ont lieu entre les électrons se trouvant dans la bande de conduction et les trous de la bande de valence. Les propriétés extrinsèques sont liées aux dopants ou aux défauts, qui créent habituellement des états électroniques discrets dans la bande interdite, et influencent les processus d'absorption et d'émission. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, la luminescence visible du ZnO est dû aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage. L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2 [46]. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets.

En fonction des conditions d'élaboration et à une température ambiante, le spectre de la photoluminescence de ZnO se compose d'une bande d'émission dans le proche UV (375 nm) et d'une bande d'émission dans le vert (510 nm), bien qu'on puisse également observer une bande d'émission dans le jaune-orange (610 nm) dans certains cas. La Figure I.10 [47] montre un spectre de photoluminescence (PL) des cristallites de ZnO dans la région UV.

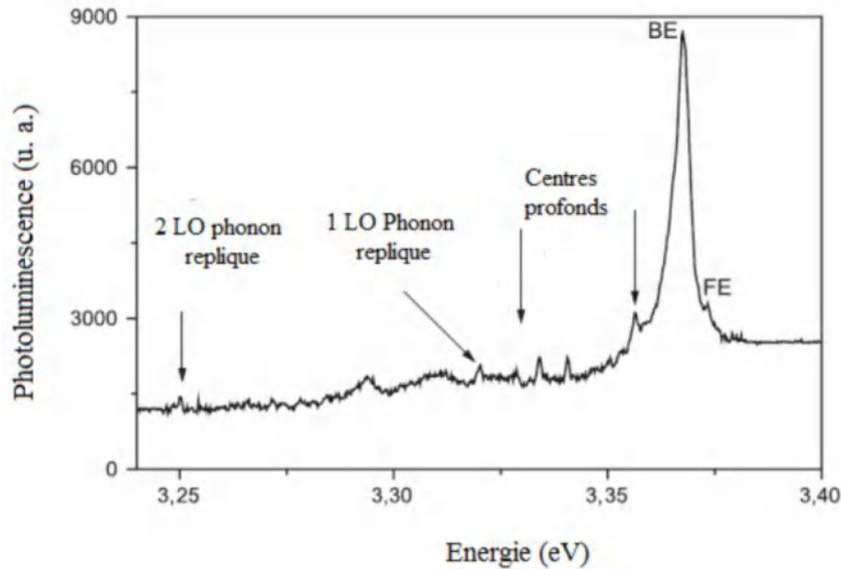


Figure I.10 : Spectre de photoluminescence de ZnO [47]

I.1.2.1.4 Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. Aussi l'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en position interstitiels,) [48].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [49, 50]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [51], ou encore l'oxydation des phénols [52]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [53]. Des travaux plus récents ont étudié de nouvelles mises en forme de ZnO (ZnO poreux) pour des applications entant que catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [54]. Nous citerons également les travaux de N. Boulares [55] où ZnO était reconnu plus efficace que TiO_2 dans la dépollution de l'eau contenant le polluant : monolinuron $C_9H_{11}N_2O_2Cl$.

I.1.2.2 Applications de nanoparticules de ZnO

Depuis ces dernières années, les applications des nanostructures de l'oxyde de zinc attirent beaucoup d'attention en raison de ses multiples propriétés intéressantes (structurales, optiques, électriques, etc...) ; Ce qui en fait un matériau très prometteur pour une large gamme de dispositifs (Figure 1.11. a et b). Historiquement, le ZnO a été utilisé, d'abord pour son effet piézoélectrique en tant que transducteur dans les récepteurs de radio sans fil dans les années 1920, avant de subir un essor considérable dans les années 1970 dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (peinture, crèmes solaires...). Depuis les années 2000, la plus grande partie de la production mondiale de l'oxyde de zinc synthétisé, en poudre nanométrique, est utilisée dans l'industrie du caoutchouc et du pneumatique (57% du marché) comme catalyseur dans le procédé de vulcanisation, les produits chimiques, les peintures pour sa protection contre les UV, l'agriculture, la céramique et les cellules solaires photovoltaïques en tant que fenêtre optique (oxyde transparent conducteur : OTC) [56]. Les propriétés catalytiques du ZnO suscitent aussi un grand intérêt depuis ces dernières années notamment dans le domaine de la dépollution de l'eau. Dès lors, le ZnO constitue l'un des matériaux fonctionnels les plus prometteurs en raison des progrès techniques réalisés en matière de synthèse, de ses propriétés intrinsèques (catalytiques, optoélectroniques et électriques) et de ses diverses morphologies. Parmi ses divers domaines d'applications, seul le domaine de la photo catalyse est développé dans la suite de cette étude.

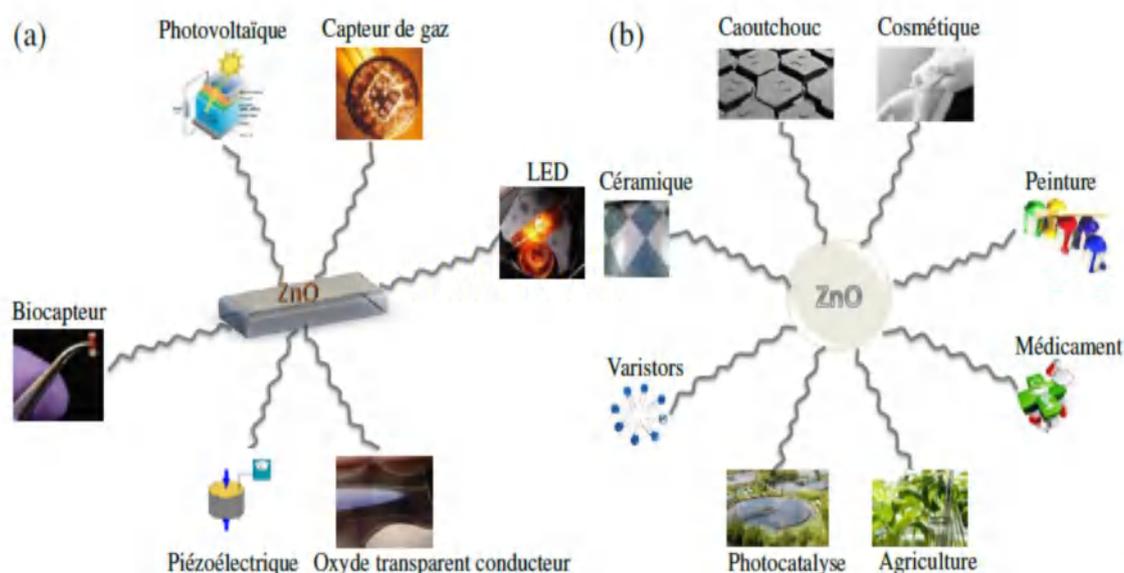


Figure 1.11 : Schématisation d'une couche mince (a) et d'une nanoparticule (b) de ZnO aux fonctionnalités multiples pour des applications diverses

En raison de ces diverses propriétés et des applications potentielles de ZnO, il y a eu beaucoup de travaux consacrés à la préparation de nanocristaux et de films de ZnO au cours de ces dernières années

I.2 Les Nanoparticules

La propriété la plus remarquable d'une nanoparticule réside dans le fait que la majorité des atomes qui la constituent se trouvent en surface. Cela confère à la nanoparticule une surface spécifique très importante, résultant dans des propriétés physiques et chimiques particulières différentes de l'échelle macroscopique [57]. Il est évident que la surface joue un rôle dans la connaissance des propriétés des nanoparticules.

En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement : ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm. Parallèlement, à même quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de 10 g/cm³), la surface de contact entre particules et environnement est multipliée par un facteur 100. D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm). Une masse donnée de nanomatériaux sous forme de nanoparticules sera donc plus réactive que la même masse constituée de particules de plus grande dimension [58]

Actuellement, il existe une grande variété de nanostructures de ZnO et TiO₂, ayant chacune une application spécifique. Elles peuvent être d'origine naturelle, produites par plusieurs phénomènes naturels comme les éruptions volcaniques, la condensation de gaz et les marées, etc. L'oxyde de zinc ou de titane pourra être aussi produit artificiellement via différents procédés physiques et/ou chimiques.

En utilisant des procédés de croissance adéquats et en contrôlant la cinétique de croissance, la température de croissance locale et la composition chimique des précurseurs de départ, nous pouvons synthétiser une large gamme de nanostructures de ZnO de morphologies différentes (nanofils, nanofibres, nanotubes, nanohélices, nanoanneaux, nanospirales, nanoressorts). De nombreuses formes géométriques du dioxyde de titane sont synthétisées (nanoparticules, nanofils, nanotubes, sphères) voire Figure I.12. De nombreuses formes

géométriques du dioxyde de titane sont synthétisées (nanoparticules, nanofils, nanotubes, sphères) (Figure I.13).

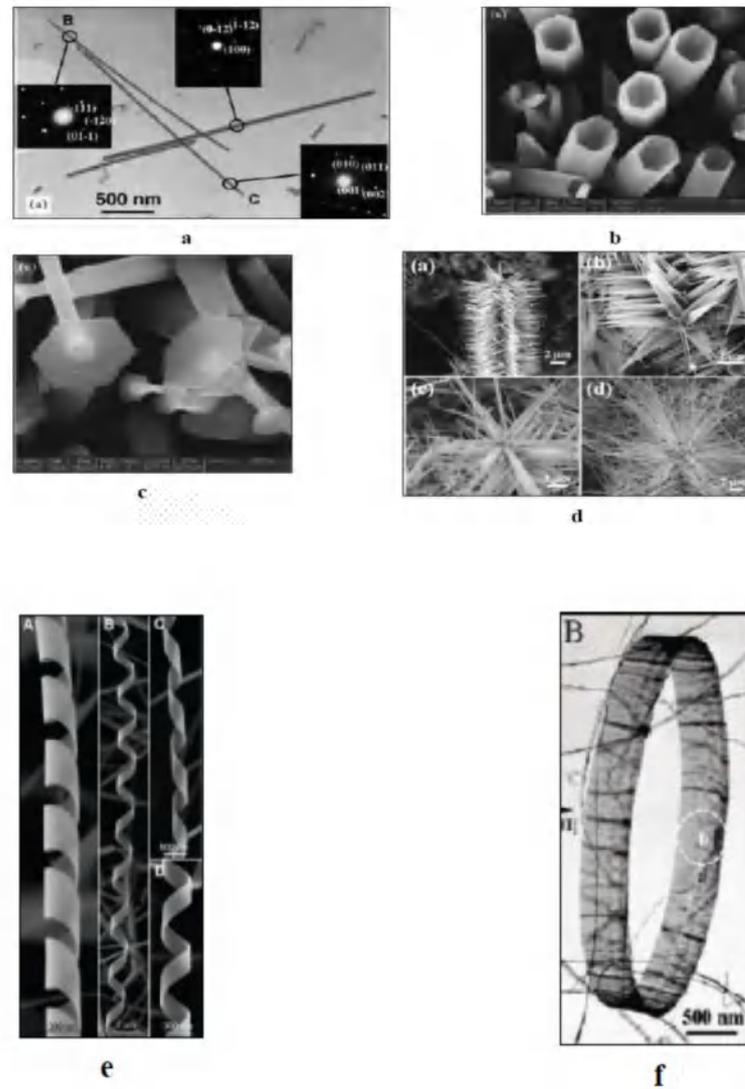


Figure 1.12 : Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de déposition: a) nanofils [59], b) nanotubes [60]. c) nanopunaise [60]. d) nanopointes [61], e) nanohélices [62] et f) nanoanneau [63].

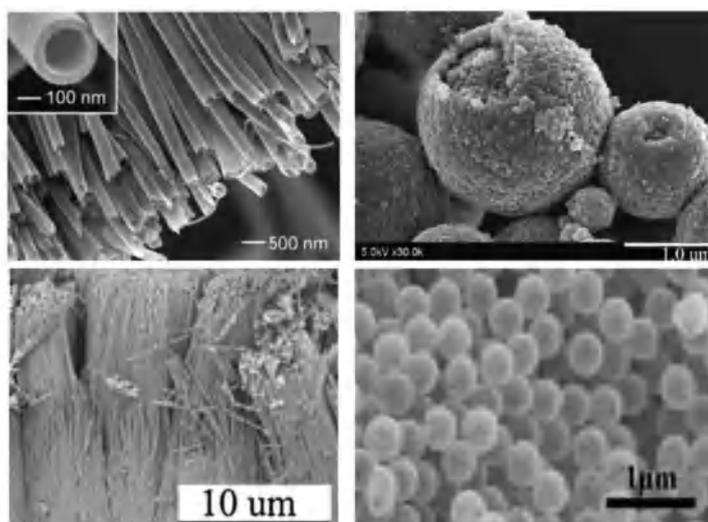


Figure I.13 : Différentes morphologies du TiO₂[64]

I.3 La pollution chimique de l'eau

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines :

Pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Les principales manifestations de la pollution des eaux de surface sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme, On peut citer la pollution microbiologique.

L'eau peut contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries (comme la Salmonella), les virus (hépatite A) et les protozoaires (Toxoplasma, Cryptosporidium). On observe une pollution bactériologique par exemple par le taux élevé de coliformes fécaux. Le taux des bactéries cocciformes est utilisé pour mesurer la qualité de l'eau. Cette pollution peut provenir des effluents d'élevage dans ce cas où l'on observe un taux élevé de nitrates. Ces rejets domestiques peuvent avoir un impact négatif car ils contiennent des germes bactériens d'origine intestinale. À l'échelle mondiale, la pollution bactériologique (choléra, typhoïdes, diarrhées) est une des principales causes de décès humains.

La pollution chimique peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Le risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (aménagement, industrie, agriculture). L'utilisation excessive d'engrais pour l'agriculture et l'élevage apporte une présence d'azote et de phosphore en quantité importante dans les cours d'eau. Par ailleurs, les algues de surface prolifèrent rapidement entraînant une diminution de la luminosité et surtout une consommation importante d'oxygène dissous dans l'eau ; c'est le phénomène d'eutrophisation.

L'oxygène n'est alors plus en quantité suffisante pour les organismes supérieurs. Les métaux lourds, métaux ayant une densité supérieure à 5 g/cm³ (plomb, mercure, cadmium...) ne sont pas dégradables par voies chimique et biologique. Ils forment une famille de polluants très dangereux : absorbés par les plantes ou les animaux, ils s'accumulent et se concentrent tout au long de la chaîne alimentaire. L'évolution des connaissances toxicologiques et l'abaissement des seuils de détection des méthodes analytiques amènent de nouvelles questions quant à la présence de polluants, tels que les médicaments ou les perturbateurs endocriniens. Cependant, ces substances n'étant souvent pas recherchées dans les analyses de routine, les connaissances relatives à leur présence dans l'eau, leur aptitude à persister dans l'environnement, à migrer dans les ressources en eau ou à traverser les filières de potabilisation, restent limitées. Par ailleurs, les effets de ces substances et ceux de leurs produits de décomposition, aux doses retrouvées dans l'eau, sont souvent mal connus. Les données épidémiologiques et toxicologiques les concernant restent souvent insuffisantes. L'évaluation des risques liés à la présence de ces substances est donc l'un des enjeux majeurs pour l'amélioration de la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Conscientes de cet état de fait, les instances européennes ont établi une liste prioritaire de molécules qui doivent faire l'objet d'évaluation.

Les colorants constituent un problème majeur pour l'environnement. On inclut dans les colorants toutes les substances avec lesquelles on combat les animaux et végétaux nuisibles à l'homme et aux êtres vivants supérieurs. Sur le plan chimique, on distingue plusieurs types où les principes de classification des colorants se sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques... etc).

I.4 Photo catalyse par des nanoparticules d'oxydes métalliques :

I.4.1 La photo catalyse hétérogène

I.4.1.1 Introduction

La photo catalyse peut-être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le photo catalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants. Il ne doit être ni consommé ni altéré. Dans notre cas, le photo catalyseur en phase solide est utilisé en solution aqueuse. Il permet de dégrader une multitude de composés non biodégradables connus (colorants, aromatiques, organohalogénés, composés phénoliques...) entraînant la minéralisation totale de molécules complexes, telles que les pesticides, les tensioactifs et les traces de médicaments pharmaceutiques. La recherche sur la photo catalyse a fait de grands progrès dans les années 1970. Les premiers travaux ont porté sur le comportement photochimique des semi-conducteurs initiée par Becquerel en 1839. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes [65]. Un siècle plus tard, les propriétés photocatalytiques du pigment « titane blanc » utilisé dans les peintures ont été observées. En 1972, Fujishima et Honda ont réalisé la première décomposition de l'eau sur des électrodes de TiO_2 [10]. Quatre ans plus tard, Carey et al. Réalisèrent la dégradation du biphényle et du chlorobiphényle en présence de TiO_2 [66]. Il existe actuellement plusieurs types de photocatalyseurs. On peut distinguer les oxydes métalliques, les sulfures métalliques et les pérovskites. Parmi ces systèmes, les oxydes métalliques sont les plus souvent utilisés. On peut citer TiO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , Cu_2O , SnO_2 [67]. Les sulfures métalliques tels que ZnS , CuS ou CdS font plutôt l'objet de recherches pour la formation de l'hydrogène par photodissociation de l'eau [68] et les pérovskites comme $\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_8$, SrTiO_3 , BaFeO_3 [69] [70].

Les principaux matériaux utilisés pour la dégradation photocatalytique étant les semi-conducteurs, notamment ZnO et TiO_2 , nous décrirons donc les principes de la photocatalyse hétérogène à partir de ces systèmes. Nous verrons aussi comment améliorer leurs propriétés photocatalytiques.

I.4.1.1.1 Principes de la photo catalyse hétérogène

La photo catalyse hétérogène consiste à irradier naturellement ou artificiellement un matériau semi-conducteur intrinsèque ou extrinsèque par exemple TiO_2 , ZnO , appelé aussi catalyseur. Lorsqu'un semi-conducteur est photo excité par des photons d'énergie de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite, un électron (e^-) est éjecté de la bande de valence B_v vers la bande de conduction B_c en générant simultanément un trou (h^+) dans la B_v . Ce processus de photo excitation est représenté sur la Figure I.14.

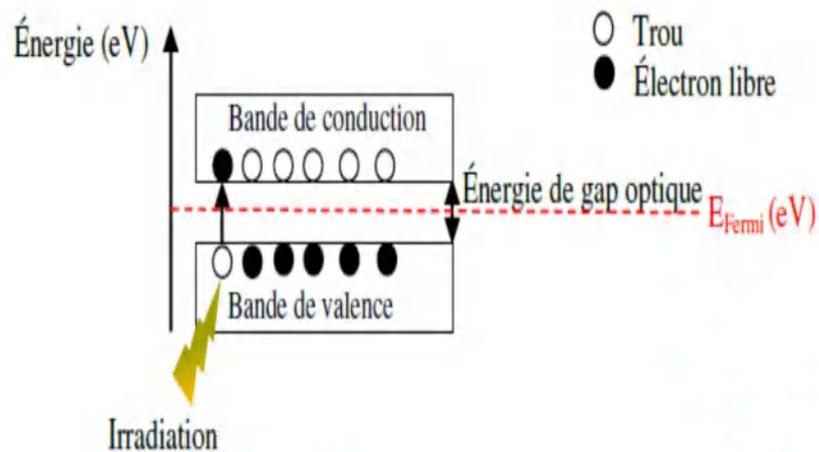


Figure I.14 : schéma de principe de la formation d'une paire électron-trou

Les (e^-), et les (h^+) peuvent se recombiner soit à la surface, soit au sein du Semi-Conducteur en quelques nanoseconde créant une perte énergétique, Si ces porteurs parviennent à migrer à la surface du catalyseur et entrer en contact avec une molécule d'eau ou d'oxygène, alors, des réactions d'oxydo-réduction pourront avoir lieu et ces dernières sont responsables de la minéralisation des polluants. Le transfert des électrons vers les molécules à caractère accepteur (A) permet de les réduire, tandis que les électrons-trous sont transférés vers les molécules à caractère donneur (D) pour les oxyder.

Les réactions d'oxydation et de réduction sont les suivantes :

a) Oxydation :

En présence d'eau, les trous (h^+) peuvent réagir avec des donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques (R) adsorbés à la surface du semi-conducteur

pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles OH^\bullet (potentiel d'oxydation 2,8 V) et R^\bullet

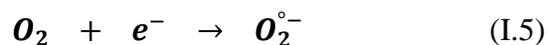


Les matières organiques (R) peuvent être oxydées directement par les trous photo générés et former des radicaux cations R^\bullet (Équation I.4). Ces derniers peuvent également réagir avec H_2O , O_2 et $O_2^{\bullet-}$ afin d'obtenir des produits d'oxydation responsables de la dégradation du polluant.

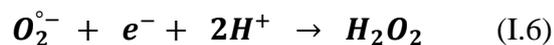


b) Réduction :

Les (é) réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que O_2 pour former des radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$ et par la suite H_2O_2 .



Les radicaux $O_2^{\bullet-}$ possèdent un potentiel réducteur. Ils peuvent, au contact d'une molécule d'eau ou d'oxygène se réduire et conduire à la formation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .



H_2O_2 se décompose en radicaux OH^\bullet sous l'effet d'une lumière ultraviolette.



Les radicaux formés (HO^\bullet , H_2O_2 , HO_2) réagissent avec la molécule de polluant qui conduit à sa décomposition complète et sa transformation en dioxyde de carbone CO_2 et d'eau.

Ces mécanismes sont représentés sur la Figure I.15

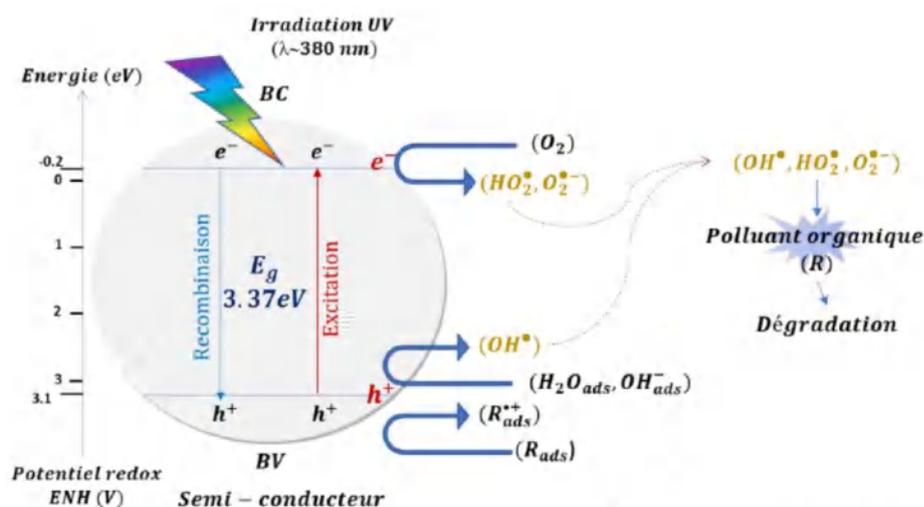


Figure I.15 : Mécanisme de dégradation photo catalytique

Le niveau d'énergie des bandes électroniques (bande de valence et bande de conduction) du matériau a une importance capitale dans le mécanisme de photo catalyse. Le potentiel de la bande de valence doit être supérieur au potentiel de formation des radicaux hydroxyles OH° afin de pouvoir les générer. Le potentiel du couple oxydo-réducteur (OH° , H^+/H_2O) est d'environ 2,31 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) [71]

Dans le cas des matériaux comme ZnO et TiO_2 , on peut voir Figure I.16, que la position de la bande de valence a un potentiel supérieur, autour de 3 V/ENH. Concernant la formation des radicaux $O_2^{\circ-}$, le potentiel de la bande de conduction doit être inférieur à celui du couple oxydo-réducteur ($O_2^{\circ-}$, $2H^+/H_2O_2$) à 0,92 V/ENH. La (Figure1.16) confirme que nous sommes, avec ZnO et TiO_2 , bien inférieur avec un potentiel d'environ -0,2 V/ENH.

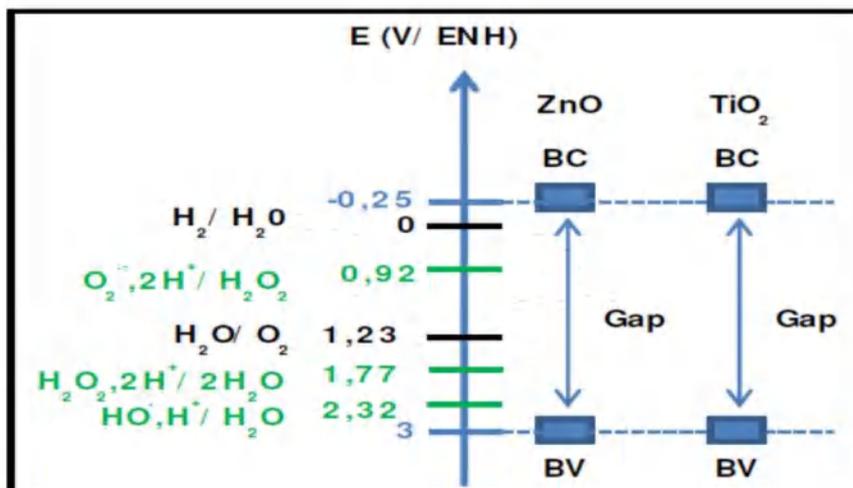


Figure I.16: Potentiel oxydo-réducteur de la bande de valence (BV) et de la bande de conduction (BC) pour ZnO et TiO₂ comparé à celui des radicaux OH° et $O_2^{\circ-}$ [71]

I.4.1.1.2 Stratégies pour l'amélioration des propriétés photo catalytiques

Le ZnO et le TiO₂ sont les deux oxydes métalliques les plus utilisés pour les raisons citées précédemment. Néanmoins leur large bande interdite d'environ 3.2 eV ne permet une activité photo catalytique que dans le domaine du rayonnement ultra-violet, à partir de 380 nm. Ce qui signifie que le photo catalyseur ne présente pas une très bonne activité sous une irradiation solaire, car le rayonnement UV ne représente qu'une petite partie du rayonnement solaire. La majorité de l'irradiation solaire traversant la couche d'ozone se trouve dans le domaine du visible, entre 400 nm et 800 nm et de l'infrarouge au-delà de 800 nm. On comprend donc facilement l'importance de développer des systèmes photo catalytiques actifs dans le domaine du visible. De plus, la recombinaison des paires électrons-trous peut avoir lieu à l'intérieur ou à la surface du semi-conducteur, suivie par un dégagement de chaleur engendrant ainsi une perte d'énergie. De ce fait, de nombreux travaux de recherche ont été réalisés afin de trouver le moyen idéal pour non seulement éviter le phénomène de recombinaison, mais aussi d'élargir la gamme spectrale de la longueur d'onde d'excitation dans l'objectif d'augmenter davantage l'efficacité photo catalytique.

Il est connu que le ralentissement de la recombinaison électron-trou photo-générés permet d'augmenter l'efficacité des catalyseurs [72] D'autre part, l'efficacité du catalyseur dépend de la phase cristalline du semi-conducteur ainsi que sa croissance. La formation du radical OH° [73]. Dépend par exemple du plan cristallin au contact de l'eau. De nombreuses recherches sont également dirigées vers une augmentation de la surface du catalyseur par

rapport à son volume et donc à une diminution de la taille des nanoparticules, ce qui va permettre d'augmenter le nombre de sites actifs à la surface du catalyseur [Kayaci et al, 2014 ; Hoffman et al, 1995][19].

Notons également que les performances d'un semi-conducteur en photo catalyse sont souvent renforcées par l'ajout d'un métal noble permettant de piéger les électrons [74,75], par un dopage [76], et par l'incorporation de matériaux accepteurs d'électrons comme le graphène [77]. Ces modifications permettent d'étendre la plage d'absorption de la lumière par le semi-conducteur et/ou de freiner la recombinaison électron-trou.

L'amélioration du rendement photo catalytique des semi-conducteurs peut être réalisée par une modification de la taille, de la morphologie, de la stochiométrie et de la cristallinité du matériau, ou par le développement d'hétérostructures.

Une autre possibilité pour favoriser la stabilisation des porteurs de charge h^+ / e^- est la conception d'hétérostructures. Une hétérostructure est une structure composée d'au moins deux matériaux possédant des structures de bandes électroniques différentes. La frontière entre ces matériaux est alors appelée hétérojonction. La création de cette interface a pour but de permettre une séparation spatiale des électrons et trous, dans le but de diminuer leur recombinaison, radiative ou non (augmenter la durée de vie des porteurs de charges) et d'élargir le domaine spectral d'activation. On peut trouver des hétérostructures de type semi-conducteur/semi-conducteur. C'est le cas pour TiO_2/ZnO .

Chapitre II: Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

II.1 Introduction

L'élaboration des nanopoudres est une étape décisive, car les propriétés physiques du matériau résultant en dépendent. Il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application recherchée et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration.

II.2 Méthodes d'élaboration des nanopoudres

Dans la littérature, il existe de nombreuses techniques permettant d'élaborer des nanoparticules d'oxyde de zinc dopé et/ou allié. Plusieurs paramètres doivent être maîtrisés, à savoir la taille, la structure cristalline et la forme, pour obtenir des nanoparticules conformes liées à la diversité des applications.

Aujourd'hui, les nanoparticules s'obtiennent selon deux grandes approches. La première approche est la « Top-Down » ou « voie descendante », issue de la microélectronique. Elle transforme un matériau massif en petites particules de taille nanométrique. Les nanoparticules sont miniaturisées par réduction de taille de métaux ou d'oxyde métallique. Par exemple, la mécanosynthèse [78 ,79] et la lithographie [80]. La seconde approche est le « Bottom-up » ou « voie ascendante », issue des laboratoires et des nanosciences. Elle utilise des processus physico-chimiques à l'échelle atomique ou moléculaire afin d'obtenir des nanostructures simples ou élaborées en grande quantité. Ces nanomatériaux sont construits atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage et le positionnement d'atomes, de molécules ou de particules permettent la fabrication de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée. En voie ascendante, les procédés d'élaboration de nanoparticules d'oxyde métallique dopé et/ou allié sont basés sur des voies de transformation physique ou chimique (Figure II.1).

