



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



École Doctorale de Mathématiques, Informatique,  
Science et Technologie de la Matière

## Thèse

# Élaboration et étude optoélectronique des nanotubes d'oxydes métalliques décorés par des nanoparticules de PbS et/ou CdS pour applications environnementales et photovoltaïques

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Physique

Par

**JEMAI SAFA**

---

**Brahim Bessais**

Professeur au Centre de Recherches et des  
Technologies de l'Energie (CRTE<sub>n</sub>)

Dir. de thèse

**Bernabé Marí Soucase**

Professeur à l'Université Polytechnique de Valence  
(UPV)

Dir. de thèse

---

Septembre 2022

*"Fais de ta vie un rêve, et d'un rêve, une réalité"*

*Antoine de Saint-Exupéry*

## Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit sont le fruit d'un travail de 4 années de recherche effectuées dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre le Laboratoire de Photovoltaïque (LPV) au Centre de Recherches et des Technologies de l'Énergie (CRTE<sub>n</sub>) et le Groupe d'optoélectronique et semi-conducteurs-département de Física Aplicada - Institut de Disseny i Fabricació (IDF) à l'Université Polytechnique de Valencia (UPV-Espagne). Durant cette période, j'ai pu vivre une expérience enrichissante de tout point de vue et profiter des compétences et de l'expérience de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

Je tiens en premier lieu à remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique de la Tunisie (MESRS) et tout le personnel de l'Université de Tunis El Manar (UTM), de la Faculté des Sciences de Tunis (FST), du Centre de Recherches et des Technologies de l'Energie CRTE<sub>n</sub> et du Laboratoire de Photovoltaïque (LPV) pour avoir facilité la réalisation de mes travaux de recherche dans le cadre d'une collaboration entre l'Espagne et la Tunisie. Cette thèse n'aurait pas été possible sans leur soutien financier.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à **Monsieur le Professeur Brahim Bessais**, pour la qualité de son encadrement et pour avoir assuré le suivi des travaux pendant toute la durée de cette thèse. Il a toujours été attentif et disponible malgré ses nombreuses responsabilités. Il a toujours su m'indiquer les bonnes directions tout en m'expliquant les concepts et les phénomènes d'une manière simple et pédagogique. Je vous remercie monsieur pour votre compréhension et pour le temps et la patience que vous m'avez accordés tout au long de ces années. Merci pour votre soutien, votre présence et surtout votre encouragement pendant les moments difficiles mais aussi pendant les moments de joie.

Je tiens à exprimer ma gratitude à **Monsieur le Professeur Bernabé Marí Soucase**, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, et pour avoir accepté de diriger cette thèse dans un cadre de travail souple et adapté à la cotutelle. Je le remercie pour m'avoir guidée tout au long de ce travail de recherche, pour son soutien, sa gentillesse et surtout sa disponibilité. Sa conception des relations humaines a contribué à créer un climat de travail très agréable. Sans lui, cette collaboration n'aurait jamais été possible.

Je souhaite également adresser mes vifs remerciements à **Monsieur Anouar Hajjaji**, Maître de Conférences au CRTE<sub>n</sub>, pour m'avoir guidée et encadrée tout le long de ce travail. Je le remercie pour sa disponibilité durant toutes ces années,

son attention et son soutien m'ont toujours été précieux. Merci pour votre attention et vos conseils.

J'adresse particulièrement mes remerciements à **Monsieur le Professeur Rabah Boukherroub** directeur de recherche à l'IEMN (Université de Lille), pour m'avoir acceptée au sein de son équipe de recherche. Je le remercie très sincèrement de m'avoir donné accès à une infrastructure de recherche de niveau international et de m'avoir fait profiter de sa grande expertise dans la photocatalyse.

La reconnaissance ne serait jamais complète sans exprimer ma gratitude à ma famille. Je remercie du fond du cœur mes parents **Faouzi Jemai** et **Leila Aridhi** pour leur soutien inépuisable, leur don inconditionnel, leur encouragement et surtout leur amour qui a toujours été une source motivante. Rien au monde ne vaut leurs efforts fournis durant toutes ces années d'étude jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Je remercie aussi particulièrement mes frères **Slim**, **Firas** et **Housseem** pour leur soutien et leur encouragement. Aujourd'hui c'est une consécration pour nous tous. J'espère avoir été à la hauteur de leurs espérances et qu'ils seront fiers que leur fille et sœur accède bientôt au titre de docteur.

Un grand merci à mon mari **Issam Mazhoud** pour sa patience, son soutien moral et ses encouragements. Il a toujours été à mes côtés dans les moments difficiles. Sans lui, cette thèse aurait été encore plus difficile à réaliser.

**Safa Jemai**  
**Août 2022**

## Résumé

Les besoins pressants de protection de l'environnement ont fortement stimulé la recherche dans le domaine de la photocatalyse ces dernières années. En particulier, la contamination de l'eau par des produits chimiques organiques, des colorants textiles et des produits pharmaceutiques constitue de plus en plus un danger qui menace la santé humaine, l'environnement et la vie aquatique. Afin de résoudre ce problème et lutter contre la pollution des eaux, plusieurs groupes de recherche ont démontré l'utilité d'utiliser le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) comme photocatalyseur non toxique et à faible coût pour la photodégradation des contaminants. De toute évidence, comme tout autre matériau, le  $\text{TiO}_2$  présente des limites d'utilisation dans plusieurs domaines d'application, principalement à cause de sa large bande interdite qui limite sa gamme d'absorption au domaine de l'UV. Cet état de fait nous pousse à élargir sa gamme d'absorption dans le visible en lui associant des nanoparticules semi-conductrices absorbant dans le visible. Dans ce travail on s'intéresse plus particulièrement aux hétérojonctions NPs PbS-NTs  $\text{TiO}_2$  et leur application à la photocatalyse hétérogène.

Tout d'abord nous avons commencé par optimiser les dépôts de micro-nanostructures de PbS par la méthode hydrothermale en étudiant l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés morphologiques et structurales des différentes structures de PbS. Initialement, l'accent était mis sur la détermination des paramètres optimaux pour la synthèse des nanoparticules de PbS à partir de microstructures pas un simple changement du précurseur anionique (source de  $\text{S}^{2-}$ ). Par la suite, une étude a été menée sur l'effet de la concentration des précurseurs sur la qualité des nanoparticules de PbS.

Nous avons également étudié l'influence de la décoration des NTs de  $\text{TiO}_2$  par des NPs de PbS sur les propriétés physiques, optiques et structurales des NTs de  $\text{TiO}_2$ . Nous avons démontré l'efficacité de la technique SILAR pour la réalisation des hétérostructures  $\{\text{NPs PbS}\}_n\text{-NTs TiO}_2$ , qui se prêtent à une intégration dans des dispositifs photocatalytiques. Nous avons montré que la qualité du dépôt, la structure, la taille cristalline et les propriétés optiques des systèmes préparés dépendent du nombre de cycles SILAR 'n' et de la distribution et de la taille des NPs de PbS déposées.

Finalement, l'étude cinétique de l'activité photocatalytique des NTs de  $\text{TiO}_2$  purs et décorés par des NPs de PbS lors de la photodégradation des antibiotiques (la tétracycline) sous irradiation UV a été présentée. Dans un premier temps, nous avons constaté que le système PbS NPs- $\text{TiO}_2$

NTs est efficace pour la photodégradation de la tétracycline, avec un optimum de dégradation pour un nombre de cycles SILAR de dépôt des NPs de PbS égal à 5. Dans un deuxième temps, nous avons étudié en profondeur l'activité photocatalytique des NTs de TiO<sub>2</sub> purs dans une solution aqueuse de TC sous lumière UV. Après avoir optimisé les conditions expérimentales, nous avons abouti à une photodégradation de la tétracycline d'environ 99% au bout de 5h d'irradiation. En outre, nous avons montré que le photocatalyseur est stable et pourrait être utilisé avec succès pendant au moins cinq cycles successifs sans aucune perte notable de performances. Ces résultats suggèrent que le photocatalyseur PbS NPs-TiO<sub>2</sub> NTs constitue un système efficace et prometteur pour la purification de l'eau. De plus, en se basant sur les résultats des tests de piégeage, nous avons proposé un mécanisme de photodégradation qui montre que la capacité des NTs de TiO<sub>2</sub> à oxyder l'antibiotique est due principalement aux trous photogénérés ainsi qu'aux radicaux hydroxyles ·OH qui sont considérés comme agents oxydants primaires agissant non seulement en surface mais aussi en solution.

## Abstract

The increasing needs for environmental protection have strongly stimulated research in the field of photocatalysis in recent years. Contamination of water by organic chemicals, textile dyes and pharmaceuticals constitute an increasingly harmful hazard to the environment, human health, and aquatic life. To solve this problem and fight water pollution, several research groups have demonstrated the usefulness of using titanium dioxide  $\text{TiO}_2$  as a promising low-cost non-toxic photocatalyst for the photodegradation of contaminants. Obviously, like any other material,  $\text{TiO}_2$  has limitations in several areas of application because of its wide band gap, which limits its absorption range to UV. This incites us to associate it to low band gap semiconductors such as PbS. In this work, PbS nanoparticles were associated to  $\text{TiO}_2$  nanotubes (NTs) to improve their photocatalytic activity in the visible.

We started our work by optimizing the deposition of PbS micro-nanostructures by the hydrothermal method while studying the influence of deposition parameters on the morphological and structural properties of the different shaped PbS micro-nanostructures. Initially, the focus was on optimizing parameters to synthesize PbS nanoparticles from microstructures by a simple change of the anionic precursor (source of  $\text{S}^{2-}$ ). Subsequently, a study was conducted on the effect of the precursor concentration on the quality of PbS nanoparticles.

Next, we also studied the influence of PbS NPs decoration on the physical, optical and structural properties of  $\text{TiO}_2$  NTs. We demonstrated the effectiveness of the SILAR technique for the realization of  $\{\text{NPs PbS}\}_n$  - NTs  $\text{TiO}_2$  heterostructures, which are suitable for integration into photocatalytic devices. We have shown that the quality, structure, crystal size and optical properties of the achieved systems depend on the SILAR cycle number "n" and the size distribution of the SILAR-deposited PbS NPs.

Finally, the kinetic study of the photocatalytic activity of pure  $\text{TiO}_2$  NTs and decorated with PbS NPs for the photodegradation of antibiotics (tetracycline) under UV irradiation was presented. First, we found that the PbS NPs- $\text{TiO}_2$  NTs system is effective for the photodegradation of tetracycline (TC), with an optimum degradation for a SILAR cycle number of PbS deposition equal to 5. Second, we studied the photocatalytic activity of pure  $\text{TiO}_2$  NTs in an aqueous TC solution under UV light. After optimizing the experimental conditions, we achieved a photodegradation of approximately 99% of tetracycline after 5 hours of irradiation.

In addition, we have shown that the photocatalyst is stable and could be used successfully for at least five successive cycles without any significant loss of performance. These results suggest that the PbS NPs-TiO<sub>2</sub> NTs photocatalyst is an effective and promising system for water purification. In addition, based on the results of the trapping tests, we proposed a photodegradation mechanism that shows that the ability of the TiO<sub>2</sub> NTs to oxidize the antibiotic is mainly due to the photogenerated holes as well as the hydroxyl ·OH radicals, which are considered as primary oxidizing agents acting not only on the surface but also in solution.

## Resumen

En la última década, las crecientes necesidades de protección del medio ambiente han estimulado la investigación en el campo de la fotocatalisis. La contaminación del agua por productos químicos orgánicos, tintes textiles y productos farmacéuticos constituye un peligro cada vez más dañino para el medio ambiente, la salud humana y la vida acuática. Para solucionar este problema y luchar contra la contaminación del agua, varios grupos de investigación han demostrado la utilidad del uso de dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$  como un prometedor fotocatalizador no tóxico y de bajo coste para la fotodegradación de contaminantes. Obviamente, como cualquier otro material, el  $\text{TiO}_2$  tiene limitaciones en varias áreas de aplicación debido a su ancho de banda prohibida, que limita su rango de absorción a los rayos UV. Esto nos incita a asociarlo a semiconductores de banda prohibida baja como PbS. En este trabajo se asociaron nanopartículas de PbS a nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (NTs) para mejorar su actividad fotocatalítica en el visible.

Comenzamos nuestro trabajo optimizando la deposición de micro/nanoestructuras de PbS mediante el método hidrotermal mientras estudiamos la influencia de los parámetros de deposición en las propiedades morfológicas y estructurales de las micro/nanoestructuras de PbS de diferentes formas. Inicialmente, la atención se centró en optimizar los parámetros para sintetizar nanopartículas de PbS a partir de microestructuras mediante un simple cambio del precursor aniónico (fuente de  $\text{S}^{2-}$ ). Posteriormente, se realizó un estudio sobre el efecto de la concentración del precursor en la calidad de las nanopartículas de PbS.

A continuación, se estudió la influencia de la decoración de las NPs de PbS en las propiedades físicas, ópticas y estructurales de las NTs de  $\text{TiO}_2$ . Demostramos la efectividad de la técnica SILAR para la realización de heteroestructuras  $\{\text{NPs PbS}\}_n$  - NTs  $\text{TiO}_2$ , que son adecuadas para la integración en dispositivos fotocatalíticos. Hemos demostrado que la calidad de la estructura cristalina, el tamaño de los cristales y las propiedades ópticas de los sistemas fabricados dependen del número de ciclos SILAR "n" y de la distribución y tamaño de las NPs de PbS depositadas por SILAR.

Finalmente, se presentó el estudio cinético de la actividad fotocatalítica de NTs de  $\text{TiO}_2$  puras y decoradas con NPs de PbS para la fotodegradación de antibióticos (tetraciclina) bajo

irradiación UV. Primero, encontramos que el sistema PbS NPs-TiO<sub>2</sub> NTs es efectivo para la fotodegradación de tetraciclina (TC), con una degradación óptima para un número de ciclo SILAR de deposición de PbS igual a 5. Segundo, estudiamos la actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> NTs puros en una solución acuosa de TC bajo luz ultravioleta. Después de optimizar las condiciones experimentales, logramos una fotodegradación de aproximadamente el 99% de la tetraciclina después de 5 horas de irradiación. Además, hemos demostrado que el fotocatalizador es estable y podría usarse con éxito durante al menos cinco ciclos sucesivos sin una pérdida significativa de rendimiento.

Estos resultados sugieren que el fotocatalizador PbS NPs-TiO<sub>2</sub> NTs es un sistema efectivo y prometedor para la purificación de agua. Además, con base en los resultados de las pruebas de atrapamiento, propusimos un mecanismo de fotodegradación que muestra que la capacidad de las NTs de TiO<sub>2</sub> para oxidar el antibiótico se debe principalmente a los agujeros fotogenerados, así como a los radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), que se consideran como agentes oxidantes primarios que actúan no solo en la superficie sino también en solución.

## Resum

A la darrera dècada, les creixents necessitats de protecció del medi ambient han estimulat la recerca en el camp de la fotocàlisi. La contaminació de l'aigua per productes químics orgànics, tints tèxtils i productes farmacèutics constitueix un perill cada cop més nociu per al medi ambient, la salut humana i la vida aquàtica. Per solucionar aquest problema i lluitar contra la contaminació de l'aigua, diversos grups de recerca han demostrat la utilitat de l'ús de diòxid de titani  $\text{TiO}_2$  com un prometedor fotocatalitzador no tòxic i de baix cost per a la fotodegradació de contaminants. Òbviament, com qualsevol altre material, el  $\text{TiO}_2$  té limitacions en diverses àrees d'aplicació a causa de la seva amplada de banda prohibida, que limita el seu rang d'absorció als raigs UV. Això ens incita a associar-ho a semiconductors de banda prohibida baixa com a PbS. En aquest treball es van associar nanopartícules de PbS a nanotubs de  $\text{TiO}_2$  (NTs) per millorar la seva activitat fotocatalítica en l'espectre visible.

Comencem el nostre treball optimitzant la deposició de micro/nanoestructures de PbS mitjançant el mètode hidrotermal mentre estudiem la influència dels paràmetres de deposició en les propietats morfològiques i estructurals de les micro/nanoestructures de PbS de diferents formes. Inicialment, l'atenció es va centrar a optimitzar els paràmetres per sintetitzar nanopartícules de PbS a partir de microestructures mitjançant un simple canvi del precursor aniònic (font de  $\text{S}^{2-}$ ). Posteriorment, es va fer un estudi sobre l'efecte de la concentració del precursor en la qualitat de les nanopartícules de PbS.

A continuació, es va estudiar la influència de la decoració de les NPs de PbS a les propietats físiques, òptiques i estructurals de les NTs de  $\text{TiO}_2$ . Hem demostrat l'efectivitat de la tècnica SILAR per a la realització d'heteroestructures  $\{\text{NPs PbS}\}_n$  - NTs  $\text{TiO}_2$ , que són adequades per a la integració en dispositius fotocatalítics. Hem demostrat que la qualitat de l'estructura cristal·lina, la mida dels cristalls i les propietats òptiques dels sistemes aconseguits depenen del nombre de cicle SILAR "n" i la distribució de mida de les NP de PbS dipositades per SILAR.

Finalment, es presenta un estudi cinètic de l'activitat fotocatalítica de NTs de  $\text{TiO}_2$  pures i decorades amb NPs de PbS per a la fotodegradació d'antibiòtics (tetraciclina) sota irradiació UV. Primer, trobem que el sistema PbS NPs- $\text{TiO}_2$  NTs és efectiu per a la fotodegradació de tetraciclina (TC), amb una degradació òptima per a un nombre de cicle SILAR de deposició de

PbS igual a 5. Segon, estudiem l'activitat fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> NTs purs en una solució aquosa de TC sota llum ultraviolada. Després d'optimitzar les condicions experimentals, aconseguim una fotodegradació d'aproximadament el 99% de la tetraciclina després de 5 hores d'irradiació. A més, hem demostrat que el fotocatalitzador és estable i es podria fer servir amb èxit durant almenys cinc cicles successius sense una pèrdua significativa de rendiment.

Aquests resultats suggereixen que el fotocatalitzador PbS NPs-TiO<sub>2</sub> NTs és un sistema efectiu i prometedor per a la purificació d'aigua. A més, amb base en els resultats de les proves de captura, vam proposar un mecanisme de fotodegradació que mostra que la capacitat de les NTs de TiO<sub>2</sub> per oxidar l'antibiòtic es deu principalment als forats fotogenerats, així com als radicals hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ), que es consideren com a agents oxidants primaris que actuen no només a la superfície sinó també en solució

<b>TABLE DES TABLEAUX.....</b>	<b>16</b>
--------------------------------	-----------

<b>TABLE DES FIGURES.....</b>	<b>17</b>
-------------------------------	-----------

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>21</b>
-----------------------------------	-----------

<b>REFERENCES.....</b>	<b>25</b>
------------------------	-----------

<b>CHAPITRE 1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>26</b>
---	-----------

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>27</b>
--------------------------	-----------

<b>A. ÉTAT DE L'ART SUR LA SYNTHÈSE DES MICRO-NANOSTRUCTURES DES PARTICULES DE PbS SEMICONDUCTRICES</b>	<b>27</b>
---	-----------

I. PROPRIÉTÉS DU PbS À L'ÉTAT MASSIF.....	27
---	----

II. DIFFÉRENTES VOIES D'ÉLABORATION DE PbS.....	29
---	----

III. LES PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DU PbS: UNE SEULE SYNTHÈSE ET PLUSIEURS MORPHOLOGIES.....	34
---	----

<b>B. ÉTAT DE L'ART SUR LA SYNTHÈSE DES NANOTUBES DE DIOXYDE DE TITANE (NTs - TiO<sub>2</sub>) : CHOIX DU DIOXYDE DE TITANE COMME MATÉRIAU MODÈLE.....</b>	<b>36</b>
--	-----------

I. PROPRIÉTÉS DU DIOXYDE DE TITANE.....	37
---	----

II. DÉFINITION ET MÉTHODES DE SYNTHÈSE DES NTs DE TiO <sub>2</sub> .....	39
--	----

III. MÉCANISME DE FORMATION DES NANOTUBES DE TiO <sub>2</sub> PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE.....	41
---	----

IV. LES PARAMÈTRES INFLUANT LA SYNTHÈSE DES NANOTUBES.....	44
--	----

<b>C. ASSOCIATION DES NANOTUBES DE DIOXYDE DE TITANE AVEC DES NANOPARTICULES DE PbS.....</b>	<b>47</b>
--	-----------

I. MISE EN CONTEXTE.....	47
--------------------------	----

II. EFFET DE L'AJOUT DES NANOPARTICULES SEMI-CONDUCTRICES SUR LES PROPRIÉTÉS DE TiO <sub>2</sub> .....	49
--	----

III. LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE.....	55
---------------------------------------	----

<b>CONCLUSION.....</b>	<b>63</b>
------------------------	-----------

<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>64</b>
------------------------	-----------

<b>CHAPITRE 2. MÉTHODES DE SYNTHÈSE, PROCESSUS DE PHOTODÉGRADATION ET DESCRIPTION DES TECHNIQUES ET DES APPAREILS DE CARACTÉRISATION.....</b>	<b>74</b>
---	-----------

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>75</b>
--------------------------	-----------

<b>A. ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DES PARTICULES DE PbS.....</b>	<b>75</b>
---	-----------

I. GÉNÉRALITÉS SUR LA MÉTHODE HYDROTHERMALE.....	75
--	----

II. LE DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL UTILISÉ DANS LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE.....	76
--	----

<b>B. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL UTILISÉ DANS L'ÉLABORATION DES NANOTUBES DE TiO<sub>2</sub> PAR OXYDATION ANODIQUE.....</b>	<b>78</b>
--	-----------

I. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.....	78
---------------------------------	----

II. CROISSANCE DES NANOTUBES DE TiO <sub>2</sub> .....	78
--	----

<b>C. DÉCORATION DES NTs DE TiO<sub>2</sub> PAR DES NPs DE PbS AVEC LA MÉTHODE SILAR.....</b>	<b>80</b>
---	-----------

I. MISE EN CONTEXTE.....	80
--------------------------	----

II. PARAMÈTRES DE DÉPÔT PAR SILAR.....	80
--	----

<b>D. MESURES DE L'ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE : DÉGRADATION DE LA TETRACYCLINE.....</b>	<b>82</b>
--	-----------

I. CHOIX DE L'ANTIBIOTIQUE : LA TETRACYCLINE.....	82
---	----

II. EXPÉRIENCE DE LA DÉGRADATION DE LA TETRACYCLINE.....	83
--	----

<b>E. LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS EXPERIMENTALES UTILISEES .....</b>	<b>84</b>
I. CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUES .....	84
II. CARACTERISATIONS OPTIQUES.....	87
III. CARACTERISATIONS STRUCTURALES PAR DRX .....	89
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>92</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>93</b>

**CHAPITRE 3. OPTIMISATION HYDROTHERMALE DE LA SYNTHÈSE DES MICRO/NANOSTRUCTURES DE SULFURE DE PLOMB : UN PREAMBULE POUR AMÉLIORER LA QUALITÉ DES SYSTÈMES NPS PBS-NTS TiO<sub>2</sub> 94**

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>95</b>
<b>A. EFFET DU CHANGEMENT DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LES PROPRIÉTÉS DES PARTICULES DE PBS : COMPARAISON ENTRE QUATRE LOTS DE SYNTHÈSES DIFFÉRENTES .....</b>	<b>96</b>
I. ÉTUDE MORPHOLOGIQUE DES DIFFÉRENTS LOTS .....	96
II. ÉTUDE ET COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES : DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) .....	103
<b>B. SENSIBILISATION D'UNE COUCHE NANOTUBULAIRE DE TiO<sub>2</sub> PAR DES NANOPARTICULES DE PBS: ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MORPHOLOGIQUES, STRUCTURALES ET OPTIQUES .....</b>	<b>105</b>
I. ANALYSE DE LA SURFACE DES NANOCOMPOSITES NPS PBS-NTS TiO <sub>2</sub> .....	105
II. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES : DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) .....	108
III. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES STRUCTURES NPS PBS-NTS TiO <sub>2</sub> .....	110
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>113</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>114</b>

**CHAPITRE 4. APPLICATION DES NTS DE TiO<sub>2</sub> PUR ET DE L'HÉTÉROSTRUCTURE NPS PBS-NTS TiO<sub>2</sub> POUR LA DÉGRADATION DE LA TETRACYCLINE .....115**

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>116</b>
<b>A. TEST PHOTOCATALYTIQUE : ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉGRADATION DE LA TETRACYCLINE PAR LES SYSTÈMES {NPs PBS}<sub>N</sub>-NTS TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>116</b>
I. MISE EN CONTEXTE .....	116
II. ÉVOLUTION DES SPECTRES UV-VISIBLE.....	117
III. ÉTUDE CINÉTIQUE : CALCUL DE LA CONSTANTE DE VITESSE DE LA RÉACTION DE PHOTODÉGRADATION .....	120
<b>B. ÉTUDE APPROFONDIE DE LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE TETRACYCLINE PAR DES NANOTUBES DE DIOXYDE DE TITANE (NTS TiO<sub>2</sub>).....</b>	<b>123</b>
I. ÉTUDE DE PHOTODÉGRADATION DE LA TC EN SOLUTION AQUEUSE .....	124
II. ÉTUDE CINÉTIQUE : CALCUL DE LA CONSTANTE DE VITESSE DE LA RÉACTION DE PHOTODÉGRADATION .....	126
III. REUTILISATION ET STABILITÉ DU PHOTOCATALYSEUR POUR LA DÉGRADATION D'UNE NOUVELLE SOLUTION DE TC	128
IV. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE (HPLC) DES PRODUITS DE DÉGRADATION DE LA TC.....	130
V. MÉCANISME DE LA PHOTODÉGRADATION.....	131
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>134</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>135</b>

**CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....137**

<b><u>ARTICLES DIFFUSES ET COMMUNICATIONS .....</u></b>	<b><u>140</u></b>
<b>ARTICLES PUBLIES .....</b>	<b>141</b>
<b>PARTICIPATION AVEC COMMUNICATIONS ORALES .....</b>	<b>141</b>

# Table des tableaux

Tableau 1-1 : Bandes interdites de PbS, PbSe & PbTe [1].....	27
Tableau 1-2: Caractéristiques du PbS à l'état massif [2] .....	29
Tableau 1-3 : Paramètres cristallins des différentes phases cristallographiques du TiO <sub>2</sub> .....	38
Tableau 1-4 : Les différentes caractéristiques des phases Anatase et Rutile.....	39
Tableau 1-5 : Diamètre et longueur des nanotubes de TiO <sub>2</sub> produits à différentes tensions [33] .....	45
Tableau 1-6 : Effet des électrolytes utilisés sur la croissance des nanotubes [34] .....	46
Tableau 1-7 : Variation de l'épaisseur et la longueur des nanotubes en fonction de la température pour des électrolytes aqueux [32] .....	46
Tableau 1-8 : Différentes stratégies et objectifs correspondants .....	48
Tableau 2-1 : Paramètres de synthèse utilisés pour la formation de différentes structures de PbS par la méthode hydrothermale.....	77
Tableau 2-2 : Les conditions expérimentales de préparation des NTs de TiO <sub>2</sub> .....	80
Tableau 3-1: FWHM et taille des cristallites des échantillons D <sub>1</sub> , D <sub>3</sub> and D <sub>5</sub> (cf. Tableau 2-1).....	105
Tableau 3-2 : Variation du % at de Pb et S pour les différents systèmes {NPs PbS - NTs TiO <sub>2</sub> } <sub>n</sub> .....	108
Tableau 3-3 : Variation des paramètres cristallographiques des NPs de PbS dans les nanocomposites {NPs PbS - NTs TiO <sub>2</sub> } <sub>n=5,8</sub> .....	109
Tableau 3-4 : Variation de la taille moyenne des cristallites de PbS en fonction du nombre de cycles SILAR .....	110
Tableau 3-5 : Estimation de l'énergie de gap des NTs de TiO <sub>2</sub> après dépôt des NPs de PbS.....	113
Tableau 4-1 : Quantité de TC dégradée pour chaque échantillon après 150 min d'irradiation UV ....	119
Tableau 4-2 : Les constantes de vitesse cinétique et les coefficients de corrélation de la dégradation de TC sans et avec photocatalyseur en utilisant un pseudo modèle de premier ordre .....	122

# Table des figures

Figure 1-1: La structure cristalline et la symétrie du PbS a) La structure cristalline sel gemme du PbS (boules brunes $S^{2-}$ et boules grises $Pb^{2+}$ ). b) La première zone de Brillouin d'un système fcc. c) La structure de bande du PbS massif : L'orbitale s occupée est représentée par la ligne pointillée rouge et la bande interdite directe est marquée par la flèche rouge [2].....	28
Figure 1-2 : Schéma d'un système de dépôt par pulvérisation [6].....	30
Figure 1-3 : Montage expérimental de dépôt par ablation laser [2] .....	31
Figure 1-4 : Présentation schématique du processus SILAR .....	32
Figure 1-5 : (a) Illustration de coupe d'un autoclave à chambre cylindrique (b) Image de l'autoclave en acier inoxydable doublé de téflon avec des composants internes .....	34
Figure 1-6 : Echelle chronologique simplifiée d'élaboration des NTs de $TiO_2$ .....	41
Figure 1-7 : Principe de l'oxydation anodique d'une feuille de titane dans une solution aqueuse de fluorures [7].....	42
Figure 1-8 : Illustration schématique du mécanisme de formation des NTs de $TiO_2$ .....	44
Figure 1-9 : Variation du diamètre du nanotube en fonction du potentiel d'anodisation.....	45
Figure 1-10 : Schéma des niveaux d'énergie et de la séparation/transfert des paires électron-trou du $TiO_2$ pur (A), en association avec un métal (B), en association avec un non métal (C) et en association avec semi-conducteur (D) [40].....	48
Figure 1-11 : Fonctionnalité d'une jonction p-n.....	52
Figure 1-12 : Classification des hétérojonctions semi-conductrices selon la position des bandes : (A) hétérojonction de type I; (B) hétérojonction de type II; (C) hétérojonction de type III [96] .....	53
Figure 1-13 : Schéma du mécanisme de détection des hétérostructures (p) NPs PbS-(n) NTs $TiO_2$ : (a) processus de transfert d'électrons, (b) structure de bande idéale proposée [102] .....	55
Figure 1-14 : Le nombre de publications sur la photocatalyse au cours de la dernière décennie et le pourcentage de publications qui porte sur la photocatalyse dans le domaine du visible [103]. .....	56
Figure 1-15 : Représentation schématique des principaux processus se produisant sur une particule semi-conductrice (a) Absorption de photons et la formation de paires électrons-trous et migration d'électrons et de trous. (b) Lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ , les électrons sont excités de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB). Il y a transfert d'électrons à la molécule d'oxygène pour former l'ion superoxyde $\cdot O_2^-$ et transfert d'électrons de la molécule d'eau au trou de la BV pour former le radical hydroxyle $\cdot OH$ [106].....	58
Figure 1-16 : Mécanisme de photocatalyse à la surface du $TiO_2$ [109].....	60
Figure 1-17 : Représentation schématique de la dégradation de RhB par les NPs de $TiO_2$ sensibilisées avec des points quantiques de PbS [101] .....	62
Figure 1-18 : Illustration schématique du mécanisme photocatalytique proposé pour la dégradation de l'acide 4-chlorobenzoïque par la photoélectrode PbS-NTs- $TiO_2$ [112].....	62
Figure 2-1 : Illustration schématique du processus de préparation hydrothermale des différentes structures de PbS .....	76
Figure 2-2 : Schéma présentant la cellule électrochimique utilisée pour produire des films de $TiO_2$ par anodisation de Ti .....	78
Figure 2-3 : Dispositif d'anodisation électrochimique utilisé .....	79
Figure 2-4 : Illustration schématique du processus de préparation des {NPs PbS} <sub>n</sub> - NTs $TiO_2$ par la méthode SILAR.....	81
Figure 2-5 : Structure et propriétés physico-chimiques de la tétracycline .....	82
Figure 2-6 : Montage expérimental de la photodégradation de la tétracycline .....	83

Figure 2-7 : (a) Microscope électronique à Balayage à émission de champ (Zeiss ULTRA 55) (b) Schéma de l'interaction faisceau d'électrons-échantillon dans un microscope électronique à balayage [4].	85
Figure 2-8 : Microscope électronique à transmission à haute résolution (JEOL JEM-100CX2)	86
Figure 2-9 : Illustration schématique du principe de la photoluminescence [5]	87
Figure 2-10 : schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [6]	89
Figure 2-11 : Spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 750	89
Figure 2-12 : Présentation schématique du principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [7]	90
Figure 2-13 : Photo de l'appareil de diffraction des rayons X utilisé	91
Figure 3-1 : Images FE-SEM (a-c) et TEM (d) de dendrites de PbS en forme d'étoile de mer correspondant à la série A <sub>n</sub> (n = 1 - 5) (cf. tableau 2-1). TEM à haute résolution (e) correspondant au coin supérieur droit de la figure 3-1d mettant en évidence l'espace inter-réticulaire.	96
Figure 3-2 : (a-f) images FE-SEM à faible et (g) à fort agrandissement des structures de PbS correspondant à une concentration de Tu de 0.05 M (échantillon A6, Tableau 2-1), (h) images TEM correspondante. L'image HRTEM (i) correspond aux nanoparticules assemblées observées en (h)	99
Figure 3-3 : (a) FE-SEM et (b) FE-SEM à fort agrandissement de PbS correspondant à la série B <sub>n</sub> (la concentration est de 0.5 M, la température de réaction initiale est de 150 °C et le temps de réaction est de 6h (cf. Tableau 2-1). Les images TEM à différents agrandissements sont montrées dans (c & d).	100
Figure 3-4 : (a-b) Images FE-SEM et (c) Images FE-SEM à fort agrandissement des structures octaédriques de PbS correspondant à la série C <sub>n</sub> (n = 2 - 4) (cf. Tableau 2-1). La concentration du précurseur étant de 0.5 M + TEA et la température initiale de la réaction est de 150°C.	101
Figure 3-5 : FESEM du PbS nanostructuré (a) en poudre & (b) déposé sur ITO correspondant à la série D <sub>n</sub> (n = 1 - 5) (cf. Tableau 2-1). (c) & (d) images correspondent à TEM et HRTEM des nanoparticules de PbS de type D <sub>n</sub> , (e) analyse EDX des nanoparticules de PbS de type D <sub>n</sub> .	102
Figure 3-6: DRX de micro/nanocristaux de PbS correspondant à (a) la source de soufre est la thiourée (Tu) (échantillons A <sub>n</sub> ), (b) ajout de TEA comme agent complexant (échantillons C <sub>n</sub> ), et (c) la source de soufre est Na <sub>2</sub> S (échantillons D <sub>n</sub> ).	103
Figure 3-7: DRX des nanocristaux de PbS correspondant à la série D <sub>n</sub> : la concentration de Na <sub>2</sub> S est (a) 0.5 M (b) 0.1 M et (c) 0.025 M.	104
Figure 3-8: Images FESEM des NTs de TiO <sub>2</sub> avant (a) et après dépôt des nanoparticules de PbS à différents nombres de cycles SILAR (b) 3 cycles (c) 5 cycles et (d) 8 cycles. L'insertion de (a) présente une coupe transverse des nanotubes de TiO <sub>2</sub> pur. Les distributions de taille des NPs de PbS de 5PNTs et 8PNTs sont présentées en (c1) et (d1).	106
Figure 3-9 : Images TEM correspondant aux structures NPs PbS - NTs TiO <sub>2</sub> pour un nombre de cycles SILAR (a) 5 cycles et (b,c) 8 cycles.	107
Figure 3-10: Analyses EDX pour (a) les NTs de TiO <sub>2</sub> pur et (b) les structures NPs PbS - NTs TiO <sub>2</sub> . L'insertion de (a) présente la composition chimique des nanotubes de TiO <sub>2</sub> purs.	107
Figure 3-11: Diagrammes de DRX des NTs de TiO <sub>2</sub> avant (a) et après dépôt des nanoparticules de PbS à différents nombres de cycles SILAR n= 3 (b), 5 (c) & 8 cycles (d).	109
Figure 3-12: Spectres de PL des NTs de TiO <sub>2</sub> avant et après dépôt des NPs de PbS à différents nombres de cycles SILAR "n"	110
Figure 3-13: Spectres de réflectivité diffuse des nanotubes de TiO <sub>2</sub> avant et après dépôt des nanoparticules de PbS à différents nombre de cycles SILAR "n"	111
Figure 3-14: Extrapolation du gap (en utilisant la théorie de Kubelka-Munk) des NTs de TiO <sub>2</sub> après le dépôt des nanoparticules de PbS à différents nombres de cycles SILAR "n".	113
Figure 4-1 : Spectres d'absorption UV-vis de la TC photodégradée (sans NTs de TiO <sub>2</sub> comme photocatalyseur) sous illumination UV.	118

Figure 4-2 : Spectres d'absorption UV-vis de la TC photodégradée sous illumination UV en présence de (a) NTs de TiO <sub>2</sub> purs (b) 3PNTs (c) 5PNTs & (d) 8PNTs. ....	119
Figure 4-3 : Variation de la concentration de la TC en fonction du temps d'irradiation UV en l'absence de photocatalyseur (photolyse) et en présence des NTs de TiO <sub>2</sub> purs, 3PNTs, 5PNTs & 8PNTs. ....	120
Figure 4-4 : Cinétique de la photodégradation de la TC (10 mg/L) en fonction du temps d'irradiation UV .....	122
Figure 4-5 : Variation de la constante de vitesse en fonction du nombre de cycles SILAR. ....	123
Figure 4-6 : Variation de l'adsorption de la TC à la surface des NTs de TiO <sub>2</sub> pendant 5 heures .....	125
Figure 4-7 : Spectres d'absorption UV-vis de la TC photodégradée (a) sans photocatalyseur (Photolyse) et (b) en présence des NTs de TiO <sub>2</sub> sous irradiation UV .....	125
Figure 4-8 : Spectres d'absorption UV-vis de la TC photodégradée en présence des NTs de TiO <sub>2</sub> sous irradiation UV pour une concentration initiale de TC égale à (a) 5 (b) 20 & (c) 35 mg/L. ....	126
Figure 4-9 : Photodégradation de la TC par les NTs de TiO <sub>2</sub> sous irradiation UV: (a) effet de la concentration initiale de la TC sur sa dégradation, (b) Cinétique de la photodégradation en fonction du temps d'irradiation UV pour différentes concentrations initiales de la TC.....	127
Figure 4-10 : Variation de la concentration de la TC (20 mg/L) en fonction du temps d'irradiation UV: photolyse de la TC (en l'absence de photocatalyseur : TC/UV), en présence des NTs de TiO <sub>2</sub> purs et avec irradiation UV (TC/UV/NTs).....	128
Figure 4-11 : Stabilité des NTs de TiO <sub>2</sub> après 5 cycles de photodégradation de la TC (20 mg/L). ....	129
Figure 4-12 : DRX des NTs de TiO <sub>2</sub> avant et après cinq cycles de photodégradation de la TC.....	130
Figure 4-13 : Chromatogrammes HPLC avant et après la photodégradation de la TC (20 mg/L) à différents temps d'irradiations.....	131
Figure 4-14 : Effets de différents quencheurs sur la photodégradation de la TC par les NTs de TiO <sub>2</sub> sous irradiation UV. ....	132
Figure 4-15 : représentation schématique des mécanismes impliqués dans la photodégradation de la TC par les NTs de TiO <sub>2</sub> sous irradiation UV .....	133



## **Introduction générale**

Le monde est aujourd'hui confronté à d'énormes défis liés à la pénurie d'eau potable, à l'augmentation de la population et à la pollution de l'eau. Actuellement, la pollution demeure un des plus importants problèmes publics. En effet, la contamination de l'eau par des produits chimiques organiques, des colorants textiles et des produits pharmaceutiques, etc... constitue une grave menace pour l'environnement, et la gravité de cette menace est due à leur toxicité pour les animaux et les humains. Afin de résoudre ce problème et lutter contre la pollution des eaux, plusieurs groupes de recherche ont démontré que la photocatalyse hétérogène est efficace pour la dégradation d'une gamme importante de contaminants, en essayant d'obtenir une minéralisation complète en utilisant différents matériaux semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques [1].

La photocatalyse est un procédé attractif et important, qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur. Elle présente un grand potentiel qui contribue à résoudre plusieurs problèmes environnementaux. L'un des aspects stratégiques les plus importants est la sélection des matériaux semi-conducteurs actifs. À plusieurs égards, le  $\text{TiO}_2$  est proche de devenir un des photocatalyseurs idéaux pour la dégradation d'une large gamme de polluants. En effet, il est peu coûteux et fournit des trous photogénérés avec une puissance d'oxydation élevée [1]. Parmi les contaminants étudiés, les tétracyclines (TC) constituent un groupe important d'antibiotiques largement utilisés en médecine humaine et vétérinaire et représentent environ 29 % de l'utilisation totale d'antibiotiques [2]. Cependant, ils ne peuvent pas être complètement absorbés ou transformés par le corps humain ou les animaux après utilisation. En conséquence, plus de 50% des antibiotiques pénètrent dans l'environnement sous forme de métabolites [3]. Les résidus d'antibiotiques et leurs métabolites ont encore une certaine activité biologique, une hydrophilie élevée et une stabilité biologique, qui seront non seulement biologiquement toxiques pour les organismes aquatiques et les animaux terrestres, mais aussi enrichis, concentrés et transmis à travers la chaîne alimentaire, causant de graves dommages à la santé humaine [3]. Pour dégrader ce genre de résidus, la photocatalyse nécessite de grandes surfaces spécifiques; par conséquent, les poudres de dioxyde de titane ont été généralement utilisées directement ou sous forme de film mince. Plusieurs problèmes pratiques, liés à l'utilisation de la poudre, ont été mis en évidence pendant le processus photocatalytique, tel que la difficulté de séparer le catalyseur insoluble de la suspension, en plus de la tendance des particules en suspension à se regrouper à des concentrations élevées. Pour ces raisons, la thèse actuelle sera focalisée sur l'utilisation de nanotubes de dioxyde de Titane (NTs de  $\text{TiO}_2$ ) préparés par l'anodisation électrochimique d'un substrat de titane.

Malgré que le  $\text{TiO}_2$  soit connu depuis toujours comme étant un excellent matériau photocatalytique en raison de sa stabilité, sa non-toxicité, son respect de l'environnement en plus de sa facilité de synthèse, son application dans certains domaines est limitée en raison de sa large bande interdite (anatase : 3.2 eV, rutile : 3.0 eV) qui fait que le  $\text{TiO}_2$  n'absorbe que 3 à 5 % du spectre solaire total. En outre, la recombinaison rapide des paires électrons/trous photogénérés entraîne également une diminution de l'efficacité de l'activité photocatalytique [4]. Plusieurs tentatives ont été faites pour améliorer les propriétés optiques et l'activité photocatalytique des NTs de  $\text{TiO}_2$  en supprimant la recombinaison des paires électron-trou photogénérées et en améliorant le transport des photoporteurs pendant la photocatalyse [5]. Parmi les stratégies adoptées, on cite particulièrement le couplage du  $\text{TiO}_2$  avec des semi-conducteurs ayant une bande interdite étroite; ce couplage doit aboutir à la formation d'une jonction p-n pour améliorerait l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  et l'efficacité du transfert interfacial des charges, en facilitant la séparation des charges photogénérées.

Le PbS, est un semi-conducteur de type "p", qui a fait l'objet de plusieurs études approfondies en tant que matériau sensibilisateur pour les photoélectrodes à base de  $\text{TiO}_2$  en raison de son grand rayon d'exciton de Bohr (18 nm), sa bande interdite étroite (0.42 eV à l'état massif) et de la grande durée de vie de l'exciton (200 -- 800 ns) [6][7]. Puisque le  $\text{TiO}_2$  est un semi-conducteur de type "n", son couplage avec le PbS semble être une approche prometteuse et efficace pour fournir des bords de bande d'absorption accordables, et des taux de recombinaison plus faibles en raison de la séparation de charge accélérée par la formation d'une hétérojonction entre le PbS et le  $\text{TiO}_2$  [8].

Dans ce contexte, la présente thèse vise principalement à développer des hétérojonctions NPs PbS/NTs  $\text{TiO}_2$  en utilisant la méthode SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction), une technique simple et peu coûteuse qui a été largement utilisée pour le dépôt des nanoparticules semi-conductrices. Le choix des deux semi-conducteurs est motivé par leur large utilisation dans les applications environnementales, en particulier dans la photocatalyse hétérogène pour la dégradation des polluants organiques et les antibiotiques.

Cette thèse a été menée dans le cadre d'une collaboration (thèse en cotutelle) entre le Laboratoire de Photovoltaïque (LPV) au Centre de Recherche et des Technologie de l'Energie (CRTE) et le laboratoire des semi-conducteurs et optoélectronique à l'Institut de conception et de fabrication à l'Université Polytechnique de Valencia (UPV-Espagne).

L'objectif réside dans un premier temps à optimiser les micro-nanostructures de PbS par la méthode hydrothermale, et dans un deuxième temps, à élaborer des électrodes à base de NTs

de TiO<sub>2</sub> purs et décorés par des NPs de PbS par la méthode SILAR. Le but est d'agir sur les propriétés physiques et optiques de la couche nanotubulaire de TiO<sub>2</sub> afin d'améliorer ses performances photocatalytiques au cours de la dégradation de la Tétracycline sous lumière UV.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre présente une étude bibliographique divisée en trois parties. Une première partie résume les différentes propriétés et les voies de synthèse des nano-microstructures de PbS. Une deuxième partie est consacrée à l'état de l'art sur la synthèse des NTs de TiO<sub>2</sub>. Un accent sera mis sur les différentes caractéristiques optiques et structurales en plus d'une description détaillée du mécanisme de croissance ainsi que les facteurs influençant le processus de synthèse. Dans la troisième partie, nous donnons un aperçu sur les limites de l'utilisation des NTs de TiO<sub>2</sub> et les stratégies possibles visant à améliorer leurs performances. En particulier, nous nous intéressons à l'association des NTs de TiO<sub>2</sub> avec des NPs semi-conductrices pour la formation d'hétérojonctions p-n afin de les intégrer dans des dispositifs photocatalytiques pour la dégradation des antibiotiques.
- ✓ Dans le second chapitre, nous présentons les différentes méthodes de synthèse et les dispositifs utilisés pour la formation des micro-nanostructures de PbS et les photoanodes NPs PbS-NTs TiO<sub>2</sub>. Nous décrivons par la suite les techniques de caractérisations utilisées au cours de ce travail.
- ✓ Le troisième chapitre porte, dans une première partie, sur l'optimisation de la synthèse des micro-nanostructures de PbS par la méthode hydrothermale. Nous présentons une étude détaillée sur l'effet des différents paramètres opératoires sur la morphologie, la taille et la structure des particules de PbS lors de la synthèse hydrothermale. Dans une deuxième partie, nous présentons une étude systématique sur l'influence des NPs de PbS sur les propriétés physiques, optiques et structurales des NTs de TiO<sub>2</sub>.
- ✓ Dans le quatrième chapitre, nous montrerons que les NTs de TiO<sub>2</sub> purs (non décorés) et décorés par des NPs de PbS constituent un photocatalyseur prometteur pour la photodégradation des antibiotiques à travers un test de purification d'une solution aqueuse de Tétracycline (TC) sous lumière UV. Des tests de stabilité et de réutilisation du photocatalyseur à base de NTs de TiO<sub>2</sub> purs ont été réalisés. Enfin nous discutons le mécanisme de la photodégradation mis en jeu en se basant sur les résultats des tests de piégeage.

Ce travail s'achèvera par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus.

## Références

- [1] C. Hariharan, "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited," *Appl Catal, A*, vol. 304, 2006, pp. 55–61, doi: 10.1016/j.apcata.2006.02.020.
- [2] G. H. Safari, M. Hoseini, M. Seyedsalehi, H. Kamani, J. Jaafari, and A. H. Mahvi, "Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution," *Int J. Environ Sci Technol*, vol. 12, 2015, pp. 603–616, doi: 10.1007/s13762-014-0706-9.
- [3] S. Wu, H. Hu, Y. Lin, J. Zhang, and Y. H. Hu, "Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO<sub>2</sub>," *Chem. Eng. J.*, vol. 382, September 2019, p. 122842, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122842.
- [4] Z. Wu, Y. Wang, L. Sun, Y. Mao, and C. Lin, "An ultrasound-assisted deposition of NiO nanoparticles on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for enhanced photocatalytic activity," *J. Mater Chem A*, vol. 22, 2014, pp. 8223–8229, doi: 10.1039/c4ta00850b.
- [5] M. Ye, J. Gong, Y. Lai, C. Lin, and Z. Lin, "High-E ffi ciency Photoelectrocatalytic Hydrogen Generation Enabled by Palladium Quantum Dots-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays," *J. Am Chem Soc*, vol. 134, 2012, pp. 15720-15723.
- [6] Q. Kang, S. Liu, L. Yang, Q. Cai, and C. A. Grimes, "Fabrication of PbS Nanoparticle-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays and Their Photoelectrochemical Properties," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 3, 2011, pp. 746–749.
- [7] Z. Liu, B. Wang, J. Wu, Q. Dong, X. Zhang, and H. Xu, "Electrochimica Acta Effects of Hydroxylation on PbS Quantum Dot Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Photoelectrodes," *Electrochim Acta*, vol. 187, 2016, pp. 480–487.
- [8] X. Zhang, B. Wang, and Z. Liu, " Tuning PbS QDs deposited onto TiO<sub>2</sub> nanotube arrays to improve photoelectrochemical performances," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 484 , 2016, pp. 213–219.

# **Chapitre 1. Étude Bibliographique**

## Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux principales propriétés du sulfure de plomb (**PbS**) telles que sa structure cristalline, sa structure de bande électronique, ses caractéristiques optiques et électriques. Ensuite, nous présentons un aperçu bibliographique sur les différents procédés de fabrication et les propriétés des nanotubes de dioxyde de titane (**NTs TiO<sub>2</sub>**) en couches minces. Enfin, nous terminons ce chapitre par montrer rôle photocatalytique des nanotubes de dioxyde de titane dans le domaine de la photocatalyse hétérogène et la dégradation des polluants et la purification de l'eau. Nous montrerons aussi l'effet de la sensibilisation des nanotubes de dioxyde de titane par des nanoparticules de sulfure de plomb (**NPs PbS**) sur les performances photocatalytiques.

### A. Etat de l'art sur la synthèse des micro-nanostructures des particules de PbS semiconductrices

#### I. Propriétés du PbS à l'état massif

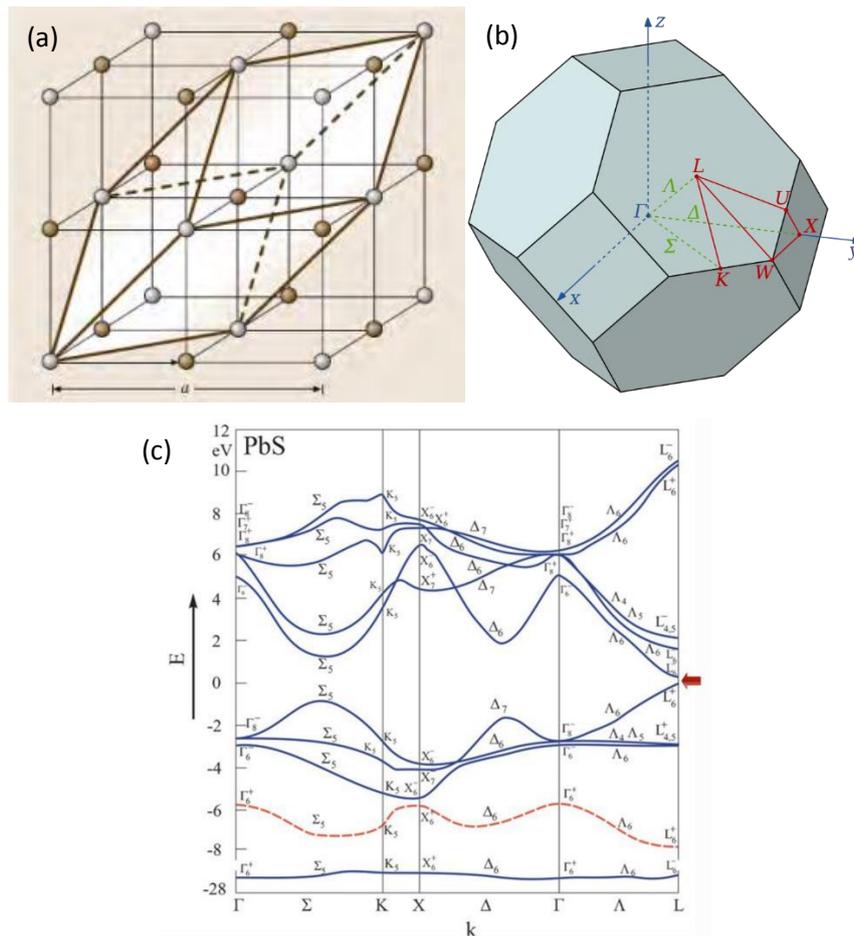
Le sulfure de plomb (II) (**PbS**) est un semi-conducteur composé de la famille IV-VI. Il fait partie des chalcogénures de plomb PbX (X = S, Te, Se) ayant une bande interdite étroite. La transition énergétique minimale (gap,  $E_g$ ) de PbSe, PbTe et **PbS** entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence est direct, et peut être influencée par la variation de la température. Les valeurs de  $E_g$  sont résumées dans le **tableau 1-1**.

	<b>PbS</b>	<b>PbSe</b>	<b>PbTe</b>
$E_g$ à 77 K (eV)	0.30	0.17	0.21
$E_g$ à 300 K (eV)	0.42	0.27	0.31
$E_g$ à 373 K (eV)	0.44	0.31	0.34

**Tableau 1-1 : Bandes interdites de PbS, PbSe & PbTe [1]**

Les chalcogénures de plomb ont une structure cristalline cubique à faces centrées et le nombre de coordination est de six. Plus précisément, le **PbS** (qui nous intéresse dans le cadre de ce travail) cristallise dans la structure du NaCl (sel gemme), appelée halite (**figure 1-1a**). Dans cette structure les atomes de soufre forment un réseau cubique à faces centrées (fcc) et les atomes de plomb occupent les points médians des arêtes avec également un atome au centre du cube. Le paramètre du réseau du **PbS** à l'état massif est  $a = 5,936 \text{ \AA}$  et son groupe spatial est  $Fm\bar{3}m (O_h)$ . Il possède une zone de Brillouin de forme cubique à faces centrées qui a une forme

octaédrique tronquée. Le point  $\Gamma$  est le centre de cet octaèdre tronqué et le point  $L$  est le centre de ses faces hexagonales, comme le montre la **figure 1-1b**. La structure de bande, représentant les énergies que peuvent prendre les électrons dans un semi-conducteur est similaire pour tous les chalcogénures de plomb, elle est représentée sur la **figure 1-1c**. La position du minimum de la bande de conduction et celle du maximum de la bande de valence sont au point  $L$  de l'espace réciproque, ce qui fait du **PbS** un semi-conducteur à transition directe.