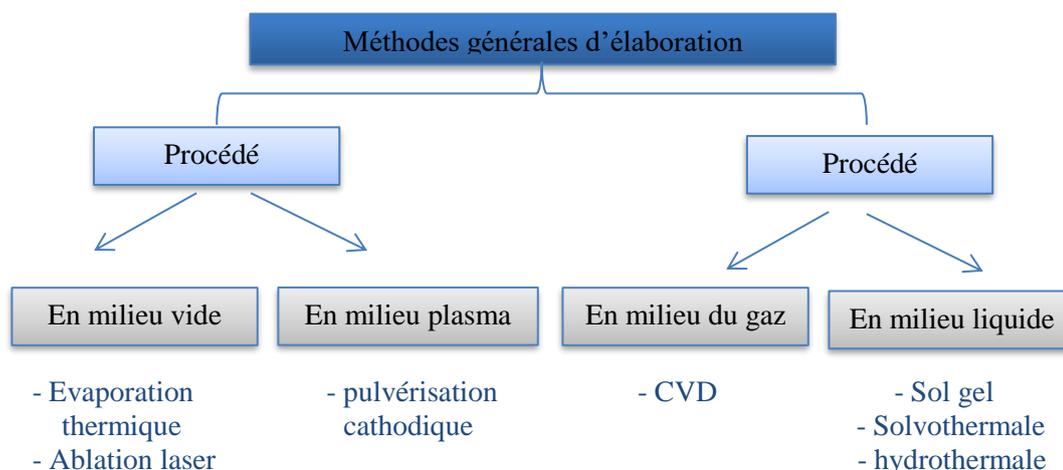


Figure II.1 : Principaux procédés d'élaboration avec l'approche « Bottom-up »

Pour les méthodes physiques, nous citons la technique PVD (physical vapor deposition), la pulvérisation cathodique, la pulvérisation ionique, l'ablation laser et la technique MBE (molecular beam epitaxy). Quant aux méthodes chimiques, elles comportent la méthode CVD (chemical vapor deposition), électrochimie, spray pyrolyse et la méthode colloïdale et sol-gel.

Dans ce travail de thèse, la méthode utilisée pour l'élaboration des nanopoudres d'oxydes semi-conducteurs ZnO et TiO₂ est la voie sol-gel.

II.2.1 Méthode sol gel

II.2.1.1 Principe de la technique sol gel

Le procédé sol-gel est une technique dite de « chimie douce » à basse température, inférieure à celles des méthodes conventionnelles le plus souvent modérée, proche de l'ambiante. Ce procédé d'élaboration de matériaux permet la synthèse de verres, de céramiques, de composés hybrides organo-minéraux, de matériaux originaux et de photo catalyseurs en poudre à partir de précurseurs en solution. Généralement, le procédé sol-gel est utilisé pour élaborer des oxydes métalliques. L'élaboration de ces matériaux à partir de cette technique correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » (suspension de particules colloïdales de 1 à 1000 nm au sein d'un liquide) vers un état colloïdal appelé « gel ». Le sol est la dispersion d'un précurseur organométallique ou d'un sel métallique dans un solvant organique (alcool : éthanol, méthanol...) [81].

Le passage du « sol » au « gel » est une succession de trois étapes de fabrication. La réaction débute par une hydrolyse (action de l'eau) conduisant à la formation de groupes M-OH (M : métal). Cette réaction est suivie d'une polycondensation permettant la formation d'un réseau covalent de liaisons M-O-M tridimensionnel (liaisons de Van Der Waals). Ces deux réactions aboutissent à la gélification, c'est-à-dire au passage du sol au gel à température ambiante, d'où le terme de « chimie douce ». Ce gel peut avoir un caractère rigide, comme le gel de silice ou un caractère élastique comme la gélatine.

La viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement des matériaux de grande pureté et homogène avec des mises en forme diversifiées, à savoir des poudres, des fibres ou des couches minces. Suivant l'application, les gels doivent être séchés par la suite pour évacuer les solvants. Ce séchage peut être effectué en conditions atmosphériques ou supercritiques afin d'obtenir des xérogels ou des aérogels respectivement (Figure II.2).

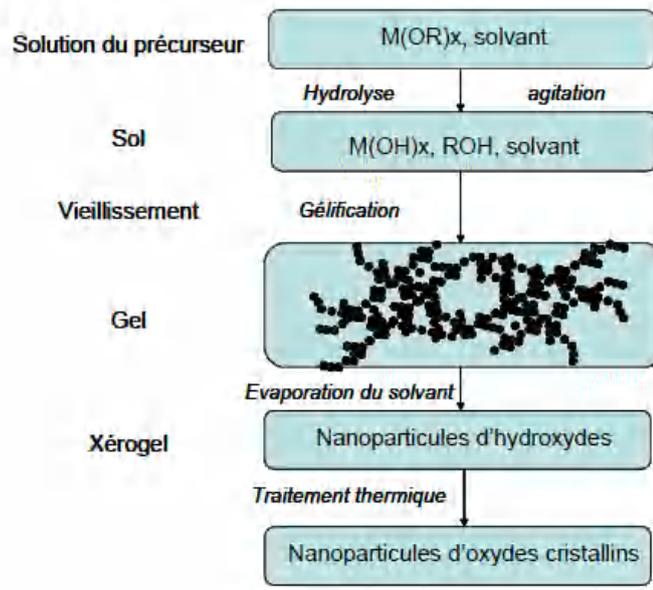


Figure II.2 : Schéma général d'élaboration d'oxydes métalliques par voie «sol-gel»

II.2.1.2 Réactions chimiques prédominantes

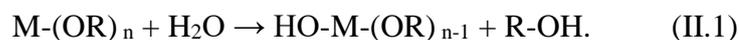
Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation.

La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique de formule : $M(OR)_n$ ou M : est un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$ auquel un solvant s'ajoute ; parfois un catalyseur et de l'eau. A savoir que, la nature chimique du précurseur dicte le solvant et le catalyseur adéquat. [82-83]

Les réactions prédominantes peuvent se décomposer en deux catégories :

II.2.1.2.1 Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions H^+ et OH^- provenant de la dissolution de l'eau (Figure II.3). Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ par un ligand $-OR$. Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool c'est les groupements hydroxyles ($R-OH$) comme le montre la réaction chimique suivante :



La solution ainsi obtenue, est appelée sol.

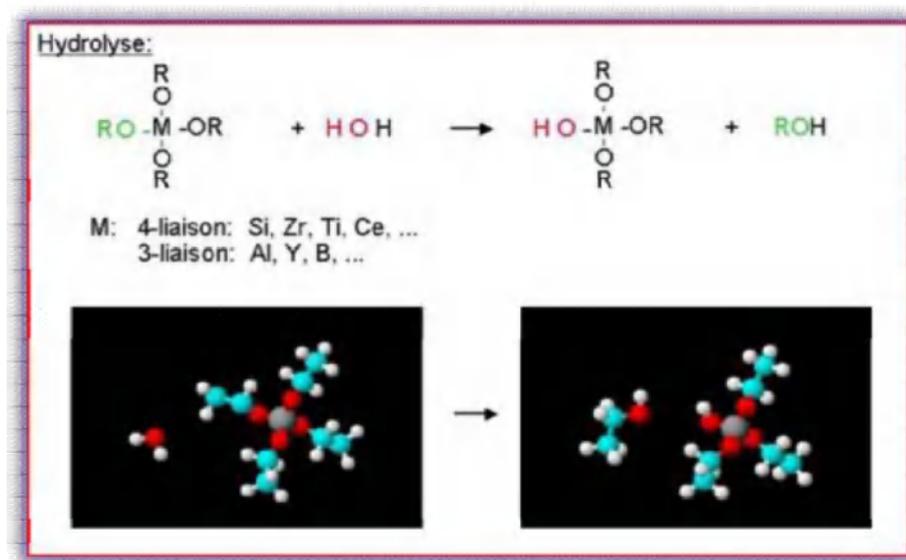


Figure II.3 : : schématisation du processus d'hydrolyse [84-85]

II.2.1.2.2 Réaction de condensation

Les groupements ($HO-M(OR)_{n-1}$) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 2), soit avec une molécule de l'alcoxyde $M(OR)_n$ en donnant une molécule d'alcool (réaction 1) entraînant ainsi la création des ponts $M-O-M$ ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M . Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants

et des précurseurs qui n'ont pas encore réagit. Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :



La deuxième réaction peut aussi être schématisée comme suit (Figure II.4) :

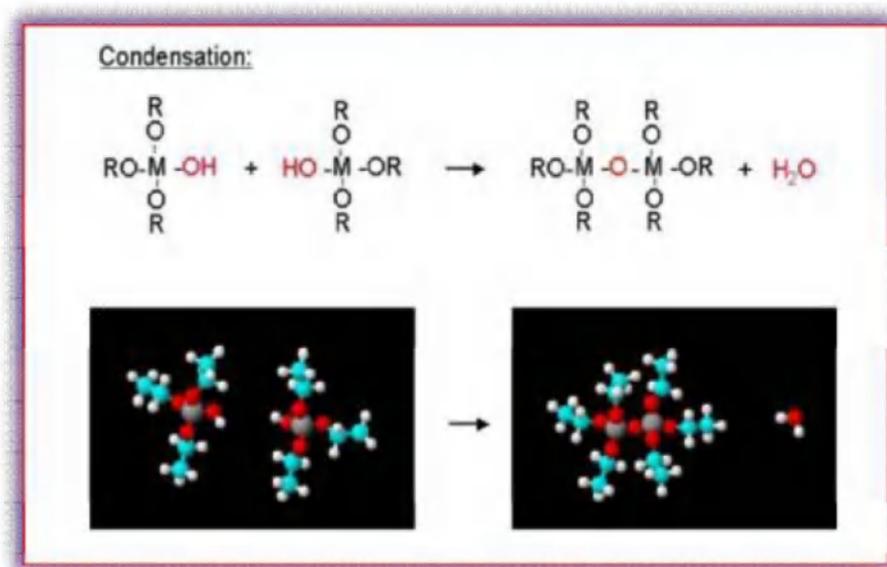


Figure II.4 : processus de condensation [84-85]

II.2.1.3 La transition sol gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes de polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas.

Au cours de l'avancement des réactions de l'hydrolyse et de la condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique la taille du récipient). La viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé "fraction gel " continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. Il se traduit par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique (ou module de Coulomb) en phase de gel. La (Figure II.5) représente l'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale.

Cette structure contient des masses liquides emprisonnées [86]. Leurs éliminations se fait par évaporation par séchage.

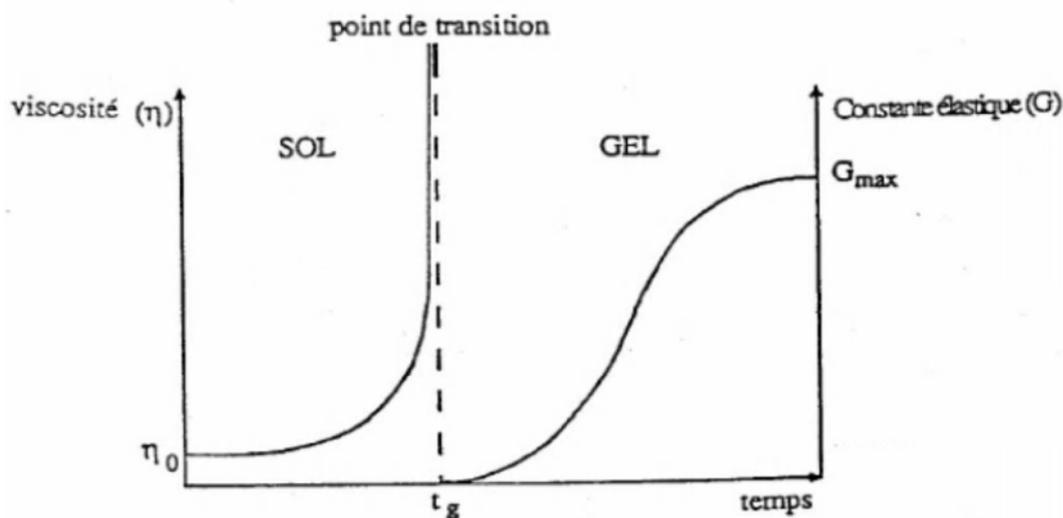


Figure II.5 : Schéma général de la microémulsion inverse

II.2.1.4 Facteurs réactionnels

De nombreux paramètres sont à prendre en considération lors de la synthèse de matériau. Ces différents paramètres influencent le déroulement des réactions chimiques précédemment détaillées et modifient la structure finale et par conséquent les propriétés du matériau. Certaines caractéristiques peuvent également être modifiées lors des étapes de dépôt, séchages et recuit du matériau.

II.2.1.4.1 Température

La température intervient tout au long de la réaction chimique jusqu'à l'obtention des nanoparticules ou d'un matériau. La température influe sur les vitesses de réaction lors de l'hydrolyse et de la condensation. Plus la température est élevée, plus les réactions sont rapides et donc les temps de gélification courts [87].

II.2.1.4.2 Nature et concentration du précurseur

Le choix du précurseur est également important. Il impose la composition chimique du réseau (oxyde de zinc, oxyde de titane...) et influence significativement les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ce choix se fait en fonction du matériau à élaborer et de la réactivité du précurseur. L'augmentation de la concentration en précurseur favorise les réactions de condensation et diminue le temps de gélification [88]. Au contraire, une diminution

de la concentration accroît l'espace entre les groupements réactifs diminuant ainsi leur probabilité de rencontre et retardant la réaction. Dans la littérature, il a été montré que la vitesse d'hydrolyse décroît lorsque la taille des substituants augmente pour les alcoxydes de silicium et de titane. [89, 90]

II.2.1.4.3 PH/Catalyseurs

Le pH joue un rôle important dans les mécanismes réactionnels. Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont généralement contrôlées par le pH de la solution. Dans le cas de catalyse acide, la cinétique d'hydrolyse est accélérée et celle de la condensation commençant généralement après l'hydrolyse est ralentie [91].

Le pH acide favorise la croissance du réseau et conduit à une voie de synthèse plus rapide avec un gel polymérique (formation de fibres longitudinale) obtenu après gélification

En catalyse basique, la condensation est plus rapide que l'hydrolyse. Un pH basique entraîne la condensation entre les espèces fortement condensées (amas de particules) et conduit à la formation d'un gel colloïdale (Figure II.6). Dans ce cas, la taille des pores est contrôlable contrairement au cas de la catalyse acide. La catalyse agit directement sur la forme et également sur la porosité du matériau final.

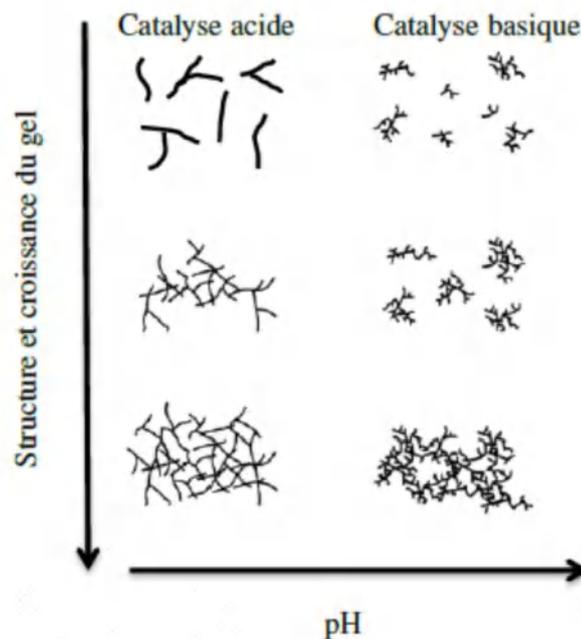


Figure II.6 : Influence du pH suivant le type de catalyse sur la structure et la croissance d'un gel

D. W. Kim et al. [92] Ont montré que l'addition des ions joue un rôle critique pour l'évolution de la structure et la morphologie des nano-cristaux. Ils ont reporté que les ions Na^+ forment des assemblages de TiO_2 de forme sphérique induits par l'agglomération. Les cations de NH_4^+ forment des sphères plus petites. Ils ont également montré aussi que les anions de Cl^- aident à la formation des nano-fils, séparés ou assembles dans des sphères.

II.2.1.4.4 Solvant

Le solvant permet de solubiliser les alcoxydes non miscibles dans l'eau. Cependant, la faible présence d'eau dans ce dernier peut éventuellement jouer le rôle de catalyseur. Le choix du solvant est donc important afin d'éviter d'éventuelles réactions entre différents composants susceptibles de modifier la vitesse de réaction. Cette influence du solvant sur les vitesses de réaction et la nature des particules a été étudiée par Artaki I., Zerda T.W [93] et classées en trois catégories (Tableau II.1) [93]. La première catégorie regroupe les solvants protiques et polaires. Un solvant protique est un solvant susceptible de donner un proton. La deuxième catégorie rassemble les solvants aprotiques et polaires. Un solvant aprotique est un solvant ne donnant pas de proton. En catalyse basique, ces solvants sont les plus appropriés. La troisième catégorie est celle des solvants aprotiques et apolaires. Ces solvants ne participent pas aux réactions et sont considérés comme inertes vis-à-vis du procédé sol-gel. Selon Artaki et al [93], la morphologie des réseaux créés est différente suivant le solvant. Si le solvant est polaire, les structures sont linéaires, tandis que si le solvant est apolaire les structures sont denses et sphériques. L'effet du solvant sur le ZnO a été reporté dans la littérature par Kanade et al [94]. En mettant en évidence une augmentation de la taille des particules et un changement de morphologie en passant par un solvant organique (éthylène glycol et méthanol) vers un solvant aqueux (eau) [94].

Solvant protiques polaires	Solvant aprotiques polaires	Solvant aprotiques apolaires
Méthanol Ethanol Eau	Acétone Acétonitrile Diméthylformamide	Dioxane Benzène Hexane

Tableau II.1: Classification des solvants

Pour conclure, le choix du solvant dans les synthèses de nanoparticules est un facteur clé pour l'obtention de nanoparticules de haute qualité. Pour cela, il faut choisir un solvant adapté au procédé de séchage envisagé.

II.3 Techniques de caractérisation de nanopoudre de ZnO

Dans ce but nous avons caractérisé les nanopoudres d'oxyde de zinc par différentes techniques : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la microstructure, l'infrarouge pour l'analyse en composition, la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques.

II.3.1 Caractérisation des propriétés structurales

II.3.1.1 La diffraction des Rayon X

Les acquisitions sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre de type PANalytical EMPYREAN dans le laboratoire de microstructure et défaut dans les matériaux (LMDM) dans l'université Constantine 1, comme montre la (Figure II.7). La radiation utilisé est la raie $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{CuK\alpha}=1,541838 \text{ \AA}$).



Figure II.7 : Diffractomètre de type (PANalytical)

- Principe de fonctionnement

Le DRX est une technique d'analyse permettant d'étudier des échantillons solides cristallisés telles que les nanoparticules. Cette technique est un outil essentiel d'une part pour étudier la structure cristalline des nanoparticules et d'autre part pour déterminer les paramètres et la géométrie de la maille, l'orientation des monocristaux et d'identifier les phases inconnues

dans le matériau. La diffraction des rayons X a comme avantage d'être non destructive et n'exige pas de préparation spécifique pour l'échantillon.

Le diffractomètre utilisé pour cette étude est constitué d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$). La production de rayons X est créée lors de l'impact d'électrons, émis par une cathode chauffée et accélérés par un champ électrique, sur une anode métallique appelée anticathode. Le faisceau de rayons X incidents émis par l'anticathode irradie un échantillon placé au centre d'un goniomètre. Ces rayons sont ensuite diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X se déplace sur le goniomètre afin de mesurer l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ (Figure II.8 et Figure II.9). Les diagrammes obtenus sont des diffractogrammes représentant l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ . Cette méthode permet de déterminer à partir de tables cristallographiques ASTM (American Society for Testing Materials) ou des fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) la structure et la phase cristalline des matériaux, ainsi que la taille et l'orientation des grains. À chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diffractogramme).

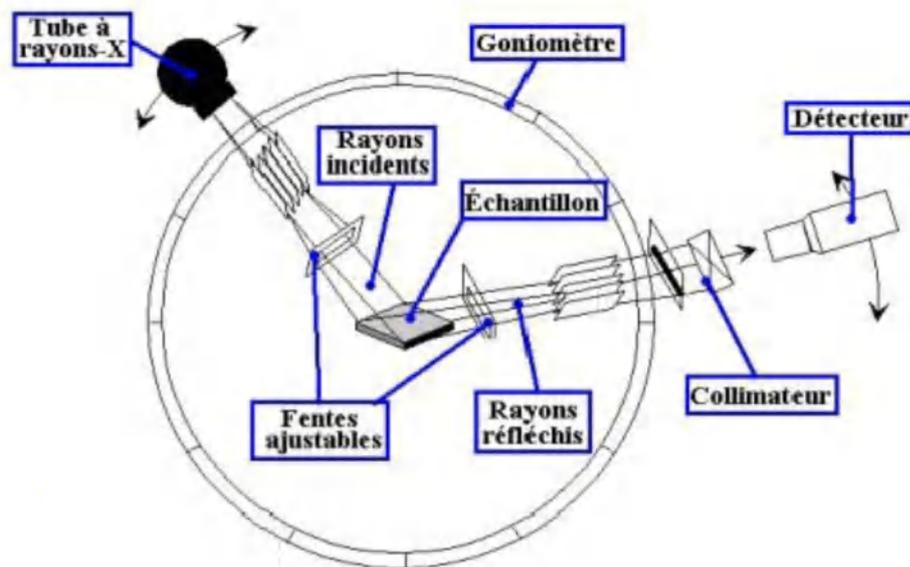


Figure II.8 : Schéma de principe du diffractomètre aux rayons X

Lorsque le rayon X de longueur d'onde λ est envoyé sur l'échantillon avec un angle incident θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal se comportent comme des miroirs parallèles et réfléchissent l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction (Figure II.10).

L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les conditions de diffraction des plans successifs sont en phase cela implique que la loi de Bragg est respectée (Équation 2.1).

$$2 d \sin \Theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.4})$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté, n l'ordre de diffraction, d_{hkl} la distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant et $2\theta_{hkl}$ l'angle de diffraction.

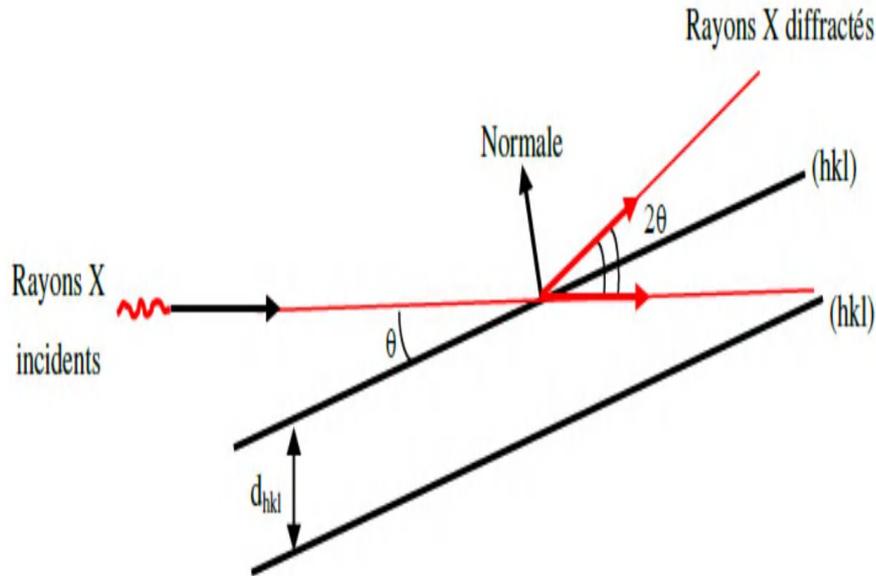


Figure II.10 : Principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices de Miller h, k et l du cristal

II.3.1.1.1 Analyse des spectres de diffraction de rayon X

Le diffractogramme, ou autrement dit spectre de diffraction de rayons X, est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle $2\theta_{hkl}$ formé avec le faisceau incident.

-Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille

Les distances inter-réticulaires des différentes familles de plans dhkl sont calculées au moyen de la loi de Bragg (équation 2). La relation reliant les distances inter-réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques du système tétragonale est la suivante :

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{3}{4}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II.5})$$

Cette équation nous permet de calculer les paramètres de maille a et c expérimentaux et de faire une comparaison avec les valeurs théoriques répertoriées dans la base de donnée PDF 2 Release 2012.

Détermination de la taille des cristallites

La largeur à mi-hauteur des pics dans un spectre permet de calculer la taille des grains Φ en utilisant la formule de Scherrer:

$$\Phi(\text{nm}) = \frac{0.9 \lambda(\text{nm})}{\beta(2\theta_{hkl}) \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II.6})$$

Où : Φ désigne la taille de grain.

θ_{hkl} la position du pic.

λ la longueur d'onde de diffraction.

β la largeur à mi-hauteur exprimé en radian.

II.3.1.2 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB ou SEM en anglais est un outil puissant permettant de produire des images de haute résolution et de fournir des caractéristiques morphologiques. Si ce dernier est équipé de systèmes d'analyse d'énergie, il permet également de réaliser des analyses de composition élémentaire caractérisant les éléments chimiques constituant les nanoparticules.

Le principe du MEB, issu des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 [95], consiste à balayer la surface d'un échantillon à analyser par un faisceau d'électrons primaires issus du faisceau incident. L'électron primaire subit une succession de chocs inélastiques et élastiques qui contribuent à son ralentissement. L'ensemble des trajectoires suivies par ceux-ci s'inscrit dans une poire telle que représentée dans la (Figure II.11.a) Cette action générée avec la matière constituant l'échantillon est accompagnée par

différentes émissions telles que les électrons primaires rétrodiffusés, les électrons secondaires, les photons X et les électrons d'Auger. Les électrons primaires rétrodiffusés sont diffusés de manière quasi-élastique, c'est-à-dire en conservant leur énergie cinétique. Au cours de l'interaction du faisceau avec la matière, les électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron secondaire. Les électrons secondaires possèdent une énergie faible de quelques électrons-volts. Ainsi, seuls ceux situés dans la couche superficielle ressortent de la matière. L'émission d'un photon X ou d'un électron d'Auger est provoquée lors de la désexcitation de l'atome ionisé et de la relaxation énergétique d'un électron d'une couche supérieure venant occuper une couche inférieure (états moins énergétiques). Ces émissions localisées sur la (Figure II.11.b) sont analysées par différents détecteurs situés dans la chambre afin de reproduire une image. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière.

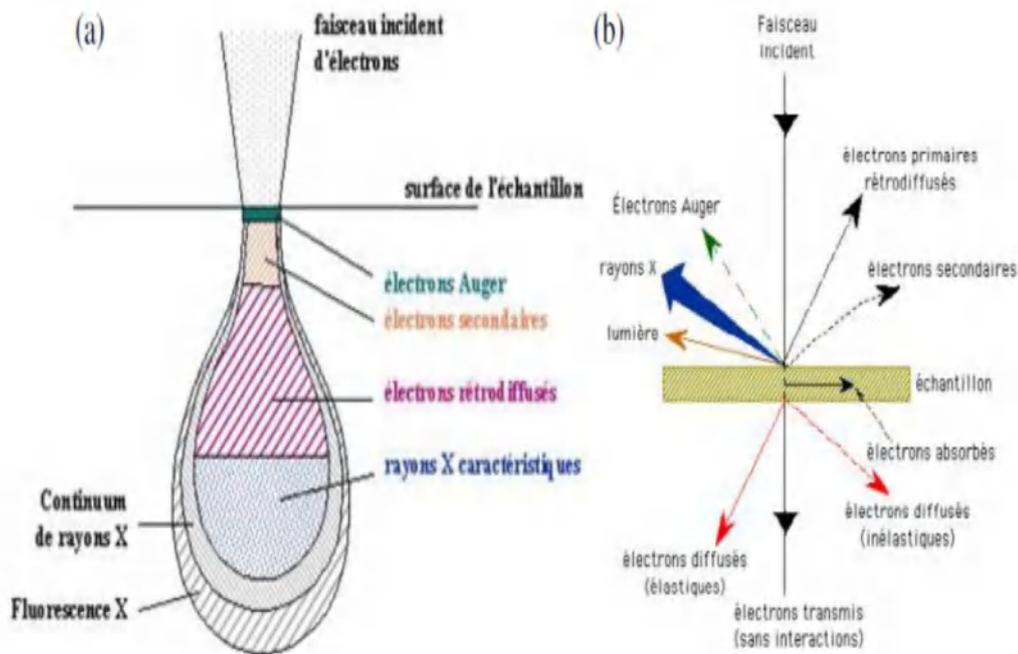


Figure II.11 : (a) Interaction électrons-matière et phénomènes associés et (b) radiations

Nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM, disponible dans le laboratoire de Microstructure et Défauts des Matériaux (LMDM). (Figure II.12).