**Figure 1-1: La structure cristalline et la symétrie du PbS a) La structure cristalline sel gemme du PbS (boules brunes  $S^{2-}$  et boules grises  $Pb^{2+}$ ). b) La première zone de Brillouin d'un système fcc. c) La structure de bande du PbS massif : L'orbitale s occupée est représentée par la ligne pointillée rouge et la bande interdite directe est marquée par la flèche rouge [2]**

Les masses de l'électron et du trou au voisinage du minimum de la bande de conduction et du maximum de la bande de valence sont très faibles et sont respectivement égales à  $0,080 m_0$  et  $0,075 m_0$ , avec  $m_0$  la masse réelle de l'électron. La masse effective des électrons est faible et comparable à celle des trous, ce qui n'est pas courant dans les matériaux semi-conducteurs. Les principales propriétés du **PbS** massif sont énumérées dans le **tableau 1-2**.

<b>Energie de gap</b>	0.420 eV
<b>Energie de liaison de l'exciton</b>	3.968 meV
<b>Masse effective de l'électron</b>	0.080 $m_0$
<b>Masse effective du trou</b>	0.075 $m_0$
<b>Rayon de Bohr</b>	18 nm

**Tableau 1-2: Caractéristiques du PbS à l'état massif [2]**

## **II. Différentes voies d'élaboration de PbS**

Plusieurs méthodes sont utilisées pour synthétiser des structures de **PbS**. Le choix de la bonne méthode fait intervenir plusieurs facteurs tels que la nature du matériau, la morphologie et les performances souhaitées. Ces dernières années, les dispositifs à base de micro/nanostructures de **PbS** ont connu des améliorations de performances spectaculaires grâce à la variété de techniques de dépôt. Selon la nature du processus, les techniques utilisées pour la synthèse des nanoparticules (NPs) semi-conductrices peuvent être divisées en deux groupes : les processus chimiques et les processus physiques. Dans ce qui suit, on décrit brièvement les principales techniques de synthèse.

### **1. Méthodes physiques**

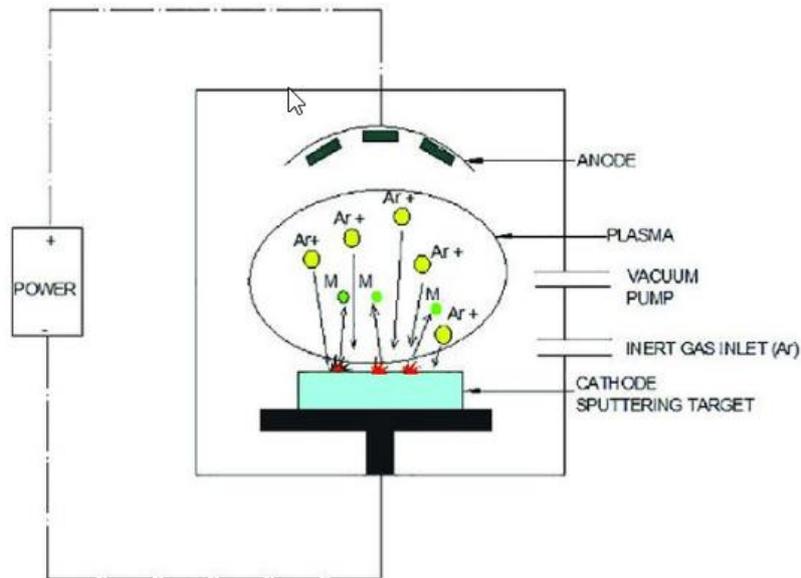
Diverses méthodes physiques peuvent être utilisées pour synthétiser des nanoparticules semi-conductrices. On peut citer, en particulier, le dépôt par pulvérisation cathodique [3], le dépôt par couches atomiques (ALD) [4] et le dépôt par ablation laser pulsé (PLD) [2][5]. Ces méthodes ont l'avantage d'être directes (en une seule étape). De plus, la synthèse de NPs par certaines méthodes physiques, à température ambiante, offre l'avantage de déposer des NPs sur une grande variété de substrats, ce qui facilite leur intégration dans des dispositifs et leur combinaison avec d'autres nanomatériaux. Cependant, ces méthodes physiques nécessitent des équipements sophistiqués et souvent coûteux.

#### *a. Elaboration par pulvérisation cathodique (Sputtering)*

La technique de pulvérisation cathodique est l'une des méthodes les plus utilisées pour le dépôt de couches minces, elle est très populaire dans le milieu industriel et relativement peu coûteuse. La **figure 1-2** représente une illustration schématique du principe de la pulvérisation cathodique. Cette technique comporte quatre éléments essentiels :

- Une enceinte équipée pour la pulvérisation (chambre de dépôt).

- Un système de pompage (primaire et secondaire) pour atteindre des pressions très basses et maintenir une pression dynamique stable pendant la période de dépôt.
- Un générateur de haute tension (courant continu ou radiofréquence RF).
- Un système d'injection de gaz.



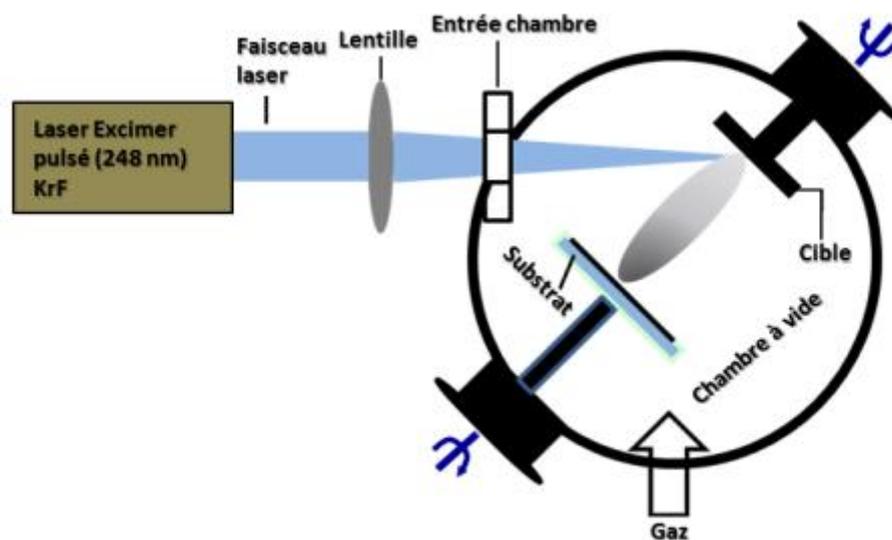
**Figure 1-2 : Schéma d'un système de dépôt par pulvérisation [6]**

Le principe fondamental de la pulvérisation est basé sur l'éjection d'atomes d'un matériau source sur un substrat sous l'effet d'atomes ionisés. Pour appliquer cette méthode, il faut créer une différence de potentiel entre deux électrodes où l'anode contient le matériau à éjecter et la cathode contient le substrat. Les atomes de la cible sont éjectés dans un gaz ionisé qui peut être inerte ou réactif. Le champ électrique conduit à l'ionisation du gaz introduit et la formation d'un plasma (également appelé "décharge lumineuse") qui constitue la base de la pulvérisation. Les particules pulvérisées sont diffusées dans l'enceinte et un certain nombre d'entre elles sont collectées par le substrat. Le gaz utilisé pour créer le plasma est généralement de l'argon en raison de sa faible énergie d'ionisation, ce qui facilite l'amorçage du plasma. Il existe deux types de pulvérisation cathodique : simple et réactive. Dans le cas de la pulvérisation simple, l'atmosphère de décharge est chimiquement neutre ; on injecte alors de l'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation réactive, on introduit un pourcentage de gaz réactif en plus de l'argon comme l'oxygène ou l'azote par exemple.

#### ***b. Elaboration par PLD (Pulsed Laser Deposition)***

L'ablation laser, communément appelée dépôt par laser pulsé (PLD), est une technique de dépôt physique, où une cible placée dans une chambre atmosphérique contrôlée est ablatée par un

faisceau laser. Cette technique consiste à focaliser un faisceau laser pulsé, dont la durée du pulse est généralement de l'ordre de la nanoseconde, sur une cible du matériau à déposer. Cette dernière est placée dans une chambre d'ablation (sous vide ou dans une atmosphère gazeuse). Le faisceau laser évapore le matériau cible qui est ensuite déposé sur un substrat placé devant la zone d'impact du laser. Les mécanismes PLD sont fortement influencés par des paramètres tels que les caractéristiques du laser (durée d'impulsion, longueur d'onde et densité d'énergie) et celles de la cible (propriétés optiques, topologiques et thermodynamiques). La **figure 1-3** montre le dispositif de dépôt par laser pulsé, où le matériau cible est frappé par irradiation, puis déposé sur le substrat.



**Figure 1-3 : Montage expérimental de dépôt par ablation laser [2]**

Le processus de dépôt par ablation laser se déroule en plusieurs étapes :

- Interaction du faisceau laser avec la cible.
- Déplacement du matériau ablaté.
- Dépôt du matériau ablaté sur le substrat.
- Nucléation et croissance du film mince sur la surface du substrat.

## 2. Méthodes chimiques

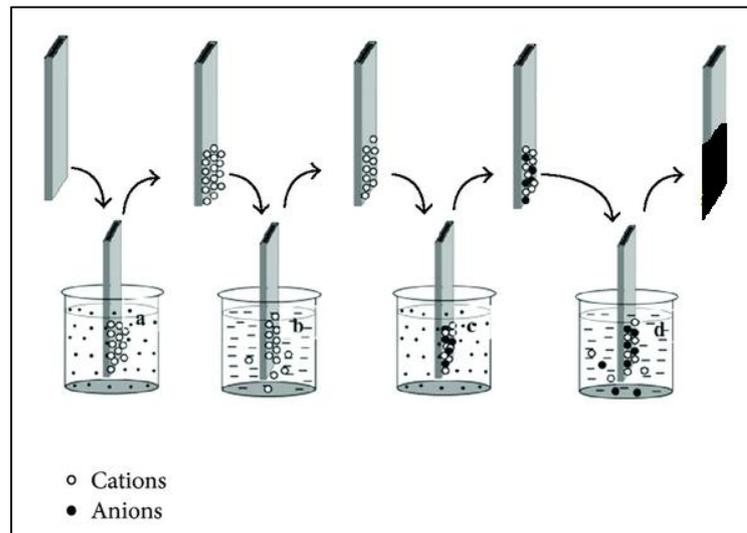
### a. La méthode SILAR

La méthode SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) est une technique chimique largement utilisée à l'échelle du laboratoire pour une grande variété de matériaux grâce à sa simplicité, son faible coût, le contrôle aisé de l'épaisseur des nanocouches et de sa possibilité d'être appliquée sur des substrats de grandes surfaces ; ces avantages rendent cette

technique prometteuse à l'échelle industrielle. Cette technique a été inventée par Y.K Nicolau en 1985, elle consiste à déposer des nanocouches de matériaux binaires et ternaires, tels que les chalcogénures, les di-chalcogénures, les oxydes métalliques, etc. En plus, la technique SILAR est également destinée à faire croître des films minces polycristallins ou épitaxiaux de composés ioniques ou ionocovalents insolubles dans l'eau du type  $C_mA_n$  par réaction chimique hétérogène à l'interface solide-solution entre les cations  $C^{n+}$  et les anions  $A^{m-}$  adsorbés; m et n sont les valences de l'anion et du cation, respectivement. Le procédé implique une immersion alternée du substrat dans une solution contenant un sel soluble du cation du composé à faire croître, puis dans une solution contenant un sel soluble de l'anion. Le substrat supportant le film en croissance est rincé dans de l'eau désionisée de haute pureté après chaque immersion. Des films minces seront déposés suivant ce procédé à température ambiante sur différents substrats.

Les étapes du dépôt par SILAR est illustré dans la **figure 1-4** comme suit :

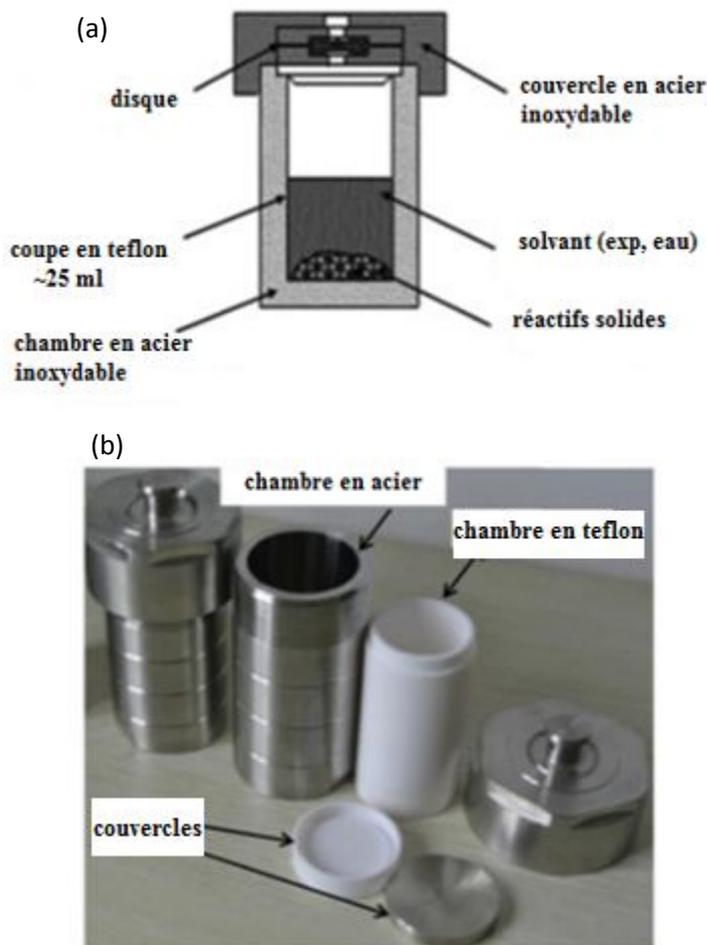
- Adsorption : Immersion du substrat dans le précurseur cationique entraînant l'adsorption des cations de la solution à la surface du substrat.
- Rinçage 1 : élimination des cations non adsorbés par rinçage à l'eau désionisée pour éviter une précipitation homogène dans la solution.
- Réaction : Immersion dans le précurseur anionique entraînant l'introduction d'anions dans le système.
- Rinçage 2 : élimination des espèces n'ayant pas réagi ainsi que de celles en excès.



**Figure 1-4 : Présentation schématique du processus SILAR**

### ***b. La méthode hydrothermale***

La méthode hydrothermale est l'un des procédés les plus couramment utilisés pour la préparation de nanomatériaux. Il s'agit essentiellement d'une approche basée sur la réaction en solution, où l'eau joue un rôle essentiel dans la transformation du précurseur à des températures élevées. Cette méthode permet de produire des substances cristallines en présence d'un équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau sous hautes température et à des pressions élevées ( $T > 100^{\circ}\text{C}$  et  $P > 1 \text{ bar}$ ) [7]. En général, la réaction est réalisée à une pression autogène, qui est égale à la pression de vapeur de saturation de la solution à une température et une composition données. Le traitement hydrothermal permet de générer des matériaux qui ne sont pas stables à des températures élevées produisant ainsi des matériaux avec des pressions de vapeur élevées et une perte minimale. La cristallisation s'effectue dans un autoclave en acier sous haute pression (**figure 1-5**), qui fournit un environnement fermé qui facilite la solvatation des réactifs et les réactions entre les précurseurs liquides. Par rapport à d'autres méthodes de synthèse, la méthode hydrothermale permet de produire des nanomatériaux avec une bonne dispersion et des degrés de cristallinité élevés. De plus, elle permet un contrôle facile des paramètres expérimentaux tels que le temps de réaction et la température permettant d'obtenir des produits très homogènes. Cependant, malgré les points positifs de la méthode, elle a ses limites, notamment l'impossibilité d'observer la croissance le cristal dans l'autoclave.



**Figure 1-5 : (a) Illustration de coupe d'un autoclave à chambre cylindrique (b) Image de l'autoclave en acier inoxydable doublé de téflon avec des composants internes**

### **III. Les paramètres influençant la synthèse hydrothermale du PbS: une seule synthèse et plusieurs morphologies**

La formation de nanoparticules de PbS pendant et après la synthèse hydrothermale est régie par un certain nombre de variables. En conséquence, plusieurs études ont été menées afin de prévoir l'influence de certains paramètres sur les propriétés morphologiques et structurales des nanoparticules synthétisées. C'est ainsi qu'on peut optimiser les conditions de synthèse des micro-nanostructures de PbS. En fait, l'impossibilité du contrôle in situ de la croissance et de la morphologie des nanoparticules durant le processus hydrothermal, à cause de la fermeture de l'autoclave, rend nécessaire le recours à une série d'expériences qui permettent de contrôler la synthèse. Dans ce qui suit, on donne un bref résumé sur les principaux paramètres influant la synthèse par la méthode hydrothermale.

## 1. Effet du choix des précurseurs

Lors d'une synthèse par la méthode hydrothermale, les premières étapes consistent à choisir le type et la concentration des précurseurs qu'il faut utiliser pour la préparation de la solution mère avant l'introduction dans l'autoclave. D'après la littérature, la majorité des travaux ont prouvé l'importance du choix des précurseurs cationique et anionique dans l'obtention d'une morphologie bien déterminée des particules de PbS. En effet, Kang Liu et al. [8] ont montré l'importance du précurseur anionique dans la morphologie finale des structures de PbS en se basant sur le fait que dans le cas du précurseur anionique  $\text{Na}_2\text{S}$ , des nanoparticules de PbS ayant une taille de  $\sim 10$  nm ont été obtenues. Par contre, dans le cas où  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  a été utilisé comme source de soufre, on observe des dendrites de PbS avec des branches primaires orthogonales. Ce résultat a été aussi illustré par Fatemeh et al. [9] qui ont étudié l'effet de la source précurseur de  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution de départ sur la morphologie finale des particules de PbS ; ils ont montré que l'acétate de plomb ( $\text{Pb}(\text{AC})_2$ ) donnaient des nanoparticules ayant une taille moyenne comprise entre 30 et 40 nm alors que l'utilisation de  $\text{Pb}(\text{OX})_2$  comme précurseur permet d'obtenir des nanotiges et des nanocubes. Cette variation de taille et de forme a été expliquée par le fait que le changement du précurseur entraîne une variation de la vitesse de réaction, laquelle influe sur la forme finale des particules.

## 2. Influence du temps de réaction et de la température de synthèse

L'influence du temps de la réaction et de la température ont été largement étudiés dans la littérature. Massoud et al. [10] ont montré qu'un temps de réaction de 3 h donne des particules de PbS sous forme de dendrites. Lorsque le temps de réaction est prolongé (de 6 à 20 h) à la même température, les nanoparticules se transforment en dendrites irrégulières. La taille des particules augmente généralement avec le temps, ce qui correspond au processus de mûrissement d'Ostwald qui implique la dissolution de particules fines et la croissance de particules plus grosses. De ce fait, la taille des nanoparticules peut être efficacement contrôlée en fixant le temps de croissance.

La température de la réaction est un autre facteur qui influe sur la morphologie des particules de PbS lors d'un traitement hydrothermal. Ce résultat a été confirmé par Wang et al. [11] qui ont pu facilement obtenir des microcristaux de PbS uniformes et monodispersés à 130 °C et 140 °C. Néanmoins, ils ont constaté que pour une température de réaction inférieure à 120 °C, il est difficile d'obtenir des cristaux de PbS uniformes. Des cristaux cubiques de PbS ont été élaborés pour une température de réaction de 100 °C et de 180 °C ; ils ont expliqué ce

changement de morphologie par le fait qu'une température élevée entraînerait une perte de liaison des surfactants avec les grains de PbS et la libération rapide des ions  $S^{2-}$ , ce qui entraînerait une croissance rapide des cristaux de PbS sans orientation. Une basse température entraînerait une libération lente des ions  $S^{2-}$  et une croissance complexe des cristaux de PbS.

### **3. Effet du pH**

Le pH de la solution est considéré comme un paramètre important dans le contrôle des morphologies. Wenqing et al. [12] ont fait varier le pH du milieu réactionnel de 2 à 12. Les résultats ont montré qu'aucun produit ne pouvait être obtenu lorsque la valeur du pH est comprise entre 2 et 4. Cependant, des nanoparticules peuvent être obtenues dans des conditions alcalines (pH = 8, 10, 12). Ils ont mentionné aussi que les nanodendrites de PbS ne peuvent pas être obtenues que dans des conditions d'acidité moyenne. De même, Masoud et al. [10] ont reporté dans leur étude que pour un pH = 4 des nanostructures de type étoiles ou dendrites ont été obtenues en raison de la croissance préférentielle de particules plus petites. Pour un pH = 10, les liaisons entre le plomb et le salicylate est plus forte que dans le cas du pH = 4, donc les ions de plomb sont moins disponibles à la source de soufre et au lieu de nanostructures en forme d'étoiles on obtient des nanoparticules.

### **4. Effet du solvant**

La nature du solvant utilisé est considérée comme l'un des facteurs clés dans la synthèse hydrothermale des particules de PbS. En fait, le solvant joue un rôle important dans la détermination des orientations des cristaux de PbS. Wang et al. [11] ont montré que l'utilisation de l'éthylènediamine au lieu de l'eau comme solvant, aboutissait à des particules de PbS tridimensionnelles avec des longueurs de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  et un diamètre d'environ 300 à 400 nm. Ils ont lié ce comportement au fait que l'éthylènediamine est différente de l'eau en raison de sa différence de coordination pour la liaison du groupe amine avec les ions métalliques.

## **B. Etat de l'art sur la synthèse des nanotubes de dioxyde de titane (NTs - $\text{TiO}_2$ ) : Choix du dioxyde de titane comme matériau modèle**

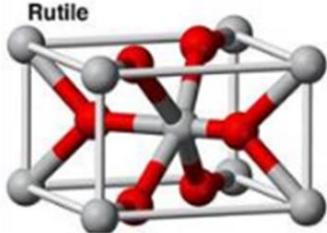
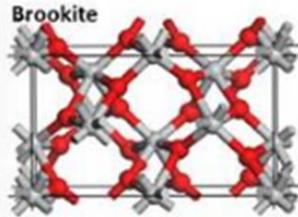
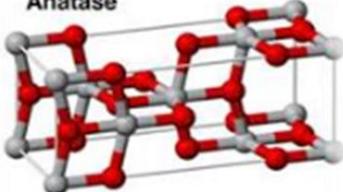
Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un semi-conducteur à large bande interdite, qui n'absorbe la lumière que dans la région UV. Il est utilisé dans plusieurs sortes de dentifrices, de fromages industriels, de médicaments, ainsi que dans la production de pigments blancs pour la peinture, le papier ou le plastique. On peut également le trouver sur les façades des bâtiments, où il est

employé comme pigment opacifiant à long terme, ce qui permet aux façades de rester durablement propres et blanches. Le dioxyde de titane présente un grand intérêt en raison de ses propriétés uniques.

## **I. Propriétés du dioxyde de titane**

### **1. Propriétés structurales et thermodynamiques**

Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallines primaires : La brookite, l'anatase et le rutile. La brookite a une structure orthorhombique rarement utilisée et étudiée en raison de la difficulté de sa préparation au laboratoire. Le rutile est une forme intermédiaire stable ayant une structure tétragonale. L'anatase est une phase métastable qui se transforme en Rutile par chauffage à haute température ( $T > 623\text{K}$ ) [13]. Dans le cas où les cristallites sont de grande taille, la transformation de phase peut se produire à une température plus élevée, reflétant la compétition entre les énergies de surface et de volume [14]. Le tableau ci-dessous résume les différentes propriétés cristallographiques des trois formes de dioxyde de titane:

<b>Formule chimique</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>		
Apparence	Solide blanc		
Masse molaire (g/mol)	79,890		
Phase cristalline	Rutile	Brookite	Anatase
Système cristallin	Tétraogonal	Orthorhombique	Tétraogonal
a (Å)	4.5933	5.4558	3.7852
b (Å)	4.5933	9.1819	3.7852
c (Å)	2.9592	5.1429	9.5139
Compacité	0.705	0.655	0.645
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	4.25	4.12	3.89
Indice de réfraction	2.61-2.89	2.58-2.70	2.48-2.56
Structure des différentes phases cristallines Boules rouges : O Boules grises : Ti			

**Tableau 1-3 : Paramètres cristallins des différentes phases cristallographiques du TiO<sub>2</sub>**

## 2. Propriétés optiques et électroniques

Le dioxyde de titane est considéré comme un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite. Elle est due à un déficit en oxygène résultant de lacunes anioniques ou de la présence d'atomes de Ti dans des sites interstitiels. Sa non-stœchiométrie est responsable de sa conductivité : plus son déficit en oxygène est élevé, plus il est conducteur.

La bande interdite du dioxyde de titane est de l'ordre de 3.2 eV [15] pour la forme anatase, et d'environ 3eV pour la phase rutile. On peut noter que pour cette dernière, il faut moins d'énergie pour créer des paires électron-trou cependant son rendement quantique est légèrement inférieur, ce qui fait de la forme anatase le plus photocatalytique [16]. Le tableau ci-dessous résume les différentes caractéristiques des phases anatase et rutile :

<b>Rutile</b>	<b>Anatase</b>
<b>Stable thermodynamiquement</b>	Métastable thermodynamiquement
<b>Porteurs de charges moins mobiles</b>	Porteurs de charges plus mobiles
<b>Energie de gap = 3 eV</b>	Energie de gap=3,2 eV
<b>Photoconductivité faible</b>	Photoconductivité élevée
<b>Moins actif photocatalytiquement</b>	Très actif en photocatalyse
<b>Elaboré à haute température</b>	Elaboré à basse température
<b>Indice de réfraction : 2.61-2.89</b>	Indice de réfraction : 2.48-2.56

**Tableau 1-4 : Les différentes caractéristiques des phases Anatase et Rutile**

## II. Définition et méthodes de synthèse des NTs de TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane sous forme de nanotubes bien alignés possède d'excellentes propriétés électroniques telles qu'une grande mobilité des électrons, une grande surface spécifique et une grande résistance mécanique [17][18]. En outre, le transport vectoriel le long des nanotubes vers l'électrode collectrice facilite les propriétés photoélectrochimiques et l'efficacité photocatalytique [19][20].

Associés à leur rapport surface/volume élevé et à l'interrelation entre les propriétés fonctionnelles et une nanostructure contrôlable, les réseaux de nanotubes de dioxyde de titane ont suscité un intérêt scientifique important.

## 1. Aperçu historique

Les conditions électrochimiques de fabrication, telles que le potentiel d'anodisation et les paramètres liés à la nature de l'électrolyte, influencent la morphologie et la structure des couches nanotubulaires de TiO<sub>2</sub> autoorganisées. Jusqu'à présent, il existe quatre générations distinctes de nanotubes de TiO<sub>2</sub> :

1. Zwilling et al. ont notifié la formation de structures ordonnées d'oxydes nanoporeux obtenues par anodisation du Ti dans des électrolytes contenant des ions F<sup>-</sup> [21]. Gong et al. ont signalé la formation de nanotubes d'une longueur allant jusqu'à 0.5 μm lors de l'anodisation électrochimique de la feuille de Ti dans un électrolyte aqueux de HF [22].