Figure II.12 : Microscope électronique à balayage (MEB)

II.3.1.3 Spectroscopie μ -Raman

La spectroscopie μ -Raman est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, qui permet d'obtenir des informations complémentaires des techniques de diffraction. Elle permet aussi de détecter la présence d'impuretés en faible quantité et également la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes. C'est une des rares méthodes qui permet, à température ambiante, d'obtenir une caractérisation vibrationnelle ou chimique d'un objet. La spectroscopie μ -Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés (nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines...etc.). Un spectre Raman se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

La spectroscopie μ -Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence,

c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman. Si $\nu(\text{diff}) < \nu_0$ on a une diffusion Raman Stokes, si $\nu(\text{diff}) > \nu_0$ on a une diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible [96].

Le spectrophotomètre μ -Raman utilisé dans ce travail de thèse est de type Jobin - Yvon muni d'un microscope Olympus DX40. Comme tout spectrophotomètre Raman, cet appareil est constitué d'une source de lumière monochromatique intense un laser Helium Neon (He-Ne Raman rouge) de longueur d'onde d'excitation $\lambda = 632,8$ nm dont la puissance est de 6mW et un laser à Argon (Raman vert) de longueur d'onde d'excitation $\lambda = 514,5$ nm et de puissance égale à 10mW, d'un compartiment échantillon pour études en mode macroscopique ou microscopique, d'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman, d'un détecteur monocanal (photomultiplicateur) ou multicanal et d'un ordinateur de pilotage (Figure II.13). Le principe de fonctionnement consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (donc une seule couleur, typiquement un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée en retour. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, son intensité est alors mesurée avec un détecteur.

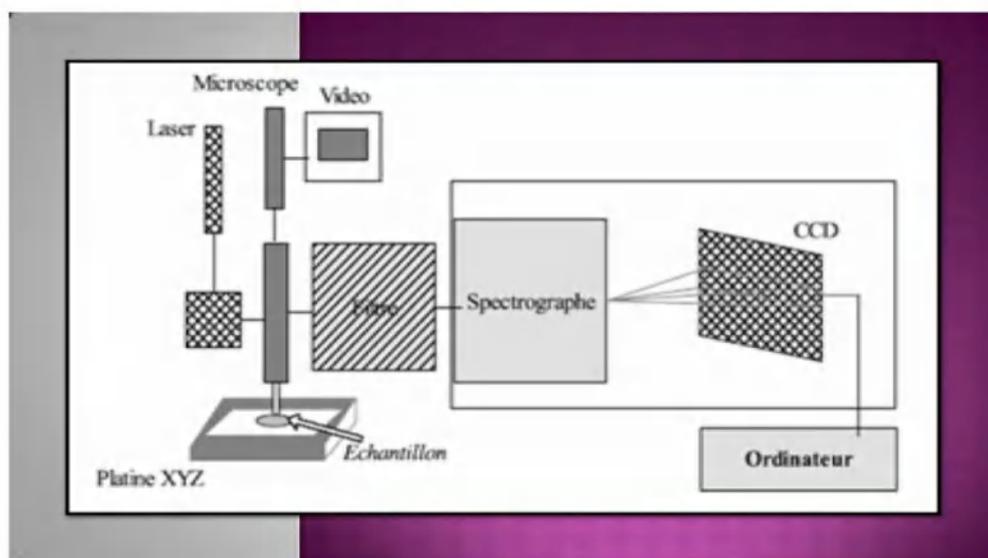


Figure II.13 : Schéma d'un spectrophotomètre μ -Raman [97]

II.3.1.4 Spectrophotométrie UV -visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode d'analyse très précise et simple à mettre en œuvre. Elle repose sur l'excitation des substances (minérales ou organiques) par une onde électromagnétique qui provoque une perturbation dans la structure électronique des

atomes, ions ou molécules laquelle se traduit par la transition des électrons vers des états électroniques supérieures. Ces transitions se font dans le domaine du visible (350 à 800 nm) et de l'ultraviolet (190 à 350nm). A partir des spectres UV-visible il est possible de déterminer le seuil d'absorption optique des échantillons et de mettre en évidence la présence éventuelle des pics excitoniques et de faire apparaître les bandes d'absorptions et les domaines de transparence des matériaux étudiés. De plus elle permet d'estimer la taille des cristallites des nano-cristaux en se basant sur l'approximation de la masse effective.

Principe de la spectrophotométrie UV -visible

Le principe de cette méthode est basé sur quatre éléments essentiels (Figure II.14) :

- Une source de rayonnement qui est constituée en général par deux lampes, l'une à décharge (deutérium) pour émettre dans l'ultraviolet (190-350nm) et l'autre à filament de tungstène pour le domaine visible (350-800nm).
- Un monochromateur qui transforme la lumière de la source (poly-chromatique) en un faisceau monochromatique à l'aide de lentilles convergentes.
- Une chambre noire qui contient l'échantillon à caractériser et la référence.
- Un détecteur (photodiode et photomultiplicateur).

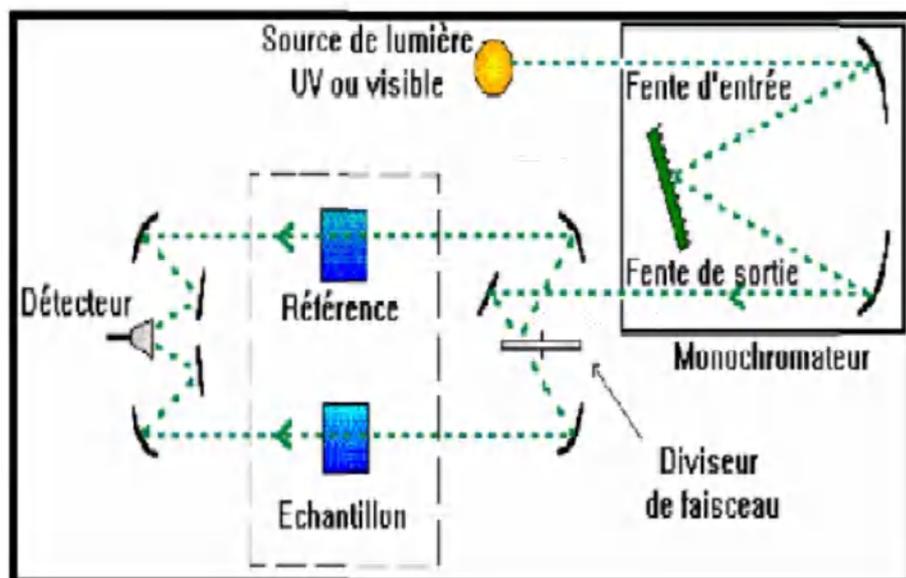


Figure II.14 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV Les mesures d'absorption optique

Les mesures d'absorption optique effectuées sur nos échantillons ont été réalisées à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre de type Shimadzu UV 3101 PC (Figure II.15), dont la gamme spectrale s'étend de 190 à 3200 nm.



Figure II.15 : Photographie du spectrophotomètre UV- Visible (Shimadzu UV 3101 PC).

II.3.1.5 Spectroscopie de photoluminescence

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Elle permet d'étudier la configuration des bandes d'énergie ainsi que leurs niveaux d'impuretés. Elle peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite.

Son principe de fonctionnement consiste à exciter l'échantillon à analyser par une radiation lumineuse, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure au gap du matériau fait passer un électron dans la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence. Le retour du système à l'équilibre se fait de deux manières, soit par recombinaison radiative, excitonique ou bande à bande [98]. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

Les mesures ont été obtenus par un spectrophotomètre de type Perkin-Elmer LS 50B. La photoluminescence est obtenue par excitation à l'aide d'un laser à Argon, dont le faisceau est rendu parallèle par une lentille en silice puis spectralement filtré par le passage à travers un filtre interférentiel centré à 357 nm (3,47 eV). Chacun des faisceaux, dont l'intensité est

Chapitre II: Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

modulée temporellement par un hacheur à une fréquence d'environ 420 Hz, est focalisé sur la surface de l'échantillon placé dans un cryostat.

La photoluminescence a été mesurée dans une configuration dite "en arrière" à 60° et 90°. La lumière transmise, réfléchiée ou émise par l'échantillon est dispersée spectralement par un monochromateur (HUET M65, résolution 0,2Å), puis détectée par un photomultiplicateur (de photocathode S20).

**Chapitre III: Elaboration et
caractérisation des poudres ZnO et
TiO₂**

III.1 Introduction

Nous présentons les procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration par la voie sol-Gel et l'étude des propriétés générales des photocatalyseurs tels que ZnO et TiO₂. Les résultats sont structurés en deux parties.

Dans la première partie nous avons étudié l'effet des additifs HCl, HF, NaOH, NaCl dans le TiO₂ sur la transition de phase anatase- rutile.

La deuxième partie est consacrée sur l'étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques des nanopoudres de ZnO non dopées et dopées par l'aluminium. Nous avons comparé l'effet du recuit thermique des nanopoudres de ZnO pures et dopées avec l'Aluminium par précédés micro-onde et Four RTP.

Nous terminons par une étude de l'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO et TiO₂ pour la dégradation du colorant bleu de méthylène sous irradiation UV et l'influence des dopants sur l'efficacité du catalyseur.

III.2 Elaboration et caractérisation des nanopoudres de TiO₂ dopées et par voie Sol-Gel

III.2.1 Procédé expérimental

La poudre de TiO₂ sans additifs a été préparée en mélangeant 10ml de TiCl₄ avec 200ml d'eau et 0.5g acide citrique sous agitation magnétique constante, à température ambiante pendant 30min, avec une mesure de PH pendant la durée de l'agitation par un PH mètre. Après 30min de réaction une solution de couleur blanche est obtenue. Elle est ensuite chauffée à 100°C pendant 12h. D'autres échantillons ont été préparés de la même manière en ajoutant des sources d'ions à la solution de TiCl₄ telque HCl, HF, NaOH, NaCl.

Tous les échantillons ont été séchés en étuve à 100°C avant un recuit en four RTP à des température 400°C, 600°C, 800°C. Les xerogels contenant des alcalins ont été lavés plusieurs fois à l'eau distillée et ont été filtrés par un papier filtre.

Le suivi du PH de la solution dans le temps a été effectué pour la solution pure et avec additifs (Figure III.1). Pour l'évolution avec NaOH le PH augmente rapidement et sature à des valeurs autour de 14. Avec HCl, NaCl ou HF la solution reste acide, avec un PH varie entre - 1,5 lorsqu' on a mis 1 mole de HCL et 1 lorsqu' on rajoute 1mole d'HF.

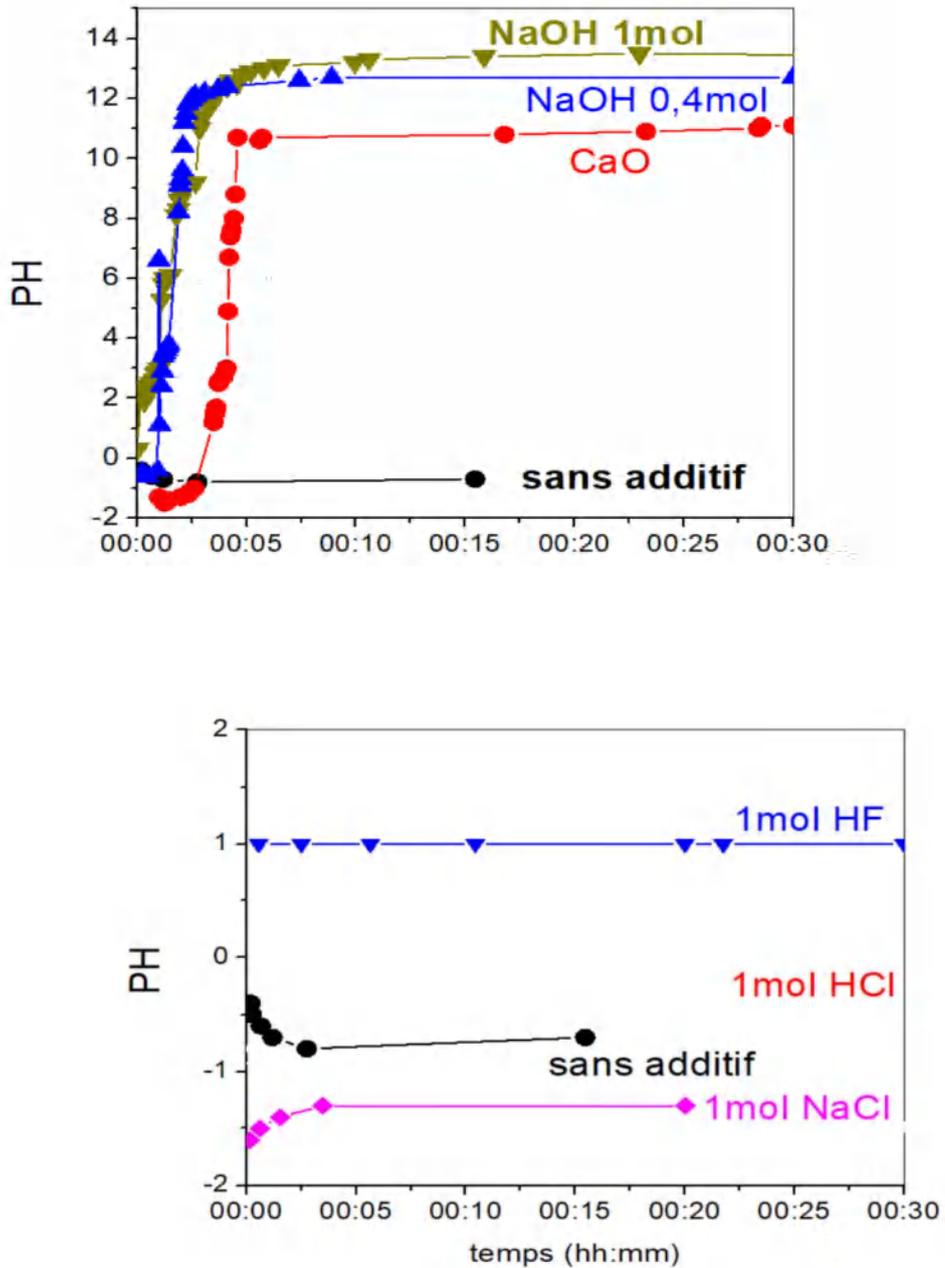


Figure III.1 : Evolution du PH avec le temps en présence de différents additifs.

III.2.2 Résultats

Les poudres, ont été caractérisées par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, pour identifier la composition et la structure du matériau mais aussi la microscopie électronique à balayage (MEB) pour obtenir la morphologie des particules synthétisées.

III.2.2.1 Caractérisations structurales

III.2.2.1.1 Diffraction des RX

a) Résultats DRX des poudres pures de TiO₂

La Figure III.2 montre un diagramme des poudres de TiO₂ préparées dans un milieu réactionnel ne contenant aucun additif, la comparaison entre les 2 spectres de DRX montre que les échantillons à l'ambiante et les échantillons recuit à 400°C présentent des spectres de diffraction similaires avec des pics situés à 25.42°, 37.99°, 48.22°, 54.41°, 62.62°. Il y a toutefois une différence d'intensité et de largeur de ces derniers. Ces positions correspondent au spectre d'anatase, ce qui confirme que la poudre obtenue à l'ambiante et celle recuite à 400°C ne sont constituées que d'anatase pur. A 600°C, les pics qui apparaissaient précédemment sont devenus plus fins. Nous observons également l'apparition de nouveaux pics situés aux positions 27.86°, 36.36°, 41.64°, 55.44°, 56.94°, 64.34°. Ces pics correspondent à la phase rutile. La poudre recuite à 600°C forme un mélange des deux phases anatase et rutile. À 800°C les positions des pics d'anatase à 25.42°, 37.99°, 48.22° ont disparu, il ne reste que les pics de rutile. Le TiO₂ obtenu à 800°C est donc un rutile pur.

On conclut que la phase anatase est présente à des températures inférieures à 600°C, la transition vers le rutile se faisant à partir de 600°C, comme décrit dans la littérature [99].

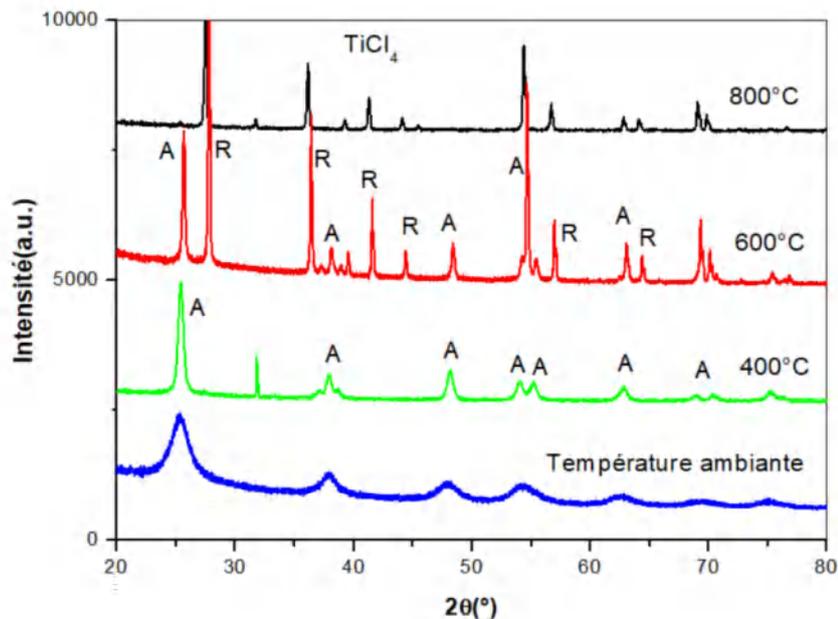


Figure III.2 : Diagramme DRX des nanopoudres de TiO₂ préparées sans additifs et recuit à différentes températures.

b) Résultats DRX des poudres TiO₂ synthétisé avec NaCl comme additif

La Figure III.3 présente les spectres typiques de diffraction de rayons X de la phase rutile et du NaCl. On observe que pour les deux types de matériaux il y a des pics qui se superposent autour de 27.5°. Nous utilisons donc pour identifier la phase rutile le pic situé à 54.4° et correspondant à la diffraction par les plans (211). Les diffractomètres des poudres nous prédisent un rapport entre les intensités des pics situés à 54.4° et 27.5° de l'ordre de 0.55. Nous utilisons ce rapport pour estimer la composition de nos échantillons.

$$I_R(211) = 0.55I_R(110) \quad (III.1)$$

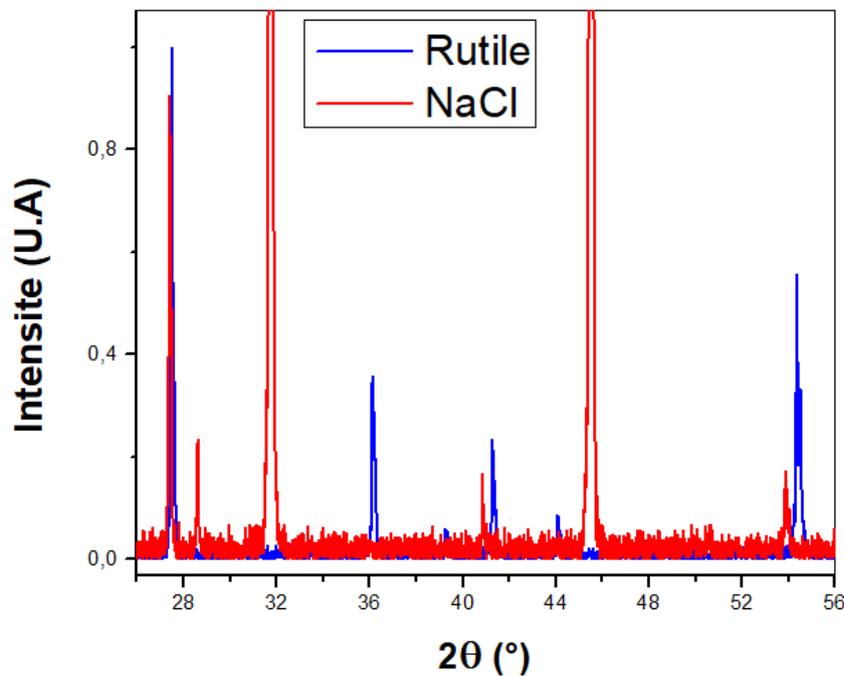


Figure III.3 : Diagramme DRX de référence pour NaCl et le Rutile

La Figure III.4 présente les spectres DRX de poudre TiO₂ synthétisé avec 1 mole de NaCl et recuits à différentes températures. Le pic de diffraction situé à 54,4° correspondant à la phase rutile est observé même pour l'échantillon à l'ambiante. Le Taux de cette phase augmente lorsque l'on recuit la poudre, la phase anatase est présente à toutes les températures jusqu'à 800°C. l'additif NaCl, s'il favorise l'apparition de la phase rutile dès l'ambiante, il augmente la température de disparition de l'anatase qui reste présent même à 800°C. A toutes les températures de recuit il y a présence de NaCl par l'observation du pic à 32°

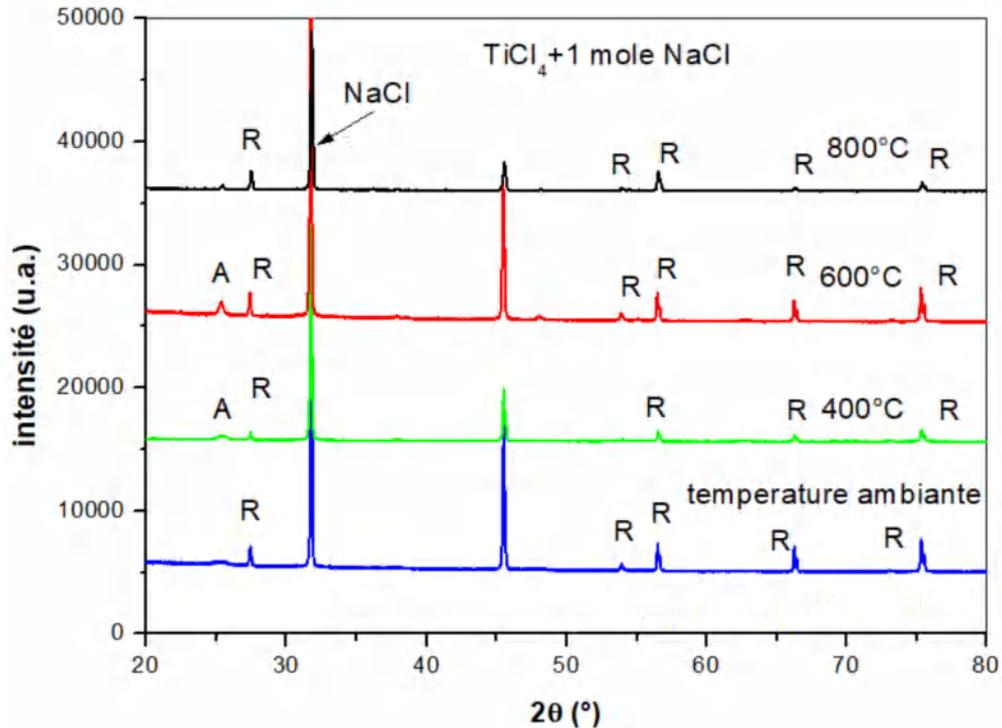


Figure III.4 : Diagramme DRX des nanopoudres de TiO₂ préparées avec addition de NaCl et recuit à différentes températures. Le pic à 54.4° est observé sur tous les spectres

c) Résultats DRX des poudres TiO₂ synthétisé avec NaOH

La Figure III.5 présente les spectres DRX des poudres TiO₂ synthétisés avec 1 mole de NaOH et recuits à différentes températures. Nous observons comme dans le cas des échantillons synthétisés avec NaCl, la présence de pics du rutil à 54.4°. Il ya disparition complète des pics anatase dès l'ambiante. L'échantillon est donc constitué exclusivement de rutil à cette température. La transition anatase-rutil est influencée par les impuretés [99]. Dans le cas de l'introduction des cations par exemple le Na⁺ se substitue au Ti⁴⁺, induisant donc une modification du nombre de lacunes O²⁻. Si la valence du cation est faible, comme c'est le cas de Na⁺ [99] la transition est favorisée, ce que nous avons observé expérimentalement.

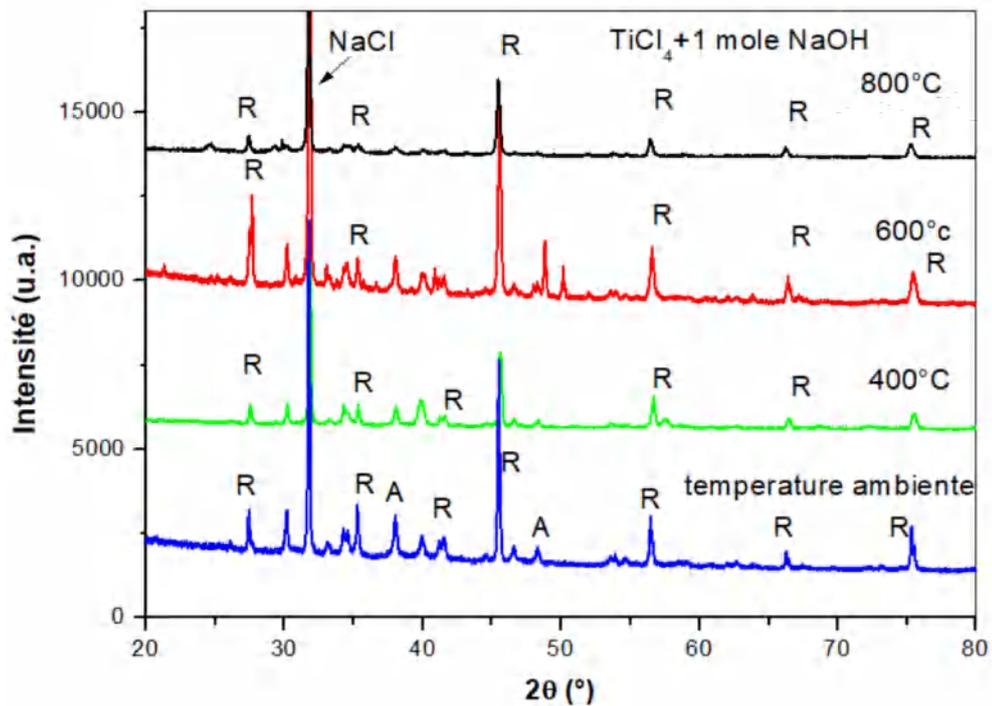


Figure III.5 : Diagramme DRX des nanopoudres de TiO₂ préparées avec addition de NaOH et recuit à différentes températures.

d) Résultats DRX des poudres TiO₂ synthétisé avec : a) HCl comme additif, b) HF comme additifs :

Le diagramme de diffraction du TiO₂ synthétisé par l'ajout de HCl et de HF (Figure III.6) ne présente pas de pics clairs à température ambiante, indiquant que la poudre est de nature amorphe. Les poudres synthétisées avec addition de HCl et HF présentent des pics nets de phase anatase à 400°C et 600°C. à 800°C le diagramme DRX présente un pic d'anatase (101), les autres disparaissent, montrant la texturation des poudres. Les pics de rutile ne sont pas observés, les échantillons sont 100% anatase. Si le Na⁺ favorise la transition rutile Le fluor a l'effet inverse. Deux ions F⁻ se substitue à un ion O²⁻, des lacunes Ti⁴⁺ apparaissent et donc retarde la transition vers le rutile [100,101].

Le cas du chlore est plus complexe car il ne peut pas se substituer à O²⁻. Dans la littérature, il a été observé que l'addition de HCl retarde la transition vers le rutile comme nous l'avons observé sur nos échantillons, tandis que Cl₂ l'accélère [101,102].

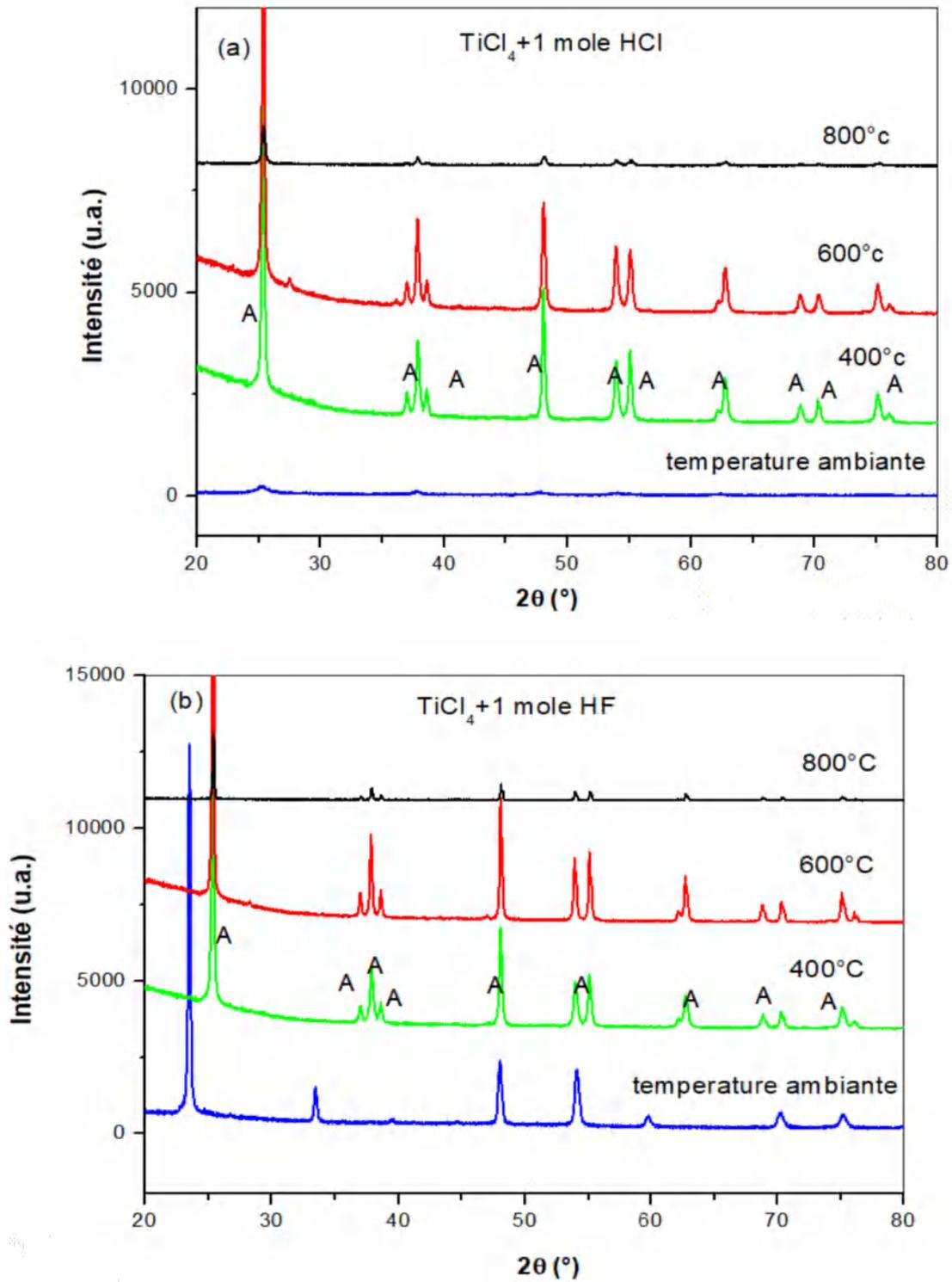


Figure III.6 : Diagrammes DRX des nanopoudres de TiO₂ préparées avec a) addition de HCl et b) addition de HF recuit à différentes températures.

Les pourcentages anatase/rutile ont été calculés à partir des résultants de diffraction en utilisant l'équation de Spurr [103] :

$$\% \text{ rutile} = \frac{1}{1+0.8\left(\frac{I_A(101)}{I_R(110)}\right)} \quad (III.2)$$

Où I_A : l'intensité de la phase anatase

I_R : l'intensité de la phase rutile.

La Figure III.7 présente la variation du pourcentage de rutile en fonction de la température de recuit pour différents additifs. Dans les échantillons où nous avons introduit le NaCl dans la solution, une phase rutile c'est formé dès la température ambiante, comme on a dit précédemment. Cette phase rutile est appréciable de l'ordre de 60% et elle augmente avec la température de recuit pour atteindre 100% de rutile à 800°C. dans le cas de l'addition de NaOH nous avons la formation d'une phase rutile 100% dès l'ambiante. Dans le cas où nous rajoutons des acides tel que HCl et HF dans la solution, l'échantillon est 100% anatase.

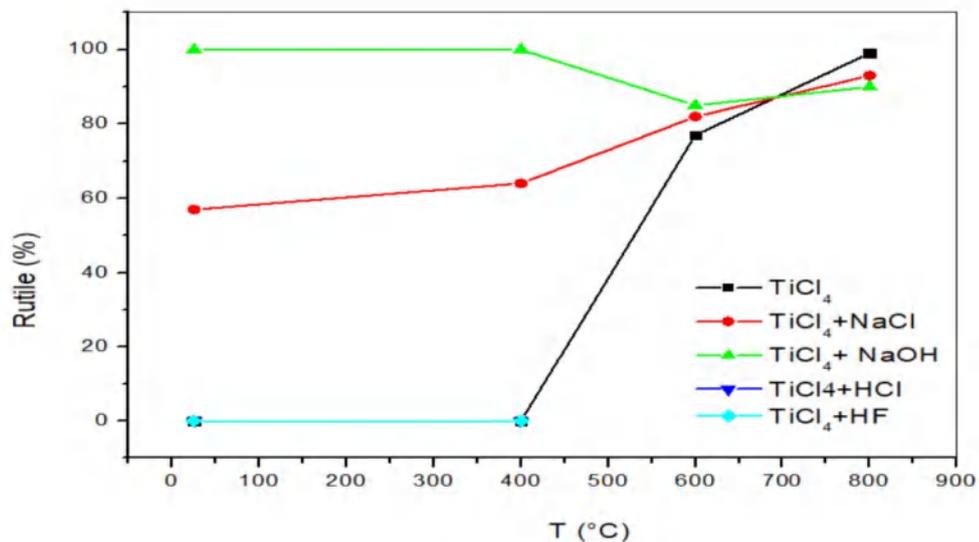
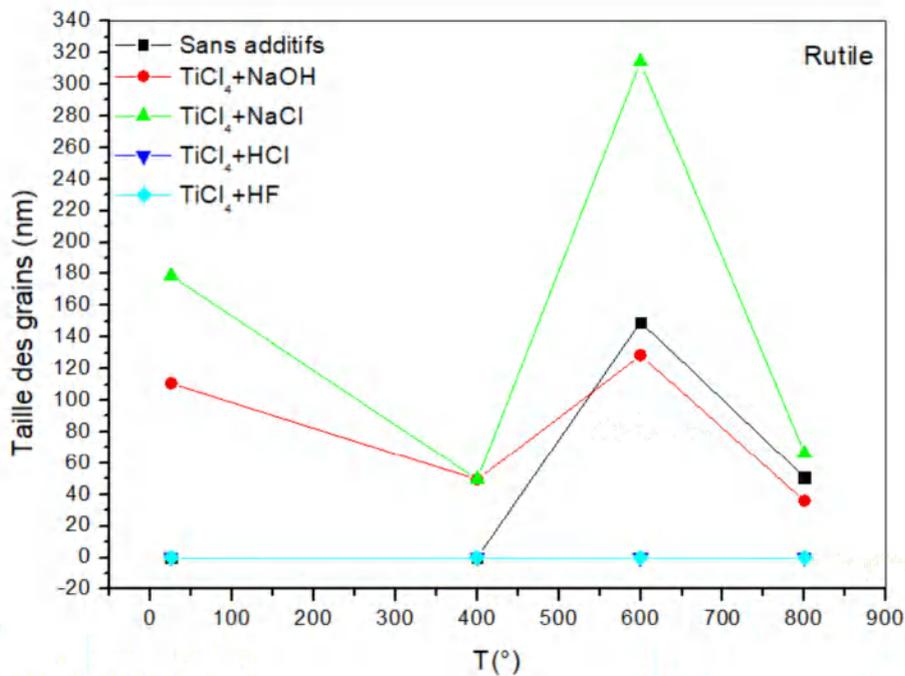


Figure III.7 : Variation du pourcentage de rutile en fonction de la température de recuit pour différents additifs.

Les spectres de diffraction, nous ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux de l'oxyde de titane pure et avec les additifs. Cette dernière est calculée à partir de l'équation de Debye-Scherrer.

L'évolution de la taille des cristallites a été modifiée avec la température de recuit et pour les échantillons avec différents additifs comme présenté sur la (Figure III.8). La taille des cristallites de la poudre synthétisée à température ambiante par addition de NaCl et NaOH est proche, tandis que celle du rutile synthétisé à la même condition présente une plus grande taille de cristallite qui se situe dans la plage de 110 à 180 nm. Il a été suggéré que l'ion Na⁺ affecte fortement la taille des cristallites des phases anatase et rutile. Dans le cas de l'ajout de HF et HCl, la taille des cristallites est faible. Lorsque la température de recuit augmente, la taille de la cristallite augmente jusqu'à un maximum à 600°C (température de transformation de phase). Il apparaît clairement qu'à cette température la taille des cristallites est maximale pour les deux phases (anatase - rutile). Les défauts à la limite d'interface de l'anatase sont éliminés, ce qui conduit à la conversion de la majeure partie de l'anatase en rutile. Par conséquent, cela réduit le champ de contraintes dans cette région, entraînant la libération de la déformation du réseau [102, 104]. A une température de recuit supérieure à 600°C, la petite taille des cristallites augmente au détriment des autres gros grains des deux phases. Cela conduit à diminuer la taille moyenne des cristallites. A 800°C, cette dernière est d'environ 60 nm pour la phase rutile et 30 nm pour la phase anatase.



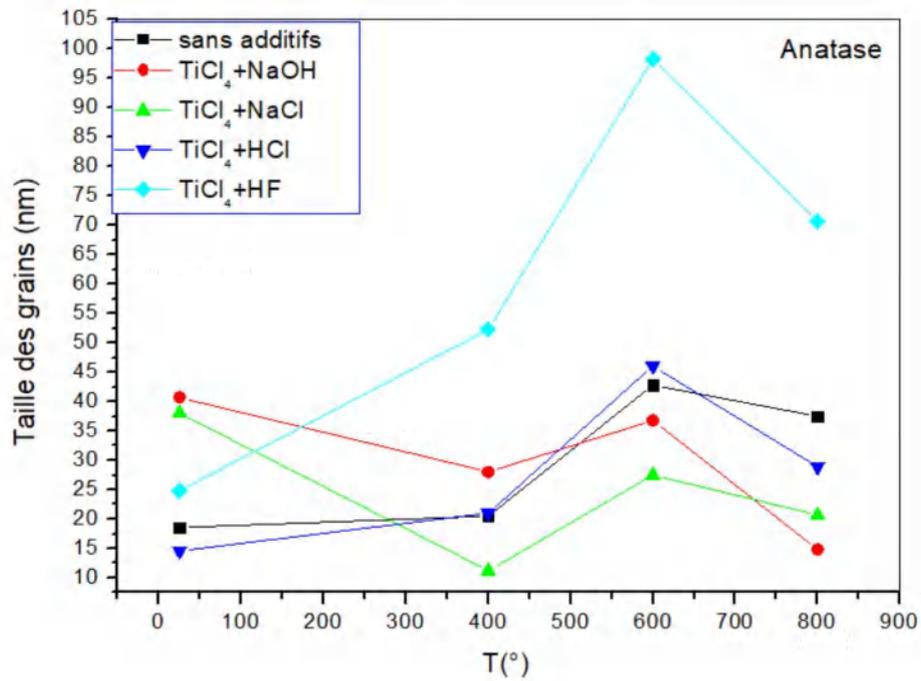


Figure III.8 : variation de la taille des grains avec la température de recuit pour les phases anatase et rutile.

Pour savoir comment les additifs affectent la transformation anatase-rutile de TiO₂, les structures cristallines des phases peuvent être examinées. La relation suivante détermine les paramètres de réseau de la poudre

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+\frac{a^2}{c^2}l^2}} \quad (\text{III.3})$$

Où a et c sont les paramètres de réseau, h, k et l sont les indices de Miller et d_{h,k,l} est la distance interplanaire pour le cristal. On peut voir que les paramètres de réseau des phases rutile et anatase ne changent pas de manière significative pour le TiO₂ pur et avec des additifs.

Tableau III.1. Les paramètres de réseau de TiO₂ dans les échantillons purs et avec additifs recuits à 800°C pendant 1 h. L'unité de toutes les valeurs est l'angström.

Phase	Anatase		Rutile	
	a	c	a	c
Sans additifs	/	/	4.592	2.956
NaOH	3.911	9.462	4.608	2.926
NaCl	3.766	9.519	4.604	2.929
HCl	3.778	9.499	/	/
HF	3.774	9.501	/	/

En raison de la faible intensité des pics rutiles obtenus pour le TiO₂ avec HCl et HF, nous n'avons pas pu calculer les paramètres de réseau.

III.2.2.1.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée comme deuxième technique pour confirmer les résultats obtenus par DRX. La phase anatase du TiO₂ a six modes de vibration : une bande avec un signal intense à 144 cm⁻¹, suivie de pics de faibles intensités situés à 197, 399, 513, 519 et 641 cm⁻¹. La phase rutile de son côté à quatre modes de vibration apparaissant à 143, 236, 447 et 613 cm⁻¹. La Figure III.9 présente les spectres Raman des échantillons de TiO₂ ayant une proportion de rutile estimée par DRX de 0 %, 57 % et 93 %. Les trois spectres sont dominés par les pics d'anatase, qui ont une intensité supérieure à celle du rutile. Dans le cas de l'échantillon ayant 93% de phase rutile, nous voyons apparaître les deux pics de rutile à 477 et 613 cm⁻¹. L'intensité du pic à 447 cm⁻¹ est comparable au pic d'anatase de 399 cm⁻¹, tandis que le pic de phase rutile de 613 cm⁻¹ se rapproche du pic d'anatase de 641 cm⁻¹. Dans le cas de l'échantillon ayant 57 % de rutile, le pic à 447 cm⁻¹ apparaît comme un faible épaulement. Le spectre vert est de l'anatase pure. La spectroscopie Raman est plus sensible pour l'analyse des échantillons ayant une faible proportion d'anatase.

La composition des échantillons est déduite en utilisant les formule de la littérature [105]

$$\frac{W_A}{W_R} = \frac{1}{16.37} \left(\frac{I_{A144}}{I_{R613}} - 1.37 \right) \quad \left(\frac{W_A}{W_R} < 1 \right) \quad \text{(III.4)}$$

$$\frac{W_A}{W_R} = \left(\frac{I_{A399}}{I_{R447}} - 0.33 \right) \quad \left(\frac{W_A}{W_R} > 1 \right) \quad \text{(III.5)}$$

Où $\frac{I_{A144}}{I_{R613}}$ correspond à l'intensité relative du cas de faible teneur en anatase, et $\frac{I_{A399}}{I_{R447}}$ pour le cas de forte teneur en anatase. Ensuite, l'intensité relative est tracée en fonction du rapport WA / WR, où WA et WR sont la fraction massique d'anatase et de rutile, respectivement. Une fois la valeur de WA / WR déterminée à partir du tracé et sachant que WA + WR = 1, le pourcentage de chaque phase peut être déterminé.

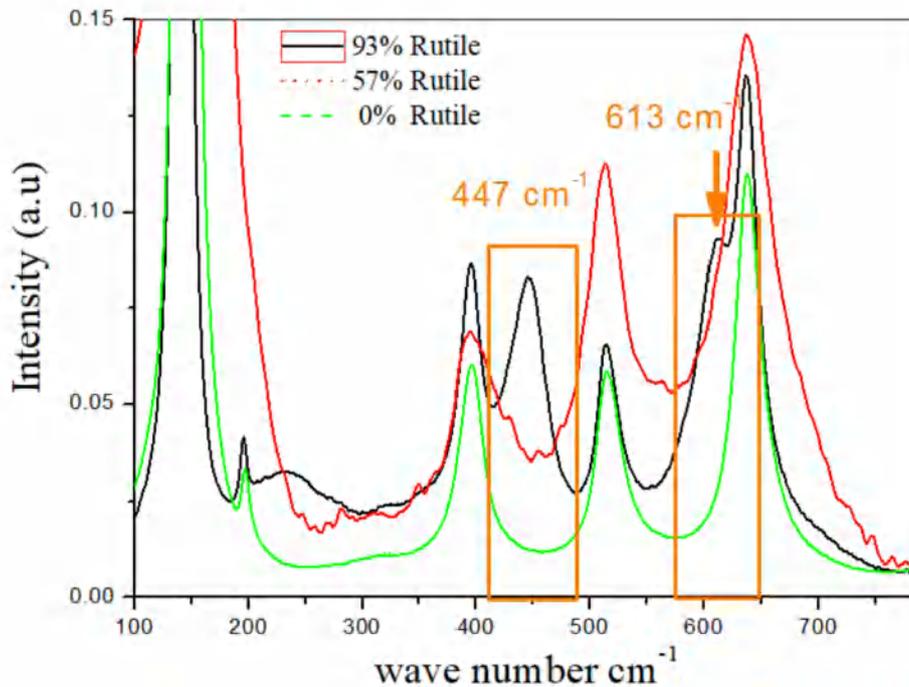


Figure III.9 : Spectres Raman d'échantillons ayant des proportions de rutile différentes.

Le pourcentage de rutile calculé à partir de DRX en fonction du pourcentage calculé à partir de la spectroscopie Raman est présenté sur la (Figure III.10). La fonction est apparemment linéaire. L'augmentation de la concentration de rutile par DRX conduit à une augmentation de rutile estimée par Raman. Nous détectons le rutile dans le Raman lorsqu'il est observé par DRX. Les fractions de phase rutile déduites par Raman sont toutes plus faibles. Le

DRX est plus sensible que la spectroscopie Raman pour détecter la phase rutile, contrairement à la phase anatase.

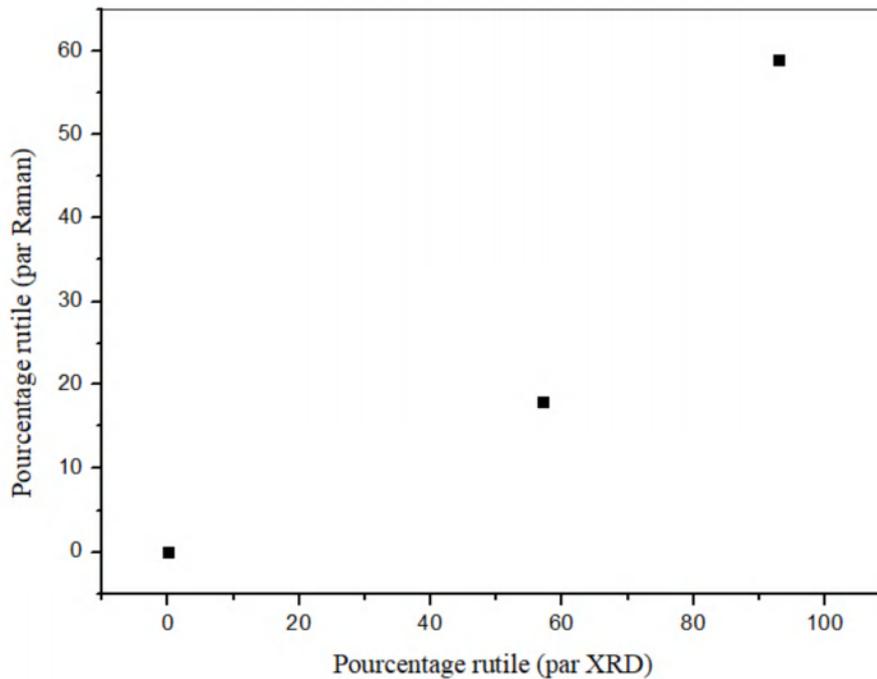


Figure III.10 : Variation du pourcentage de rutile calculé à partir des DRX par rapport le pourcentage calculé à partir de la spectroscopie Raman.

III.2.2.1.3 Microscope électronique à balayage

Pour vérifier le rôle des ions dissous des additifs dans le changement de la morphologie des particules, la Figure III.11 présente les images MEB de poudres de TiO₂ synthétisées, a) TiO₂ à température ambiante, b) TiO₂ calciné à 800°C, c) avec un ajout de HCl à 600°C et d) avec addition de NaOH à température ambiante. Les images MEB suggèrent la formation d'agglomérats sphériques reliés les uns aux autres, ayant une taille de l'ordre de µm. Ces agglomérats sont constitués de particules plus petites dont la taille augmente avec la température de recuit (Figure III.11 a et Figure III.11 b). Il a également été constaté que le pH de la solution affecte la formation de phase, la morphologie structurale et la taille. La taille des agglomérats est plus faible pour l'échantillon obtenu avec l'addition de HCl et ayant un pH de -1,5 (Figure III.11 c). Par ailleurs la formation d'agglomérats et de petites particules de forme irrégulière commence dès le début de la réaction en solution avec NaOH à PH=13,5. L'augmentation des agglomérats est attribuée à la concentration croissante en H⁺, qui favorise

la neutralisation des particules chargées et donc leur agglomération par la force de Van Der Waals [106]. Les r

ésultats montrent que l'ajout d'ions Na⁺ conduit à une morphologie sphérique (Figure III.11 d). Il a été montré dans la littérature que, dans les milieux acides et alcalins, la forte charge répulsive entre les particules réduit la probabilité de coalescence et un sol plus stable peut se former. Les études de Su et al, ont indiqué que l'isoélectrique de la poudre de TiO₂ varie entre les plages de pH de 5 à 6,8 [107].

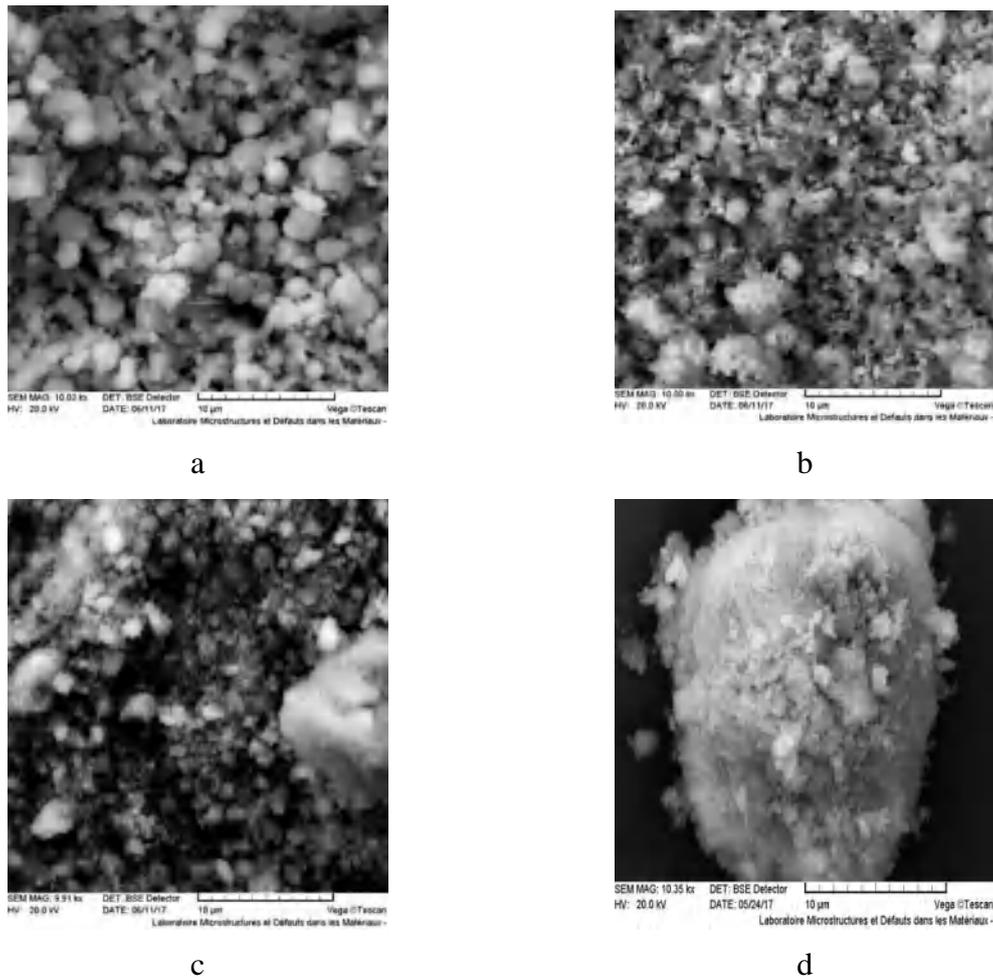


Figure III.11 : Effet de différents additifs sur la morphologie. Image MEB de poudres de TiO₂ synthétisées : (a) TiO₂ à température ambiante, (b) TiO₂ calciné à 800°, (c) TiO₂ avec addition de HCl à 600°C et (d) TiO₂ avec addition de NaOH à température ambiante.

III.3 Elaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnO non dopées et dopées par voie Sol-Gel

III.3.1 Procédé expérimental

III.3.1.1 Préparation de la solution pure

Le protocole de synthèse des nanoparticules de ZnO nécessite la préparation de deux solutions : La première solution consiste à dissoudre 21,95 g de précurseur d'acétate de zinc hydraté ($[\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, > 99,9 %) dans un volume de 110 ml d'eau.

Dans la deuxième solution on dissout 0.5g d'acide citrique dans 110 ml d'éthanol. On mélange à température ambiante les deux solutions. La solution obtenue est mise sous agitation magnétique pendant 5 heures afin d'obtenir un gel homogène. Le montage d'élaboration du gel est représenté dans la (Figure III.12) :

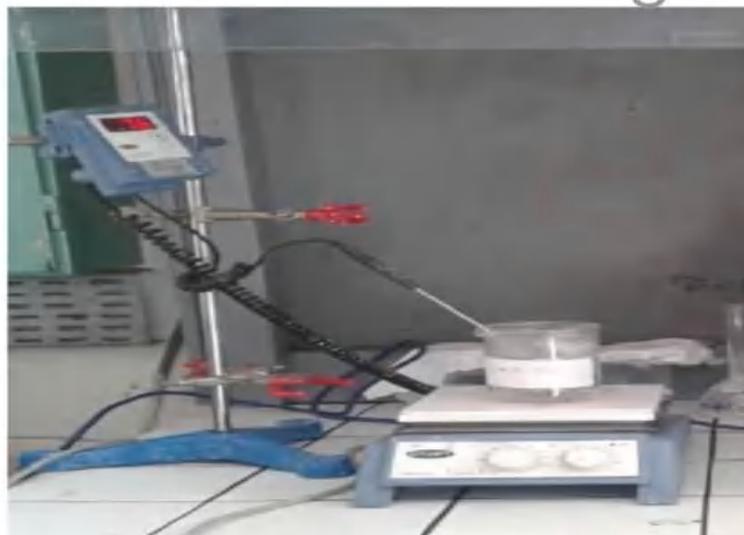


Figure III.12 : Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des poudres par la Voie sol-gel.

Par la suite, l'ensemble de la solution est introduit dans une étuve à température de 80°C pour subir les conditions de séchage supercritique de l'éthanol et ainsi obtenir des nanopoudres d'aérogels.

III.3.1.2 Préparation de la solution dopée par Al

Afin de préparer la solution dopée Al nous avons suivi le même procédé utilisé pour la préparation de la solution pure. Notons que les dopants et l'acétate de zinc d'hydraté ont été

dissous dans le même solvant (l'éthanol). Le précurseur choisi pour le dopage d'Al est AlCl₃ avec des taux massiques de dopage de 0%, 10% et 20%.

III.3.1.3 Traitement thermique des nanoparticules

a) Four RTP

Le traitement thermique est une opération qui consiste à éliminer toutes traces de chaînes organiques, de vapeur d'eau et de solvants dans les aérogels et former la cristallisation du gel. Ce traitement s'effectue dans un four à lampes infrarouges, dit four RTP (Figure III.13), dans la gamme allant de 500°C à 900°C afin de cristalliser le gel. Dans ce cas, les échantillons sont placés dans des creusets en céramique. Nous ne sommes pas allés au-delà de 900°C pour éviter la densification complète du matériau.

Le procédé de recuit thermique rapide ou RTP (Rapid Thermal Processing) est largement utilisé dans la fabrication des composants électroniques. Les fours à lampe, dont le mécanisme de chauffage est complètement différent des fours convectifs, sont basés sur le transfert optique de l'énergie vers les échantillons à traiter grâce à la lumière émise par de puissantes lampes halogènes en tungstène. Le contrôle des températures se fait à l'aide d'un thermocouple situé près d'une des lampes.

Le recuit RTP permet une montée rapide à la température de recuit. Le refroidissement de l'échantillon se fait toujours à l'air et est donc nettement plus lent. Un profil type de température utilisé dans le cadre de notre étude est présenté sur la (Figure III.14). Nous voyons que la montée en température est extrêmement rapide, de l'ordre de 200°C/min, ce qui est très différent des résultats rapportés dans la littérature où la rampe est de l'ordre de 15°C/min [108]. Les durées des recuits sont mesurées à partir du moment où la température du four atteint la consigne, et jusqu'à l'arrêt du chauffage. L'échantillon est ensuite laissé plusieurs heures et n'est retiré que lorsque sa température est égale à l'ambiante.



Figure III.13 : Four RTP avec l'emplacement des lampes infrarouges et l'emplacement des échantillons.

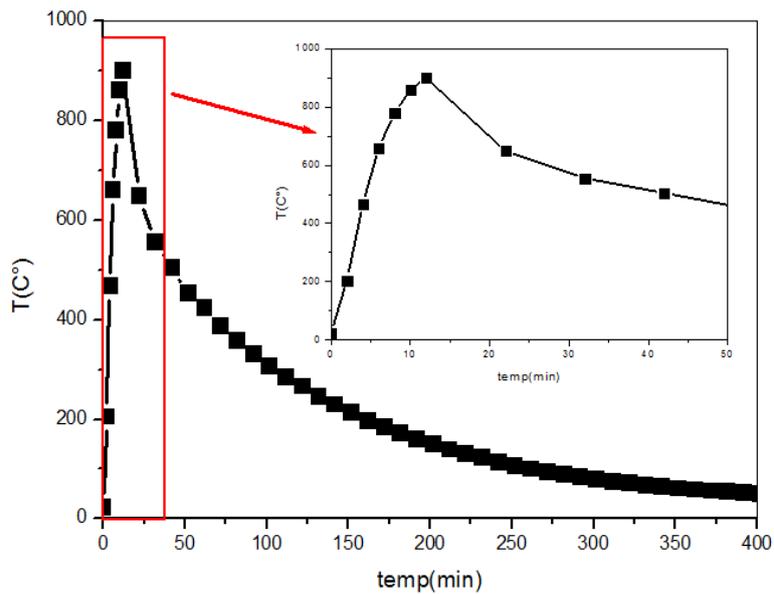


Figure III.14 : Cinétique de chauffage et de refroidissement du four IR pour une température de consigne de 900°C.

La couleur des échantillons dépend à la fois du niveau de dopage et de la température du recuit. Elle est schématisée sur la (Figure III.15). Le ZnO pur passe d'une couleur grise lors du recuit à 500°C à une couleur blanche lors du recuit à 900°C. Lors du dopage Aluminium, le ZnO recuit à 500°C passe à une couleur jaune foncé, qui s'éclaircit et vire au blanc lors du

recuit à plus haute température. La couleur de tous nos échantillons est stable au moins sur quelques semaines.