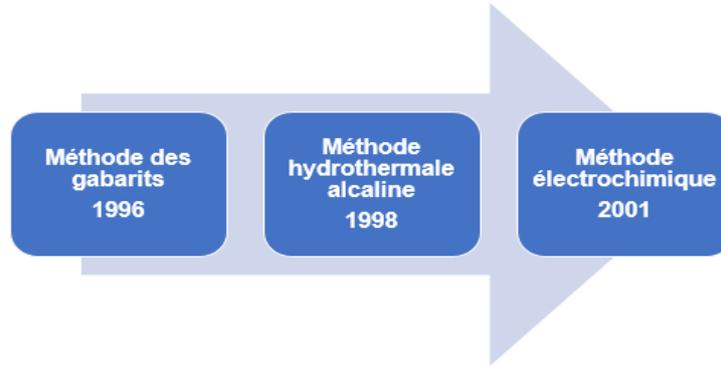
2. Dans un travail ultérieur décrit par Cai et al [23], et en utilisant un électrolyte tampon aqueux et un pH approprié, les nanotubes de deuxième génération ont atteint une longueur de d'environ 7 μm. Cet électrolyte a permis de réduire la dissolution chimique du TiO<sub>2</sub> pendant l'anodisation [24].

3. La troisième génération de nanotubes de TiO<sub>2</sub> a atteint des longueurs de l'ordre de 1000 μm. Ces NTs ont été réalisés en utilisant un électrolyte organique polaire non aqueux tel que le formamide, le diméthylsulfoxyde, l'éthylène glycol ou le diéthylène glycol [25].

4. Récemment, la synthèse de nanotubes de TiO<sub>2</sub> dans un électrolyte non fluoré a été décrite [26].

## 2. Les méthodes de synthèse des nanotubes de TiO<sub>2</sub>

Plusieurs méthodes ont été préconisées pour la synthèse de nanotubes de TiO<sub>2</sub> unidimensionnels (**figure 1-6**). Celles-ci comprennent la méthode du gabarit, la méthode hydrothermale alcaline, et la méthode électrochimique (également appelée anodisation) qui est la plus utilisée pour former des couches de TiO<sub>2</sub> nanotubulaires. La fabrication de nanotubes de TiO<sub>2</sub> par oxydation anodique d'une feuille de titane permet un contrôle supérieur des dimensions des nanotubes en optimisant divers paramètres [27] tels que le pH, la concentration et la composition de l'électrolyte, le potentiel appliqué, ainsi que le temps et la température de l'anodisation. Cette approche a été découverte pour la première fois par Keller et al en 1953. La première oxydation anodique du titane a été réalisée en 1984. Elle fut améliorée par Masuda et Fukuda en 1995 [28], bien que Zwilling en 1999 [21] et Gong en 2001 [22] aient apporté une contribution majeure.



**Figure 1-6 : Echelle chronologique simplifiée d'élaboration des NTs de TiO<sub>2</sub>**

Dans la suite de ce travail, nous ne nous intéressons qu'à la synthèse des nanotubes de TiO<sub>2</sub> par anodisation.

### **III. Mécanisme de formation des nanotubes de TiO<sub>2</sub> par voie électrochimique**

La fabrication des nanotubes de dioxyde de Titane par la méthode électrochimique est devenue très demandée en raison de :

- La simplicité de leur synthèse basée sur la croissance directe de la couche d'oxyde sur le substrat métallique de Titane facilitant le contrôle de sa morphologie et de son épaisseur.
- L'orientation verticale des nanotubes bien immobilisés sur la surface du Ti durant l'anodisation.
- Grandeur de la surface spécifique.

#### **1. Principe de la méthode**

La méthode est basée principalement sur l'application d'une différence de potentiel à une plaque de titane de quelques millimètres d'épaisseur (utilisée comme anode) dans une cellule électrochimique contenant une solution à base d'ions fluorure. La tension appliquée permet au métal Ti de s'oxyder en TiO<sub>2</sub> (selon l'équation 1). Les ions négatifs, comme OH<sup>-</sup> et F<sup>-</sup>, se déplacent vers l'anode. La réduction de l'eau sur la cathode entraîne la libération d'hydrogène (**figure 1-7**). Selon l'équation 2 [7], la présence des ions F<sup>-</sup> est nécessaire pour la création de nanotubes parce qu'ils dissolvent partiellement le revêtement de dioxyde de titane généré à la surface de la plaque de titane.

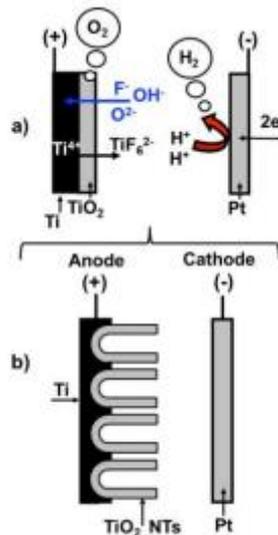
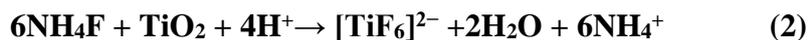


Figure 1-7 : Principe de l'oxydation anodique d'une feuille de titane dans une solution aqueuse de fluorures [7]



Le diamètre des nanotubes anodisés est proportionnel au potentiel appliqué dans un milieu aqueux, notamment dans la région 10 - 60V. Dans cette gamme de potentiel, le diamètre varie de 20 à 130 nm [7].

Lockman et al. [29] ont montré, à l'aide de la DRX et de la spectroscopie Raman, que les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  cristallisent dans la phase anatase.

## 2. Mécanisme de formation de la couche nanotubulaire

Le mécanisme de formation des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  dans les électrolytes à base d'ions fluorure est le résultat de trois processus simultanés :

- l'oxydation du métal Ti assistée par un champ afin de former le dioxyde de titane,
- la dissolution assistée par un champ des ions métalliques de Ti dans l'électrolyte,
- la dissolution chimique du Ti et du  $\text{TiO}_2$  grâce aux ions fluorures, renforcée par la présence d'ions  $\text{H}^+$  (Shankar et al. 2007).

Les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  ne se forment pas sur la surface du Ti pur mais sur la couche mince d'oxyde de  $\text{TiO}_2$  naturellement présent sur la surface du Ti. Par conséquent, le mécanisme d'anodisation menant à la formation des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  est lié à la cinétique d'oxydation et de dissolution. Cette dernière peut être décrite comme suit :

a) L'oxydation de la surface du titane est due à l'interaction de ce dernier avec les ions  $O^{2-}$  ou  $OH^-$  [30]. Ces anions migrent à travers la couche d'oxyde initialement formée jusqu'à atteindre l'interface métal/oxyde où ils réagissent encore avec le métal.

b) La migration des ions métalliques ( $Ti^{4+}$ ) vers l'interface métal/oxyde à partir de laquelle ils seront éjectés vers l'interface oxyde /électrolyte sous l'effet de l'application d'un champ électrique.

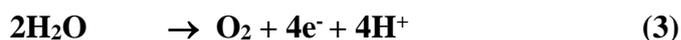
c) La dissolution assistée par le champ électrique de l'oxyde dans l'interface oxyde /électrolyte. Sous l'effet de l'application du champ électrique la liaison Ti-O se polarise et devient faible favorisant la dissolution des cations métalliques. Les cations ( $Ti^{4+}$ ) se dissolvent dans l'électrolyte et les anions ( $O^{2-}$ ) libres migrent à travers la couche d'oxyde pour réagir de nouveau avec le métal [31].

d) Une dissolution chimique du métal ou de l'oxyde a aussi lieu durant l'anodisation, et ce sous l'effet de l'électrolyte acide.

### 3. Etapes de formation des nanotubes de $TiO_2$

Quand l'anodisation commence, la couche initiale de  $TiO_2$  se forme à la suite de l'interaction dans l'électrolyte des ions  $Ti^{4+}$  de la surface avec les ions oxygène.

Les réactions d'oxydation du titane sont :

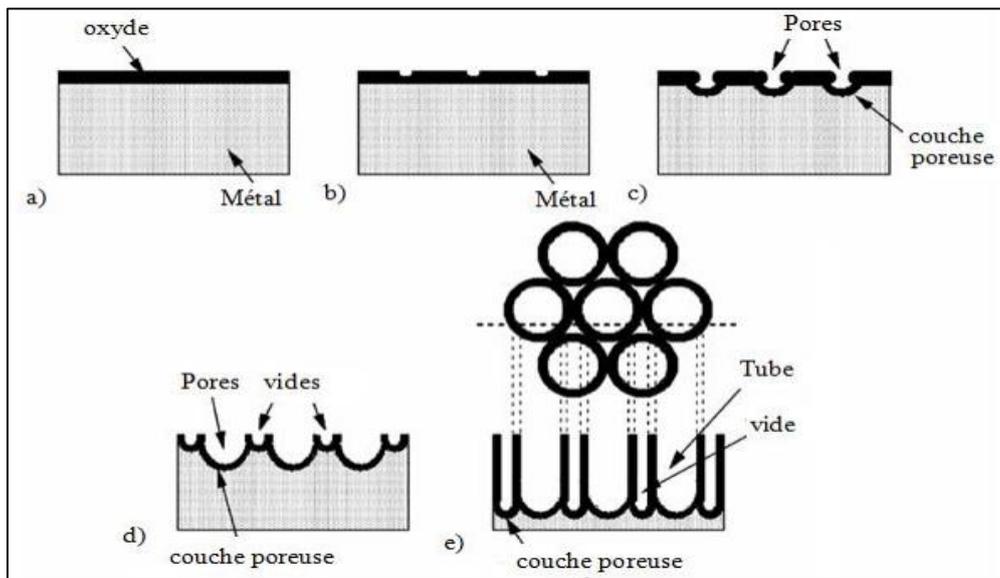


Initialement de petits trous se forment à la surface suite à la dissolution locale d'oxyde suivant la réaction :



La formation des pores s'étale uniformément sur toute la surface. Les processus (3) et (5) [31] mentionnés ci-dessus entraînent la formation de la couche d'oxyde au fond des pores, contribuant à la croissance continue de ces derniers. Les cations  $Ti^{4+}$  migrent du métal vers l'interface oxyde/électrolyte, puis, se dissolvent dans l'HF [30][31]. Le taux de croissance de l'oxyde à l'interface métal/oxyde et le taux de dissolution de l'oxyde dans le fond des pores s'égalisent, stabilisant ainsi l'épaisseur de la couche d'oxyde alors que les pores deviennent plus profonds.

Entre-temps, il y a formation d'autres petits trous entre les pores, qui conduisent à la formation de nanotubes. La **figure 1-8** schématise les différentes étapes de formation des nanotubes.



**Figure 1-8 : Illustration schématique du mécanisme de formation des NTs de TiO<sub>2</sub>**

### En résumé :

Pour la croissance des nanotubes de TiO<sub>2</sub>, on distingue principalement cinq étapes :

- Formation de la couche barrière de dioxyde de Titane sur le substrat.
- Dissolution localisée de cette couche pour former des petits trous.
- Croissance aléatoire des pores et début de formation d'une couche poreuse.
- Croissance continue de la couche poreuse avec élargissement et approfondissement des pores.
- Formation complète de nanotubes bien ordonnés et immobilisés verticalement.

## IV. Les paramètres influant la synthèse des nanotubes

La formation des nanotubes est influencée par plusieurs facteurs :

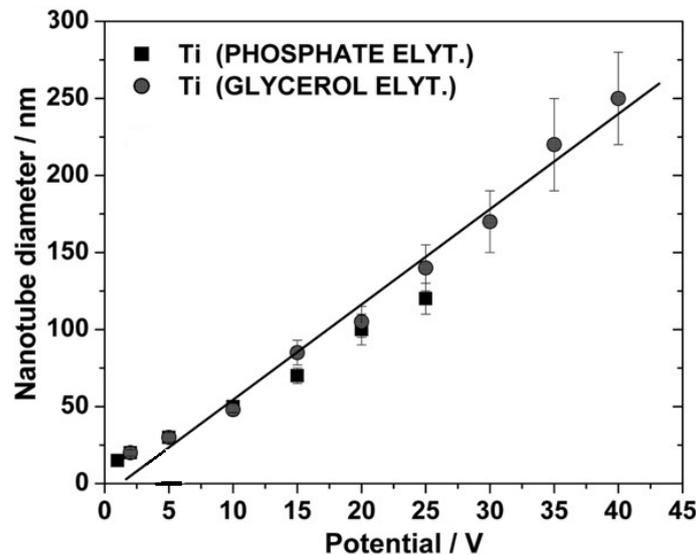
### 1. Potentiel d'anodisation

Le potentiel d'anodisation est un facteur crucial dans le contrôle du diamètre des nanotubes. Ce dernier peut être obtenu en appliquant la relation suivante [32]:

$$d = k \times V$$

où,  $k = 2 \times fa$ , et où  $fa$  désigne le facteur de croissance de la couche d'oxyde, qui est égal à 2,5 nm / V pour le TiO<sub>2</sub>.

La **figure 1-9** illustre la variation du diamètre du tube en fonction du potentiel d'anodisation dans deux électrolytes différents:



**Figure 1-9 : Variation du diamètre du nanotube en fonction du potentiel d’anodisation**

Le **tableau 1-5** résume l’effet du potentiel sur le diamètre et la longueur des NTs de TiO<sub>2</sub> :

Voltage (V)	Diamètre des tubes (nm)	Longueur des tubes (µm)
20	80	1.0
30	85	1.1
40	115	2.0
50	200	2.2

**Tableau 1-5 : Diamètre et longueur des nanotubes de TiO<sub>2</sub> produits à différentes tensions [33]**

## 2. Nature de l’électrolyte

La nature de l'électrolyte utilisé pour la synthèse des NTs de TiO<sub>2</sub> influence fortement la structure nanotubulaire. Depuis la découverte des NTs de TiO<sub>2</sub>, l'électrolyte le plus couramment utilisé est une solution à base d'acide fluorhydrique. D’après la littérature, un changement d'électrolyte peut produire des champs électriques différents. Une intensité de champ électrique plus élevée peut induire des sites de rupture plus importants, ce qui se traduit par un diamètre plus grand. Le **tableau 1-6** présente une liste de quelques électrolytes utilisés pour la synthèse de nanotubes.

N°	Electrolyte utilisé	Voltage (V)	Temps (min)	Diamètre des tubes (nm)	Longueur des tubes (µm)
1	HF 0.5%	20	120	100	0.2-0.5
2	HF 1%	20	120	90-110	0.5-5

<b>3</b>	0.5% HF + 5 g/L Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	20	120	100	2.4
<b>4</b>	1M (NH <sub>4</sub> )SO <sub>4</sub> + 0.5%NH <sub>4</sub> F	20	120	110	1.8
<b>5</b>	H <sub>2</sub> O-glycerol (50:50 vol.%), 0.27% NH <sub>4</sub> F	20	120	60-120	0.15-3
<b>6</b>	0.5 wt% NH <sub>4</sub> F in CH <sub>3</sub> COOH	20	120	20	0.1-0.5

**Tableau 1-6 : Effet des électrolytes utilisés sur la croissance des nanotubes [34]**

### 3. Température de l'électrolyte

La température de la solution d'anodisation peut influencer la formation des nanotubes de TiO<sub>2</sub>. Pour les électrolytes organiques tels que le glycérol, la morphologie est fortement influencée par la température. En effet, à des températures supérieures à 40 °C, seuls des faisceaux instables de tubes peuvent être formés à la surface du Ti et aucune structure nanotubulaire régulière et mécaniquement stable ne peut être obtenue. Pour d'autres électrolytes, comme les électrolytes aqueux, par exemple (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F, les couches nanotubulaires peuvent être obtenues à température ambiante.

Le **tableau 1-7** montre l'effet de la température d'anodisation sur l'épaisseur des NTs de TiO<sub>2</sub>.

<b>Température d'anodisation (°C)</b>	<b>Epaisseurs des NTs de TiO<sub>2</sub> (nm)</b>	<b>Longueur des NTs de TiO<sub>2</sub> (nm)</b>
<b>5</b>	34	224
<b>25</b>	24	176
<b>35</b>	13.5	156
<b>50</b>	09	120

**Tableau 1-7 : Variation de l'épaisseur et la longueur des nanotubes en fonction de la température pour des électrolytes aqueux [32]**

### 4. Le pH de l'électrolyte

La distribution du pH le long du tube joue un rôle important dans la formation des nanotubes ; elle peut affecter l'auto-organisation et la différence de pH conduit à des variations significatives du diamètre des nanotubes [32]. MaCak et al. (2005) ont également montré que le taux de dissolution du TiO<sub>2</sub> et du titane dans les électrolytes contenant des ions fluorure est plus élevé que dans une solution à faible pH.

## C. Association des nanotubes de dioxyde de Titane avec des nanoparticules de PbS

### I. Mise en contexte

Le  $\text{TiO}_2$  sous ses différentes nanoformes est largement utilisé en raison de son faible coût, et ses bonnes propriétés physiques et chimiques [35][36]. L'une des problématiques concernant l'emploi du  $\text{TiO}_2$  s'articule autour de son absorption optique (gap de l'anatase : 3.2 eV, gap du rutile : 3.0 eV), de ce fait il ne peut absorber que la lumière ultraviolette (3 à 5 % de lumière solaire). De plus, les paires électrons/trous ont une faible durée de vie et se recombinent rapidement. Ces inconvénients rendent le  $\text{TiO}_2$  inactif sous la lumière visible. Plusieurs améliorations sont encore nécessaires pour que les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  préparés par anodisation électrochimique soient efficaces dans plusieurs applications. Comparés aux nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et aux nanotubes de  $\text{TiO}_2$  synthétisés par la méthode hydrothermale, les NTs de  $\text{TiO}_2$  formés par anodisation ont une surface spécifique inférieure. D'autre part, lorsqu'il est utilisé dans la photocatalyse, la photoélectrocatalyse ou les cellules solaires, la lumière ne peut éclairer qu'un seul côté de la couche de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  anodisés, conduisant à une efficacité de conversion de puissance inférieure. Par conséquent, Il est essentiel de remédier à ces inconvénients. Au cours des dernières années, des efforts considérables ont été déployés pour étendre la gamme d'absorption à la lumière visible, améliorer la surface et supprimer la recombinaison électrons/trous [37][38][39]. Le tableau ci-dessous résume les différentes stratégies et les objectifs correspondants, tels que le traitement thermique, le dopage (éléments métalliques et non métalliques), la décoration par des particules métalliques nobles et la formation d'hétérostructures. En ce qui concerne la stratégie de dopage, trois avantages essentiels sont attendus:

- 1) le dopage avec du métal permet de photosensibiliser les NTs de  $\text{TiO}_2$  en absorbant la lumière visible grâce à la résonance plasmonique de surface (SPR) (**figure 1-10 B**).
- 2) le dopage avec des particules non métalliques empêche la recombinaison des électrons/trous (**figure 1-10 C**).
- 3) le dopage par un semi-conducteur : formation d'une hétérojonction permettant une absorption élevée et une meilleure séparation des charges (**figure 1-10 D**).

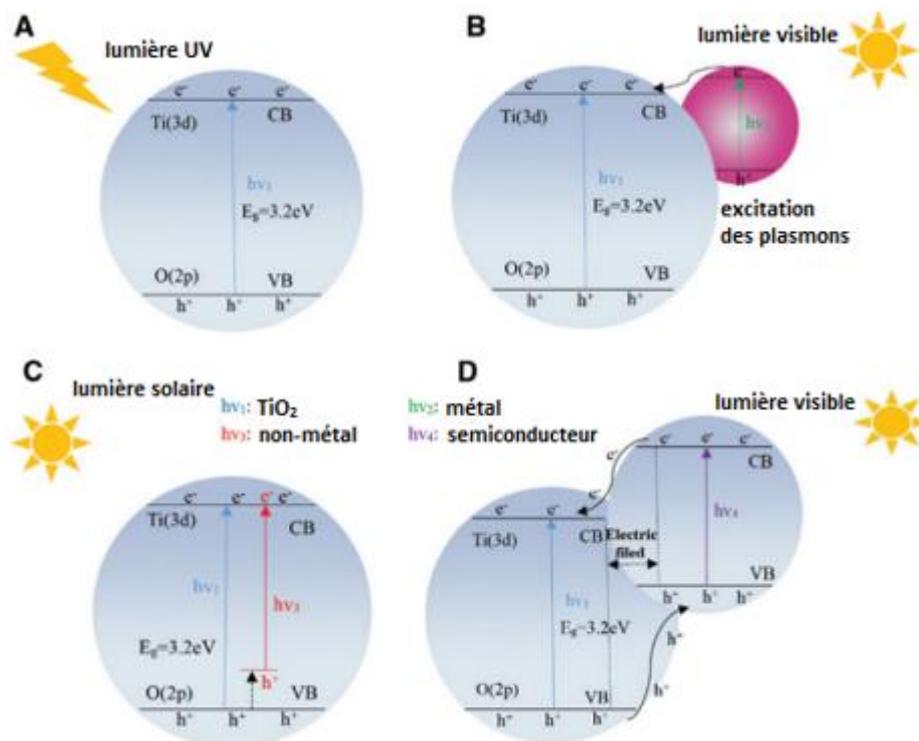


Figure 1-10 : Schéma des niveaux d'énergie et de la séparation/transfert des paires électron-trou du TiO<sub>2</sub> pur (A), en association avec un métal (B), en association avec un non métal (C) et en association avec semi-conducteur (D) [40].

Stratégie	But
Traitement thermique (recuit en O <sub>2</sub> , Ar ou autres atmosphères)	Former des cations Ti <sup>3+</sup> insaturés et des vacances d'O <sup>2-</sup> pour une meilleure absorption de la lumière et la suppression de la recombinaison des électrons/trous
Dopage avec des éléments non métalliques (N, C, S, etc.) et métalliques (Fe, V, Cu, Ni, etc.)	Prévenir la recombinaison des électrons/trous et améliorer l'absorption de la lumière
Décoration avec des particules métalliques nobles (Pt, Ag, Pd, etc.)	Agir comme un photosensibilisateur à résonance plasmonique de surface (SPR) pour absorber la lumière visible et faciliter le transfert des charges
Construction de composites hétérostructurés (NiO, Cu <sub>2</sub> O, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et perovskite, etc.)	Former une hétérojonction qui fournit des niveaux d'énergie appropriés pour l'absorption synergique et la séparation des charges

Tableau 1-8 : Différentes stratégies et objectifs correspondants

## II. Effet de l'ajout des nanoparticules semi-conductrices sur les propriétés de TiO<sub>2</sub>

### 1. Aperçu bibliographique

#### *a. Dopage par des métaux nobles*

Récemment, plusieurs travaux de recherche liés au dépôt de nanoparticules de métaux nobles (principalement Pt, Pd, Au et Ag) [41][42][43][44][45] dans/sur les structures nanotubulaires de TiO<sub>2</sub> ont été réalisés. La modification avec des métaux nobles a été prouvée efficace pour restreindre la recombinaison des paires d'électron / trou, conduisant à une amélioration considérable de l'activité photocatalytique / photoélectrocatalytique. Lors de l'illumination par la lumière visible, les nanoparticules métalliques nobles peuvent être photo-excitées et générer beaucoup d'électrons à leurs surfaces grâce à l'effet plasmonique de surface (SPR). En outre, une barrière Schottky se forme aux interfaces métal noble/ NTs TiO<sub>2</sub> en raison de la grande fonction de travail du métal, de sorte que la séparation de charge soit accompagnée par des électrons photoexcités facilement transférables du métal noble à la bande de conduction des nanotubes de TiO<sub>2</sub>. Simultanément, l'effet SPR peut former un champ électrique local fort augmentant l'énergie des électrons piégés, les faisant transférer vers le TiO<sub>2</sub> [46][47][48][49]. En outre, le métal noble peut également améliorer la photoréponse dans la lumière visible grâce à la résonance plasmonique de surface (SPR) [50][51][52]. De nombreuses stratégies ont été adoptées pour décorer les nanotubes de TiO<sub>2</sub> avec des nanoparticules métalliques nobles, par photoréduction sous irradiation UV, par pulvérisation cathodique, par électrodéposition et par la méthode hydrothermale. Wu et al. ont adopté la méthode d'électrodéposition pour synthétiser des nanoparticules de Au hautement dispersées sur les NTs de TiO<sub>2</sub> [53]. La taille des particules et la quantité déposée ont été facilement contrôlées par le réglage des paramètres électrochimiques. Yoo et al. ont déposé avec succès une couche d' Au sur des NTs de TiO<sub>2</sub> par pulvérisation cathodique [54]. Hajjaji et al. ont étudié l'effet des propriétés optiques des nanoparticules d' Ag déposées par photoréduction dans des NTs de TiO<sub>2</sub> sur la dégradation photocatalytique de la bactérie E. Coli [55]. Compte tenu que ces méthodes ne permettent pas un bon contrôle de la taille et une bonne dispersion des particules métalliques, Ye et al. ont adopté la méthode hydrothermale pour la sensibilisation des NTs de TiO<sub>2</sub> par des points quantiques de Pd (PdQDs@TiO<sub>2</sub> NTs) avec des performances photoélectrocatalytiques supérieures dans le fractionnement de l'eau [46]. Les NTs de TiO<sub>2</sub> décorés par des métaux nobles peuvent prévenir efficacement la recombinaison électron/trou et améliorer l'absorption de la lumière visible en raison de l'effet SPR, montrant un taux de dégradation

photocatalytique/photoélectrocatalytique plus élevée. En outre, des composés ternaires de type Ag/AgCl/ NTs TiO<sub>2</sub> et Ag/AgBr/ NTs TiO<sub>2</sub> ont été développés pour améliorer l'absorption de la lumière visible et faciliter le transfert des charges photogénérées [56][57][58][59].

### ***b. Dopage par des non-métaux***

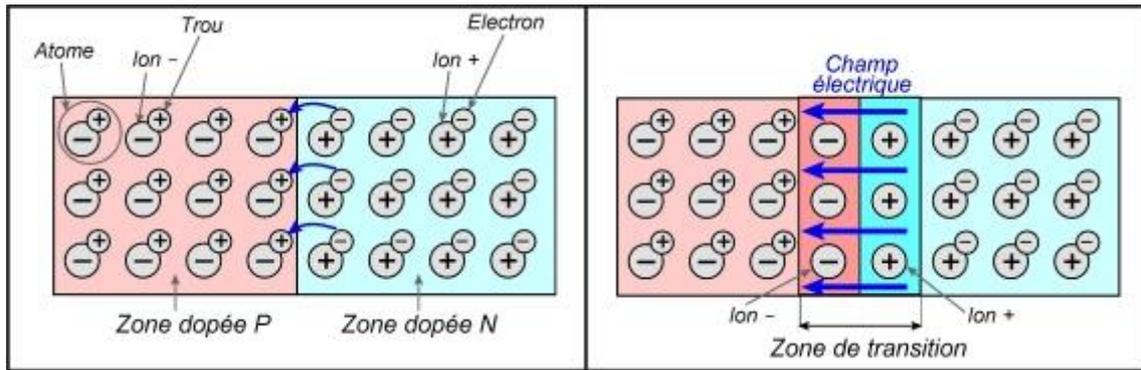
L'incorporation d'une espèce secondaire électroniquement active dans le réseau est efficace pour sensibiliser le TiO<sub>2</sub> à la lumière visible et supprimer la recombinaison des électrons et des trous. Asahi et al. ont d'abord signalé que le TiO<sub>2</sub> dopé à l'azote (par pulvérisation dans un mélange gazeux contenant de l'azote) améliore la réactivité photoélectrique sous irradiation visible [60]. Depuis lors, d'autres éléments non métalliques tels que le carbone, y compris le graphène et ses dérivés [35][61][62], B [63], S [64][65], N [66][67][68], F [69], ont également été introduits dans le TiO<sub>2</sub> par diverses méthodes.

Ces résultats indiquent que les non-métaux/TiO<sub>2</sub> peuvent non seulement réduire l'énergie du gap optique du TiO<sub>2</sub> et faciliter le transfert des charges photogénérées, mais peuvent également améliorer l'absorption de la lumière visible et améliorer l'efficacité de conversion photochimique. Les techniques utilisées comprennent le traitement thermique des NTs de TiO<sub>2</sub> dans une atmosphère gazeuse (N<sub>2</sub>, CO, Ar, etc.), l'implantation ionique par immersion plasma ou la pulvérisation dans une atmosphère comprenant les espèces dopantes, l'anodisation en alliage du Ti et l'électrodéposition. De toute évidence, l'implantation ionique ou la pulvérisation d'ions dans une atmosphère d'espèces dopantes à la suite d'un processus de recuit a été vérifiée comme étant une méthode de dopage efficace [70][71]. Cependant, cette méthode nécessite des accélérateurs à haute énergie dans un environnement à vide élevé, et la profondeur de dopage est limitée à plusieurs micromètres. Le traitement thermique des NTs de TiO<sub>2</sub> dans une atmosphère spéciale et l'électrodéposition sont reconnus comme des moyens de dopage faciles. Par rapport aux NTs de TiO<sub>2</sub> purs, le composite non-métal/ NTs TiO<sub>2</sub> améliore significativement la photoréponse et les performances photochimiques.

### *c. Couplage avec un semi-conducteur*

En raison de sa large bande interdite et de sa faible absorption de la lumière solaire, il est nécessaire de coupler le TiO<sub>2</sub> avec un semi-conducteur à faible bande interdite (PbS, Cu<sub>2</sub>O, CdS, CdTe, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.) [72][73][74][75][76]. Ce couplage permet de construire une hétérostructure capable de collecter la lumière visible tout en séparant d'une manière efficace les paires électron/trou. Sous lumière visible, les électrons photogénérés dans la bande de conduction du semi-conducteur à faible gap sont susceptibles d'être injectés dans la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>, réduisant ainsi la recombinaison des charges photogénérés. En même temps, les trous de la bande de valence du TiO<sub>2</sub> se déplaceront vers le semi-conducteur à faible gap où une oxydation des polluants peut y avoir lieu. A titre d'exemple, plusieurs études se sont concentrées sur l'hétérostructure CdS/TiO<sub>2</sub> en déposant des particules de CdS sur différentes structures de TiO<sub>2</sub>. En effet, le sulfure de cadmium (CdS) est un semi-conducteur bien connu et largement utilisé dans les systèmes photocatalytiques [77][78][79][80]. L'énergie de gap du CdS, qui est d'environ 2.4 eV, fait qu'il absorbe des photons de basse énergie jusqu'à 520 nm. Yin et al. ont développé une voie de dépôt électrochimique à courant constant pour décorer les NTs de TiO<sub>2</sub> avec des nanoparticules de CdS [81]. Ils ont montré un meilleur photocourant et une plus grande activité de production d'hydrogène sous la lumière visible. Hsu et al. ont modifié les NTs de TiO<sub>2</sub> avec des nanoparticules de CdS par dépôt de bain chimique séquentiel (S-CBD) [82].

L'existence d'un champ électrique interne à l'interface entre le TiO<sub>2</sub> et un semi-conducteur de type p, est considéré comme une stratégie efficace pour améliorer la séparation des charges et diminuer la recombinaison des porteurs photoexcités [83]. Lorsque l'hétérojonction p-n est irradiée par une lumière ultraviolette (UV) dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de gap des deux semi-conducteurs (de type p et de type n), les électrons photogénérés peuvent se déplacer de la bande de conduction (CB) du semi-conducteur de type p vers la bande de conduction du semi-conducteur de type n grâce à la formation d'un champ électrique intérieur [84] (**figure 1-11**). Former une hétérojonction revient donc à diminuer la recombinaison des porteurs de charge et améliore les performances des NTs de TiO<sub>2</sub>.



**Figure 1-11 : Fonctionnalité d'une jonction p-n**

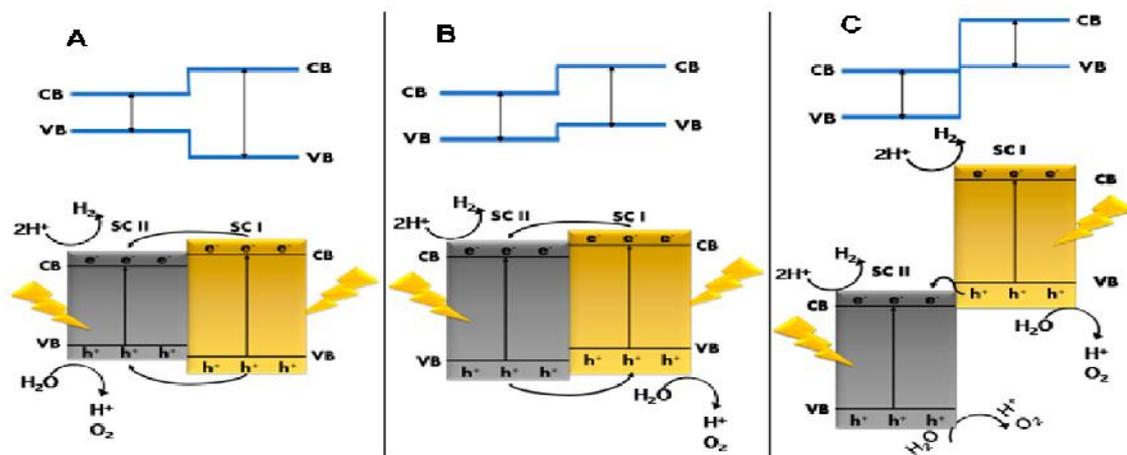
En se référant à la littérature, le Sulfure de plomb (PbS) est un semi-conducteur de type p qui a prouvé son rôle pour l'amélioration des propriétés du  $\text{TiO}_2$  grâce à son gap étroit (0.41 eV à l'état massif) et son grand rayon de Bohr excitonique ( $\sim 18$  nm) [85], qui conduit à des effets de taille quantique étendue [85]. Les nanoparticules de PbS ont souvent été combinées avec les NTs de  $\text{TiO}_2$  pour former une hétérojonction. Qing Kang et al. [86] ont appliqué la méthode SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) et la méthode d'électrodéposition pour déposer les nanoparticules de PbS sur et/ou dans les NTs de  $\text{TiO}_2$ . Zhu et al. [87] ont déposé des nanoparticules de PbS et de CdS sur des NTs de  $\text{TiO}_2$  par la méthode SILAR afin de profiter de la combinaison d'un taux rapide d'injection d'électrons par les nanoparticules de CdS et d'une large zone d'absorption de la lumière visible par les nanoparticules de PbS qui pourrait améliorer la séparation de charge et étendre l'absorption à l'ensemble de la région visible. D'autres semi-conducteurs de type p tels que NiO,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , etc., ont été largement utilisés pour modifier les NTs de  $\text{TiO}_2$  et construire une hétérojonction p-n capable d'améliorer l'absorption de la lumière visible et faciliter le transfert des porteurs de charges [88] [89][90][91].

L'hétérojonction peut être du type n-n et bénéfique pour la séparation des électrons et des trous [92][93] ; elle sera donc formée par les NTs de  $\text{TiO}_2$  et un semi-conducteur de type n. Ye et al. [94] ont décoré les NTs de  $\text{TiO}_2$  avec des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  (lesquels ont un gap plus grand que le  $\text{TiO}_2$  massif) par hydrolyse d'une solution de  $\text{TiCl}_4$ ; dans ce cas on observe une augmentation considérable de la surface et une amélioration de l'efficacité des cellules solaires. Une hétérostructure de type n-n, formée par la jonction  $\text{CuInS}_2/\text{NTs TiO}_2$ , a été développée par Li et al. [95] en utilisant l'électrodéposition cathodique assistée par ultrasons. Les particules de  $\text{CuInS}_2$  étaient décoraient uniformément les parois intérieure et extérieure de l'électrode de

TiO<sub>2</sub>, ce qui a facilité le transfert des porteurs de charges et diminué la recombinaison des électrons et des trous.

## 2. Les différents types d'hétérojonctions

Le comportement d'une jonction semi-conducteur – semi-conducteur dépend essentiellement de l'alignement des bandes énergétiques des deux semi-conducteurs au niveau de l'interface. Selon le positionnement de la bande d'énergie interdite de chaque semi-conducteur, les hétérojonctions peuvent être classées en trois types: (i) type-I (à écartement chevauchant), (ii) type-II (à écartement décalé), et (iii) type-III (à écartement brisé) (**figure 1-12**).



**Figure 1-12 : Classification des hétérojonctions semi-conductrices selon la position des bandes : (A) hétérojonction de type I; (B) hétérojonction de type II; (C) hétérojonction de type III [96]**

Dans l'hétérojonction de type I, la bande de conduction (BC) du SC I est supérieure à la BC du SC II, alors que la BV du SC I est inférieure à la BV du SC II (**figure 1-12A**), donc les charges passent du SCI au SCII. Dans l'hétérojonction de type II, la bande de conduction du SCII est inférieure à la BC du SCI agissant ainsi comme un puits d'électrons, et la bande de valence du SCI est supérieure à la bande de valence du SCII, elle agit comme un puits de trous (**figure 1-12B**). Dans l'hétérojonction de type III, la BC du SCII est inférieure à la BV du SCI (**figure 1-12C**), les trous sont transférés au SCII et les protons peuvent être réduits sur les deux semi-conducteurs. Cependant, seule l'hétérojonction de type II peut favoriser de manière significative la séparation rapide des électrons et des trous [96]. Par conséquent, l'hétérojonction la plus courante proposée par les chercheurs consiste en deux semi-conducteurs avec une structure de bande décalée.

### 3. Diagramme de bande : choix du semi-conducteur adéquat

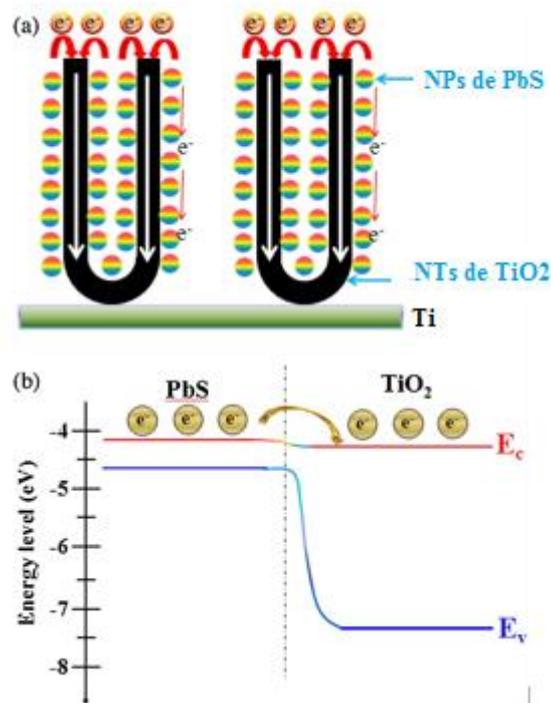
Afin de créer une hétérojonction semi-conductrice efficace, les deux semi-conducteurs doivent être bien choisis en se basant sur le positionnement de leurs bandes interdites. Dans le mécanisme où un seul semi-conducteur est excité par la lumière incidente, l'électron photogénéré migre du semi-conducteur ayant la BC supérieure à celui ayant la BC inférieure, alors que les trous suivent le chemin inverse, de la BV inférieure à la BV supérieure de l'autre semi-conducteur. Ce mécanisme se produit lorsque l'énergie lumineuse n'est pas suffisante pour promouvoir les électrons dans les deux semi-conducteurs. Par conséquent, il favorise la séparation des paires électron/trou, réduisant ainsi la recombinaison des charges photogénérées et améliorant l'efficacité photocatalytique et photoélectrochimique.

### 4. Formation de l'hétérostructure (p) NPs PbS-(n) NTs TiO<sub>2</sub> : Intérêt et applications

La combinaison des NTs de TiO<sub>2</sub> avec des nanoparticules de PbS a fait l'objet de profondes recherches. En effet, avec leur faible énergie de gap à l'état massif (0.41 eV à 300 K), le PbS est considéré comme un bon candidat pour être associé aux NTs de TiO<sub>2</sub> dans diverses applications comme les dispositifs optoélectroniques, les cellules solaires sensibilisées aux colorants, le fractionnement de l'eau et la dégradation des polluants [97][98][99][100][101].. En outre, la constante diélectrique élevée du PbS, sa faible masse effective et son grand rayon de Bohr excitonique (18 nm) renforce le choix du PbS pour une combinaison avec les NTs de TiO<sub>2</sub>.

En plus des domaines d'application précités, l'hétérostructure (p) NPs PbS-(n) NTs TiO<sub>2</sub> a montré des résultats intéressants dans le domaine de la détection. En effet, Yueli Liu et al. [102] ont fabriqué des capteurs de gaz en décorant les NTs de TiO<sub>2</sub> par des NPs de PbS. Le mécanisme de détection réside dans le fait que le PbS dans les NTs de TiO<sub>2</sub> fournit plus de sites pour adsorber les molécules gazeuses (ammoniac) et augmenter la couche d'appauvrissement. Ils ont prouvé dans leur étude que les capteurs de gaz basés sur l'hétérostructure (p) NPs PbS-(n) NTs TiO<sub>2</sub> ont une réponse assez sélective par rapport à l'ammoniac gazeux.

La **figure 1-13** montre une représentation schématique du processus de transfert d'électrons entre les NPs de PbS et les NTs de TiO<sub>2</sub>.



**Figure 1-13 : Schéma du mécanisme de détection des hétérostructures (p) NPs PbS-(n) NTs TiO<sub>2</sub>: (a) processus de transfert d'électrons, (b) structure de bande idéale proposée [102]**

Dans ce travail, on s'intéresse particulièrement à l'application de ces hétérostructures dans la photocatalyse qui fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

### III. La photocatalyse hétérogène

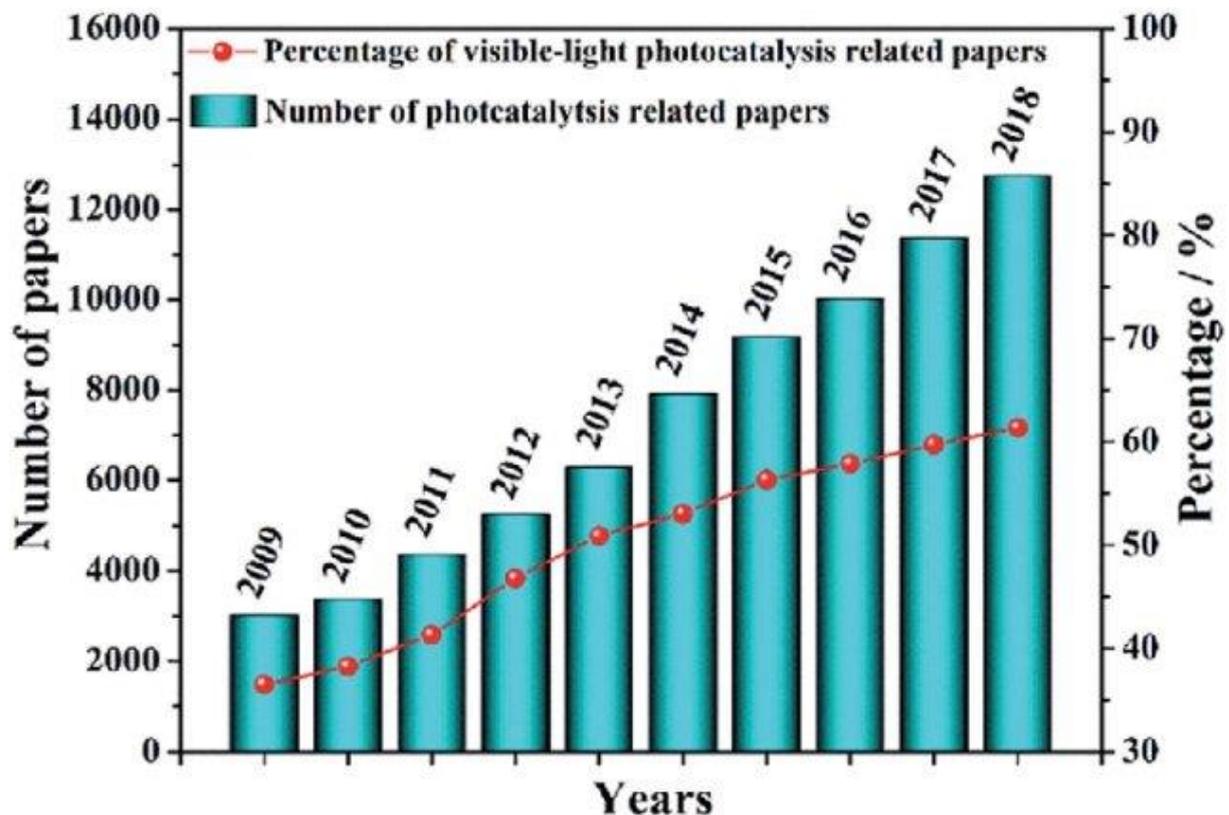
#### 1. Généralités sur la photocatalyse hétérogène

Au cours des dernières années, de nombreux problèmes environnementaux graves auxquels nous faisons face à l'échelle mondiale ont suscité de vives inquiétudes. L'un d'eux concerne l'eau, notre ressource naturelle la plus importante. Une combinaison d'une population croissante et d'un développement rapide de l'industrie a entraîné une augmentation constante de la pollution de l'eau dans de nombreuses parties du monde en raison de la libération accélérée d'agents nocifs. Cela a fait de ce problème l'un des défis sociaux, politiques et économiques qui croît rapidement. A mesure que la demande en eau propre augmente, le besoin de nouvelles technologies de purification à faible impact sur l'environnement augmente également. En reconnaissant nos besoins, le développement de technologies efficaces de traitement de l'eau, durables et respectueuses de l'environnement devient de plus en plus important pour notre avenir.

La photocatalyse hétérogène est apparue comme une technologie innovante et prometteuse pour la désinfection de l'eau. La photocatalyse est un procédé avancé d'oxydation ou de réduction mettant en jeu diverses réactions permettant de catalyser des réactions chimiques dues à l'excitation par un photon dont l'énergie ( $h\nu$ ) dépasse ou correspond à la largeur de la bande interdite du matériau (catalyseur). Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur. Au cours du processus, des espèces transitoires hautement réactives sont formées sur le matériau semi-conducteur. Le pouvoir oxydant élevé de ces espèces peut entraîner la dégradation et en fin de compte la minéralisation complète dans l'eau de nombreux polluants réfractaires et inorganiques selon la réaction (6) :



De plus en plus, le nombre d'articles publiés sur ce sujet continue d'augmenter. Une estimation de l'évolution du nombre de publications relatives à la dégradation photocatalytique est illustrée sur la **figure 1-14**.



**Figure 1-14** : Le nombre de publications sur la photocatalyse au cours de la dernière décennie et le pourcentage de publications qui porte sur la photocatalyse dans le domaine du visible [103].

## 2. Principe et mécanisme de la photocatalyse

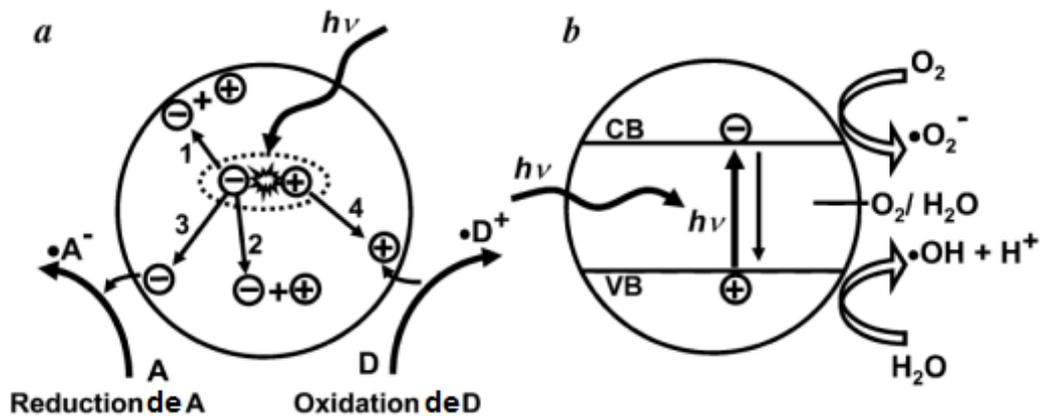
La structure électronique d'un semi-conducteur joue un rôle clé dans la photocatalyse hétérogène. Lorsque les semi-conducteurs sont excités par des photons dont l'énergie est égale ou supérieure à leurs bandes interdites, les électrons absorbent l'énergie des photons et passent de la BV à la BC. L'excitation photonique laisse derrière elle un exciton (paire électron-trou) avec une bande de valence vide présentant des lacunes électroniques, qu'on nomme « trou » et une bande de conduction remplie. Les électrons et les trous photogénérés peuvent se recombiner soit dans le semi-conducteur ou à sa surface en très peu de temps, libérant de l'énergie sous forme de chaleur ou de photons. Les électrons et les trous qui migrent à la surface du semi-conducteur sans recombinaison peuvent réduire et/ou oxyder, les réactifs adsorbés par le semi-conducteur. Les réactions de réduction et d'oxydation sont les mécanismes de base de la production d'hydrogène et de la purification photocatalytique respectivement de l'eau et de l'air. L'adsorption en surface ainsi que les réactions photocatalytiques peuvent être améliorées en réduisant la taille (nanométrique) des semi-conducteurs afin qu'ils présentent une plus grande surface réactive [104].

A la surface, le photocatalyseur est capable de donner un électron à un accepteur d'électrons (A) (Eq.8). En retour, une espèce donneuse (D) peut être oxydée par le trou de la bande de valence (Eq.9). Ces processus de transfert de charges dépendent de la position des bandes de valence et de conduction et aussi du potentiel redox des espèces adsorbées [105]. Le niveau de potentiel pertinent de l'accepteur doit être thermodynamiquement inférieur (plus positif que) au potentiel de la bande de conduction du semi-conducteur. Le niveau du potentiel du donneur doit être au-dessus (plus négatif que) de la position de la bande de valence du semi-conducteur afin de pouvoir céder un électron au trou [105]. Ainsi, le niveau d'énergie au bas de la bande de conduction détermine la capacité de réduction des photoélectrons et le niveau d'énergie en haut de la bande de valence détermine la capacité d'oxydation des trous. Si les couples adsorbés sont considérés comme étant de l'eau et de l'oxygène dissous ( $H_2O/O_2$ ), alors l'eau sera oxydée par les trous et divisée en  $\cdot OH$  et  $H^+$ . Comme l'oxygène est une substance facilement réductible, sa réduction par le photoélectron de la bande de conduction entraîne la production de l'ion superoxyde  $\cdot O_2^-$ , qui à son tour réagit avec  $H^+$  pour produire le radical hydroperoxyde  $\cdot HO_2$  [106].



Comme cette voie de réaction prolonge la durée de vie de la paire électron-trou, une plus grande quantité d'espèces oxydantes réactives sera produite, ce qui entraîne une dégradation plus efficace des polluants dans l'eau. Les différents événements photocatalytiques mis en jeu sont illustrés sur la **figure 1-15**:

- 1) Recombinaison électron-trou à la surface du semi-conducteur.
- 2) Recombinaison électron-trou au sein du semi-conducteur massif.
- 3) Réduction des accepteurs d'électrons adsorbés en surface.
- 4) Oxydation des donneurs d'électrons adsorbés en surface.



**Figure 1-15 : Représentation schématique des principaux processus se produisant sur une particule semi-conductrice (a) Absorption de photons et la formation de paires électrons-trous et migration d'électrons et de trous. (b) Lors de l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$ , les électrons sont excités de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB). Il y a transfert d'électrons à la molécule d'oxygène pour former l'ion superoxyde  $\cdot\text{O}_2^-$  et transfert d'électrons de la molécule d'eau au trou de la BV pour former le radical hydroxyle  $\cdot\text{OH}$  [106].**

### 3. Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse offre de nombreux avantages par rapport aux techniques traditionnelles du traitement des eaux usées telles que l'adsorption sur charbon actif, l'oxydation chimique, le traitement biologique, etc. Par exemple, l'adsorption sur charbon actif implique un transfert de phase des polluants sans décomposition et entraîne d'autres problèmes de pollution. L'oxydation chimique est incapable de minéraliser toutes les substances organiques et n'est économiquement appropriée que pour l'élimination des polluants à des concentrations élevées.

Le traitement biologique présente plusieurs inconvénients comme la cinétique lente de réaction et la nécessité d'un contrôle strict du pH et de la température [106]. Dans ce contexte, les procédés photocatalytiques offrent de nombreux avantages pour l'élimination des polluants, parmi lesquelles on peut citer :

- ✓ La disponibilité de catalyseurs hautement actifs et bon marché capables de s'adapter à des systèmes de réacteurs spécialement conçus.
- ✓ Les catalyseurs utilisés sont non toxiques et actifs sous différentes formes physiques.
- ✓ Le processus se déroule à température et pression ambiantes.
- ✓ Une minéralisation totale est possible: formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres espèces intermédiaires non nocives.
- ✓ Un processus qui fonctionne dans une large gamme spectrale (UV et lumière visible) ou sous la lumière solaire.

#### **4. Les nanotubes de TiO<sub>2</sub> : photocatalyseur prometteur pour la purification de l'eau**

Différents semi-conducteurs ont été utilisés avec succès pour la purification de l'eau et l'élimination des contaminants organiques. Depuis des décennies, le TiO<sub>2</sub> est connu comme le photocatalyseur référence ayant l'activité la plus élevée pour les applications environnementales, en particulier pour la dégradation des polluants et le traitement des contaminants organiques dans l'eau [107]. Il est devenu le photocatalyseur le plus important dans la bio-décontamination environnementale pour une grande variété de matières organiques, bactéries, virus, champignons et cellules cancéreuses, qui peuvent être totalement dégénérés et convertis en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O [106].

Les nanostructures unidimensionnelles de TiO<sub>2</sub>, ont été considérées comme des photocatalyseurs efficaces et écologiques. En effet, en réduisant la taille de la particule de TiO<sub>2</sub>, la surface augmente et conduit à une amélioration de l'efficacité photocatalytique. Ceci est dû au fait qu'une surface élevée rend la particule et l'adsorption de H<sub>2</sub>O plus active à la lumière [106]. Plus précisément, la structure nanotubulaire de TiO<sub>2</sub> a prouvé son efficacité photocatalytique en raison de la grande surface spécifique qui améliore le transfert massif des réactifs et présente un transfert de charges interfacial efficace. Le phénomène est basé sur la photoactivation des NTs de TiO<sub>2</sub> qui se produit lorsque la surface photocatalytique est touchée par des photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite, habituellement 3.2 eV pour l'anatase et 3.0 eV pour le rutile, ce qui correspond à une longueur d'onde de rayonnement approximativement inférieure à 390 nm.