La couleur grise du ZnO est attribuée à des lacunes d'oxygène, tandis que le ZnO de couleur blanche présente en général des lacunes en zinc. La couleur jaune par contre est associée à des lacunes en oxygène en surface. Elle n'est en général pas stable elle apparait à forte température et disparaît dès que l'échantillon est refroidi. Des caractérisations complémentaires sont nécessaires à la compréhension de ce changement de couleur.

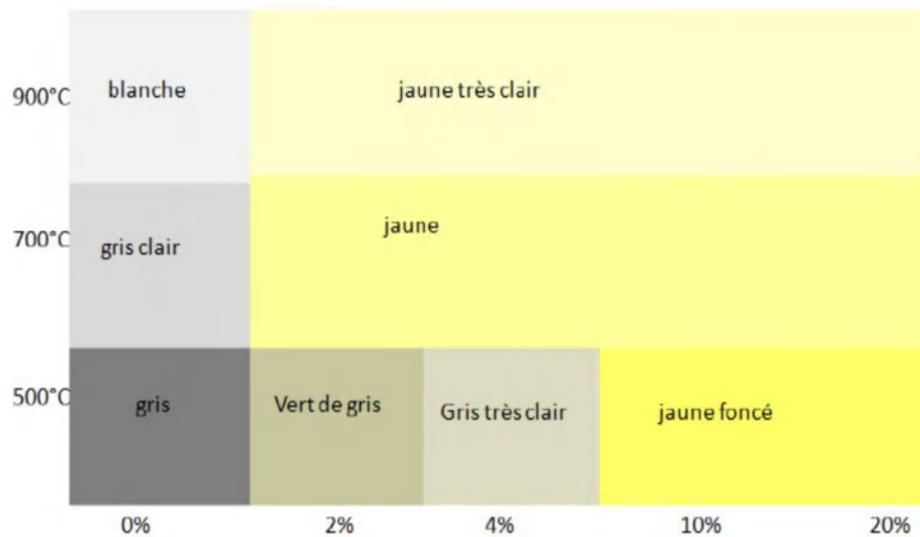


Figure III.15 : Schématisation des couleurs des poudres de ZnO pur et dopé pour différentes températures de recuit RTP.

b) Four à Micro-onde

Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé un four micro - ondes domestique conventionnel, fonctionnant à une fréquence de 2.45GHz et dont la puissance peut être fixée à 90W, 360W, 600W ou 800W.

Les portes échantillons peuvent également absorber les micro-ondes et transférer la chaleur vers l'échantillon, affectant ainsi les résultats. Les creusets en céramique utilisés dans les fours conventionnels éclatent dans le four micro-ondes, ce qui suggère un échauffement à des températures très élevées (Figure III.16). Nous nous sommes donc limité à l'utilisation de Bêchers en verre, qu'il nous est possible de toucher même après exposition pour environ 10 minutes à une puissance de 800W.



Figure III.16 : Creuset en céramique fracturé après exposition à une puissance MW de 800W.

L'effet du recuit micro-ondes est tributaire de l'absorption des micro-ondes par l'échantillon, qui est elle-même liée à sa microstructure et à la concentration des porteurs libres. Pour maximiser l'effet du recuit micro-ondes, nous avons utilisé la puissance micro-ondes maximale de 800W dans la suite de cette étude.

Lors des tentatives de recuit micro-ondes du ZnO non dopé, aucune perte en masse du gel n'est observée, ce qui confirme la très faible absorption de la puissance micro-onde par l'échantillon. Pour un dopage à 2%, la perte en masse est de l'ordre de 10%, suggérant un échauffement jusqu'à environ 100°C. Lorsque l'échantillon est dopé à 4%, la perte en masse est de l'ordre de 20%, ce qui correspond à un échauffement jusqu'à environ 200°C. Il n'a pas été possible de mesurer la perte en masse de l'échantillon dopé à 10% car l'échantillon a complètement fondu. L'effet du recuit micro-ondes sur l'échantillon dopé à 20% a été plus spectaculaire : Nous avons assisté à une combustion avec apparition de flammes et qui s'est arrêtée spontanément au bout de quelques minutes, probablement lorsque tout le composé organique a été éliminé (Figure III.17).

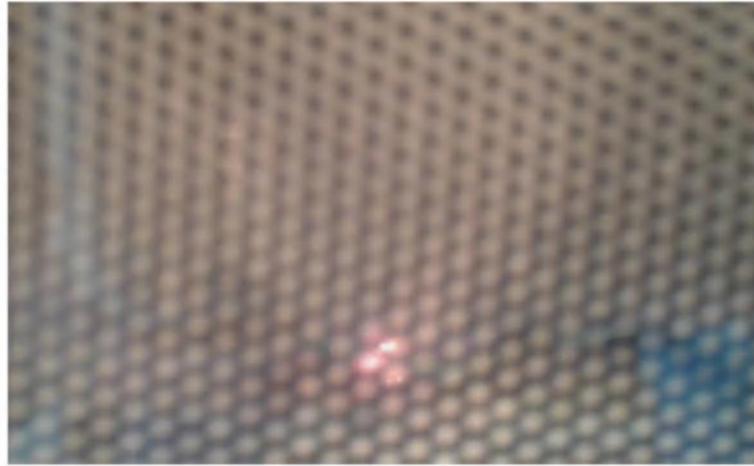


Figure III.17 : Combustion d'un gel de ZnO dopé Al à 20%.

Tous ces échantillons dopés et non dopés ont été soumis à un recuit RTP à 500°C pendant une heure, pour s'assurer de l'élimination de toutes les impuretés. La correspondance entre la perte de masse de l'échantillon a été mesurée pour le chauffage RTP et présentée sur la figure (III .18)

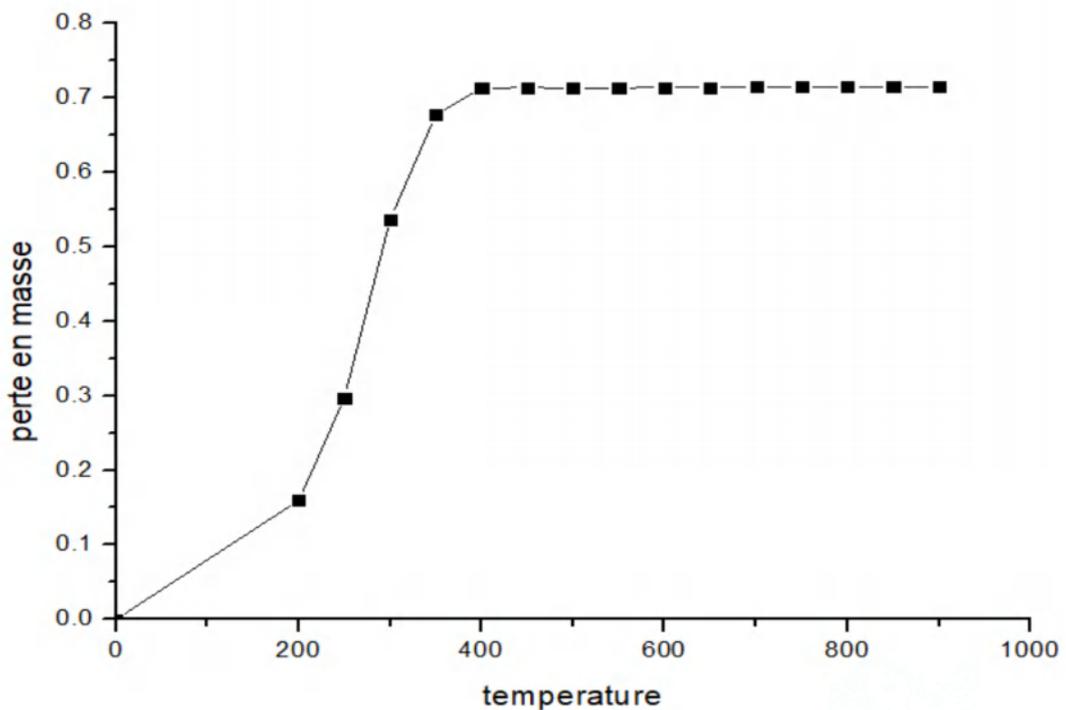


Figure III.18 : l'évolution de la perte en masse $\frac{\Delta m}{m}$ avec la température du recuit

Les échantillons recuits dans le four micro-ondes ont une couleur grise pour les échantillons dopés à 2% et 4%, et une couleur blanche pour l'échantillon dopé à 20%. Ceci est également cohérent avec l'estimation de la température du recuit par la comparaison avec le recuit RTP. En effet, les échantillons faiblement dopés ont une température de recuit équivalente à 500°C, tandis que l'échantillon dopé à 20% a atteint des températures supérieures à 900°C ce qui lui donne une couleur blanche.

III.3.2 Résultats

III.3.2.1 Caractérisations structurales

III.3.2.1.1 Diffraction des RX

a) Résultats DRX des poudres ZnO recuit au four RTP

La Figure III.19.a) représente le diagramme de DRX pour des échantillons non dopés et dopés à 20%, recuits à 500°C. Les pics correspondants à la structure hexagonale (wurtzite) (Card JCPDS N° 36-1451) sont visibles dans tous les cas. Dans le cas du dopage à 20%, nous voyons apparaître plusieurs pics de faible intensité, notamment à 58° que nous n'avons pas encore réussi à identifier. Ces pics correspondent probablement à des formes de sous oxides d'Aluminium car ils ne sont pas observés pour le ZnO non dopé, ou faiblement dopé. À 700°C, ces pics disparaissent et nous voyons apparaître les pics de la phase spinelle ZnAl₂O₄ Figure III.19.b). Ainsi donc, les deux phases de ZnO et AlO_x sont ségréguées dans le gel et lors du recuit à basse température puis s'amalgament lorsque l'on augmente la température à 700°C. Les grains de ZnO sont purs pour une température de de recuit de 500°C, ce qui explique que la taille des grains reste indépendante du dopage. À 700°C nous avons amalgamation du ZnO et de l'aluminium, ce qui conduit à la diminution de la taille des grains.

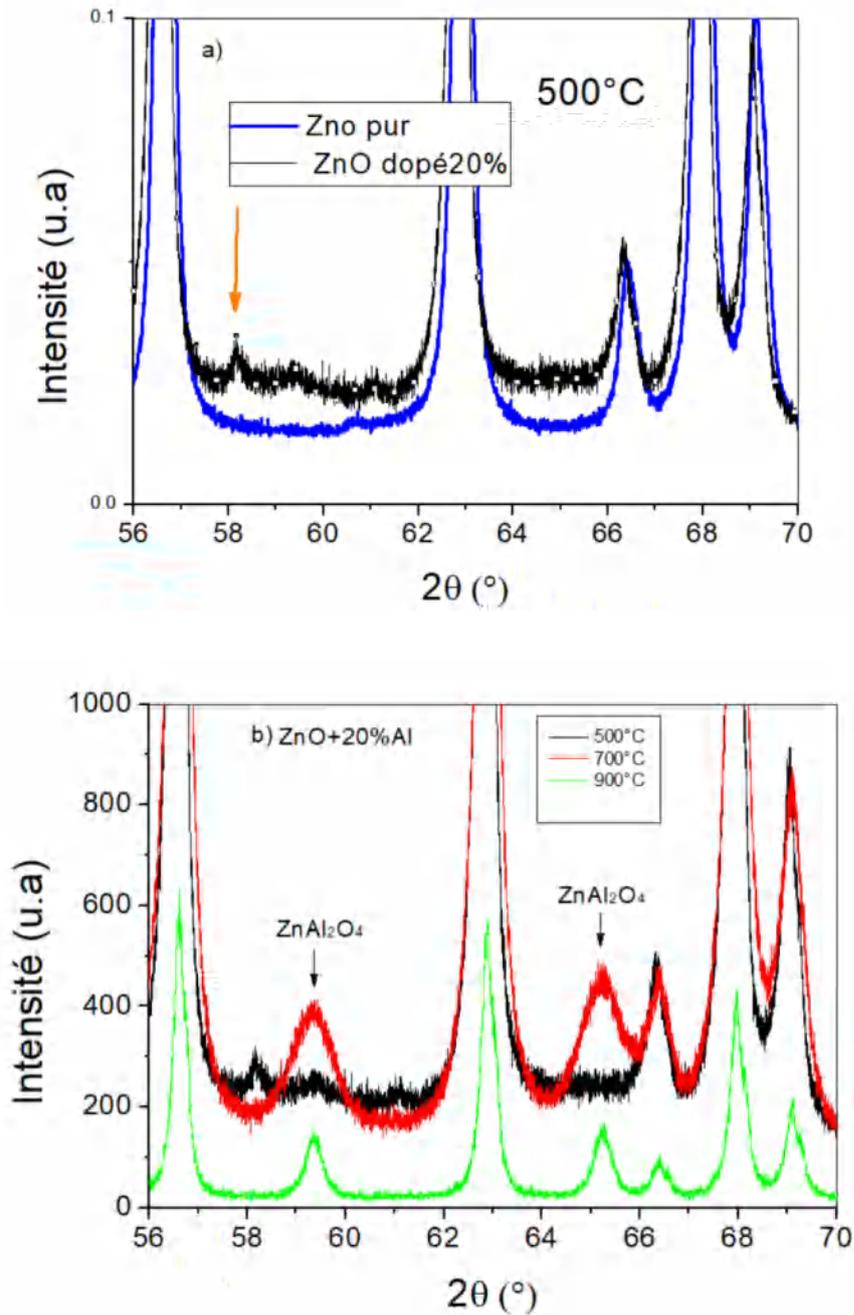


Figure III.19 : Diagramme DRX pour des échantillons a) non dopés et dopé à 20%, recuits à une température de 500°C b) des échantillons dopés à 20% et recuits à différentes températures. Noter la disparition du pic à 58° et l'apparition des pics de la phase spinale.

Les spectres de diffraction, nous ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nano-cristaux de ZnO pures et dopées. Cette dernière est calculée à partir de l'équation de Scherrer [109].

$$D = \frac{0.9 \lambda (nm)}{\beta (2\theta_{hkl}) \cos \theta_{hkl}} \quad (III.6)$$

Où :

- D (nm) : Taille apparente des cristallites
- K est une constante égale à 0,94
- λ (nm): Longueur d'onde de la raie α du cuivre ($\lambda=1.542\text{\AA}$)
- β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction
- θ l'angle de diffraction.

La Figure III.20 présente l'évolution de la taille des grains de ZnO en fonction de la température pour des échantillons ayant des dopages différents.

Nous observons, pour le ZnO non dopé une augmentation continue de la taille des grains avec la température du recuit. Ce résultat est conforme aux tendances observées dans la bibliographie. Le dopage par aluminium n'induit pas de modification significative de la taille des grains pour un recuit à 500°C. Nous observons une réduction significative de la taille des grains à 700°C, puis une augmentation à 900°C. Nous ne voyons pas de différence significative en taille des grains entre les différents niveaux de dopage.

La baisse de la taille des grains lors du dopage par l'aluminium est associée à la création des défauts et surtout à la perte de mobilité de l'oxygène en présence de dopage à l'aluminium. Au-delà de la température de 700°C, la formation de la phase spinelle ZnAl₂O₄, occupent l'aluminium, ce qui augmente la mobilité de l'oxygène amenant au grossissement de la taille des grains.

Nous observons qu'à la température de 700°C, la taille des grains semble indépendante du taux de dopage, l'aluminium semble bloquer la diffusion de l'oxygène dans le matériau. L'effet de diminution de la taille des grains dans les échantillons dopés par rapport aux non dopés est observé aussi à T=900°C

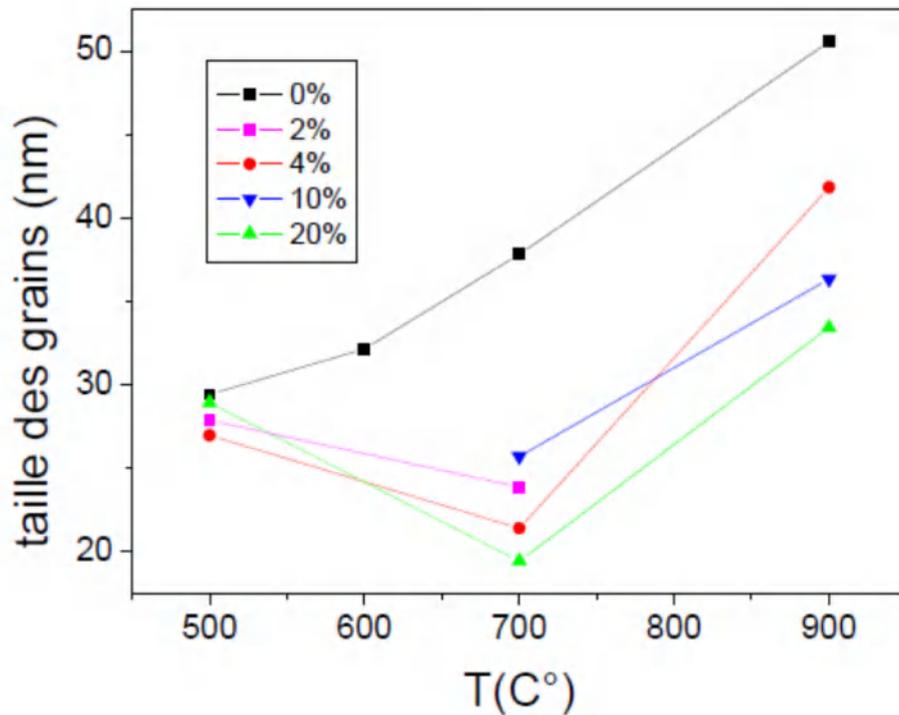


Figure III.20 : variation de la taille des grains de ZnO avec la température de recuit et pour différents taux de dopage.

b) Résultats DRX des poudres ZnO recuits par micro-onde

La figure III.21 présente le diagramme de DRX pour des échantillons dopés 10% Al et recuit à 900°C dans le four et à 800 Watt par micro-onde. Dans les échantillons recuit par micro-onde, il y a apparition d'un pic de la phase spinelle à 59,44° et 65,31 et disparition des pics de ZnO à 58° et 61°.

Au dopage de 10%, il semble que la température effective atteinte dans le recuit micro-onde est au maximum de 700°C comparée avec la courbe de DRX pour les échantillons dopés à 10% et recuit à 700°C dans le four RTP.

Par ailleurs l'augmentation du dopage à 20% montre l'identité exacte des diagrammes de DRX pour les deux types de traitements comme la montré la Figure 22 :

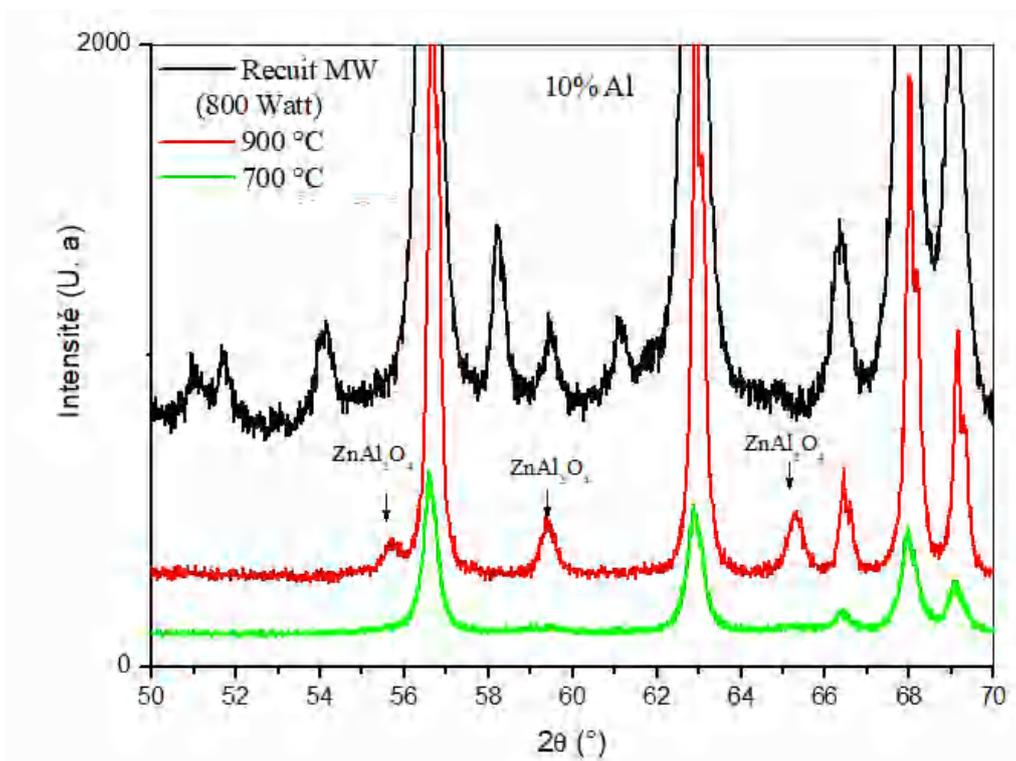


Figure III.21 : Diagrammes DRX pour des échantillons de ZnO dopés à 10% recuits par RTP et Micro-ondes.

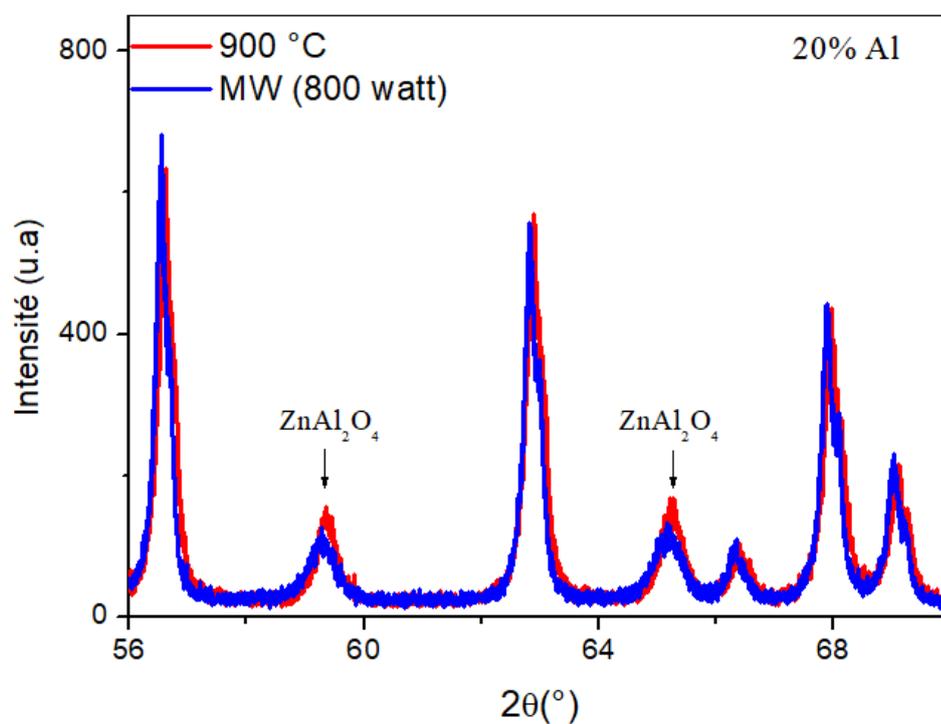


Figure 22 : Diagramme DRX pour des échantillons de ZnO dopés 20% recuits par RTP et Micro-ondes.

L'estimation des tailles des cristallites par la formule de Scherrer permet de constater leur caractère nanométrique. La taille des grains, estimée à partir des mesures de DRX est donnée sur la Figure III.23. On voit que pour les échantillons dopés à moins de 10%, la taille des grains est équivalente à celle d'un échantillon recuit entre 500°C et 700°C, tandis que l'échantillon dopé à 20% à une taille de grains plus grande qui correspond à une température de recuit supérieure à 900°C. Il est intéressant d'observer que dans le cas du recuit micro-onde, plus le dopage augmente, plus la température effective augmente. Le dopage augmente la température de recuit de l'échantillon qui brûle à 20% en Al.

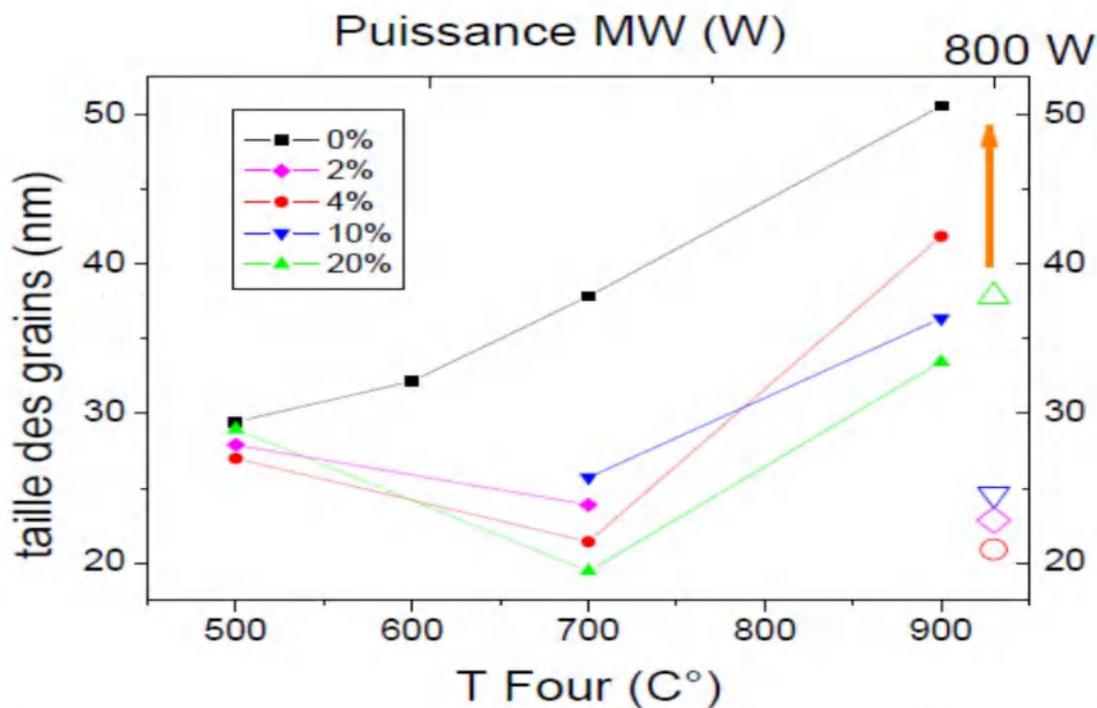


Figure III.23 : Comparaison de la taille des grains pour différents niveaux de dopage et pour différents recuits MW et RTP.

III.3.2.1.2 Microscopie électronique à balayage

a) Effet de recuit RTP sur la morphologie des poudres ZnO pures et dopées

La Figure III.24 montre les images MEB pour du ZnO pur et dopé à 20% à différentes températures de recuit. Les échantillons de ZnO non dopé sont constitués de grains de taille nanométrique. La taille des grains augmente avec la température du recuit, comme attendu à partir des résultats de DRX. Nous observons un début de densification du ZnO à 900°C. En dessous de 600°C, aucune densification de ZnO ne se produit, la densification totale des nanoparticules se

produit à une température de 1150°C. Entre les deux températures nous avons une densification partielle du ZnO.

Les échantillons fortement dopés à l'Aluminium sont constitués de feuillets sur la surface desquelles on observe une croissance granulaire. La croissance en feuillets lors du dopage par aluminium en solution a déjà été observée et est expliquée comme suit : Initialement, la solution est acide et la présence de AlO_2^- ralentit la croissance des plans (0001) en réagissant avec Zn^{2+} . Ainsi donc, la croissance latérale selon les plans (0110) est favorisée et conduit à la formation de feuillets. Le PH de la solution devient ensuite neutre et nous observons la formation de nanoparticules sur la surface de ces feuillets [110].