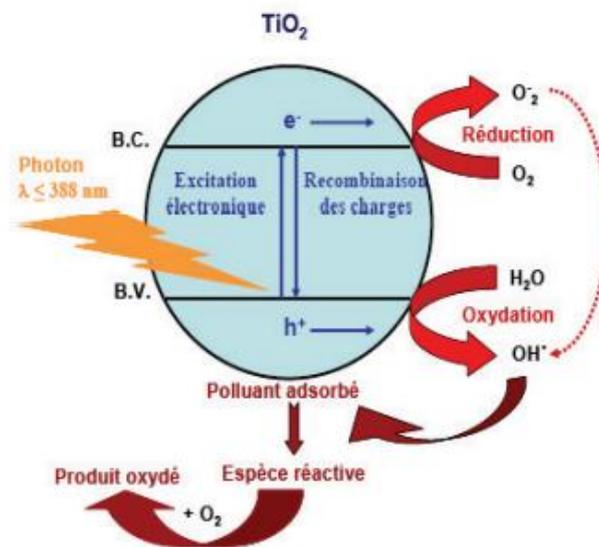
Les trous photogénérés peuvent réagir avec l'eau ou les ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) ou les polluants organiques adsorbés sur la surface des NTs de  $\text{TiO}_2$  pour former des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$ . Ces derniers sont généralement considérés comme les principales espèces responsables du mécanisme de dégradation photocatalytique de la plupart molécules organiques polluantes. Le processus suit les équations suivantes:



Les électrons à leurs tours réagissent principalement avec les molécules d'oxygène, déterminant ainsi la production des ions superoxyde  $\cdot\text{O}_2^-$ .



Les espèces réactives produites, telles que les trous photogénérés, les radicaux hydroxyles et les ions superoxydes, sont caractérisées par une réactivité élevée, une sélectivité rare et une courte durée de vie [108], de sorte qu'elles peuvent favoriser des réactions redox conduisant à la décomposition des contaminants jusqu'à la minéralisation complète. La **figure 1-16** illustre de façon schématique le processus de photocatalyse du  $\text{TiO}_2$ .

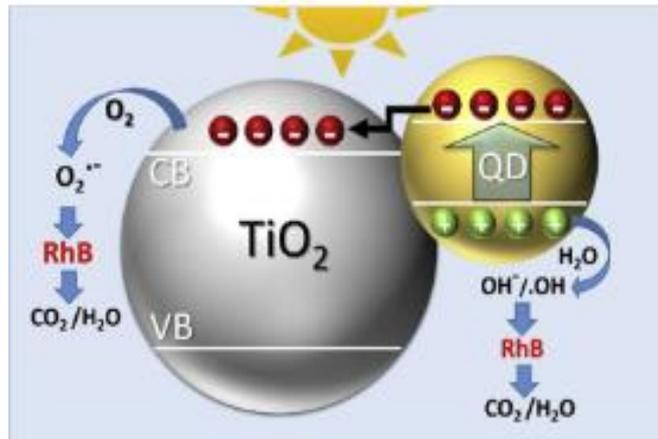


**Figure 1-16 : Mécanisme de photocatalyse à la surface du  $\text{TiO}_2$  [109]**

## 5. L'hétérostructure (p) NPs PbS-(n) NTs TiO<sub>2</sub> pour des activités photocatalytiques

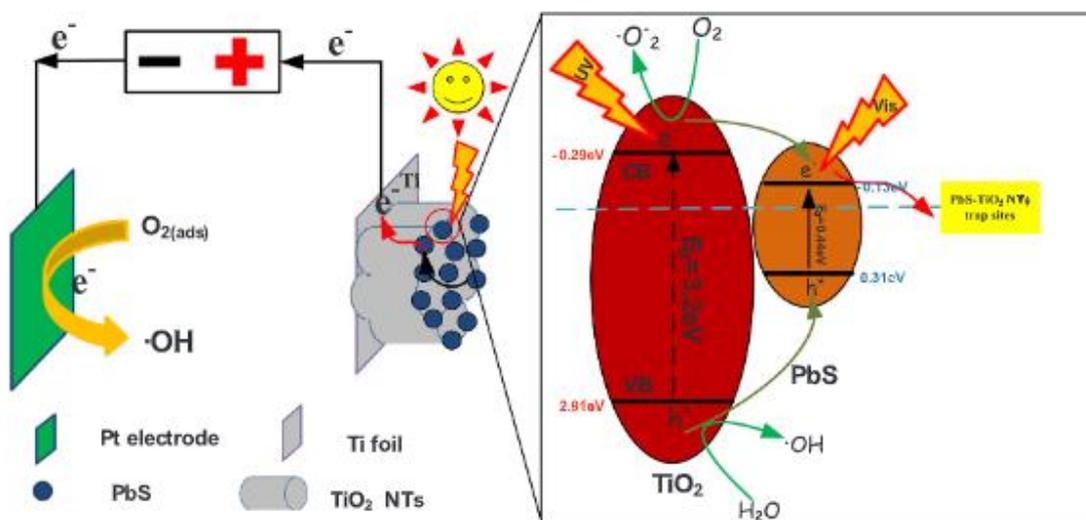
Bien que les NTs de TiO<sub>2</sub> soient les plus prometteurs en photocatalyse, l'utilisation technologique généralisée du TiO<sub>2</sub> est limitée dans une certaine mesure par sa large bande interdite (anatase : 3.2 eV), qui nécessite une irradiation ultraviolette pour l'activation photocatalytique, ce qui donne lieu à une très faible efficacité énergétique lors de l'exposition au rayonnement solaire. En plus, le problème de la recombinaison des paires électron/trou diminue l'efficacité photocatalytique des NTs et limite ses utilisations dans plusieurs applications environnementales. C'est pourquoi beaucoup d'efforts ont été déployés pour tenter de préparer des photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> qui absorbent efficacement dans la région du visible et de trouver des stratégies qui supprimeraient/limiteraient la recombinaison rapide des paires électron/trou à sa surface.

En se référant à la littérature, pour assurer l'utilisation efficace d'une grande proportion du spectre solaire et des sources lumineuses artificielles, il faudrait développer des photocatalyseurs à haute activité sous lumière visible. Parmi les stratégies utilisées, l'association des nanotubes de TiO<sub>2</sub> à d'autres nanostructures (exemple NPs de PbS). Récemment, plusieurs travaux ont porté sur la photodégradation des colorants, des produits pharmaceutiques, des composés organiques et industriels, en utilisant des NTs de TiO<sub>2</sub> ainsi que des NTs de TiO<sub>2</sub> modifiés par des nanoparticules de PbS. Par exemple, Palma et al. [110] ont biologiquement synthétisé des particules de PbS et des composites PbS-TiO<sub>2</sub> et étudié leur potentiel en tant que catalyseurs dans la photodégradation des produits pharmaceutiques. Ils ont utilisé le chloramphénicol (CAP) qui est un antibiotique bactériostatique de la famille des phénicolés et le paracétamol qui est le médicament analgésique et antipyrétique le plus couramment utilisé. Junwei et al. [111] ont montré que les NTs de TiO<sub>2</sub> décorés avec des nanoparticules de PbS par la méthode hydrothermale sont plus efficaces pour la photodégradation des colorants RhB, MB et la réduction des ions de Cr(VI). De plus, le photocatalyseur composite PbS-TiO<sub>2</sub> a montré des performances photocatalytiques élevées dans le fractionnement de l'eau. Ali et al. [101] ont démontré que l'association des particules quantiques de PbS avec les NPs de TiO<sub>2</sub> est fortement efficace pour la dégradation de la RhB sous la lumière visible (**figure 1-17**).



**Figure 1-17 : Représentation schématique de la dégradation de RhB par les NPs de TiO<sub>2</sub> sensibilisées avec des points quantiques de PbS [101]**

Zhang et al. [112] ont préparé des hétérostructures à base des NTs de TiO<sub>2</sub> décorés par des NPs de PbS par la méthode SILAR, ils ont étudié leurs performances de dégradation photocatalytique en utilisant l'acide 4-chlorobenzoïque comme polluant cible (**figure 1-18**). Ils ont constaté que plus de 80 % de l'acide 4-chlorobenzoïque pouvait être éliminé en 7h sous irradiation visible et ont trouvé que les photocatalyseurs utilisés possédaient une excellente stabilité après une utilisation consécutive de cinq cycles. Ils ont interprété cette amélioration à l'élargissement de la réponse à la lumière visible des NTs de TiO<sub>2</sub> décorés par les NPs de PbS. La structure de bande des semi-conducteurs TiO<sub>2</sub> et PbS accélère le transfert de charges ainsi que la séparation des paires électrons/trous photogénérés .



**Figure 1-18 : Illustration schématique du mécanisme photocatalytique proposé pour la dégradation de l'acide 4-chlorobenzoïque par la photoélectrode PbS-NTs-TiO<sub>2</sub> [112].**

Dans notre travail, et à la suite des travaux de Hajjaji et al. [113], nous allons déposer des NPs de PbS sur des NTs de TiO<sub>2</sub> par la méthode SILAR afin de tester leurs performances photocatalytiques pour la dégradation des polluants. Les résultats obtenus pour la photodégradation feront l'objet du dernier chapitre de cette thèse.

## **Conclusion**

Ce premier chapitre a été présenté sous la forme de trois principales parties (A-B-C). Dans une première partie, nous avons donné un aperçu bibliographique sur le PbS tout en présentant ses propriétés et ses principales méthodes de synthèse ainsi que l'effet des différents paramètres de synthèse sur les propriétés morphologiques des particules de PbS.

Dans la deuxième partie, nous avons fait une étude bibliographique approfondie sur le dioxyde de titane. Nous avons décrit ses propriétés et ses structures et avons ensuite détaillé l'histoire des nanotubes de dioxyde de titane tout en évoquant le principe et le mécanisme de croissance par la méthode d'anodisation. En plus, nous avons montré les inconvénients limitant l'utilisation du TiO<sub>2</sub> dans plusieurs domaines tout en présentant les stratégies possibles qui d'amélioreraient ses performances.

Dans la dernière partie, nous avons mis en valeur la stratégie de couplage des NTs de TiO<sub>2</sub> avec des nanoparticules semi-conductrices de PbS. Nous comptons utiliser ces nanocomposites semi-conducteurs dans des dispositifs photocatalytiques.

## Références

- [1] H. Saloniemi, “Electrodeposition of PbS, PbSe and PbTe thin films,” VTT Publ., no. 423, pp. 2–82, 2000.
- [2] P. S. G. Cloutier and P. O. Savadogo, “Association Avec Des Nanostructures Unidimensionnelles Pour Des Applications Optoélectroniques.”
- [3] G. Kiliani et al., “Ultraviolet photoluminescence of ZnO quantum dots sputtered at room-temperature,” *Opt. Express*, vol. 19, no. 2, p. 1641, 2011, doi: 10.1364/oe.19.001641.
- [4] N. P. Dasgupta et al., “Atomic layer deposition of lead sulfide quantum dots on nanowire surfaces,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 3, pp. 934–940, 2011, doi: 10.1021/nl103001h.
- [5] A. Rebhi et al., “Effect of the helium background gas pressure on the structural and optoelectronic properties of pulsed-laser-deposited pbs thin films,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 5, 2021, doi: 10.3390/nano11051254.
- [6] J. Dey and A. Bansod, “Effect of doping on thermo-optical properties of vanadium oxide sputtered thin films,” *Mater. Today Proc.*, vol. 37, no. Part 2, pp. 580–583, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.593.
- [7] F. SALLEM, “Synthèses optimisées et caractérisations avancées de nanotubes de titanate et de leurs fonctionnalisations : vers l ’ élaboration de nanovecteurs de molécules thérapeutiques.,” 2017.
- [8] K. Liu, S. Liang, J. Wang, H. Hou, J. Yang, and J. Hu, “Synthesis of the PbS Dendritic Nanostructure Recovered from a Spent Lead-Acid Battery via an Integrated Vacuum Chlorinating and Hydrothermal Process,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 12, pp. 17333–17339, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b04844.
- [9] F. Davar, M. Mohammadikish, and M. R. Loghman-estarki, “Synthesis of micro-and nanosized PbS with different morphologies by the hydrothermal process,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8143–8148, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.01.009.
- [10] M. Salavati-niasari and D. Ghanbari, “Particuology Hydrothermal synthesis of star-like and dendritic PbS nanoparticles from new precursors,” *Particuology*, vol. 10, no. 5, pp. 628–633, 2012, doi: 10.1016/j.partic.2012.02.003.
- [11] S. Wang et al., “Synthesis of PbS microcrystals via a hydrothermal process,” vol. 60, pp. 1242–1246, 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2005.10.116.
- [12] W. Wu, Y. He, Y. Wu, and T. Wu, “Self-template synthesis of PbS nanodendrites and its photocatalytic performance,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 38, pp. 9356–9362, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.07.036.
- [13] H. Zhang and J. F. Banfield, “Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates : Insights from TiO <sub>2</sub>,” no. 120, pp. 3481–3487, 2000.

- [14] K. Zhu, M. Zhang, J. Hong, and Z. Yin, "Size effect on phase transition sequence of TiO<sub>2</sub> nanocrystal," vol. 403, pp. 87–93, 2005, doi: 10.1016/j.msea.2005.04.029.
- [15] E. Et and C. D. E. Couches, "Remerciement," 2012.
- [16] "Mossbauer Study of the Kinetics of Fe<sup>3+</sup> + Photoreduction Powders TiO<sub>2</sub> Semiconductor," vol. 3, pp. 3076–3080, 1985.
- [17] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, "TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications Angewandte," pp. 2904–2939, 2011, doi: 10.1002/anie.201001374.
- [18] S. K. Mohapatra, M. Misra, V. K. Mahajan, and K. S. Raja, "Design of a Highly Efficient Photoelectrolytic Cell for Hydrogen Generation by Water Splitting: Application of TiO<sub>2</sub> - x C x Nanotubes as a Photoanode and Pt / TiO<sub>2</sub> Nanotubes as a Cathode," pp. 8677–8685, 2007.
- [19] E. Environ, A. El, R. Mohamed, and S. Rohani, "Energy & Environmental Science visible light responsive photoanode, a review," pp. 1065–1086, 2011, doi: 10.1039/c0ee00488j.
- [20] D. R. Baker and P. V. Kamat, "Photosensitization of TiO<sub>2</sub> nanostructures with CdS quantum dots: Particulate versus tubular support architectures," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 5, pp. 805–811, 2009, doi: 10.1002/adfm.200801173.
- [21] G. Blondeau, M. Froelicher, M. Froment, and A. Hugot-Le-Goff, "Structure and growth of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy," *J. Less-Common Met.*, vol. 56, no. 2, pp. 215–222, 1977, doi: 10.1016/0022-5088(77)90043-1.
- [22] D. Gong et al., "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation," *J. Mater. Res.*, vol. 16, no. 12, pp. 3331–3334, 2001, doi: 10.1557/JMR.2001.0457.
- [23] Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, "The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation," *J. Mater. Res.*, vol. 20, no. 1, pp. 230–236, 2005, doi: 10.1557/JMR.2005.0020.
- [24] E. Balaur, J. M. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, "Wetting behaviour of layers of TiO<sub>2</sub> nanotubes with different diameters," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 42, pp. 4488–4491, 2005, doi: 10.1039/b509672c.
- [25] H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, "A new benchmark for TiO<sub>2</sub> nanotube array growth by anodization," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 20, pp. 7235–7241, 2007, doi: 10.1021/jp070273h.
- [26] N. K. Allam and C. A. Grimes, "Formation of vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays using a fluoride free HCl aqueous electrolyte," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 35, pp. 13028–13032, 2007, doi: 10.1021/jp073924i.
- [27] D. Pathinettam Padiyan and D. Henry Raja, "Synthesis of various generations titania nanotube arrays by electrochemical anodization for H<sub>2</sub> production," *Energy Procedia*,

- vol. 22, pp. 88–100, 2011, doi: 10.1016/j.egypro.2012.05.215.
- [28] H. Masuda and K. Fukuda, “Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina Author ( s ): Hideki Masuda and Kenji Fukuda Published by : American Association for the Advancement of Science Stable URL : <http://www.jstor.org/stable>,” *Science* (80-. ), vol. 268, no. 5216, pp. 1466–1468, 1995.
- [29] Z. Lockman, S. Sreekantan, S. Ismail, L. Schmidt-Mende, and J. L. MacManus-Driscoll, “Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes,” *J. Alloys Compd.*, vol. 503, no. 2, pp. 359–364, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.12.093.
- [30] V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, “Theoretical Modelling of Porous Oxide Growth on Aluminium,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 8, pp. 1258–1263, 1992, doi: 10.1088/0022-3727/25/8/017.
- [31] T. G.E, “Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications,” *Thin Solid Films*, vol. 297, pp. 192–201, 1997, [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609096094400>.
- [32] P. Minist, E. Sup, R. S. Universit, and M. Mammeri, “Thème : Remerciements.”
- [33] S. T. a P. S. Discipline, S. Cnu, C. Vincent, M. Richard, and F. Nicolas, “Université de pau et des pays de l’adour,” 2011.
- [34] J. M. Macak et al., “TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 11, no. 1–2, pp. 3–18, 2007, doi: 10.1016/j.cossms.2007.08.004.
- [35] Y. Li, Y. Wang, J. Kong, H. Jia, and Z. Wang, “Applied Surface Science Synthesis and characterization of carbon modified TiO<sub>2</sub> nanotube and photocatalytic activity on methylene blue under sunlight,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 344, pp. 176–180, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.03.085.
- [36] K. W. Ng, J. P. Xie, C. N. Ong, N. S. Tan, and D. T. Leong, “cell leakiness by disrupting the homophilic,” pp. 1–12, 2013, doi: 10.1038/ncomms2655.
- [37] V. A. Online et al., “Carbon quantum dot sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for photoelectrochemical hydrogen generation under visible light †,” pp. 2274–2278, 2013, doi: 10.1039/c3nr34142a.
- [38] S. Chen et al., “Electrochemically synthesized CdS nanoparticle-modified TiO<sub>2</sub> nanotube-array photoelectrodes : Preparation , characterization , and application to photoelectrochemical cells,” vol. 177, pp. 177–184, 2006, doi: 10.1016/j.jphotochem.2005.05.023.
- [39] S. Mahshid, C. Li, S. Mahshid, M. Askari, A. Dolati, and L. Yang, “Sensitive determination of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid using TiO<sub>2</sub> nanotubes modified with Pd , Pt and Au nanoparticles,” pp. 2322–2329, 2011, doi: 10.1039/c1an15021a.

- [40] M. Ge et al., “Synthesis , modification , and photo / photoelectro - catalytic degradation applications of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays : a review,” vol. 5, no. 1, pp. 75–112, 2016, doi: 10.1515/ntrev-2015-0049.
- [41] N. T. Nguyen, M. Altomare, J. Yoo, and P. Schmuki, “Efficient Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution : Controlled Dewetting – Dealloying to Fabricate Site-Selective High-Activity Nanoporous Au Particles on Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays,” doi: 10.1002/adma.201500742.
- [42] L. Zhang, N. Pan, and S. Lin, “ScienceDirect Influence of Pt deposition on water-splitting hydrogen generation by highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 25, pp. 13474–13480, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.098.
- [43] T. Nanotubes et al., “Performance for Wastewater Treatment under Visible Light,” 2022.
- [44] V. O. Compounds, “Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanotubes (TiO<sub>2</sub> -NTs) Decorated with Platine Nanoparticles (Pt-NPs): Photocatalytic Performance for Simultaneous Removal of Microorganisms and Volatile Organic Compounds,” 2021.
- [45] Y. Qin, H. Yang, R. Lv, W. Wang, and C. Wang, “Electrochimica Acta TiO<sub>2</sub> nanotube arrays supported Pd nanoparticles for ethanol electrooxidation in alkaline media,” *Electrochim. Acta*, vol. 106, pp. 372–377, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.05.067.
- [46] M. Ye, J. Gong, Y. Lai, C. Lin, and Z. Lin, “High-E ffi ciency Photoelectrocatalytic Hydrogen Generation Enabled by Palladium Quantum Dots-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays,” 2012.
- [47] Y. Wang, J. Yu, and Q. Li, “Microwave-assisted hydrothermal synthesis of graphene based Au – TiO<sub>2</sub> photocatalysts for e ffi cient visible-light hydrogen production,” pp. 1–10, 2014, doi: 10.1039/c3ta14908k.
- [48] Z. Zhan, J. An, H. Zhang, R. V. Hansen, and L. Zheng, “Three-Dimensional Plasmonic Photoanodes Based on Au-Embedded TiO<sub>2</sub> Structures for Enhanced Visible-Light Water Splitting,” 2014.
- [49] Y. Chen, J. Bian, L. Qi, E. Liu, and J. Fan, “Efficient Degradation of Methylene Blue over Two-Dimensional Au / TiO<sub>2</sub> Nanosheet Films with Overlapped Light Harvesting Nanostructures,” vol. 2015, 2015.
- [50] J. Li, T. Zhao, T. Chen, Y. Liu, and N. Ong, “Engineering noble metal nanomaterials for,” pp. 7502–7519, 2015, doi: 10.1039/c5nr00857c.
- [51] B. Chen et al., “Surface plasmon enhancement of polymer solar cells by penetrating Au / SiO<sub>2</sub> core / shell nanoparticles into all organic layers,” *Nano Energy*, vol. 2, no. 5, pp. 906–915, 2013, doi: 10.1016/j.nanoen.2013.03.011.
- [52] Z. Lian, W. Wang, S. Xiao, X. Li, Y. Cui, and D. Zhang, “Plasmonic silver quantum dots coupled with hierarchical TiO<sub>2</sub> nanotube arrays photoelectrodes for efficient visible-light photoelectrocatalytic hydrogen evolution,” *Nat. Publ. Gr.*, no. April, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1038/srep10461.

- [53] L. Wu et al., "Applied Catalysis B: Environmental Plasmon-induced photoelectrocatalytic activity of Au nanoparticles enhanced TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrodes for environmental remediation," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 164, pp. 217–224, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.029.
- [54] J. Yoo, K. Lee, and P. Schmuki, "Electrochemistry Communications Dewetted Au films form a highly active photocatalytic system on," vol. 34, pp. 351–355, 2013, doi: 10.1016/j.elecom.2013.07.008.
- [55] A. Hajjaji, M. Elabidi, K. Trabelsi, A. A. Assadi, B. Bessais, and S. Rtimi, "Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Bacterial adhesion and inactivation on Ag decorated TiO<sub>2</sub> - nanotubes under visible light: Effect of the nanotubes geometry on the photocatalytic activity," vol. 170, no. June, pp. 92–98, 2018, doi: 10.1016/j.colsurfb.2018.06.005.
- [56] Y. Hou, X. Li, Q. Zhao, G. Chen, and C. L. Raston, "Role of Hydroxyl Radicals and Mechanism of Escherichia coli Inactivation on Ag/AgBr/TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Electrode under Visible Light Irradiation," 2012.
- [57] Y. Tang et al., "Applied Catalysis B: Environmental In situ formation of large-scale Ag / AgCl nanoparticles on layered titanate honeycomb by gas phase reaction for visible light degradation of phenol solution," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 106, no. 3–4, pp. 577–585, 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.06.018.
- [58] Q. Wang, J. Qiao, R. Jin, X. Xu, and S. Gao, "Fabrication of plasmonic AgBr / Ag nanoparticles-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and their enhanced photo-conversion and photoelectrocatalytic properties," *J. Power Sources*, vol. 277, pp. 480–485, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.061.
- [59] J. Yu, G. Dai, and B. Huang, "Fabrication and Characterization of Visible-Light-Driven Plasmonic Photocatalyst Ag / AgCl / TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays," pp. 16394–16401, 2009.
- [60] A. R. Asahi et al., "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides Published by: American Association for the Advancement of Science Linked references are available on JSTOR for this article: Visible-Light Visible-Light Photocatalysis Photocatalysis in in N," vol. 293, no. 5528, pp. 269–271, 2001.
- [61] Y. Sang et al., "Enhanced Photocatalytic Property of Reduced Graphene Oxide / TiO<sub>2</sub> Nanobelt Surface Heterostructures Constructed by an In Situ Photochemical Reduction Method," pp. 3775–3782, 2014, doi: 10.1002/sml.201303489.
- [62] J. Tian et al., "Carbon quantum dots / hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanobelt heterostructures and their broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation," *Nano Energy*, vol. 11, pp. 419–427, 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2014.10.025.
- [63] H. Li, J. Xing, Z. Xia, and J. Chen, "Electrochimica Acta Preparation of extremely smooth and boron-fluorine co-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance," *Electrochim. Acta*, vol. 139, pp. 331–336, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.06.172.