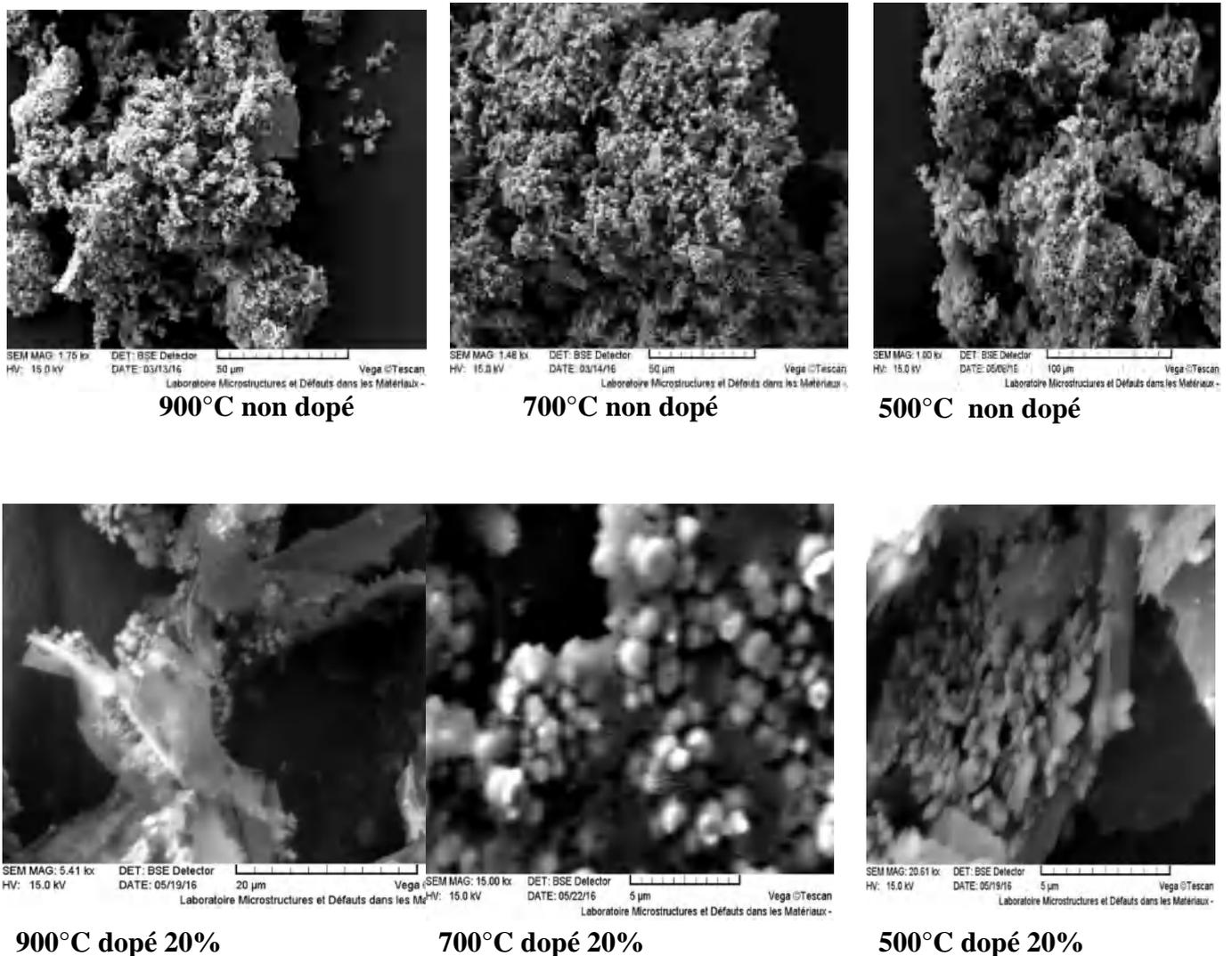


Figure III.24 : Micrographies MEB des nanopoudres de ZnO pur et dopé à 20% à différentes températures de recuit.

b) Effet de recuit Micro-ondes sur la morphologie des poudres ZnO pur et dopées

La Figure III.25 présente des images MEB d'un échantillon dopé à 20% recuit dans un four micro-ondes à 800W. Nous retrouvons les mêmes structures en nanorubans que pour les échantillons recuits dans le four RTP.

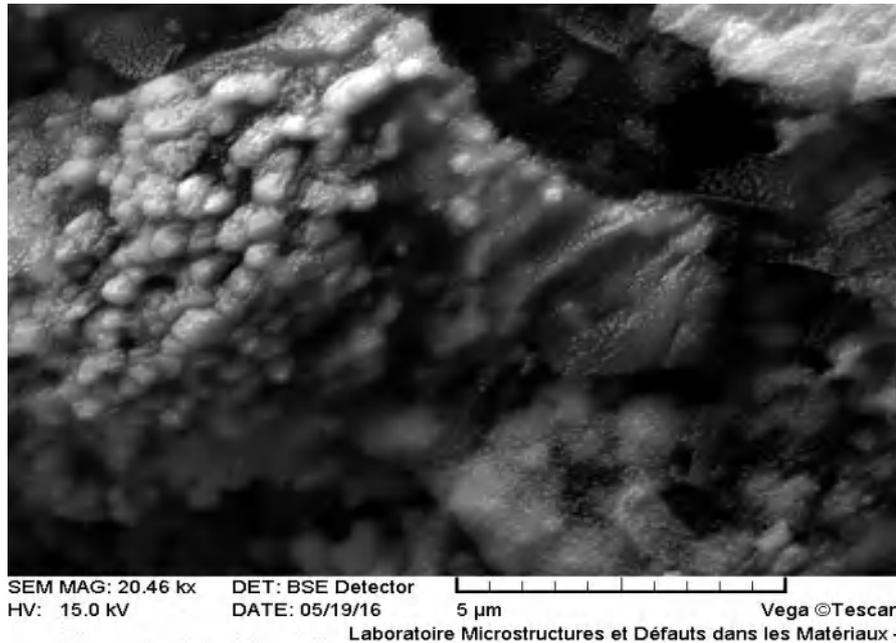


Figure III.25 : Images MEB d'un échantillon de ZnO dopé à 20% et recuit dans un four micro-ondes à 800W.

c) Effet de la température de la solution

Nous avons étudié l'effet de la température de séchage de la solution dans l'étuve et dans le four micro-ondes sur la morphologie des nanoparticules de ZnO non dopé. Après séchage de la solution, tous les échantillons ont été recuits à 500°C durant une heure. Les mesures de DRX donnent une taille de particules de l'ordre de 28 nm pour tous les échantillons, ce qui est cohérent avec la température de recuit utilisée. Les images MEB des différents échantillons sont représentées sur la (Figure III.26). L'effet du recuit dans l'étuve est conforme aux résultats de la littérature. Nous observons la formation de nanofils ayant une longueur de l'ordre de 0.4 µm pour une température de solution à 87°C (consigne de 160°C), tandis que les particules sont quasi exclusivement sphériques pour un échantillon séché à 25°C. La correspondance entre la température de consigne et la température de la solution a été étalonnée

Chapitre III: Elaboration et caractérisation des poudres ZnO et TiO₂

en utilisant 200ml d'eau où après un temps assez long dans l'étuve à la température de consigne T_C , on mesure sa température réelle T_R (Tableau III.1).

Température de consigne (°C)	80	120	160	220
T_{Eau} (°C)	55	76	87	92

Les images des échantillons séchés par micro-ondes sont complètement différentes. Nous observons ce qui semble être des nanofils pour une puissance de 90W et 360W. Leur densité semble baisser lorsque la puissance micro-ondes augmente et nous avons disparition des nanofils et apparition d'agglomérats sphériques à 800W. Il a été rapporté que la vitesse de formation des nanofils est supérieure lors de l'utilisation des fours micro-ondes. Ce résultat est confirmé par nos expériences. A priori, le processus de croissance s'arrête lorsque la solution est sèche, ce qui prend quelques minutes à 360W, et environs 4 heures pour le séchage à 87°C. Les nanofils obtenus dans les deux étant de longueur comparable, la vitesse de croissance dans le four micro-ondes est donc environs 10 fois plus rapide. La disparition des nanofils lorsque la puissance micro-ondes augmente est plus difficile à expliquer, et nécessite des expériences complémentaires.

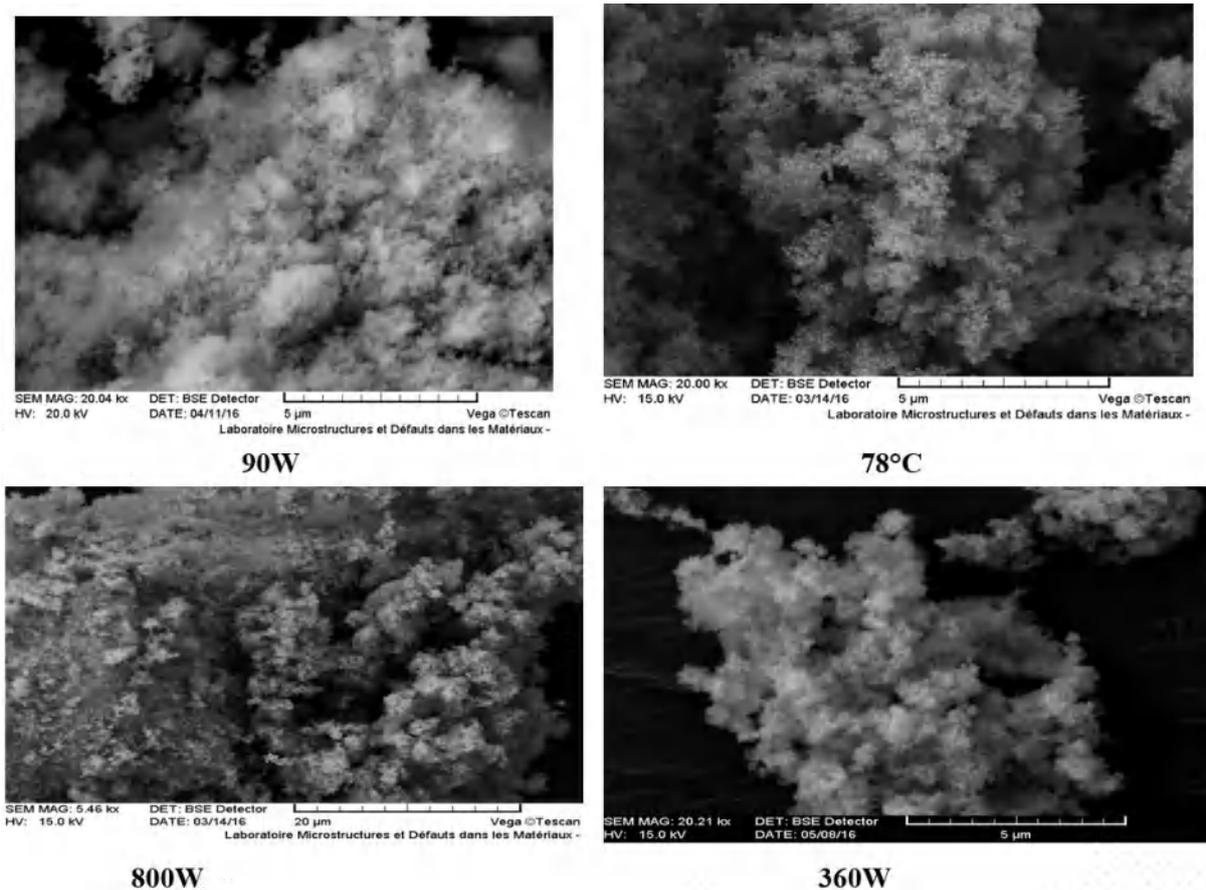


Figure III.26 : Images MEB de nanostructures de ZnO non dopé pour différentes températures de séchage de la solution recuit.

III.3.2.2 Caractérisation optique

III.3.2.2.1 Photoluminescence

a) Effet de dopage

Nous avons caractérisé des poudres de ZnO pur et dopé aluminium par la photoluminescence (PL), les mesures ont été effectuées dans la gamme d'onde allant de 350 à 800 nm. Ces mesures ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre utilisant un laser He-Cd émetteur dans l'UV à 325 nm comme une source d'excitation.

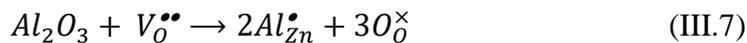
La (Figure III.27) montre que pour le spectre de la photoluminescence PL dans le ZnO dopé et non dopé révèle un comportement de luminescence différent d'un d'échantillon à un autre. Dans le cas de ZnO pur, le spectre PL présente deux bandes d'émission. La première bande autour de 381 nm, qui est attribué à l'émission excitonique (l'émission ultraviolet (UV)) entre un électron proche de la bande de conduction BC et un trou de la Bande de valence BV.

La recombinaison donne lieu à un photon dont l'énergie est celle du gap de ZnO [111]. La deuxième bande large d'intensité importante comprend deux pics d'émission verte et rouge. Elles sont localisées successivement aux longueurs d'onde à 516 et 605nm dans le ZnO pur, (voir la déconvolution des spectres). La bande de luminescence verte est liée aux lacunes d'Oxygène [112] La luminescence rouge est liée aux groupes OH dans la surface [113]. Il est à noter que la bande de luminescence verte a été le plus souvent observée comparé à celle rouge [114].

Pour la poudre ZnO dopé 20% d'Al, la convolution de spectre de photoluminescence fait apparaître d'autres pics d'émission ; le pic d'émission bleu à 482 nm correspond aux états de surface et le pic d'émission violet à 403 nm correspond aux lacunes de Zn [115]. On remarque un léger déplacement de l'émission UV de 383 à 403 nm dans des nanopoudres dopé Al.

Ce déplacement a été généré par la substitution des atomes Al dans les sites de Zn [116,117]

L'incorporation de l'Aluminium dans la matrice ZnO été traduit par la diminution de l'intensité des bandes PL (Figure III.28). Lorsque l'élément Al est dopé dans le ZnO, les ions Al vont consommer les ions O subsistants et diminuer la concentration d'oxygène interstitiel. De plus, l'Al est introduit pour réduire la concentration des lacunes d'oxygène selon la réaction [118]



Un petit épaulement à droite compris entre 612 et 798 nm qui correspond à la bande d'émission rouge semble nettement dans les échantillons dopés avec l'Al, cet épaulement pourrait confirmer l'incorporation les atomes d'Al (de petit rayon) dans le réseau de ZnO [119]

Les caractéristiques PL montrent que la qualité optique se dégrade progressivement avec l'augmentation de la concentration en Al.

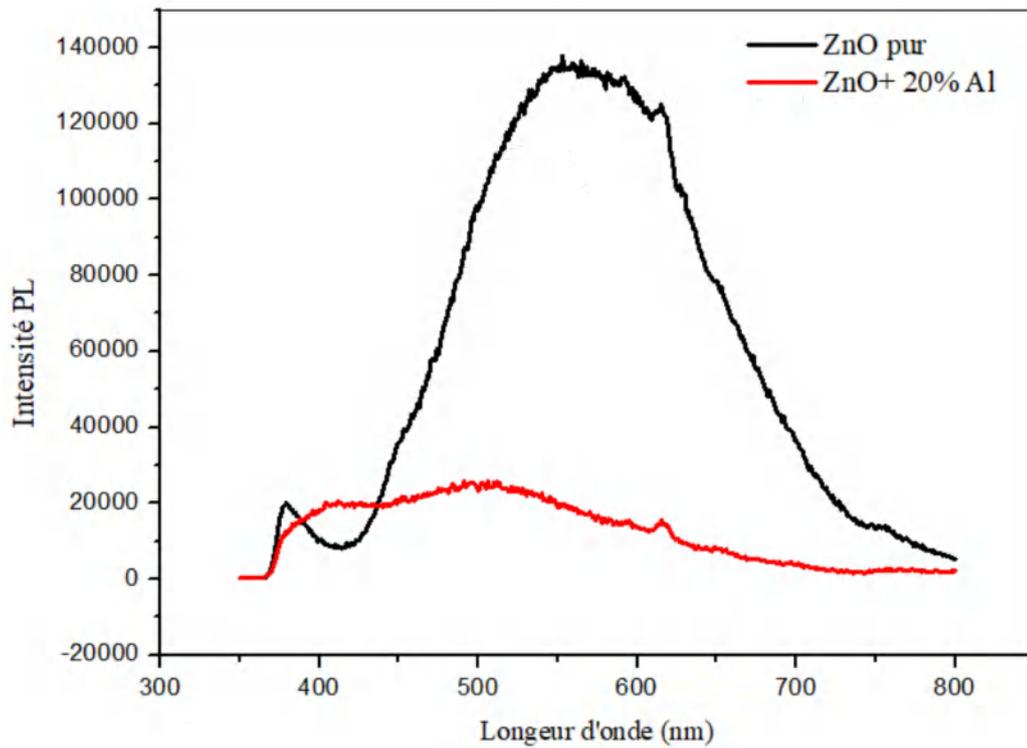


Figure III.27 : Les spectres de photoluminescence de ZnO non dopé et dopé calciné à 450° ($\lambda_{exc}=350$ nm).

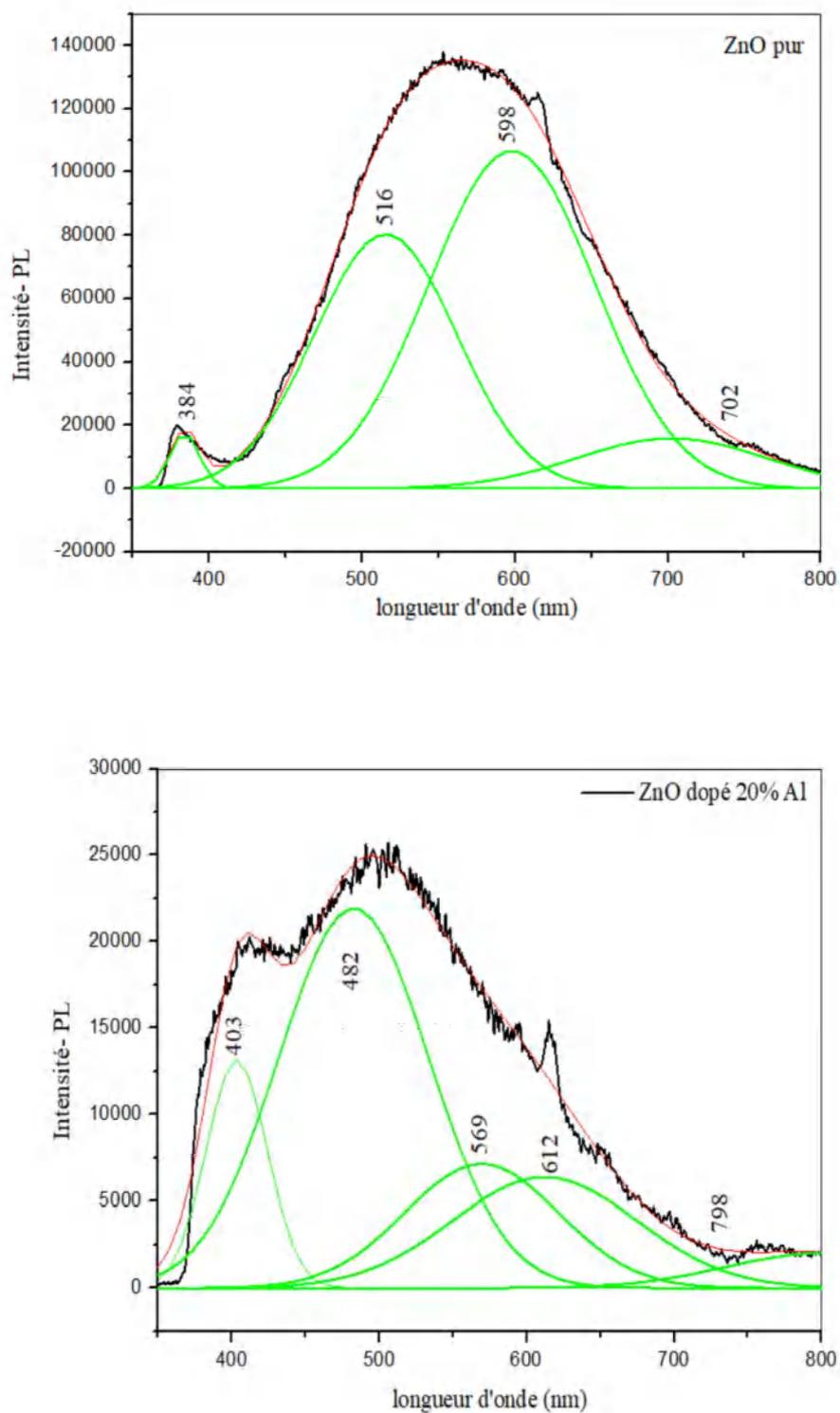


Figure III.28 : La déconvolution des spectres PL de ZnO non dopé et dopé calciné à 450° ($\lambda_{exc}=350$ nm).

III.4 Dégradation photocatalytique de bleu de méthylène dans l'eau

Le photo catalyseur du type nanométrique est d'un intérêt considérable en raison de l'application de sa nouvelle technologie pour la dépollution de l'eau et la préservation de l'environnement. ZnO et TiO₂ sont parmi les semi-conducteurs photo catalyseurs le plus utilisé pour l'élimination de plusieurs polluants (pesticides, colorants, ...).

III.4.1 Méthode expérimentale

III.4.1.1 Réactifs

Dans cette étude, la préparation de toutes les solutions a été réalisée en utilisant de l'eau ultra pure et les différents réactifs employés ont été utilisés sans purification préalable et à PH libre et fixée.

- Dioxyde de Zinc ZnO non dope et dope Al, HCl, NaOH, préparées précédemment
- Dioxyde de TiO₂ pur et dope HCl, HF, NaOH, NaCl

Bleu de méthylène : Le bleu de méthylène est pris comme molécule modèle de la dégradation photo catalytique, il est très utilisé en médecine comme antiseptique et aussi dans d'autres domaines tels que la biologie, la chimie, l'industrie textile...etc. Ce colorant est aussi considéré un polluant potentiel de l'environnement car on trouve le dans la nature à cause des rejets fluides des industries du textile et a un impact direct sur les organismes vivants et l'environnement.

La dégradation de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV/Visible.

Les solutions ont été préparées par la dissolution dans l'eau distillé pure, des quantités adéquates du Bleu de Méthylène, et des réactifs solides. Les solutions de travail ont été préparées par dilution de la solution mère dans l'eau distillé pour obtenir les concentrations désirée en polluant

III.4.1.2 Réacteur photochimique

La dégradation du BM a été réalisée dans un réacteur en verre, en utilisant un volume constant de la solution de 100ml. Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis (L'irradiation ultraviolets). La solution a été agitée à une vitesse constante pour assurer l'homogénéité du système réactionnel.

Le PH a été mesuré avant et à la fin de chaque manipulation avec un PH –mètre.

III.4.1.3 Méthode de séparation du TiO₂ ou ZnO

Pour obtenir des résultats plus précis, il était primordial de séparer le catalyseur utilisé TiO₂ ou/ ZnO de la solution irradiée. Ceci a été effectué à l'aide d'une centrifugeuse SIGMA 3-30Ks avec une vitesse de rotation 25000 Tours/min, pour 20 minutes à une température 25°C

Les variations temporelles de la concentration de BM extrait dans la solution aqueuse après l'effet de catalyseur sont surveillées en détectant les changements de l'absorption maximale dans les spectres UV. La concentration du bleu de méthylène dégradé a été calculé par la loi de Beer-lambert, où l'absorbance

$$A = \varepsilon C l \quad (III.8)$$

ε : coefficientis d'adsorption molaire (l.mol⁻¹ cm⁻¹).

l : longueur du trajet parcourupar la lumière (cm)

C : concentration molaire (mol.l⁻¹).

L'évolution de l'efficacité de la dégradation en fonction de la concentration initiale du BM obtenue après 60 minutes de temps d'irradiation.

III.4.2 Résultat photo catalyse

III.4.2.1 Catalyseur TiO₂

La photo activité du TiO₂ a été étudiée en utilisant le bleu de méthylène (BM) comme polluant représentatif. La dégradation photo catalytique du bleu de méthylène peut être attribuée aux radicaux hydroxyles OH°. Ces radicaux sont formés par la réaction entre OH⁻ adsorbé à la surface de TiO₂ et les trous h⁺ dans la bande de valence. L'adsorption de BM sur la surface de TiO₂ ne s'est pas produite dans tous les cas. La (Figure III.29) montre les résultats de l'activité photo catalytique sur les échantillons de TiO₂ préparés avec l'ajout de NaOH, NaCl, HCl et HF et calcinés à 600°C.

La température de recuit optimale d'environ 500°C [120] ou 600°C [121] a été proposée pour que les couches minces sol-gel de TiO₂ aient une activité photo catalytique maximale. L'activité photo catalytique du TiO₂ préparé avec l'additif NaOH était meilleure que celle des échantillons préparés avec les autres additifs. Cet additif a contribué à augmenter le nombre de radicaux hydroxyles OH° à la surface du TiO₂, donc l'augmentation de la cinétique de dégradation. Le Na⁺ dans les films de TiO₂ peut affecter l'activité photo catalytique en modifiant la taille des particules [122] et une faible teneur en Na⁺ favorise une activité photo catalytique élevée [123]. Dans la solution à faible concentration en Na⁺, on observe une augmentation des

ions OH⁻, ce qui induit une bonne activité photo catalytique. Si cette concentration dépasse un seuil, leur adsorption sur la surface a pour effet de contrer la photo activité du TiO₂. L'échantillon additionné de NaOH était un TiO₂ biphasé (mélange anatase/rutile), et contient 83% de la phase rutile à 600°C. Cependant, Ohno et al., [124] ont rapporté que l'échantillon contenant la fraction de rutile la plus élevée dans les phases cristallines mixtes générant la meilleure photo activité dans le test de décoloration, par rapport à celle de l'anatase pure ou de la poudre de rutile pure. Le comportement photo catalytique a été expliqué sur la base des caractéristiques morphologiques. Ces résultats suggèrent que le photo catalytique d'un mélange anatase/rutile est plus efficace pour la dégradation du bleu de méthylène. Il a été indiqué dans la littérature que la valeur du pH affecte la dégradation photo catalytique des polluants organiques dans les suspensions aqueuses de TiO₂, ce qui est variable et controversé [125]. Il est bien montré que le degré de photo dégradation augmente avec la diminution du pH. Nos résultats montrent une bonne activité photo catalytique pour la solution d'échantillons avec des additifs NaOH qui a un pH = 9,1. Cela peut être lié à l'augmentation de la concentration en ions OH⁻ dans ce type de solution. Le bleu de méthylène (BM) ayant une configuration cationique, son adsorption a été favorisée en alcalin [126]. A pH basique, la vitesse de dégradation est élevée avec un changement rapide de la couleur de la solution. La cinétique de dégradation qui indique une photolyse du BM est améliorée par le pH acide de la solution qui est mis en évidence dans le cas des échantillons préparés avec HCl. Par conséquent, l'activité photo catalytique du TiO₂ préparé avec l'additif HCl était bonne malgré qu'il contienne 100% d'anatase. Pour des solutions dont le pH voisin de 7, la vitesse de dégradation est lente dans le cas d'échantillons préparés par addition de NaCl et de HF. La présence de Cl⁻ contribue au piégeage des radicaux OH[•] par adsorption à la surface du TiO₂ et à la formation de TiCl et H₂O, ce qui induit la réduction des radicaux OH[•] et diminue le degré de photo dégradation en présence de NaCl [127]. Les réactions suivantes décrivent l'ensemble du processus :



Le même mécanisme explique le comportement de l'échantillon préparé avec HF.

Dans d'autres études, il a été observé que le taux augmentait avec une augmentation du pH, présentant un maximum autour de pH 6,9-8,0 [128]. L'état de surface de la surface de

l'oxyde métallique a une influence considérable sur l'activité photo catalytique avec un pH variable. L'effet du pH peut être expliqué sur la base du point de charge zéro du TiO₂.

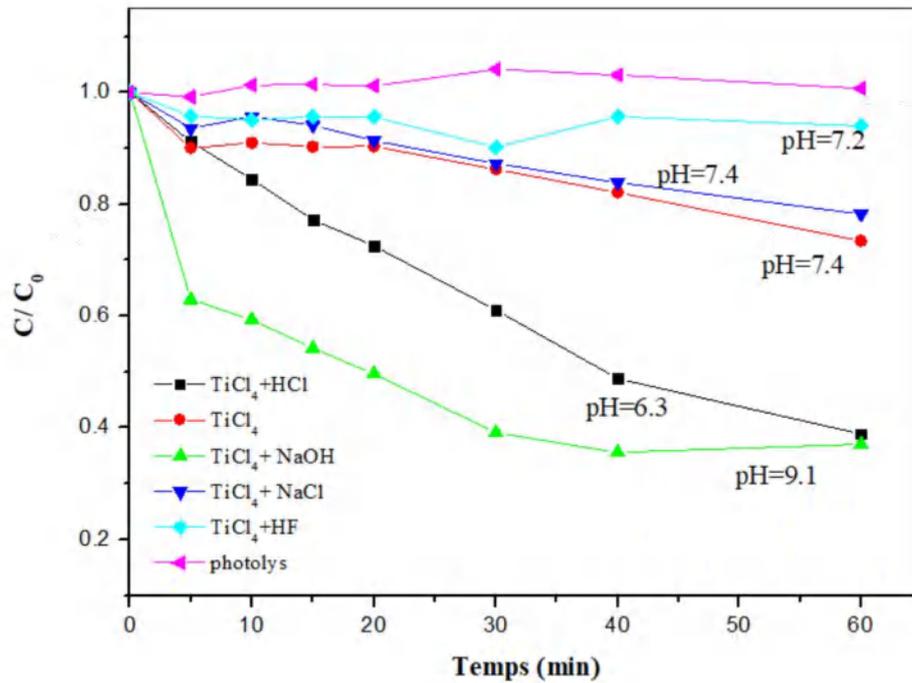


Figure III.29 : Effet des additifs sur la dégradation du BM obtenu par photo catalyse après 1 heures d'irradiation à $\lambda = 356\text{nm}$ pour des photo catalyseurs à base de TiO₂.

III.4.2.2 Catalyseur ZnO

La Figure III.30 montre l'évolution temporelle de la dégradation du BM pour des échantillons de ZnO non dopé et dopé d'Al à 700°C, On voit bien que pour le cas des nanoparticules calcinés à 700°C l'activité photo catalytique la plus élevée est obtenue pour le ZnO pur ensuite le ZnO dopé 20% Al.

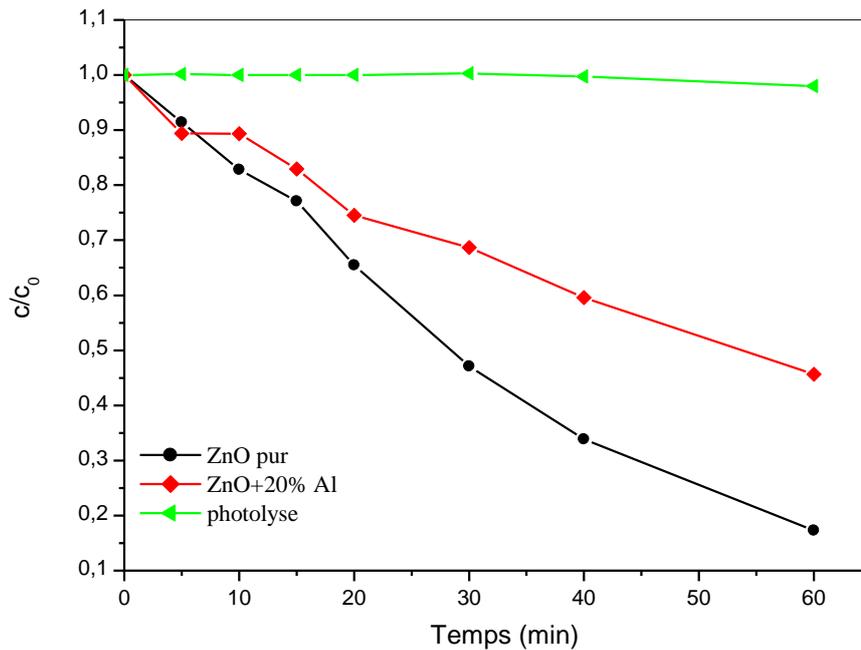


Figure III.30 : Effet des additifs sur la dégradation du BM obtenu par photo catalyse après 1 heures d'irradiation à $\lambda = 365\text{nm}$. pour des photo catalyseurs à base de ZnO.

ZnO pur calciné à 700°C montre la meilleure photo dégradation. Cet échantillon révèle la présence des défauts (voir le spectres PL de ZnO pur). Les électrons photo-générés sont capturés par les lacunes et les défauts d'oxygène dans l'échantillon, ce qui conduit à l'amélioration de l'inhibition des électrons et des trous photo-générés. Cela donne une plus grande dégradation photo catalytique du colorant sous la lumière du soleil [129].

L'intensité plus élevée des signaux PL conduit à une dégradation photo catalytique plus importante des polluants organiques [130].

L'augmentation du taux de dopage en Al fait apparaitre la phase spinelle pour les échantillons dopés 20% d'Al et calcinés à 700°C (voir courbe DRX). On pense que la présence de la phase spinelle ZnAl₂O₄ peut freiner la dégradation photo catalytique.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse est l'élaboration et l'étude des propriétés structurale et thermique ainsi que la morphologie des nano poudres de ZnO et TiO₂ non dopées et dopées avec l'aluminium pour le ZnO et avec NaCl, NaOH, HCl, HF pour le TiO₂, réalisées par voie sol-gel. Nous avons mis en évidence l'influence de la température de recuit sur les propriétés physiques des poudres obtenues. Les poudres de ZnO ont été l'objet d'un recuit par micro-onde en plus du recuit par four.

L'étude par DRX a montré que la transformation anatase en rutile de la poudre de TiO₂ se produit à 600°C. A cette température, la taille des cristallites est maximale pour les phases anatase et rutile. La transformation est influencée par la présence d'additifs. Le sodium contribue à accélérer l'apparition du rutile à des fractions élevées. Cependant, la transition de l'anatase au rutile est retardée lorsque HCl et/ou HF sont ajoutés.

D'autre part, les additifs modifient le pH de la solution et la taille des agglomérats sphériques constitués de nanoparticules cristallines. La caractérisation morphologique par MEB a révélé qu'une solution plus acide conduit à des agglomérats plus petits, tandis que des solutions plus basiques donnent des agglomérats plus gros ayant une taille de quelques micromètres.

Dans le cas du ZnO pur, l'effet du recuit RTP est très clair. Nous obtenons des particules sphériques dont la taille augmente de façon monotone avec la température du recuit. Pour le ZnO dopé Aluminium, la tendance est plus complexe :

Pour un recuit à 500°C, la taille des grains est comparable à celle de l'échantillon non dopé. La taille des grains diminue pour une température de recuit de 700°C puis augmente de nouveau pour un recuit à 900°C. Une analyse plus fine des diagrammes de rayons X suggère la présence de ZnO et d'une phase contenant l'Aluminium, non identifiable à 500°C. Ainsi donc, les grains de ZnO sont purs et la taille des grains est indépendante du dopage. A 700°C, nous avons l'amalgamation du ZnO et de la phase contenant l'aluminium. Nous observons la formation de la phase spinelle pour un dopage à 10% et à 20% d'aluminium. La taille des grains diminue alors à cause de l'augmentation de la densité de défauts et de la diminution de la mobilité en surface associée à l'Aluminium. Nous n'avons pas observé de dépendance de la taille des grains avec le dopage même pour un dopage aussi faible que 2%. Il est possible que la densité réelle de dopants soit supérieure à 3%, la limite de solubilité de l'aluminium dans le ZnO. Dans ce cas, la taille des grains devient effectivement indépendante du dopage. Des essais

Conclusion Générale

à des niveaux de dopage plus faibles doivent être effectués pour obtenir des tailles de grains intermédiaires.

En dernière partie de cette étude, nous nous sommes concentrées sur les propriétés photo catalytiques des nano poudres de ZnO et TiO₂, appliquées au domaine de dépollution de l'eau. La dégradation de colorant organique (bleu de méthylène) a été réalisée en utilisant les rayonnements d'une lampe UV. L'analyse par spectroscopie en transmission UV-visible a démontré une meilleure efficacité de dégradation en présence de TiO₂ qui comprend 90% de la phase rutil. C'est le cas du TiO₂ préparé avec l'additif NaOH. Aussi une meilleure activité photo catalytique en présence de TiO₂ préparé avec du HCl, qui est de l'anatase pure. Or pour le ZnO pure recuit à 700°C, il présente une meilleure dégradation photo catalytique comparé au ZnO dopée 20% recuit au même température, ceci est dû à l'apparition de la phase spinelle dans l'échantillon du ZnO dopée.

Références

Références

- [1] L. Sun, X. Zhao, X. Cheng, H. Sun, Y. Li, P. Li, W. Fan, *Langmuir* 28 ,5882–5891, (2012).
- [2] A. Kubacka, *Chem. Rev.* 112, 1555–1614, (2012).
- [3] F. Saidi, « Elimination du bleu de méthylène par des procédés d’oxydation Avancée », mémoire de magister, Université Abou BakrBekaid Tlemcen, 4, (2013).
- [4] O. Carp, *Prog. Solid State Chem*, 32, 33–177, (2004).
- [5] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O’Shea, M. H. Entezari, and D. D. Dionysiou, *Appl. Catal. B Environ*, 125, 331–349, (2012).
- [6] D. T. Cromer and K. Herrington, *Journal of American Chemical Society*, 77,708, (1955).
- [7] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, and F. Pedraza, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 1279, (2001).
- [8] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 80 ,4403, (1984).
- [9] S. Anderson, A.D. Wadsley, *Nature*, 211, 581, (1972).
- [10] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 , 37, (1972).
- [11] A. Mills, S. Leunte, *Journal of photochemistry and photobiology : A Chemistry*, 108 ,1-35, (1997).
- [12] E.P. Meagher and G.A. Lager, *Can. Miner.* 17 ,77, (1979).
- [13] H. Leroux, L. Glasser, *Journal of Materials Chemistry*, 7, 843-851, (1997).
- [14] M.P. Dradham, J.B. Joshi, *AIChE Journal*, 45, 38, (1999).
- [15] A. Fujishima, X. Zhang, *C R Chim*, 9 ,750–760,(2006).
- [16] P. Periyat, S.C. Pillai, D.E. McCormack, J. Colreavy, S.J. Hinder, *J. Phys. Chem. C* ,112 ,7644–7652, (2008).
- [17] Zhang, H. and Banfield, J.F., *J.Phys.Chem.B*, 104 ,3481, (2000).
- [18] Chrétien, A. and Freundlich, W., *Masson et Cie*, 9 ,1-8, (1963).
- [19] K. Rajeshwar and *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 1067-1082, (1995).
- [20] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. Et Bahnemann D.W. *Chem. Rev.* 95,69-96, (1995).
- [21] M. Gratzel, ,CRC press: Boca Raton, Fl., 1989.
- [22] S. Di Mo and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B*, 51, 23–32, (1995).
- [23] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, “Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications,” *Nano Energy*, 2, 1031–1045, (2013).
- [24] T. Sehili, P. Boule, J. Lemaire, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 50 ,103, (1989).
- [25] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem*, 1 ,108, (1997).

- [26] C. Richard, A. M. Martre, P. Boule, J. Photochem. Photobiol. A : Chem, 66 ,225, (1992).
- [27] Z. G. Bai, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Y. Ding, Y. P. Wang, X. Z. Gal, Q. L. Hang, G. C. Xiong, S.Q. Feng, Chem. Phys. Leu. 303,311, (1999).
- [28] M. Gratzel, Nature 414(6861), 338 (2001).
- [29] M. Baraton and L. Merhari, Journal of the European Ceramic Society 24, 1399, (2004).
- [30] A. E. Aliev and H. W. Shin, Solid State Ionics ,425,154-155, (2002).
- [31] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu et al., J. Appl. Phys. 98, 041301 (2005).
- [32] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, and N. Sakagami, J. Cryst. Growth ,72, 214-215, (2000).
- [33] M. Shiloh and J. Gutman, J. Cryst.Growth 11, 105 (1971).
- [34] J. Nause, ZnO broadens the spectrum, III-Vs Rev. 12, 28 (1999).
- [35] S. Choo-pun, R.D. Vispute, W. Yang, R.P. Sharma, T. Venkatesan, H. Shen, Appl. Phys. Lett, 80, 1529–1531 (2002).
- [36] M. Kunisu, I. Tanaka, T. Yamamoto, T. Suga, T. Mizoguchi, J. Phys.: Condens. Matter. 16, 3801–3806 (2004).
- [37] C. Jagadish, S.J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures (Elsevier, New York, 2006).
- [38] L. BÉAUR « Propriétés excitoniques De Puits Quantiques ZnO/ (Zn, Mg) O », Université Montpellier, (2011).
- [39] K.Hara, T.Horiguchi, T.Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, H.Arakawa, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 64, 115–134 (2000).
- [40] R. Ghomri, Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé, Thèse Doctorat, Université D'Annaba, Algérie, (2007).
- [41] A. Bedla, Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxydes de zinc pour des dispositions a application biomédicales, Thèse Doctorat, Université De Tlemcen, Algérie, (2015).
- [42] Y.G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, L. Serairi, and Y. Leprince-Wang, "Enhanced Photocatalytic Activity of Hierarchical ZnO Nanostructure for Water Purification",The 17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials,13-18 September 2015, Paris, France.
- [43] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007).
- [44] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, Journal of luminescence 122-123, (2007).
- [45] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, Afrique science, 02(3) , 245-254(2006).

- [46] Handbook of Chemistry and Physics, 56 th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [47] O. Halimi, B. Boudine, M. Sebais, A. Chellouche, R. Mouras, A. Boudrioua, *Mat. Sci. and Eng. C* 23 ,1111, (2003).
- [48] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Application", second édition (Oxford) 13, 671-674 (2000).
- [49] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2981 (1995).
- [50] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci. & Tech.*, 70, 2230 (1997).
- [51] T. R. Rubin, J. G. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem.*, 57, 2850 (1953).
- [52] M. C. Markham, M. C. Hanan, S. W. Evans., *J. Am. Chem. Soc.*, 76,820 (1954).
- [53] H. Woshiki, K. Hoshimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 428 (1995).
- [54] Yasua Iida, *AIST Today*, 3, 14 (2003).
- [55] N. Boulares : Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (Algérie) (2003).
- [56] H.E.Brown, *Zinc oxide rediscovered*, New Jersey Zinc Company, New York(1957).
- [57] J. C. Valmalette, L. Lemaire, G. L. Hornyak, J. Dutta and H. Hofmann : *Analisis* 24 (6), 7-25 (1996).
- [58] Market Research Report (AVM016E) Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass auprès de BCC Research (www.bccresearch.com).
- [59] Y. Leprince, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, D.P. Yu, *Journal of Crystal Growth*, 287, 89 (2006).
- [60] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang, D.P. Yu, *Applied Physics Letters*, 83, 1689 (2003).
- [61] P.X. Gao, Z.L. Wang, *Applied Physics Letters*, 84, 2883 (2004).
- [62] P.X. Gao, Y. Ding, W.J. Mai, W.L. Hughes, C.S. Lao, Z.L. Wang, *Science*, 309, 1700 (2005).
- [63] X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z.L. Wang, *Science*, 303, 1348 (2004).
- [64] K. Nakata and A. Fujishima, *J.Photochem. Photobiol. C Photochem*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, Sep. 2012.
- [65] A.E. Becquerel, *Le spectre solaire et la constitution de la lumière électrique*, C.R. l'Acad. Sci, (1839).
- [66] J.H. Carey, J. Lawrence, H.M. Tosine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*,16, 697-701, (1976).
- [67] W.X. Li, "Photocatalysis of oxide semiconductors, " *J. Aust. Cer. Soc*, 49, 41-46, (2013).
- [68] K. Zhang and L. Guo, *Catal. Sci. Technol*, 3, 1672-1690, (2013).
- [69] Y. Yang, Z. Cao, Y. Jiang, L. Liu, and Y. Sun, *Sci. Eng. B*, 132, 311-314, (2006).
- [70] Y. Yang, Y. Sun, and Y. Jiang, *Mater. Chem. Phys*, 96, 234-239, (2006).

- [71] G. Buettner, *Arch. Biochem. Biophys.*, 300, 535-543, (1993).
- [72] F.Kayaci, S.Vempati, I.Donmez, N.Biyikli, T.Uyar, *Nanoscale*, 6 (17), 10224-34,(2014).
- [73] I.zumi, WW.Dunn, KO.Wilbourn, Fan F-RF, AJ.Bard, *The Journal of Physical Chemistry*, 84 (24), 10-3207,(1980)
- [74] Y.Liu, L.Chen, J.Hu, J.Li, R.Richards, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (3), 5-1641,(2010).
- [75] JW.Chiou, SC.Ray, HM. Tsai, CW.Pao, et al, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (6), 2650-5,(2011).
- [76] H.Qin, W.Li, Y.Xia, T.He, *ACS applied materials and interfaces*, 3 (8): 6-3152, (2011).
- [77] K.Woan, G.Pyrgiotakis, W.Sigmund, *Adv Mater*, 21 , 9-2233 ,(2009) .
- [78] R.Janot, D.Guéraud, *J. Alloys Compd.*, 333, 302–307, (2002).
- [79] J.P.Canler, J.M.Perret, *Étude Des Pré-Traitements Etude des pré-traitements compacts basés uniquement sur le tamisage fin. Cas du traitement des eaux résiduaires urbaines ou domestiques*, Doc. Tech. FNDAE, N°28, 1–64, (2004).
- [80] R.Buckmaster, T.Hanada, Y.Kawazoe, M.W.Cho, T.Yao, N.Urushihara , *Nano Lett.*,5, 771–776, (2005).
- [81] C.J.Brinker, *J. Non. Cryst. Solids*, 100, 31–50, (1988).
- [82] M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys*, 15, 319, (1845).
- [83] C. B. Hurd, *Theories for the Mechanism of setting of silicic Acid Gels*.22, 403 (1938).
- [84] C.J. Brinker, G.W.Sherrer, *Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel*,908 ,(1990)
- [85] H. Cattet, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, (1997).
- [86] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.* 7, 859 (1997).
- [87] W.A.A.Twej, *Temperature Influence on the Gelation Process of Tetraethylorthosilicate Using Sol-Gel Technique*, *Iraqi J. Sci*, 50, 43–49, (2009).
- [88] Milea C.A., Bogatu C., *The Influence of Parameters in Silica Sol-Gel Process*, *Bull. Transilv. Univ. Brasov Eng. Sci.*, 4, 59–66, (2011).
- [89] B.E.Yoldas, *J. Mater. Sci.*, 21, 1080–1086, (1986).
- [90] C.Sanchez, F.Ribot, B.Lebeau, *Molecular design of hybrid organic–inorganic nanocomposites synthesized*, 35–44, (1999).
- [91] De Lange R.S.A., Hekkink J.H.A., Keizer K., Burggraaf A.J., *Polymeric-silica-based sols for membrane modification applications: sol-gel synthesis and characterization with SAXS*, *J. Non. Cryst. Solids*, 191, 1–16, (1995).
- [92] D.W. Kim et Al. *Journal of Alloys and Compounds* 697, 222-230, (2017).

- [93] I. Artaki, T.W. Zerda, J. Jonas, Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process, *J. Non. Cryst. Solids*, 81, 381–395, (1986).
- [94] K.G. Kanade, B.B. Kale, R.C. Aiyer, B.K. Das, *Mater. Res. Bull.*, 41, 590–600, (2006).
- [95] E. Ruska, The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy (Nobel Lecture), *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 26, 595–706, (1987).
- [96] A. A. Demidenko, A. A. Dunaev, S. N. Kolesnikova and I. A. Mironov, *Vysokochist. Veshchestva* 1 (1991) 103-109.
- [97] A. Dandeu, B. Humbert, C. Carteret, H. Muhr, E. Plasari, J.M. Bossoutrot, *Récents progrès en Génie des Procédés*, Numéro 92- 2005, ISBN 2-910239-66-7, Ed. SFGP, Paris, France.
- [98] D. Plantier, thèse de doctorat Université Joseph Fourier - Grenoble I (2003).
- [99] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *J Mater Sci*, 46, 855–874, (2011).
- [100] J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, *Chem. Mater.* 14, 9, 3808–3816, (2002)
- [101] Y. Takahashi, Y. Matsuoka, *J Mater Sci*, 23, 2259-2266, (1988)
- [102] W. Qin, J.A. Szpunar, *Phil Mag Lett*, 85, 649–656, (2005).
- [103] N. Nolan, S. Pillai, M. Seery, *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 16151-16157, (2009).
- [104] H.M. Moghaddam, S. Nasirian, *Nanoscience Methods*, 1, 201–212, (2012).
- [105] V.H. Castrejon-Sanchez, E. Camps, M. Camacho-Lopez, *Superf. Vacío*, 27, 88-92, (2014).
- [106] D.W. Kim, J.U. Kim, S.S. Shin, J.Y. Cho, I.S. Cho, *Journal of Alloys and Compounds*, 697, 222-230, (2017).
- [107] C. Su, B.Y. Hong, C.M. Tseng, *J Mater Sci*, 96, 119–126, (2004).
- [108] A. Birnboim, D. Gershon, J. Calame, A. Birman, Y. Carmel, J. Rodgers and B. Levush, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1493–501 (1998)
- [109] B.D. Cullity *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley, Reading, MA, 102, (1978).
- [110] K.H. Kim, T. Umakoshi, Y. Abe, M. Kawamura, T. Kiba, *J Mater Sci*, and *Microstructures* 91, 188-192, (2016).
- [111] T. Gungor, H. Tolunay, *Jornal Non crystalline Solids*, 282, 197-202, (2001).
- [112] R. Stanley et al, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 231, 166518, (2021).
- [113] S. Li, X. Z. Zhang, B. Yan, T. Yu, *Nanotechnology* 20, 495604, (2009).
- [114] M. S. Wang, X. N. Cheng, J. Yang, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 96, 783, (2009).
- [115] R. Stanley et al, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 231, 166518 (2021).

- [116] A.E. Manouni, F. Manjón, M. Mollar, B. Marí, R. Gómez, M. López, et al. *Superlattices and Microstructures*, 39 (1): 185–192, (2006).
- [117] Thandavan TMK, Gani SMA, San Wong C, Md. Nor R, *PLoS ONE*, (2015).
10(3): e0121756. doi:10.1371/journal.pone.0121756
- [118] Hyoun Woo Kim *, Mesfin Abayneh Kebede, Hyo Sung Kim *Current Applied Physics* 10 ,60–63, (2010).
- [119] S.-Y. Kuo, W.-C. Chen, F.-I. Lai, C.-P. Cheng, H.-C. Kuo, S.-C. Wang, W.-F. Hsieh, *J. Cryst. Growth* , 78,287,(2006).
- [120] Y. Tanaka, M. Suganuma, , *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 83–89, (2001).
- [121] Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, Z. Si, X. Tan, *Solar energy*, 82, 706–713, (2008).
- [122] H.J. Nam, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, *The Journal of Physical Chemistry B*. 108, 8254–8259, (2004).
- [123] A. Naimat , A. E. Wan Azelee Wan, A. B. Rusmidah, *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 13, 143-147, (2017).
- [124] T. Ohno, K. Tokieda S. Higashida, M. Matsumura, *Appl. Catal. A*, 244, 383-391, (2003)
- [125] H. Yang, K. Zhang, R. Shi, X. Li, X. Dong, Y. Yu, *Journal of Alloys and Compounds*, 413, 302-306, (2006).
- [126] Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, Z. Si, X. Tan, *Solar Energy*, 82, 706-13, (2008)
- [127] L. Yuexiang, H. Fang, P. Shaoqin, G. Dan, L. Gongxuan, L. Shuben, *A: Chemical*, 341, 71–76, (2011).
- [128] S. Lakshmia, R. Renganathan, *Photochem . Photobiol. A: Chem*, 88, 163-167, (1995).
- [129]. S.T. Nishanthi, S. Iyyapushpam, B. Sundarakannan, E. Subramanian, D. Pathinettam Padiyan, *Sep. Purif. Technol.* 131 ,102–107, (2014).
- [130] R. Stanleya, J. Alphas Jebasingh a, S. Manisha Vidyavathya, P. Kingston Stanley b, P. Ponmani c, M.E. Shekinah c, J. Vasanthi c. *Optik , International Journal for Light and Electron Optics* 231 ,166518, (2021).

Annexes

Effects of Additives on Anatase to Rutile Phase Transformation of TiO₂ Powder Synthesized by Sol-Gel Route

N. BELABED^{a,*}, A. CHAR^a, A. AYADI^b,
K. BOUSSNINA^a AND S. KASOUI^c

^a*Semiconductor physico-chemistry laboratory, Department of Physics, University Frères Mentouri Constantine 1, Algeria*

^b*Laboratory of Microstructure and Defects in Materials, Department of Physics, University Frères Mentouri Constantine 1, Algeria*

^c*Lam Research Corporation 4300 Cushing Parkway 94588, Fremont, California USA*

Received: 13.01.2022 & Accepted: 13.04.2022

Doi: 10.12693/APhysPolA.142.226

*e-mail: manel.ch78@gmail.com

The titanium oxide (TiO₂) powders were synthesized by a sol-gel route with TiCl₄ as a precursor and at ambient conditions. The powders have been dried up at 100°C for 12 h and annealed for 1 h at temperatures between 400 and 800°C. In the present work, the effects of dissolved ions (e.g., Na⁺, Cl⁻, and F⁻) on the structural particle morphology were investigated using various additives, such as NaCl, NaOH, HCl, and HF. The powders were analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, and the scanning electron microscopy technique was used for agglomerate observations. The photocatalytic activities of the TiO₂ powders were evaluated using the degradation reaction of methylene blue. The results show that the presence of Na⁺ accelerates the transition from anatase to rutile, while that of Cl⁻ and F⁻ delays this transition. The additives modify the pH of the solution and, as a result, the size of the spherical agglomerates constituted of nanoparticles crystalline. These agglomerates are constituted of grains, the size of which depends on the temperature. A more acid solution leads to smaller agglomerates of 0.5 μm size, while a solution that is more basic gives bigger agglomerates. The better photoactivity is obtained in an anatase/rutile mixture with a high fraction of the rutile. Na⁺ in the TiO₂ films affects photocatalytic activity. The surface states on the metal oxide have a considerable influence on the photocatalytic activity with varying pH.

topics: TiO₂ nanoparticles, sol-gel method, anatase-rutile phases, photocatalytic activity

1. Introduction

TiO₂ is a semiconductor metal oxide inert with a gap near UV, which can be synthesized with different methods (sol-gel, CVD, PVD...). It attracts much interest thanks to its wide range of applications in photocatalysts [1], electrochemical solar cells [2], pigments and gas sensors [3, 4]. The most important point in our study is photocatalysis. Titanium dioxide, TiO₂, is an important photocatalytic material that exists as two main polymorphs, anatase and rutile. The structure of the TiO₂ phase differs only in the mode of association of TiO₆ octahedral, which can be connected to each other by edges, in the case of rutile, and/or vertices, in the case of anatase.

The presence of either or both of these phases influences the photocatalytic performance of the material. There are many studies on the photocatalytic activity of TiO₂ in its different phases [5, 6]. It was observed that anatase is more efficient as a photocatalyst than rutile [7], and pure rutile is rarely

active for the photodegradation of organic species in aqueous solutions [8, 9]. However, some works have indicated that rutile titania can possess high photocatalytic activity [10, 11]. Anatase to rutile phase transformation in TiO₂ is an area of both scientific and technological interest [12, 13]. Annealing temperature has a strong influence on the phase transformation of TiO₂ anatase transforming to rutile under calcination, typically between 600 and 700°C [14]. In this paper, we report on the preparation of nanocrystalline TiO₂ using the sol-gel method and discuss the effects of annealing temperature and additives on the anatase to rutile phase transformation. We compared the effect of the additives on the photocatalytic activity of TiO₂.

2. Materials and methods

Nanocrystalline TiO₂ powders were synthesized by the sol-gel method. The sol was formed by dissolving 10 ml of titanium tetrachloride (TiCl₄) of 98% purity in 200 ml of deionized water with

Stationary pH for synthetic solutions containing TiCl_4 . TABLE I

Ion	pH
TiCl_4	-0.7
$\text{TiCl}_4 + \text{NaCl}$	-1.3
$\text{TiCl}_4 + \text{NaOH}$	13.5
$\text{TiCl}_4 + \text{HCl}$	-0.5
$\text{TiCl}_4 + \text{HF}$	+1

constant stirring, then 0.5 g citric acid was added to the reaction solution for slow release of Ti^{3+} ions. The solution was stirred for 30 min at ambient temperature, then dried at 100°C for 12 h in an oil bath and annealed for 1 h at temperatures ranging from 400 to 800°C . The pH of the solution was measured during the stirring time by pH meter electrodes (Thermo Scientific Orion Star and Star Plus meters). Additional TiO_2 powders were prepared using the same method, with additives (1 mol) such as NaCl, NaOH, HCl, and HF. The addition of additives allows the pH to be controlled over a very wide range, from -1.5 to 13. The solutions were strong acids and were not diluted, which resulted in the concentration of hydrogen ions greater than 1 M, leading to negative pH values measured by a pH meter. The pH values of the solution with different types of additives used are shown in Table I. Xerogels containing alkaline have been washed several times with deionized water and filtered by filter paper.

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the calcined powders were obtained with a PANalytical Empyrean X-ray diffractometer in the diffraction angle range $2\theta = 20$ - 80° using $\text{Cu } K_\alpha$ radiation. The anatase/rutile percentages were calculated from the resulting diffracted grains using the Spurr equation [15]

$$\%_{\text{rutile}} = \left(1 + \frac{0.8 I_A(101)}{I_R(110)}\right)^{-1}, \quad (1)$$

where I_A is intensity of anatase peak and I_R is intensity of rutile peak. To reduce NaCl, the powders were washed with water and filtered. As NaCl and TiO_2 (rutile) have a common peak at $2\theta = 27.5^\circ$, we use the peak at 2θ located at 54.4° (211) to identify the rutile phase. The report $I_R(211) = 0.55I_R(110)$ has been used to obfuscate the filtering method.

Raman spectroscopy was employed as a technique secondary to XRD to confirm the above results and to determine the frequency of the Raman bands of anatase and rutile on each sample used. Raman spectra were obtained using a SENTERRA Raman spectrometer (Bruker). The morphology and microstructures were investigated by scanning electron microscopy (SEM) using VEGA TS 5130 MM (TESCAN).

To demonstrate the efficiency of photocatalytic degradation of TiO_2 powders, a solution of methylene blue (MB), (100 ml, 10 mg/l), was added

to 100 mg of crystalline TiO_2 and placed under UV light irradiation. The absorbance measurements were carried out with UV-VIS spectrophotometer (Shimadzu UV-1800) on a centrifuged solution of MB with TiO_2 powder. The concentration of the degraded methylene blue was calculated by the Beer-Lambert law, where the absorbance $A = \epsilon Cl$, ϵ is the molar absorption coefficient [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$], l is the optical path length [cm], and C is the molar concentration [M].

3. Results and discussion

The X-ray diffraction measurement was used to investigate the effect of additives on the crystal structure of the synthesized TiO_2 nanocrystals. The XRD patterns of the nanoparticles of TiCl_4 , pure and with different additives (NaOH, NaCl, HCl, and HF), obtained by the sol-gel method at different calcination temperatures of 400, 600, and 800°C , are shown in Fig. 1a and 1b, c, d, and e, respectively. The diffraction patterns of pure powder synthesized at low temperatures show anatase phases (Fig. 1a). When temperature increased, we observed an important peak at 600°C corresponding to the (110) plane of rutile at $2\theta = 27.35^\circ$. The anatase-rutile transition begins at 600°C , as described in the literature [16]. This powder indicates the presence of a mixture of anatase and rutile phases. The anatase-rutile transition occurs at the lowest temperature ($< 600^\circ\text{C}$) for powders synthesized by adding NaOH or NaCl (see Fig. 1b and c). The presence of Na^+ ions accelerates the transition at low temperature. The percentage of rutile in the calcined sample is shown in Fig. 2. At room temperature the powder prepared with NaOH is 100% rutile and 60% for the one prepared by NaCl. The diffraction pattern of TiO_2 synthesized by the addition of HCl and HF (see Fig. 1d and e) does not exhibit clear peaks at ambient conditions, indicating that the powder is amorphous in nature. Powders synthesized with HCl and HF addition exhibit clear peaks of anatase phase at 400°C and 600°C . At 800°C , the XRD diagram presented one anatase peak (101), and the others disappeared, showing the texturization of the powders.

In Fig. 2 rutile peaks are not observed — the samples are 100% anatase. Anatase-rutile transition is influenced by impurities and dopants [16]. It has been suggested that Na^+ cations of small radius and low valence accelerate the transition to rutile owing to the increase in oxygen vacancies that result from the assumed substitution of Ti^{4+} ions with cations of lower valence [16]. Fluorine has the opposite effect, F^- substitutes for O^{2-} , the anions charge balance requires the inclusion of two fluorine ions for each oxygen, Ti^{4+} vacancies appear and Fluorine has been reported to inhibit the phase transformation [17, 18]. The case of chlorine is more complex because it can not be a substitute for O^{2-} [18, 19].