- [64] G. Yan, M. Zhang, J. Hou, and J. Yang, "Photoelectrochemical and photocatalytic properties of N + S co-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array films under visible light irradiation," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 1–2, pp. 553–557, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.04.063.
- [65] S. A. O. Tio, "Phase transformation and enhanced photocatalytic," pp. 4698–4704, 2014, doi: 10.1039/c3nr06565k.
- [66] Y. Lai, J. Huang, H. Zhang, V. Subramaniam, and Y. Tang, "Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array films with enhanced photocatalytic activity under various light sources," *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, no. 1–3, pp. 855–863, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.121.
- [67] Y. Venkata et al., "Optimization of N doping in TiO<sub>2</sub> nanotubes for the enhanced solar light mediated photocatalytic H<sub>2</sub> production and dye degradation \*," *Environ. Pollut.*, vol. 269, p. 116170, 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2020.116170.
- [68] M. Nasirian and M. Mehrvar, "ScienceDirect Photocatalytic degradation of aqueous Methyl Orange using nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst prepared by novel method of ultraviolet-assisted thermal synthesis," *J. Environ. Sci.*, vol. 66, pp. 81–93, 2017, doi: 10.1016/j.jes.2017.05.032.
- [69] R. Ramanathan and V. Bansal, "RSC Advances Ionic liquid mediated synthesis of nitrogen , carbon and fluorine-codoped rutile TiO<sub>2</sub> nanorods for," pp. 1424–1429, 2015, doi: 10.1039/c4ra14510k.
- [70] A. Ghicov et al., "TiO<sub>2</sub> nanotube layers : Dose effects during nitrogen doping by ion implantation," vol. 419, pp. 426–429, 2006, doi: 10.1016/j.cplett.2005.11.102.
- [71] A. Ghicov, J. M. Macak, H. Tsuchiya, and J. Kunze, "Ion Implantation and Annealing for an Efficient N-Doping of TiO<sub>2</sub> Nanotubes," pp. 3–5, 2006.
- [72] H. Yang, W. Fan, A. Vaneski, A. S. Susha, W. Y. Teoh, and A. L. Rogach, "Heterojunction Engineering of CdTe and CdSe Quantum Dots on TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Intricate Effects of Size- Dependency and Interfacial Contact on Photoconversion Efficiencies," doi: 10.1002/adfm.201103074.
- [73] F. Cai et al., "PbS sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with different sizes and filling degrees for enhancing photoelectrochemical properties," pp. 23967–23974, 2014, doi: 10.1039/c4cp03342f.
- [74] M. Ge et al., "Enhanced photocatalytic performances of n-TiO<sub>2</sub> nanotubes by uniform creation of p–n heterojunctions with p-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quantum dots," vol. 3, pp. 11552–11560, 2015, doi: 10.1039/c5nr02468d.
- [75] X. Yu, J. Zhang, Z. Zhao, and W. Guo, "NiO – TiO<sub>2</sub> p – n heterostructured nanocables bridged by zero-bandgap rGO for highly efficient photocatalytic water splitting," *Nano Energy*, vol. 16, pp. 207–217, 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.06.028.
- [76] J. Zhang et al., "behaviour of heterojunction composite with Cu<sub>2</sub>O," pp. 4975–4984,

- 2014, doi: 10.1039/c4nj00787e.
- [77] L. Liu, J. Lv, G. Xu, Y. Wang, and K. Xie, "Journal of Solid State Chemistry Uniformly dispersed CdS nanoparticles sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with enhanced visible-light photocatalytic activity and stability," *J. Solid State Chem.*, vol. 208, pp. 27–34, 2013, doi: 10.1016/j.jssc.2013.09.038.
- [78] Y. Bessekhoud, D. Robert, and J. V Weber, "Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub> and CdS / TiO<sub>2</sub> heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant," vol. 163, pp. 569–580, 2004, doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.02.006.
- [79] D. Jing and L. Guo, "A Novel Method for the Preparation of a Highly Stable and Active CdS Photocatalyst with a Special Surface Nanostructure," no. 2, pp. 11139–11145, 2006.
- [80] J. Bai, J. Li, Y. Liu, B. Zhou, and W. Cai, "Applied Catalysis B : Environmental A new glass substrate photoelectrocatalytic electrode for efficient visible-light hydrogen production : CdS sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 95, no. 3–4, pp. 408–413, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.01.020.
- [81] Y. Yin, Z. Jin, and F. Hou, "Enhanced solar water-splitting efficiency using core / sheath heterostructure CdS / TiO<sub>2</sub> nanotube arrays," 2007, doi: 10.1088/0957-4484/18/49/495608.
- [82] M. Hsu, I. Leu, Y. Sun, and M. Hon, "Fabrication of CdS @ TiO<sub>2</sub> coaxial composite nanocables arrays by liquid-phase deposition," vol. 285, pp. 642–648, 2005, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.08.060.
- [83] H. He, P. Xiao, M. Zhou, Y. Zhang, Q. Lou, and X. Dong, "Boosting catalytic activity with a p-n junction: Ni/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays composite catalyst for methanol oxidation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 6, pp. 4967–4973, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.12.107.
- [84] Z. Zhang, C. Shao, X. Li, C. Wang, M. Zhang, and Y. Liu, "Electrospun nanofibers of p-type NiO/ n-type ZnO heterojunctions with enhanced photocatalytic activity," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 10, pp. 2915–2923, 2010, doi: 10.1021/am100618h.
- [85] W. Virginia, "Tuning the Charge-Transfer Property of PbS-Quantum," pp. 1030–1035, 2010, doi: 10.1021/jz100144w.
- [86] Q. Kang, S. Liu, L. Yang, Q. Cai, and C. A. Grimes, "Fabrication of PbS Nanoparticle-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays and Their Photoelectrochemical Properties," pp. 746–749, 2011.
- [87] Y. Zhu, R. Wang, W. Zhang, H. Ge, and L. Li, "Applied Surface Science CdS and PbS nanoparticles co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and their enhanced photoelectrochemical property," vol. 315, pp. 149–153, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.07.116.
- [88] M. Ge et al., "Enhanced photocatalytic performances of n-TiO<sub>2</sub> nanotubes by uniform creation of p-n heterojunctions with p-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quantum dots," *Nanoscale*, vol. 7, no. 27,

- pp. 11552–11560, 2015, doi: 10.1039/c5nr02468d.
- [89] L. Sinatra et al., “A Au/Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> system for photo-catalytic hydrogen production. A pn-junction effect or a simple case of in situ reduction?,” *J. Catal.*, vol. 322, pp. 109–117, 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2014.11.012.
- [90] L. Li et al., “Anisotropic relaxation of a CuO/TiO<sub>2</sub> surface under an electric field and its impact on visible light absorption: Ab initio calculations,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 27, pp. 17880–17886, 2015, doi: 10.1039/c5cp02010g.
- [91] S. Pansri, R. Supruangnet, H. Nakajima, S. Rattanasuporn, and S. Noothongkaew, “Band offset determination of p-NiO/n-TiO<sub>2</sub> heterojunctions for applications in high-performance UV photodetectors,” *J. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 10, pp. 4332–4344, 2020, doi: 10.1007/s10853-019-04305-x.
- [92] X. Cui et al., “Fabrication of AgInS<sub>2</sub> nanoparticles sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and their photoelectrochemical properties,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 137, pp. 101–106, 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.01.036.
- [93] L. Lin et al., “A highly efficient TiO<sub>2</sub>@ZnO n-p-n heterojunction nanorod photocatalyst,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 2, pp. 588–593, 2013, doi: 10.1039/c2nr33109h.
- [94] X. Yu, Z. Sun, J. Lian, Y. Li, X. Wang, and M. Zhao, “High efficiency dye-sensitized solar cells based on natural dyes,” *J. Comput. Theor. Nanosci.*, vol. 12, no. 8, pp. 1936–1939, 2015, doi: 10.1166/jctn.2015.4212.
- [95] T. Li, X. Li, Q. Zhao, Y. Shi, and W. Teng, “Fabrication of n-type CuInS<sub>2</sub> modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays heterostructure photoelectrode with enhanced photoelectrocatalytic properties,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 156–157, pp. 362–370, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.03.035.
- [96] S. S. Martín, M. J. Rivero, and I. Ortiz, “Unravelling the mechanisms that drive the performance of photocatalytic hydrogen production,” *Catalysts*, vol. 10, no. 8, pp. 1–27, 2020, doi: 10.3390/catal10080901.
- [97] I. Ka, B. Gonfa, V. Le Borgne, D. Ma, and M. A. El Khakani, “Pulsed Laser Ablation Based Synthesis of PbS-Quantum Dot-Decorated One-Dimensional Nanostructures and Their Direct Integration into Highly Efficient Nanohybrid Heterojunction-Based Solar Cells,” doi: 10.1002/adfm.201304191.
- [98] R. Plass, S. Pelet, J. Krueger, and M. Gra, “Quantum Dot Sensitization of Organic - Inorganic Hybrid Solar Cells,” pp. 7578–7580, 2002.
- [99] W. Lee, J. Lee, S. K. Min, T. Park, W. Yi, and S. Han, “Effect of single-walled carbon nanotube in PbS / TiO<sub>2</sub> quantum dots-sensitized solar cells,” vol. 156, pp. 48–51, 2009, doi: 10.1016/j.mseb.2008.11.014.
- [100] J. Wang, S. Chen, D. Liu, C. Chen, R. Li, and T. Peng, “Fabrication of PbS nanocrystal-sensitized ultra fine TiO<sub>2</sub> nanotubes for efficient and unusual broadband-light-driven hydrogen production,” vol. 17, 2020, doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100310.

- [101] I. Ali et al., “Modernized H<sub>2</sub>S-treatment of TiO<sub>2</sub> nanoparticles : Improving quantum-dot deposition for enhanced photocatalytic performance,” vol. 20, no. December 2019, pp. 384–390, 2020, doi: 10.1016/j.cap.2019.12.006.
- [102] Y. Liu, L. Wang, H. Wang, M. Xiong, T. Yang, and G. S. Zakharova, “Highly sensitive and selective ammonia gas sensors based on PbS quantum dots/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays at room temperature,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 236, pp. 529–536, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.06.037.
- [103] Z. Zhang, L. Bai, Z. Li, Y. Qu, and L. Jing, “Review of strategies for the fabrication of visible-light catalysts by modulating excited,” no. September, 2019, doi: 10.1039/C9TA02373A.
- [104] M. Ni, M. K. H. L. Ñ, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, “A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production,” vol. 11, pp. 401–425, 2007, doi: 10.1016/j.rser.2005.01.009.
- [105] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, “ft,” pp. 735–758, 1995.
- [106] R. A. Ibrahim and M. Zaghlool, “Study the Effect of MgO on the Photocatalysis of ZnO Thin Layers,” no. 2011, 2005.
- [107] J. Ricardo and A. Corena, “Heterogenous photocatalysis for the treatment of contaminations of by,” 2015.
- [108] A. Turolla, “Department of Civil and Environmental Engineering – Environmental Area Heterogenous photocatalysis and electrophotocatalysis on nanostructured titanium dioxide water and wastewater treatment: process assessment, modelling and optimization,” no. December, 2014.
- [109] M. Yasmina, K. Mourad, S. H. Mohammed, and C. Khaoula, “Treatment heterogeneous photocatalysis ; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>,” *Energy Procedia*, vol. 50, pp. 559–566, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.06.068.
- [110] T. L. Palma, B. Vieira, J. Nunes, J. P. Lourenço, and O. C. M. M. C. Costa, “Photodegradation of chloramphenicol and paracetamol using PbS / TiO<sub>2</sub> nanocomposites produced by green synthesis,” *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 17, no. 8, pp. 2013–2031, 2020, doi: 10.1007/s13738-020-01906-1.
- [111] J. Hou, Y. Yang, J. Zhou, Y. Wang, T. Xu, and Q. Wang, “Flexible CdS and PbS nanoparticles sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays lead to significantly enhanced photocatalytic performance,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 18, pp. 28785–28791, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.08.041.
- [112] H. Zhang, Y. Gao, G. Zhu, B. Li, J. Gou, and X. Cheng, “Separation and Purification Technology Synthesis of PbS / TiO<sub>2</sub> nano-tubes photoelectrode and its enhanced visible light driven photocatalytic performance and mechanism for purification of 4-chlorobenzoic acid,” vol. 227, no. May, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115697.
- [113] A. Hajjaji, S. Jemai, A. Rebhi, K. Trabelsi, M. Gaidi, and A. N. Alhazaa, “Enhancement

of photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes sensitized by SILAR - Deposited PbS nanoparticles,” J. Mater., vol. 6, no. 1, pp. 62–69, 2020, doi: 10.1016/j.jmat.2019.12.002.

## **Chapitre 2. Méthodes de Synthèse, processus de Photodégradation et description des techniques et des appareils de caractérisation**

## **Introduction**

Ce chapitre est dédié aux nano/microstructures de PbS ainsi qu'aux différents défis relevés au cours de la synthèse hydrothermale de ce matériau. Une étude systématique sera présentée via la variation de plusieurs paramètres de synthèse afin d'optimiser des nanostructures PbS à partir de microstructures de PbS. Nous présenterons par la suite les différentes étapes de fabrication de l'hétérojonction NPs PbS / NTs TiO<sub>2</sub>, en mettant l'accent sur la technique d'anodisation, qui permet de produire des nanotubes de TiO<sub>2</sub> bien ordonnés, et la décoration de ces NTs par avec des NPs de PbS par la méthode SILAR. Par la suite, nous présenterons le protocole expérimental qui nous a permis d'étudier de façon systématique la photodégradation d'un antibiotique (la tétracycline), en utilisant des NTs de TiO<sub>2</sub> décorés n fois par des NPs PbS, où n=3, 5 & 8, en utilisant la technique SILAR. Enfin, nous explorerons les différentes techniques de caractérisation permettant de déterminer les propriétés microstructurales et optoélectroniques des échantillons préparés. Pour chaque étape, le dispositif et le principe de chaque méthode expérimentale seront décrits.

### **A. Etude de la synthèse hydrothermale des particules de PbS**

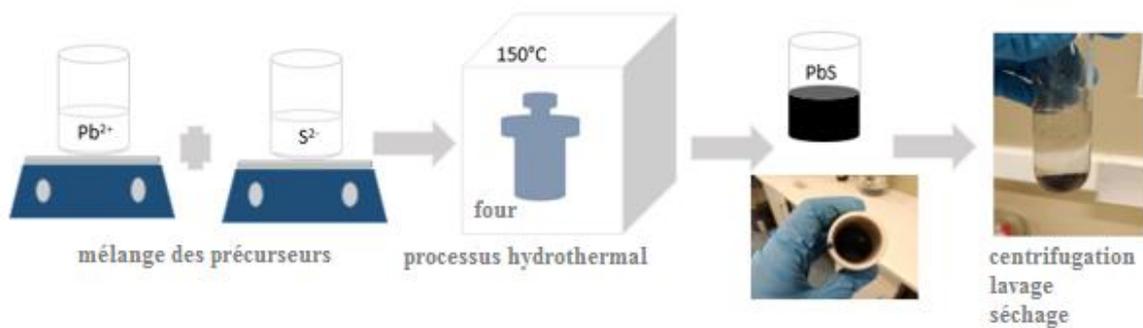
#### **I. Généralités sur la méthode hydrothermale**

La synthèse hydrothermale se définit comme une méthode dérivée de la synthèse solvothermale, qui contrairement à cette dernière, nécessite une mise en œuvre à haute température et en phase aqueuse au lieu de solvants organiques. Le principe de base consiste en une nucléation et une croissance homogène de petits cristaux dans une enceinte soumise à des températures et des pressions élevées. Au cours de la nucléation et du processus de croissance, l'eau est à la fois un agent catalytique et parfois un composant de la phase solide. Dans des conditions extrêmes à l'intérieur du réacteur (autoclave) où se déroule la réaction hydrothermale, l'eau atteint souvent un état supercritique, favorisant l'augmentation de la force de dissolution, de diffusion et de transport de masse du liquide tout en réduisant sa viscosité. De plus, la capacité de modifier la pression à l'intérieur du réacteur permet d'ajuster la densité du produit final. La synthèse hydrothermale offre une meilleure option, par rapport aux autres technologies, pour produire des nanostructures à faible coût et d'une manière plus écologique. Les matériaux synthétisés par la méthode hydrothermale présentent généralement une bonne qualité cristalline en plus d'une grande variété de tailles et de formes. Dans ce travail, la méthode hydrothermale a permis d'obtenir différentes structures de PbS en agissant sur les paramètres de synthèse.

## II. Le dispositif expérimental utilisé dans la synthèse hydrothermale

La croissance des différentes structures de PbS par la méthode hydrothermale a été réalisée principalement en deux étapes :

1. La préparation de la solution initiale en mélangeant les différents précurseurs nécessaires à la synthèse.
2. L'autoclave est soumis à une température et une pression fixe en agissant à chaque fois sur différents paramètres de synthèse. La variation de chaque paramètre constitue une série d'expérimentation. les différentes phases de préparation des micro/nanostructures de PbS sont présentées sur la **figure 2-1**.



**Figure 2-1 : Illustration schématique du processus de préparation hydrothermale des différentes structures de PbS**

La première étape du processus expérimental consiste en un pré-nettoyage par ultrasons des substrats d'ITO (surface =  $1 \times 2,5 \text{ cm}^2$ ) sur lesquels nous croîtrons les structures de PbS. Chaque substrat ITO a été successivement rincé avec du détergent, de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau distillée pendant 10 minutes, puis séché à l'air. Par un processus hydrothermal facile, nous avons réussi à synthétiser des films minces composés de microstructures de PbS de type étoile de mer et dendritique. L'expérience consiste à synthétiser ces différentes structures dans les conditions expérimentales suivantes: un premier mélange consiste à mélanger une solution aqueuse d'acétate de plomb (II) trihydraté  $[Pb(C_2H_3O_2)_2]$  (30 mL) avec une solution aqueuse de thiourée (Tu) dans la proportion (Tu :  $Pb(C_2H_3O_2)_2 = 1:1$ ) durant toute l'étude. La solution finale obtenue a été maintenue sous agitation en chauffant pendant 1 h avant d'être placée dans un autoclave doublé par une boîte en téflon à une température fixe de  $150^{\circ}C$  pendant 2 h. l'autoclave est ensuite refroidi à température ambiante pendant 2 heures. La réaction aboutit à la formation d'une suspension noirâtre, indiquant la formation de cristaux de PbS. Une fois refroidi et avant de centrifuger la suspension, un fluide noirâtre est collecté au fond de la boîte de téflon. A l'aide d'un bâtonnet en quartz, on dépose le fluide noirâtre goutte à goutte sur des substrats d'ITO, la

couche mince obtenue est séchée sur une plaque chauffante. Après centrifugation, lavage à l'eau distillée et séchage de la suspension formée, une poudre noire homogène a été recueillie pour caractérisation. Les effets des conditions de préparation (telles que le type et la concentration de la source de soufre, le temps de réaction, l'ajout d'un agent complexant, etc.) sur la morphologie du PbS ont été étudiés. Les paramètres expérimentaux sont résumés dans le **tableau 2-1** ci-dessous :

Série	Echantillon	Précurseur cationique	Précurseur anionique	Concentration des précurseurs (1:1)	Agent complexant	Temps de réaction	Morphologie
<b>A</b>	1	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Tu	0.5M	-	2h	Dendrites en forme d'étoile de mer
	2	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Tu	0.4M	-	2h	
	3	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Tu	0.3M	-	2h	
	4	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Tu	0.2M	-	2h	
	5	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Tu	0.1M	-	2h	
	6	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Tu	0.05M		2h	Irrégulière
<b>B</b>	2	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Tu	0.5M	-	4h	Monobranche
	3	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Tu	0.5M	-	6h	
<b>C</b>	2	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Tu	0.5M	TEA (1 ml)	2h	Cristaux Octaédriques
	3	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Tu	0.5M	TEA (3 ml)	2h	
	4	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Tu	0.5M	TEA (5 ml)	2h	
<b>D</b>	1	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S	0.5M	-	2h	Nanoparticules
	2	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S	0.25M	-	2h	
	3	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S	0.1M	-	2h	
	4	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S	0.05M	-	2h	
	5	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S	0.025M	-	2h	

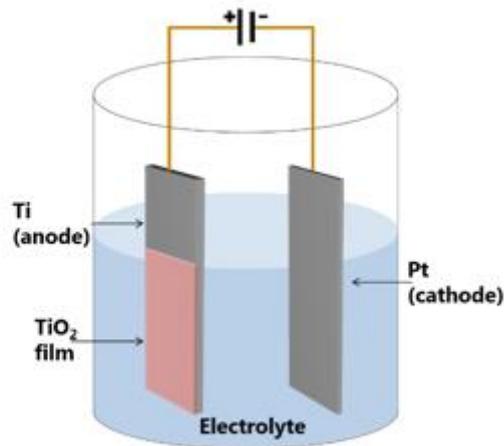
**Tableau 2-1 : Paramètres de synthèse utilisés pour la formation de différentes structures de PbS par la méthode hydrothermale**

## B. Description du dispositif expérimental utilisé dans l'élaboration des nanotubes de TiO<sub>2</sub> par oxydation anodique

### I. Dispositif expérimental

L'anodisation électrochimique du titane est une méthode relativement simple et efficace pour produire des structures nanotubulaires de TiO<sub>2</sub> bien alignées et hautement contrôlées. L'anodisation est réalisée dans un système à deux électrodes et le processus est contrôlé en variant les paramètres d'anodisation.

La **figure 2-2** ci-dessous représente d'une façon schématique la cellule utilisée pour l'anodisation électrochimique :



**Figure 2-2 : Schéma présentant la cellule électrochimique utilisée pour produire des films de TiO<sub>2</sub> par anodisation de Ti**

### II. Croissance des nanotubes de TiO<sub>2</sub>

Les substrats de titane se présentent sous la forme de plaques métalliques ayant une pureté de 99.99 %, une surface de  $2 \times 1.5 \text{ cm}^2$ . Les substrats doivent avoir des caractéristiques identiques afin d'obtenir des couches de TiO<sub>2</sub> similaires. Afin d'obtenir une surface active et éviter tout problème d'adhésion, les substrats sont d'abord polis à l'aide de papiers abrasifs de différentes granulométries (320, 400, 600, 800, 1000, 1200 et 2000). Les substrats sont ensuite rincés avec de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau bidistillée. Ces étapes se déroulent successivement pendant 10 minutes dans un bain à ultrasons afin d'éliminer les impuretés et les matières étrangères introduites lors de l'étape de polissage. Enfin, les substrats sont séchés à l'air.

La croissance électrochimique des nanotubes a été réalisée au laboratoire, à température ambiante et dans des conditions expérimentales identiques. Elle a été réalisée en deux étapes. La première étape consiste en une première anodisation dans une cellule électrolytique contenant 100 ml d'éthylène glycol, 1% de fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) et 2% d'eau pure ( $\text{H}_2\text{O}$ ). La première anodisation est réalisée sous une tension fixe de 60 V pendant une durée de 60 minutes. La croissance de cette première couche est suivie par un traitement dans un bain ultrasonique jusqu'à élimination totale de la couche. Le but de cette étape est la préparation de la surface afin d'obtenir une croissance nanotubulaire bien ordonnée et rigide. Dans une deuxième étape, une autre anodisation a lieu dans les mêmes conditions expérimentales, mais la durée d'anodisation est fixée à 120 minutes.

A la fin du processus, une couche nanotubulaire de  $\text{TiO}_2$  se forme sur la plaque de Ti ; cette couche est par la suite traitée très soigneusement par ultrasons à faible fréquence dans un bain d'eau ultrapure afin d'éliminer la couche superficielle formée par les débris et les ions. Les échantillons sont séchés à l'air avant de procéder à l'étape de recuit. La cristallisation des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  dans la phase anatase (la forme ayant la meilleure activité photocatalytique [1]) nécessite un recuit à un palier constant de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durant 3 h avec une rampe de température de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Finalement, on laisse les échantillons refroidir dans le four jusqu'à la température ambiante.

La **figure 2-3** et le **tableau 2-2** présentent respectivement le dispositif d'anodisation électrochimique et les conditions expérimentales appliquées durant l'anodisation :



**Figure 2-3 : Dispositif d'anodisation électrochimique utilisé**

[NH <sub>4</sub> F]	H <sub>2</sub> O/EG (Ethylene Glycol)	NH <sub>4</sub> F /EG	Temps d'anodisation	Tension d'anodisation	Temperature
0,07mol /L	2/100	1/100	120 min	60 V	25 °C

**Tableau 2-2 : Les conditions expérimentales de préparation des NTs de TiO<sub>2</sub>**

## **C. Décoration des NTs de TiO<sub>2</sub> par des NPs de PbS avec la méthode SILAR**

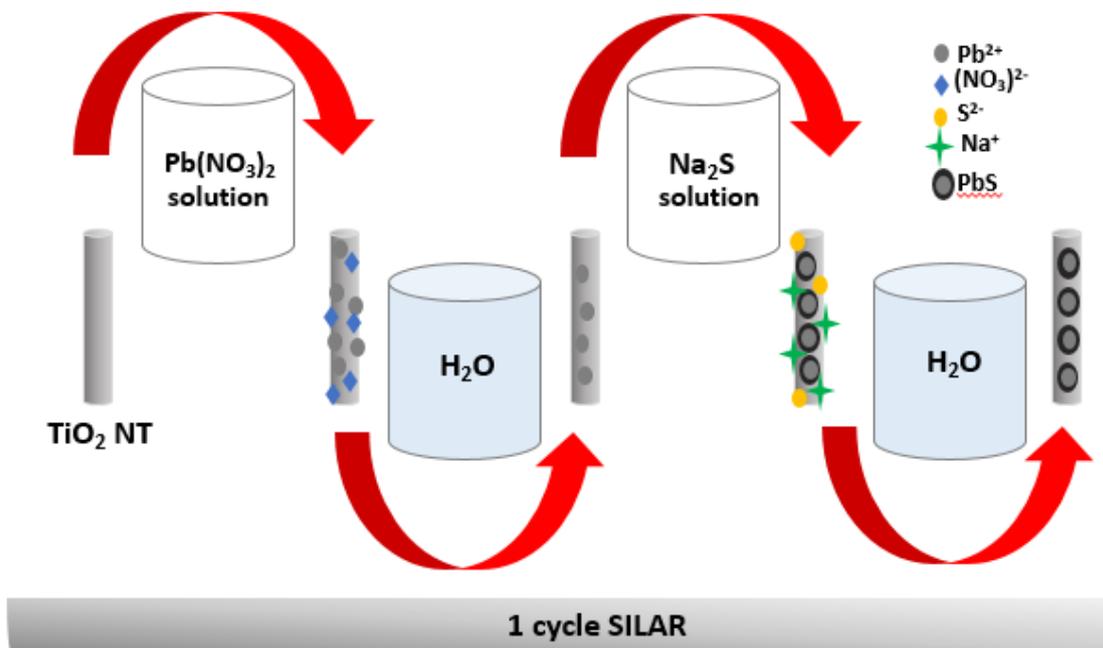
### **I. Mise en contexte**

Un problème inhérent à l'utilisation des NTs de TiO<sub>2</sub> dans diverses applications concerne sa gamme d'absorption optique limitée à l'UV. En effet, sa large bande interdite d'environ 3.2 eV et le taux élevé de recombinaison des charges photogénérées réduisent ses performances photocatalytiques dans le spectre visible. Pour surmonter cette limitation, de nombreuses stratégies ont été adoptées, en particulier la modification du TiO<sub>2</sub> par des NPs semi-conductrices ayant une bande interdite étroite permettant d'élargir la gamme spectrale d'absorption. Dans ce contexte, la décoration des NTs par des NPs de PbS ayant une bande interdite d'environ 0.41 eV à l'état massif s'avère une stratégie logique qui déplacerait la bande d'absorption du composite NPs PbS-NTs TiO<sub>2</sub> vers les grandes longueurs d'onde, et créerait une jonction capable de séparer les charges photogénérées (dont nous avons besoin dans le processus photocatalytique) et diminuerait leur vitesse de recombinaison. Dans la littérature (voir chapitre I), il existe plusieurs procédés chimiques et physiques pour le dépôt des NPs de PbS. Ces procédés sont tous applicables aux NTs de TiO<sub>2</sub>. Parmi ceux-ci, la méthode SILAR semble une technique simple et efficace.

### **II. Paramètres de dépôt par SILAR**

En se référant à la synthèse des nanostructures de PbS par la méthode hydrothermale, et afin d'améliorer la qualité du dépôt formé par des NPs de PbS, Hajjaji et al. [2] utilisèrent la méthode (simple) SILAR en modifiant les paramètres expérimentaux. Tout d'abord, la solution du précurseur cationique (Pb<sup>2+</sup>) a été préparée en mélangeant (0.01M) de nitrate de plomb (II) (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) dans 50 ml d'eau et la solution du précurseur anionique (S<sup>2-</sup>) a été préparée en dissolvant (0.01M) de sulfure de sodium (Na<sub>2</sub>S) dans l'eau. Les solutions subissent une agitation magnétique pour éviter toute précipitation. Les NTs de TiO<sub>2</sub> obtenus ont été alternativement

immergés dans les solutions de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et de  $\text{Na}_2\text{S}$  pendant 30 s, afin d'adsorber les ions sur la surface du substrat. Après chaque étape d'immersion, le substrat est lavé à l'eau pure afin d'éliminer l'excès de la solution source du précurseur et les impuretés. Le processus complet représente un cycle SILAR. Des hétérojonctions  $\{\text{NPs PbS}\}_n$ -NTs  $\text{TiO}_2$  ont été produites avec différents cycles SILAR où  $n$  ( $= 0, 3, 5$  &  $8$ ) est le nombre de cycles. Les échantillons préparés sont désignés respectivement par NTs, 3PNTs, 5PNTs et 8PNTs. Les quatre étapes de dépôt des NPs de PbS par la méthode SILAR sont illustrées sur la **figure 2-4** :



**Figure 2-4 : Illustration schématique du processus de préparation des  $\{\text{NPs PbS}\}_n$ -NTs  $\text{TiO}_2$  par la méthode SILAR**

## D. Mesures de l'activité photocatalytique : Dégradation de la Tétracycline

### I. Choix de l'antibiotique : la Tétracycline

Au cours des dernières années, des traces importantes d'antibiotiques (et leurs métabolites) ont été détectés dans les eaux souterraines, dans les eaux usées et l'eau potable. En raison d'une mauvaise absorption, la plupart d'entre eux sont excrétés dans les selles et l'urine sous forme de composés non digérés. L'introduction de résidus d'antibiotiques dans l'environnement par diverses sources peut entraîner de graves problèmes environnementaux, notamment des dommages à l'écologie et à la santé humaine. L'effet le plus dangereux des antibiotiques dans l'environnement est le développement de souches bactériennes multi-résistantes qui ne peuvent être traitées par les médicaments connus à l'heure actuelle. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la dégradation de la tétracycline (TC). Cet antibiotique a été choisi comme composé modèle appartenant à la catégorie des polluants pharmaceutiques qui menacent l'environnement avec des effets néfastes à long terme sur les êtres vivants. C'est un antibiotique peu biodégradable, classé parmi les plus répandus dans le monde en matière de production et d'utilisation humaine [3]. La **figure 2-5** résume les principales propriétés structurales et physico-chimiques de la tétracycline.