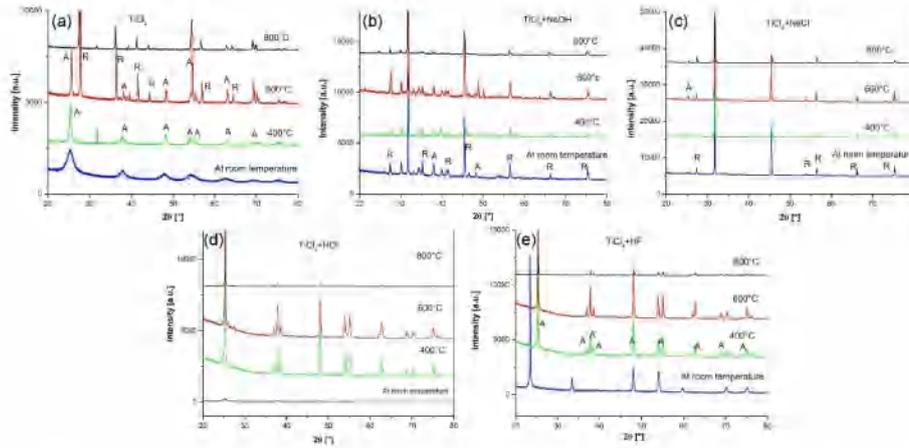


Fig. 1. XRD Pattern of the TiO_2 nanocrystals obtained from (a) TiCl_4 , (b) $\text{TiCl}_4 + \text{NaOH}$, (c) $\text{TiCl}_4 + \text{NaCl}$, (d) $\text{TiCl}_4 + \text{HCl}$ and (e) $\text{TiCl}_4 + \text{HF}$.

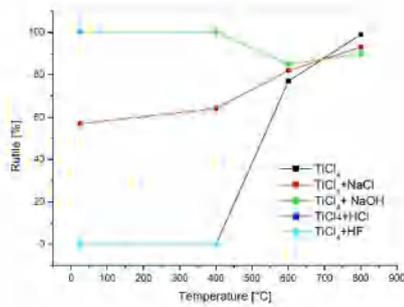


Fig. 2. Percentage of rutile in the calcined TiO_2 samples, determined by XRD for materials with different additives heated at different temperatures.

It has been observed that the addition of HCl delays the transition to rutile as we observed in our samples.

The average crystallite size of TiO_2 nanostructures was calculated using Debye Scherrer's equation

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

where λ is the X-ray wavelength, θ is the Bragg diffraction angle, and β is the full to a half-maximum of the main peak in the XRD pattern. The changes in the crystallite sizes varied with annealing temperature and for samples with different additives, as presented in Fig. 3. The crystallite size of the powder synthesized at room temperature by the addition of NaCl and NaOH are similar, while the crystallite size of the rutile one, synthesized

under the same condition, is larger — in the range of 110–180 nm. It was suggested that the Na^+ ion strongly affects the crystallite size of the anatase and rutile phases. In the case of the addition of HF and HCl , the crystallite size is small. When the annealing temperature increases, the size of the crystallite increases, up to a maximum at 600°C (phase transformation temperature). It is clearly shown that at this temperature the crystallite size is at the maximum for the two phases (anatase and rutile). The defects at the interface boundary of anatase are removed, leading to the conversion of the major fraction of anatase to rutile. Consequently, this reduces the stress field in this region, resulting in the release of lattice strain [19, 20]. At an annealing temperature over 600°C, the size of the smaller crystallite increases to the detriment of other, larger grains of both phases. This leads to a decrease in the average crystallite size, which at 800°C is about 60 nm for the rutile phase and 30 nm for the anatase phase.

To find out how the additives affect the anatase rutile transformation of TiO_2 , the crystal structures of the phases were examined. The following relation determines the lattice parameters of the powder

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2}l^2}} \quad (3)$$

where a and c are the lattice parameters, h, k, l are the Miller indices, and $d = d_{hkl}$ is the interplanar distance for the crystal. It can be seen in Table II that the lattice parameters of rutile and anatase phases do not change significantly for TiO_2 in the pure state and with additives.

Because of the low intensity of the peaks obtained for rutile TiO_2 with HCl and HF , we could not calculate the lattice parameters.

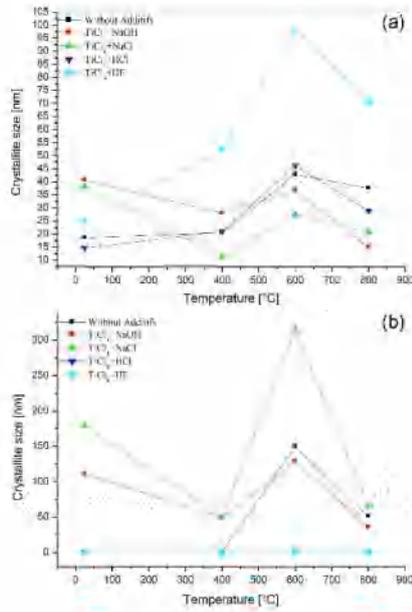


Fig. 3. Variation of average crystallite size with annealing temperature for anatase (a) and rutile (b) phases.

TABLE II

The lattice parameters of the samples of TiO_2 in the pure state and with additives annealed at 800 °C for 1 h. The unit of all values is angstrom [Å].

Phase	Anatase		Rutile	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
without additives			4.592	2.956
NaOH	3.911	9.462	4.608	2.926
NaCl	3.766	9.519	4.601	2.929
HCl	3.778	9.499	—	—
HF	3.774	9.501	—	—

Raman spectroscopy was used as a second technique to confirm the results obtained by XRD. The frequency of the Raman bands of anatase is located at 144 cm^{-1} with a strong signal, followed by low intensity peaks located at 197, 399, 513, 519, and 641 cm^{-1} . Meanwhile, the rutile phase has four Raman active modes appearing at 143, 236, 447, and 613 cm^{-1} . Figure 4 shows the Raman spectra of TiO_2 powders with a proportion of rutile of 0, 57, and 93%, estimated by XRD. These three spectra are dominated by anatase peaks, which are more intense than the rutile ones. The sample with 93% of rutile phase presents two peaks at 477 and 613 cm^{-1} . The intensity of the 447 peaks is

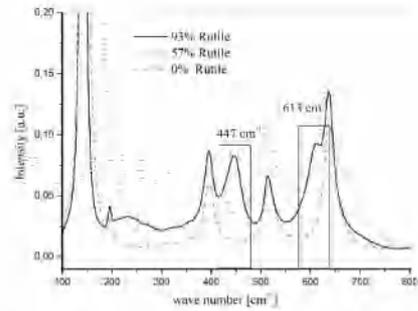


Fig. 4. Raman spectra of samples with different proportions of rutile.

comparable to the intensity of the 399 cm^{-1} anatase peak, while the 613 cm^{-1} peak of rutile phase is similar to 641 cm^{-1} anatase peak. In sample with 57% rutile, the 447 cm^{-1} peak appears as a weak shoulder. The green spectrum is pure anatase. Raman spectroscopy has been shown to be more sensitive for the analysis of samples even at the low contribution from anatase in the mixture powder.

The composition of the samples is deduced using the formula from the literature [21], namely

$$\frac{W_A}{W_R} = \frac{1}{16.37} \left(\frac{I_{A144}}{I_{R613}} - 1.37 \right) \left(\frac{W_A}{W_R} < 1 \right), \quad (4)$$

$$\frac{W_A}{W_R} = \left(\frac{I_{A399}}{I_{R447}} - 0.33 \right) \left(\frac{W_A}{W_R} > 1 \right), \quad (5)$$

where $\frac{I_{A144}}{I_{R613}}$ corresponds to the relative intensity of the case of low anatase content, and $\frac{I_{A399}}{I_{R447}}$ of the case of high anatase content. Then the relative intensity is plotted as a function of the ratio W_A/W_R , where W_A and W_R are the mass fraction of anatase and rutile, respectively. By having the value of W_A/W_R determined from the plot and knowing that $W_A + W_R = 1$, the percentage of each phase can be determined. The percentage of rutile calculated from XRD as a function of the percentage calculated from Raman spectroscopy is presented in Fig. 5. The function is linear, and the increase of the rutile concentration determined by XRD leads to a rutile increase estimated by Raman. We detect rutile in Raman when it is observed by XRD. The fractions of the rutile phase deduced by Raman are all weaker. XRD is has been shown to be more sensitive than Raman spectroscopy for detecting the rutile phase.

In order to verify the role of dissolved ions of additives in changing the morphology of particles, Fig. 6 shows the SEM images of TiO_2 powders synthesized: (panel a) at room temperature, (panel b) calcined at 800 °C, (panel c) with the addition of HCl at 600 °C, and (panel d) with the addition of NaOH at room temperature. SEM images suggest the formation of spherical agglomerates connected

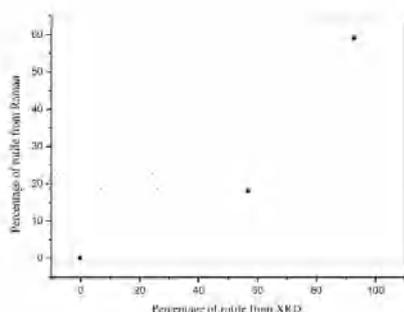


Fig. 5. Percentage change of rutile calculated from XRD in relation to the percentage calculated from Raman spectroscopy.

to each other, having a size of the order of μm . These agglomerates consist of smaller particles, the size of which increases with the annealing temperature (see Fig. 6a and b). It was also found that the pH of the solution affects the phase formation, structural morphology, and size. The size of the agglomerates is smaller for the sample obtained with the addition of HCl and having a pH of -1.5 (see Fig. 6c). On the other hand, the formation of agglomerates and small particles of irregular size begins upon reaction of the solution prepared with NaOH (pH = 13.5). The increase in agglomerates is attributed to the increasing concentration of H^+ , which promotes the neutralization of charged particles and therefore their agglomeration by the force of van der Waals [22]. The results show that the addition of Na^+ ions leads to a spherical morphology (see Fig. 6d). It has been shown in the literature that acidic, alkaline media and the strong repulsive charge between particles reduce the probability of coalescence, and a more stable sol can be formed. Studies by Su et al. [23] have indicated that the isoelectric of TiO_2 powder varies between the pH ranges of 5–6.8.

The photoactivity of TiO_2 was investigated using methylene blue (MB) as the representative pollutant. The photocatalytic degradation of methylene blue can be attributed to the hydroxyl radicals $\bullet\text{OH}$. These radicals are formed by the reaction between adsorbed OH^- on the TiO_2 surface and the holes h^+ on the valence band. Adsorption of MB on the surface of TiO_2 did not occur in all cases. Figure 7 shows the results of photocatalytic activity on the samples of TiO_2 prepared with the addition of NaOH, NaCl, HCl, and HF and calcined at 600°C . The optimal annealing temperature of about 500°C [24] or 600°C [25] was proposed so that sol-gel TiO_2 films have maximum photocatalytic activity. The photocatalytic activity of TiO_2 prepared with the NaOH additive was better than that of the samples prepared with the other additives. This

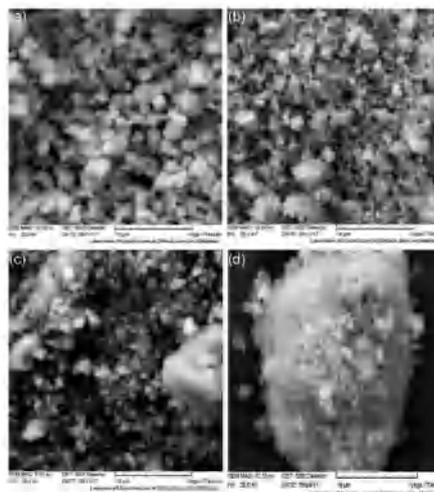


Fig. 6. Effect of different additives on morphology. SEM micrographs of synthesized TiO_2 powders: (a) TiO_2 at room temperature, (b) TiO_2 calcined at 800°C , (c) TiO_2 with addition of HCl at 600°C , and (d) TiO_2 with addition of NaOH at room temperature.

additive contributed to an increase in the number of hydroxyl radicals $\bullet\text{OH}$ on the TiO_2 surface, and therefore to an increase in the kinetics degradation. Na^+ in the TiO_2 films may affect the photocatalytic activity by changing the particle size [26], and low Na^+ content promotes high photocatalytic activity [27]. In the solution with a low concentration of Na^+ , there is an increase in OH^- ions, which induces good photocatalytic activity. If this concentration exceeds a threshold, their adsorption on the surface has the effect of countering the TiO_2 photoactivity. The sample with NaOH additive was a biphasic TiO_2 (anatase/rutile mixture) and contained 83% of the rutile phase at 600°C . However, Ohno et al. [28] reported that the sample containing a higher rutile fraction in the mixed crystalline phases generated better photoactivity in the discoloration test, compared to pure anatase or pure rutile powder. The photocatalytic behavior was explained on the basis of morphological characteristics. These results suggest that the photocatalytic degradation of an anatase/rutile mixture is more effective for the degradation of methylene blue. It was indicated in the literature that the pH value affects the photocatalytic degradation of the organic pollutants in aqueous TiO_2 suspensions, which is variable and controversial [29]. It is well shown that the photodegradation degree increases with the decrease of pH. Our results show a good photocatalytic activity for the solution of samples with NaOH additives that has a pH = 9.1. This can be related to the

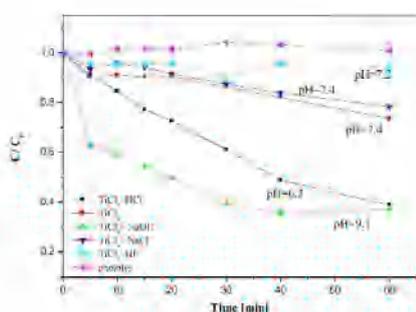
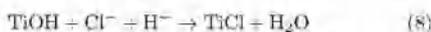


Fig. 7. Comparison of the photocatalytic degradation of MB in the presence of titania powder with different additives.

increase of OH^- ion concentration in this kind of solution. Since methylene blue (MB) has a cationic configuration, its adsorption was favored in alkaline [30]. At basic pH, the degradation rate is high, with a rapid change in the color of the solution. The degradation kinetics indicating the photolysis of MB is improved by the acid pH of the solution, which is shown in the case of samples prepared with HCl. Therefore, the photocatalytic activity of photocatalytic TiO_2 prepared with HCl additive was good despite containing 100% anatase. For solutions with a pH of around 7, the degradation rate is slow in the case of samples prepared by the addition of NaCl and HF. The presence of Cl^- contributes to trapping $\cdot\text{OH}$ radicals by adsorption on the TiO_2 surface and the formation of TiCl and H_2O , which induces $\cdot\text{OH}$ radicals reduction and decreases the photodegradation degree in the presence of NaCl [31]. The following reactions



describe the whole process. The same mechanism explains the behavior of the sample prepared with HF.

In other studies, it was observed that the rate increased with an increase in pH, exhibiting a maximum around pH of 6.9–8.0 [32]. The surface state of the metal oxide surface has a considerable influence on the photocatalytic activity with varying pH. The pH effect can be explained based on the zero point of charge of TiO_2 .

4. Conclusions

Nanocrystalline anatase TiO_2 has been successfully prepared by the sol-gel method. The XRD analysis shows that the anatase to rutile transformation of TiO_2 powder occurs at 600°C. At this

temperature, the crystallite size is at the maximum for both the anatase and rutile phases. The transformation is influenced by the presence of additives. It can begin at a low temperature and at room temperature when NaCl and/or NaOH are added to TiO_2 powder. Sodium contributes to accelerating the appearance of rutile at high fractions. However, when HCl and/or HF is added, the transition from anatase to rutile is delayed. On the other hand, additives modify the pH of the solution and the size of spherical agglomerates made of crystalline nanoparticles. A more acidic solution leads to smaller agglomerates, while solutions that are more basic give larger agglomerates, which have a size of a few micrometers. Photodegradation experiments indicated that the sample comprises $\approx 90\%$ of the rutile phase and has a higher photocatalytic activity. In the case of photocatalytic TiO_2 is prepared with NaOH additives, which is the basic MB solution. It was also discovered that the photocatalytic activity is better in TiO_2 prepared with HCl, which is pure anatase and acid MB solution aqueous.

References

- [1] Z. Xu, L. Manhong, Z. Yongfa, *Thin Solid Films*, 515, 7127 (2007).
- [2] J. Jiang, *Particulate*, 9, 222 (2011).
- [3] G.K. Mor, M.A. Carvalho, O.K. Varghese, M.V. Pishko, C.A. Grimes, *J. Mater. Res.*, 19, 628 (2004).
- [4] Chunlan Cao, Chenguo Hu, Xue Wang, Shuxia Wang, Yongshu Tian, Hulin Zhang, *Sens. Actuators B* 156, 134 (2011).
- [5] M.S. Nahar, J. Zhang, K. Hasegawa, S. Kiyaga, S. Kuroda, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 12, 165 (2009).
- [6] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32, 33 (2004).
- [7] K.E. Karakitsou, X.E. Verykios, *J. Phys. Chem.* 97, 1184 (1993).
- [8] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, *J. Phys. Chem. B* 105, 2417 (2001).
- [9] Y. Sakatani, D. Grossó, L. Nicolé, C. Boissière, G.J. de A.A. Soler-Illab, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 16, 77 (2006).
- [10] N. Masahashi, Y. Mizukoshi, S. Semboshi, N. Ohtsue, *Appl. Catal. B* 90, 355 (2009).
- [11] Huaiyong Zhu, Xueping Gao, Ying Lan, Deying Song, Yingxin Xi, Jincui Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 838 (2004).
- [12] C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan, K.G.K. Warriar, *Polyhedron* 17, 3131 (1998).
- [13] Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, *Appl. Catal. B* 26, 207 (2000).
- [14] Y. Hu, H.L. Tsai, C.L. Huang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 691 (2003).

- [15] N. Nolan, S. Pillai, M. Seery, *J. Phys. Chem. C* **113**, 16151 (2009).
- [16] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *J. Mater. Sci.* **46**, 855 (2011).
- [17] J.C. Yu, Jiaguo Yu, Wingkei Ho, Zitao Jiang, Lizhi Zhang, *Chem. Mater.* **14**, 3808 (2002).
- [18] Y. Takahashi, Y. Matsuoka, *J. Mater. Sci.* **23**, 2259 (1988).
- [19] W. Qin, J.A. Szpunar, *Phil. Mag. Lett.* **85**, 649 (2005).
- [20] H.M. Moghaddam, S. Nasirian, *Nanosci. Methods* **1**, 201 (2012).
- [21] V.H. Castrejon-Sanchez, E. Camps, M. Camacho-Lopez, *Superf. y Vacío* **27**, 88 (2014).
- [22] D.W. Kim, J.U. Kim, S.S. Shin, J.Y. Cho, I.S. Cho, *J. Alloys Compd.* **697**, 222 (2017).
- [23] C. Su, B.Y. Hong, C.M. Tseng, *Catal. Today* **96**, 119 (2004).
- [24] Y. Tanaka, M. Sugauma, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **22**, 83 (2001).
- [25] Qi Xiao, Jiang Zhang, Chong Xiao, Zhichun Si, Xiaoke Tan, *Solar energy* **82**, 706 (2008).
- [26] H.J. Nam, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, *J. Phys. Chem. B* **108**, 8254 (2004).
- [27] N.A. Eleburuiké, W.A.W.A. Bakar, R. Ali, *Mal. J. Fund. Appl. Sci.* **13**, 143 (2017).
- [28] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, *Appl. Catal. A* **244**, 383 (2003).
- [29] Huaming Yang, Ke Zhang, Rongrong Shi, Xianwei Li, Xiaodan Dong, Yongmei Yu, *J. Alloys Compd.* **413**, 302 (2006).
- [30] Qi Xiao, Jiang Zhang, Chong Xiao, Zhichun Si, Xiaoke Tan, *Solar Energy* **82**, 706 (2008).
- [31] Yuexiang Li, Fang He, Shaoqin Peng, Dan Gao, Gongxuan Lu, Shuben Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **341**, 71 (2011).
- [32] S. Lakshmia, R. Renganathan, S. Fujita, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **88**, 163 (1995).

Résumées

Résumé

Les poudres de ZnO ont été synthétisées par voie sol-gel avec ($[\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, > 99,9 %) comme précurseur et à température ambiante. Les poudres ont été recuites pendant 1h à des températures comprises entre 500°C et 900 °C. les effets du dopage par Aluminium ont été étudiés. Nous avons exploré aussi l'effet du recuit thermique sur les propriétés des nanostructures de ZnO pures et dopées Aluminium. Les poudres ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Raman et la technique de microscopie électronique à balayage a été utilisée pour les observations d'agglomérats. Les activités photo catalytiques des poudres de ZnO ont été évaluées à l'aide de la réaction de dégradation du Bleu de Méthylène (BM). Les résultats montrent que à 700°C, nous avons l'amalgamation du ZnO et de l'aluminium. Nous observons la formation de la phase spinelle pour un dopage à 10% et à 20% d'aluminium. Les activités photo catalytiques des poudres de ZnO ont été évaluées à l'aide de la réaction de dégradation du Bleu de Méthylène (BM). Les résultats montrent que pour le cas des nanoparticules calciné à 700°C l'activité photo catalytique la plus élevée est obtenus pour le ZnO pur ensuite le ZnO dopé 20% Al.

Les poudres d'oxyde de titane (TiO_2) ont été synthétisées par voie sol-gel avec TiCl_4 comme précurseur et à température ambiante. Les poudres ont été séchées à 100 °C pendant 12h et recuites pendant 1h à des températures comprises entre 400 et 800 °C. Dans le présent travail, les effets des ions dissous (par exemple Na^+ , Cl^- et F^-) sur la morphologie structurelle des particules ont été étudiés à l'aide de divers additifs tels que NaCl, NaOH, HCl et HF. Les poudres ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Raman et la technique de microscopie électronique à balayage a été utilisée pour les observations d'agglomérats. Les activités photo catalytiques des poudres de TiO_2 ont été évaluées à l'aide de la réaction de dégradation du Bleu de Méthylène (BM). Les résultats montrent que la présence de Na^+ accélère la transition de l'anatase au rutile tandis que celle de Cl^- et F^- retarde cette transition. Les additifs modifient le pH de la solution et par conséquent la taille des agglomérats sphériques, qui sont constitués de nanoparticules cristallines. Ces agglomérats sont constitués de grains dont la taille dépend de la température. La meilleure photo activité est obtenue dans un mélange anatase/rutile avec une fraction élevée de rutile. Le Na^+ dans les films de TiO_2 affecte l'activité photo catalytique. L'état de surface de l'oxyde métallique a une influence considérable sur l'activité photo catalytique à pH variable.

Mots clefs : TiO_2 -ZnO nanoparticules, sol-gel méthode, phase anatase- rutile, activité photo catalytique.

Synthesis of pure and doped TiO₂ and ZnO nanometric powders for use in the field of water depollution

Abstract

ZnO powders were synthesized by sol-gel route with ($[\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, > 99.9%) as precursor and at room temperature. The powders were annealed for 1 hour at temperatures between 500 and 900°C. The effects of aluminum doping have been studied. We also explored the effect of the thermal budget on the properties of pure and aluminum-doped ZnO nanostructures. The powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and the scanning electron microscopy techniques were used for the observations of agglomerates. The photocatalytic activities of ZnO powders were evaluated using the Methylene Blue (MB) degradation reaction. The results show that at 700°C, we have amalgamation of ZnO and aluminum. We observe the formation of the spinel phase for 10% and 20% aluminum doping. The photocatalytic activities of ZnO powders were evaluated using the Methylene Blue (MB) degradation reaction. The results show that for the case of nanoparticles calcined at 700°C the highest photocatalytic activity which is obtained for pure ZnO then ZnO doped with 20%. The titanium oxide (TiO₂) powders were synthesized by a sol-gel route with TiCl₄ as precursor and at the ambient. The powders have been dried up at 100 °C during 12 h and annealed during 1h at temperatures between 400 and 800 °C. In the present work, the effects of dissolved ions (e.g. Na⁺, Cl⁻ and F⁻) on the structural, particle morphology were investigated using various additives as NaCl, NaOH, HCl, and HF. The powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and the scanning electron microscopy techniques were used for agglomerate observations. The photocatalytic activities of the TiO₂ powders were evaluated using the degradation reaction of Methylene Blue (MB). The results show that the presence of Na⁺ accelerates the transition from anatase to rutile while that of Cl⁻ and F⁻ delays this transition. The additives modify the pH of the solution and as result the size of the spherical agglomerates, which are constituted of nanoparticles crystalline. These agglomerates are constituted of grain whose size depends on the temperature. A more acid solution leads to smaller agglomerates of 0.5 μm size which is a solution that is more basic give bigger agglomerates. The better photoactivity is obtained in anatase/rutile mixture with high fraction of the rutile. Na⁺ in the TiO₂ films affect the photocatalytic activity. The surface states on the metal oxide has a considerable influence on the photocatalytic activity with varying pH.

تحضير مساحيق نانومترية لأكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك النقية والمطعمة لغرض استعمالها لتطهير المياه

ملخص

حضرنا بواسطة تقنية المحاليل الهلامية Sol-Gel, مساحيق نانومترية من ZnO و TiO₂, غير المطعمة بالألمنيوم والمطعمة بالألمنيوم بالنسبة ل ZnO والمطعمة ب NaCl، NaOH، HCl، HF بالنسبة ل Sol-Gel TiO₂. لقد أبرزنا تأثير درجة حرارة الكلسنة على الخصائص الفيزيائية للمساحيق التي تم الحصول عليها. تم تعريض مساحيق ZnO للسخين بالميكروويف بالإضافة إلى الكلسنة بالفرن.

في حالة ZnO النقي، يكون تأثير الكلسنة ب RTP واضحًا جدًا. حيث تحصل على جسيمات كروية يزيد حجمها بشكل رتيب مع درجة حرارة الكلسنة. أما بالنسبة إلى ZnO المطعم بالألمنيوم، يكون الأمر أكثر تعقيدًا:

بالنسبة للمساحيق المكلسنة عند 500 درجة مئوية، يكون حجم الحبيبات مشابهًا لحجم العينة غير المطعمة ويتناقص حجم الحبيبات في المساحيق المكلسنة عند 700 درجة مئوية ثم يزداد مرة أخرى عند 900 درجة مئوية. يشير التحليل الدقيق لمخططات الأشعة السينية إلى وجود ZnO وطور يحتوي على الألومنيوم، غير معروف عند 500 درجة مئوية. في هذه، فإن حبيبات ZnO نقية وحجم الحبيبات مستقل عن التطعيم. بينما عند 700 درجة مئوية، لدينا اندماج ZnO والطور الذي يحتوي على الألومنيوم. نلاحظ تشكيل طور سبينال في العينات المطعمة ب الألومنيوم بنسبة 10% و 20%. فيتناقص حجم الحبيبات بسبب زيادة كثافة التشوهات وانخفاض حركة السطح المصاحب للألمنيوم. لم نلاحظ أي ارتباط بين حجم الحبيبات والتطعيم حتى بالنسبة للتطعيم بنسبة منخفضة تصل إلى 2%. من الممكن أن تكون نسبة التطعيم أكبر من 3%، وهو حد قابلية ذوبان الألمنيوم في أكسيد الزنك. في هذه الحالة، يصبح حجم الحبيبات مستقلاً عن التطعيم.

أظهرت دراسة XRD أن طور الأنتاز يتحول إلى طور الروتيل لمسحوق TiO₂ يحدث عند 600 درجة مئوية. عند درجة الحرارة هذه، يكون حجم البلورات هو الحد الأقصى لمرحلتي الأنتاز و الروتيل. توصلنا إلى أن المعالجة تتأثر بوجود المواد المضافة. حيث يساعد الصوديوم على تسريع ظهور الروتيل. غير أن، الانتقال من الأنتاز إلى الروتيل يتأخر عند إضافة HCl و / أو HF. من ناحية أخرى، تقوم المواد المضافة بتغيير PH المحلول وحجم التكتلات الكروية المكونة من الجسيمات البلورية النانومترية. أظهر الوصف المورفولوجي بواسطة جهاز الماسح الإلكتروني أن المحلول الأكثر حمضية يؤدي إلى تكتلات أصغر، بينما تعطي المحاليل الأساسية تكتلات أكبر بحجم بضعة ميكرومترات.

في الجزء الأخير من هذه الدراسة، ركزنا على خصائص التحفيز الضوئي للمساحيق النانومترية ZnO و TiO₂ التي يمكن تطبيقها في مجال التحكم في تلوث المياه. تم إجراء تحليل المركب العضوي (أزرق الميثيلين) باستخدام مصباح الأشعة فوق البنفسجية. أظهر التحليل بواسطة التحليل الطيفي للإرسال المرئي للأشعة فوق البنفسجية كفاءة تحليل أفضل في وجود TiO₂ الذي يشتمل على 90% من طور الروتيل وهي حالة TiO₂ المحضرة بإضافة ال NaOH. أيضًا نشاط تحفيزي ضوئي أفضل في وجود TiO₂ المحضر باستخدام حمض HCl، الذي يحتوي على طور أنتاز فقط. ومع ذلك، بالنسبة إلى ZnO النقي المكلسن عند 700 درجة مئوية، فإنه يقدم تحللًا ضوئيًا أفضل مقارنة بـ ZnO المطعم بنسبة 20% والمكلسن في نفس درجة الحرارة، ويرجع ذلك إلى ظهور طور السبينال في عينة ZnO المطعمة.