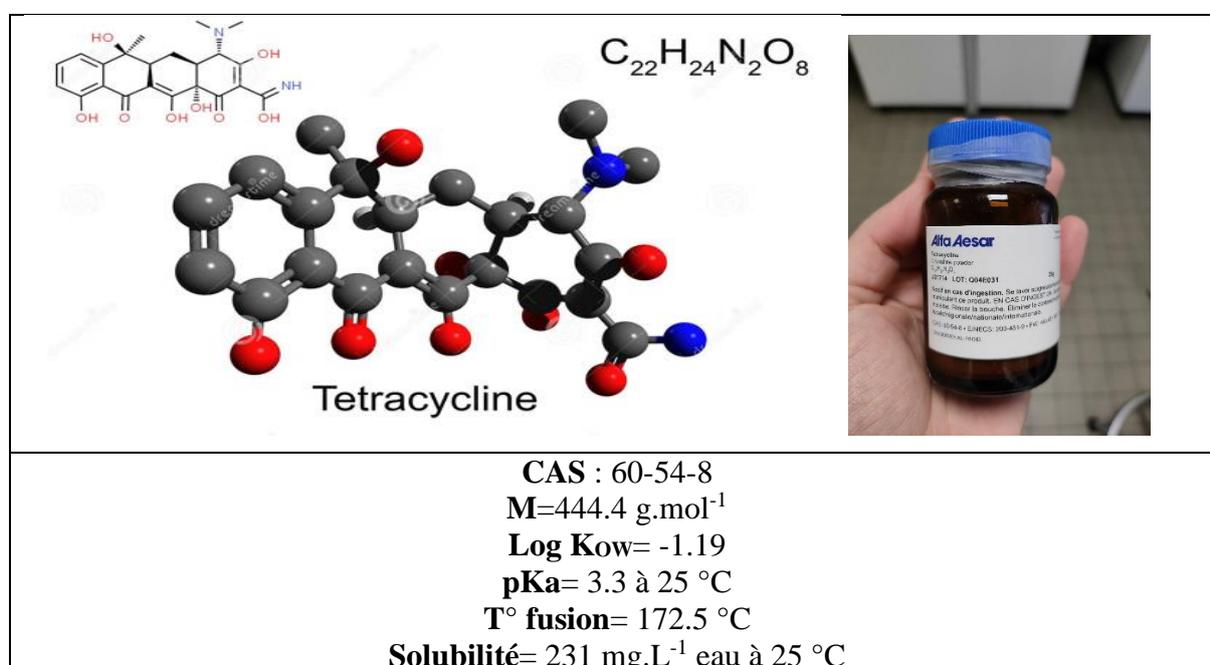
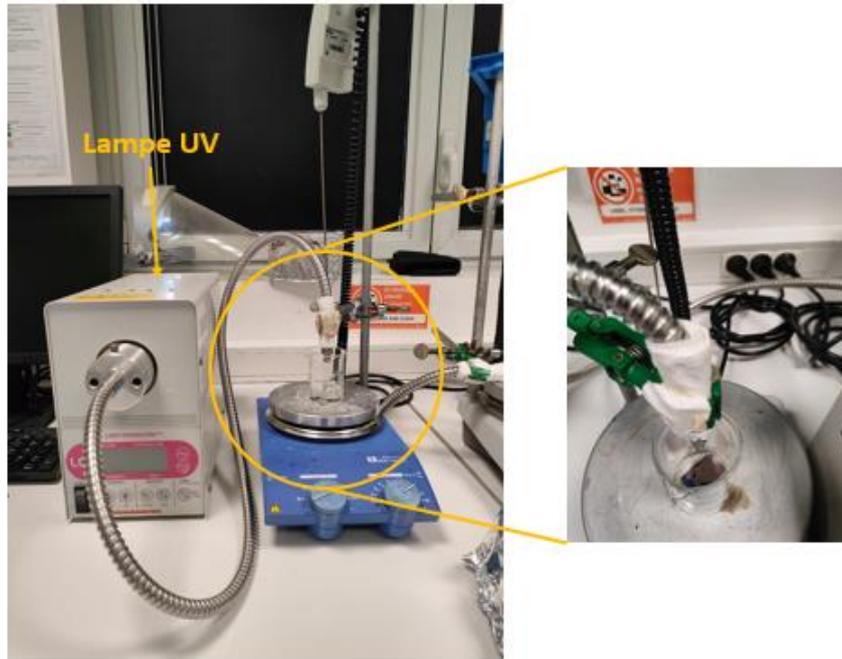


Figure 2-5 : Structure et propriétés physico-chimiques de la tétracycline

## II. Expérience de la dégradation de la Tétracycline

L'expérience consiste à évaluer l'activité photocatalytique des échantillons NTs  $\text{TiO}_2$  et  $\{\text{NPs PbS}\}_n$  - NTs  $\text{TiO}_2$ ;  $n=3, 5 \text{ \& } 8$ . La photodégradation de la tétracycline a été effectuée à température ambiante sous irradiation lumineuse UV (**figure 2-6**).



**Figure 2-6 : Montage expérimental de la photodégradation de la tétracycline**

Comme présenté sur la **figure 2-6**, le substrat est immergé dans un bécher en quartz contenant 10 mL d'une solution aqueuse de TC. Il a été positionné de manière que la face active du dépôt soit exposée directement à la lampe. Après chaque exposition, à des intervalles de temps bien défini, le prélèvement est placé dans une cuvette en quartz et introduite dans un spectrophotomètre UV-visible pour mesurer l'absorbance par rapport à la solution initiale. Notons qu'avant l'irradiation lumineuse, le bécher était recouvert d'un papier aluminium et maintenu dans l'obscurité pendant une heure pour établir l'équilibre d'adsorption/désorption à la surface. La variation de la concentration de la solution de TC est déterminée en mesurant la variation du maximum d'absorbance de la TC à 356 nm.

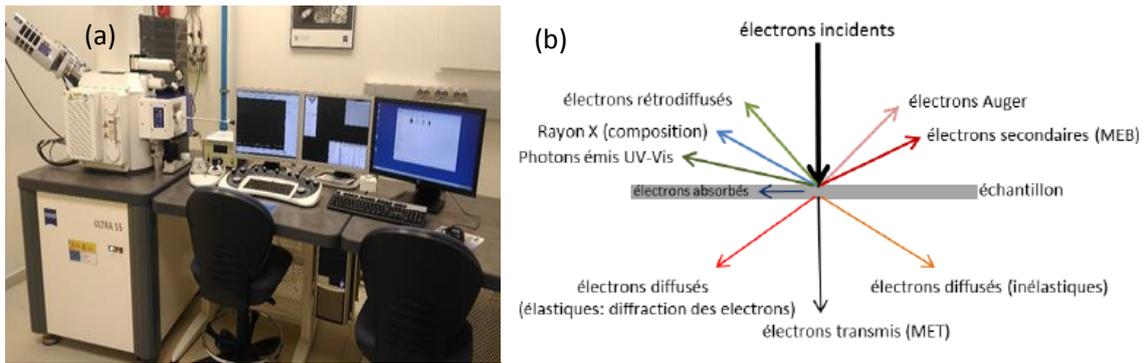
## **E. Les différentes techniques de caractérisations expérimentales utilisées**

Afin d'interpréter les phénomènes mis en jeu et l'effet des différents paramètres expérimentaux sur les propriétés optiques, morphologiques et structurales, une analyse systématique à l'aide de différentes techniques de caractérisations a été faite. Le principe de chaque technique constitue l'objet de cette section.

### **I. Caractérisations morphologiques**

#### **1. Microscope électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation et d'analyse qui fournit des informations sur la morphologie, l'aspect de surface des échantillons, ainsi que la taille et la forme des grains et leur agglomération selon le grossissement choisi. L'existence d'un faisceau d'électrons focalisé sur la surface de l'échantillon à étudier est le principe de base de l'équipement MEB. Un dispositif connu sous le nom de "canon à électrons" est utilisé pour créer ce faisceau. Lorsqu'un faisceau d'électrons incident pénètre dans un échantillon, il interagit avec les atomes cibles de plusieurs façons, ce qui entraîne une variété d'événements et de sous-produits qui peuvent être détectés et évalués. Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires font partie des sous-produits, qui sont répartis dans un volume appelé poire de diffusion. Les électrons et les photons sont réémis par le faisceau d'électrons lorsqu'il balaie la surface de l'échantillon, et sont capturés par des détecteurs (**figure 2-7b**). Sachant que le MEB est consacré à l'étude de la morphologie de surface des couches minces, l'analyse des électrons secondaires émis après l'interaction du faisceau d'électrons primaires avec le matériau fournit des informations sur la topographie de l'échantillon. De même, les images produites par la collecte des électrons rétrodiffusés permettent plus particulièrement de mettre en évidence un contraste chimique, c'est-à-dire la présence d'un élément chimique dans un matériau et la teneur de cet élément dans l'échantillon. Dans ce cas, le choix du détecteur orientera le contraste de l'image soit sur la topographie soit sur la composition, car l'énergie des électrons rétrodiffusés étant supérieure à celle des électrons secondaires, ils proviennent généralement d'une couche dont l'épaisseur est plus importante que celle qui caractérise les électrons secondaires, ce qui signifie que la résolution est plus faible.



**Figure 2-7 : (a) Microscope électronique à Balayage à émission de champ (Zeiss ULTRA 55) (b) Schéma de l'interaction faisceau d'électrons-échantillon dans un microscope électronique à balayage [4].**

Les films à analyser sont déposés sur un porte-objet en platine permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions (x, y, z) dans la chambre à échantillon. Il est indispensable d'avoir cette dernière ainsi que la colonne électronique qui est reliée à des lentilles électromagnétiques sous vide pour pouvoir disposer d'un faisceau d'électrons bien formé et défini. Or, pour assurer le vide, le MEB doit nécessairement être équipé d'un système de pompe à vide. Nos images MEB sont obtenues principalement à l'aide du microscope de modèle Zeiss ULTRA 55 équipé d'un canon à émission de champ 30 kV (**figure 2-7a**) à l'université polytechnique de Valence-Espagne.

## 2. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

Une analyse qualitative et quantitative peut être obtenue en déterminant la concentration des éléments présents dans le dépôt et la composition chimique des échantillons à l'aide d'un microanalyseur à rayons X à dispersion d'énergie couplé au MEB. Des excitations électroniques des niveaux du noyau des atomes de l'échantillon sont générées lorsque l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons. Au cours de cette excitation électronique, des états inoccupés sont créés dans les couches internes des atomes, qui seront occupés par des électrons de niveaux électroniques supérieurs pendant la phase de relaxation. Ce phénomène s'accompagne toujours d'une émission de rayons X (raies  $K\alpha$ ,  $L\alpha$  etc.). Et comme l'énergie de ces rayons X est distinctive des atomes qui les ont émis, des analyses élémentaires peuvent être réalisées.

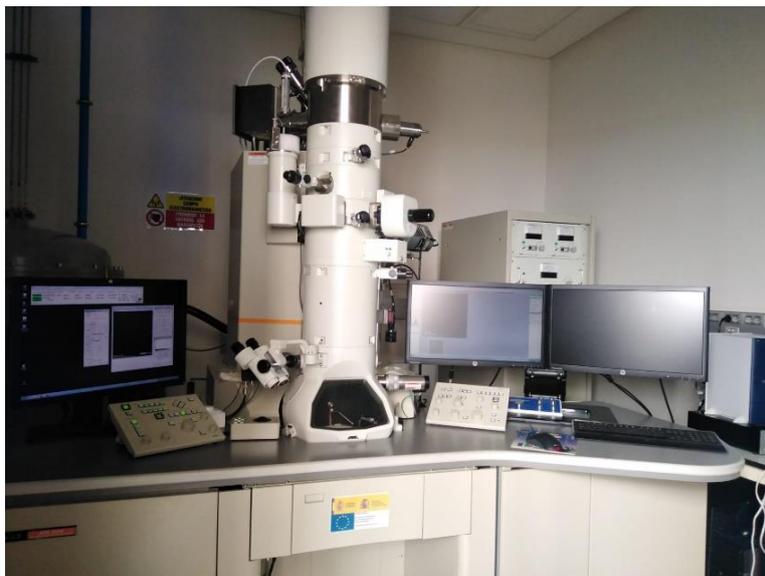
Le détecteur EDS capte les photons X libérés lorsque les atomes du substrat retournent à leur état fondamental après leur contact avec les électrons du faisceau incident du MEB. Ensuite, un ordinateur connecté directement à l'instrument identifiera les éléments contenus dans le

matériau en tant que mesure qualitative ou analysera le pourcentage des différents éléments en tant que mesure quantitative à l'aide d'un programme qui traite les données.

### 3. Microscope électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique à balayage (MEB) n'est plus approprié lorsque la taille des particules diminue et atteint des niveaux nanométriques. Ceci est dû au fait que la petite taille des particules s'approche ou se trouve en dessous de la limite de résolution du MEB. Par conséquent, le microscope électronique à transmission (MET) sera plus approprié pour fournir des informations sur les nanomatériaux avec une résolution plus élevée.

La microscopie électronique à transmission est une technique qui permet non seulement de caractériser des échantillons d'un point de vue morphologique (mode image), mais aussi elle offre la possibilité d'accéder à d'autres informations sur les échantillons tels que la structure cristalline (avec la diffraction des électrons) ainsi que la composition quantitative atomique avec l'analyse des rayons X émis. Elle est composée des mêmes éléments électromagnétiques qu'un MEB (**figure 2-7b**) mais avec un faisceau d'électrons accélérés par une tension plus élevée (de 10 à 200 kV). Le principe de la microscopie électronique à transmission repose sur l'interaction des électrons accélérés avec la matière et la détection des électrons ayant traversé l'échantillon. Les échantillons étudiés doivent donc être préalablement amincis afin d'être transparents aux électrons. Au cours de ce travail, les images MET ont été réalisées principalement par le biais d'un microscope à haute résolution de type JEOL JEM-100CX2 caractérisé par une tension accélératrice de 200 kV (**figure 2-8**) à l'université polytechnique de Valence-Espagne.



**Figure 2-8 : Microscope électronique à transmission à haute résolution (JEOL JEM-100CX2)**

Pour la préparation de l'échantillon à analyser, la poudre doit être dispersée dans un solvant convenable puis déposée à l'aide d'une pipette sur une grille en cuivre. Une fois séchée, la grille peut être observée.

## II. Caractérisations optiques

Afin d'être en mesure d'interpréter les résultats expérimentaux et comprendre l'effet que produit l'association des nanoparticules de PbS aux nanotubes de TiO<sub>2</sub>, une étude systématique des propriétés optiques est nécessaire.

### 1. La photoluminescence (PL)

La spectroscopie par photoluminescence (PL) est une technique puissante pour étudier la structure électronique des matériaux semi-conducteurs. Elle repose sur un processus à deux étapes dans lequel une substance absorbe un rayonnement électromagnétique sous forme de photons émis dans une étape et un signal est collecté dans l'étape suivante. Le principe de fonctionnement de la PL repose sur l'excitation d'un échantillon à l'aide d'une source laser dont la longueur d'onde est supérieure à celle de la bande interdite (gap) du matériau étudié. Les photons du laser vont alors générer des paires électrons-trous par le passage des électrons vers des états d'énergie supérieure. Dans le cas d'un semi-conducteur, les électrons passent de la bande de valence vers la bande de conduction. Lors de la désexcitation, les électrons vont revenir à l'état d'équilibre à l'aide d'une recombinaison par divers processus de transition, soit d'une façon non radiative, soit d'une façon radiative contribuant à l'émission d'un photon (figure 2-9).

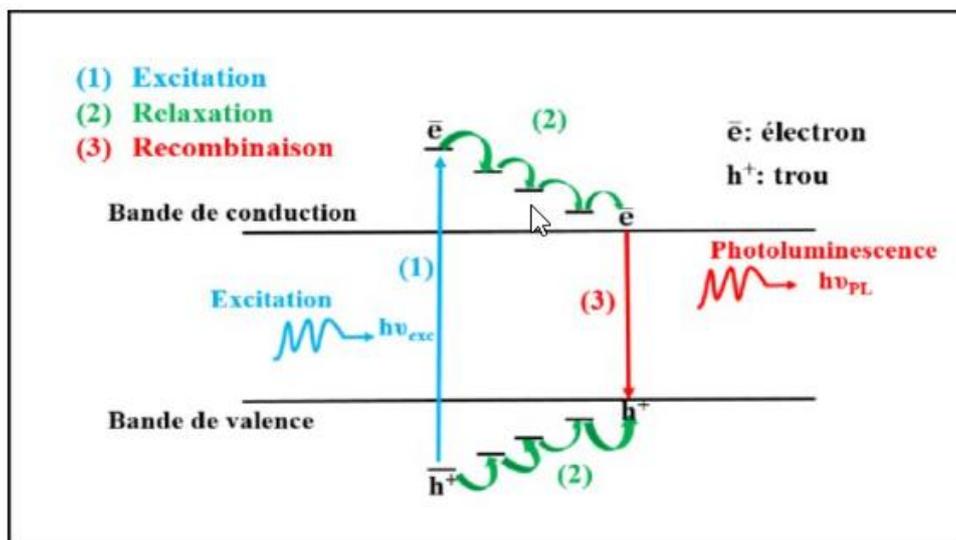


Figure 2-9 : Illustration schématique du principe de la photoluminescence [5]

La photoluminescence repose sur l'observation et l'étude des recombinaisons radiatives. Dans un spectre de photoluminescence, on voit l'apparition d'un ensemble de raies caractéristiques des différents processus de recombinaisons radiatives provoqués dans l'échantillon. L'étude de ce spectre nous renseigne sur le gap et le type de défauts de surface et de volume présents dans le matériau étudié.

L'appareillage de mesure de la PL utilisé dans le cadre de cette thèse est de type Perkin Elmer LS 55 ayant une longueur d'onde d'excitation de 340 nm ; il existe au sein de la Faculté des Sciences de Tunis.

## 2. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de caractérisation simple et rapide qui permet de déterminer les propriétés optiques des matériaux telles que la réflectivité et la transmission. C'est une méthode d'analyse basée sur la transition d'un électron d'un atome ou d'une molécule d'un état fondamental vers un état excité sous l'effet d'une excitation par une onde électromagnétique. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de l'ultraviolet, de 200 à 350 nm et dans le visible entre 350 et 800 nm. Dans l'analyse spectrophotométrique (**figure 2-10**), on utilise une excitation monochromatique provenant d'une source de lumière polychromatique. Le faisceau monochromatique est focalisé sur un miroir qui le transmet à un diviseur de faisceau. Après avoir divisé le faisceau en deux faisceaux d'intensités égales, l'un traverse la référence et l'autre l'échantillon. Les deux faisceaux sont ensuite envoyés vers un photomultiplicateur puis vers un enregistreur. A ce niveau, il y aura une mesure de l'intensité de la lumière transmise (**I**) lors de son passage par l'échantillon à analyser et l'intensité de la lumière incidente (**I<sub>0</sub>**). Le rapport **I/I<sub>0</sub>** est appelé transmittance **T** et à partir de cette transmittance, on peut déterminer l'absorbance **A** selon la formule :

$$A = - \log (T) \quad (1)$$

La mesure de l'intensité  $I(\lambda)$  pour diverses valeurs de  $\lambda$ , avant et après la traversée de l'échantillon étudié par la lumière permet d'obtenir un spectre d'absorption qui nous permet à son tour de déduire la valeur de la bande interdite des semi-conducteurs [4]. Ainsi, il est possible d'estimer l'épaisseur s'il s'agit d'un film, et de déterminer ses caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de bande de valence et l'indice de réfraction.

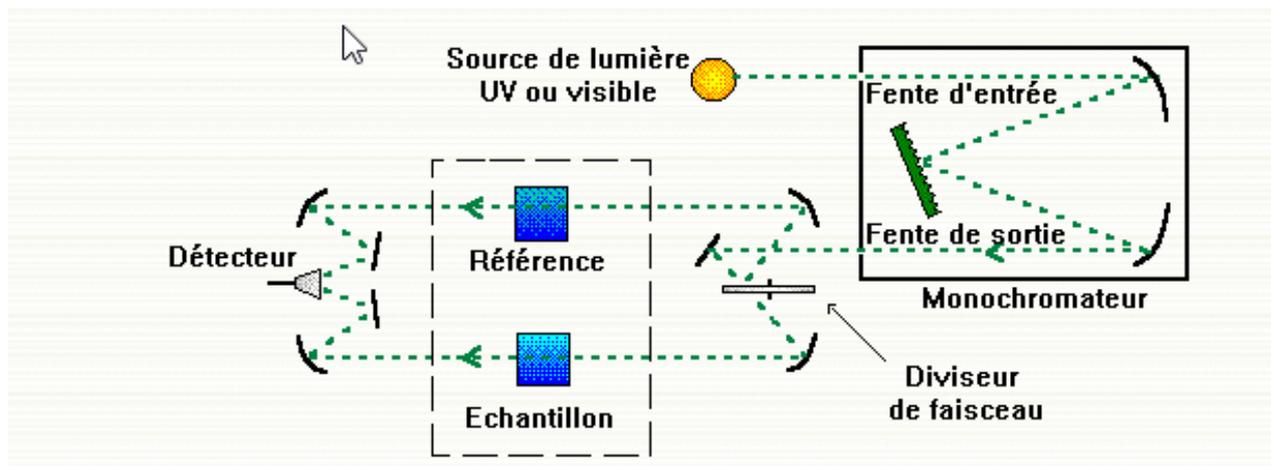


Figure 2-10 : schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [6].

Dans le cadre de notre étude, on a utilisé un spectromètre de type Lambda 750 UV/Vis/NIR muni d'une sphère intégratrice (**figure 2-11**). Les mesures sont effectuées sur une large gamme spectrale de 200 nm à 1500 nm.

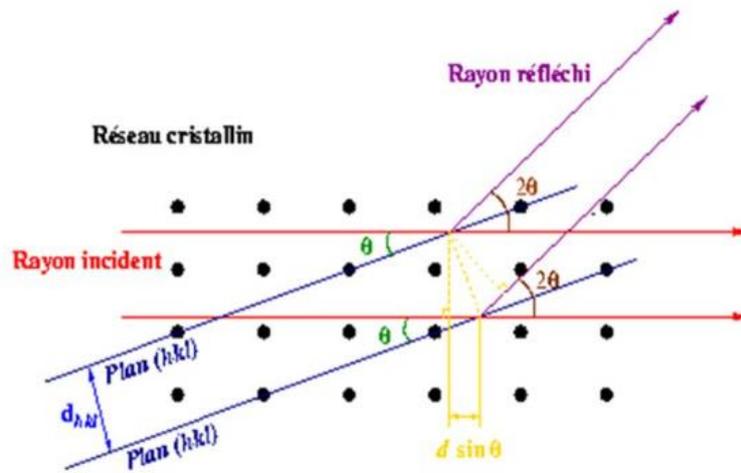


Figure 2-11 : Spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 750

### III. Caractérisations structurales par DRX

La technique de diffraction des rayons X (DRX) permet de connaître l'état de cristallinité du dépôt et d'identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon sous forme de couches minces ou de poudre. La structure cristalline d'un matériau caractérise la répartition des atomes sous forme de réseau puisque ces atomes sont situés dans un arrangement répétitif. La technique d'analyse par DRX est basée sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffraction résultante conduit à l'obtention d'un diffractogramme qui permet de déterminer les distances inter-réticulaires des plans de

diffraction. L'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les premiers plans réticulaires de l'échantillon sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractogramme enregistré.



**Figure 2-12 : Présentation schématique du principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [7]**

Comme le montre la **figure 2-12**, il existe une relation simple entre la longueur d'onde des rayons X, la distance entre les plans et l'angle de diffraction, c'est la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (1)$$

Avec :

- $\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  correspondant à la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre)
- $n$  : Nombre entier appelé « ordre de la diffraction ».
- $\theta$  : Angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface du cristal étudié.
- $d_{hkl}$  : Distance entre deux plans cristallins parallèles et équidistants dits plans réticulaires d'indices de Miller hkl.

L'intensité du rayonnement diffracté et la position angulaire pour laquelle un plan (hkl) vérifie la loi de Bragg sont enregistrés par un détecteur lié à un logiciel. Le diffractogramme représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire ( $2\theta$ ).

La source de rayons X est constituée d'un tube anticathode de cuivre scellé ( $\lambda = 1,5428 \text{ \AA}$ ), couplé à un monochromateur arrière en graphite pour filtrer la raie  $K_{\beta}$  du cuivre et éventuellement la fluorescence de l'échantillon. Le balayage est de  $20$  à  $60^{\circ}$  ( $2\theta$ ) et le pas de balayage est de  $0.02^{\circ}$ . L'identification des composés cristallins est basée sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances inter-réticulaires avec les données de la littérature. Un logiciel Rigaku PDXL (logiciel intégré de diffraction des rayons X sur poudre) permet d'étudier

le spectre de DRX et d'identifier les phases cristallines de l'échantillon à analyser. La **figure 2-13** montre l'appareil de diffraction des rayons X utilisé.



**Figure 2-13 : Photo de l'appareil de diffraction des rayons X utilisé**

La technique de DRX peut non seulement être utilisée pour identifier la phase cristalline d'un matériau par rapport aux données de la catégorie de référence, mais aussi pour déterminer les paramètres de maille, l'orientation préférentielle, la taille des grains, etc. Dans l'analyse d'un diffractogramme, la largeur à mi-hauteur des pics fournit des informations sur la structure du matériau étudié. On peut ainsi déterminer la taille des cristallites présentes dans le matériau en appliquant la formule de Debye Scherrer :

$$D = K \lambda / \Delta (2\theta) \cos(\theta) \quad (2)$$

Avec :

- D : Taille moyenne des cristallites.
- K : Facteur de forme qui vaut 0.9.
- $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.
- $\theta$  : Angle de Bragg correspondant à la position du pic.
- $\Delta (2\theta)$  : Largeur à mi-hauteur du pic considéré (en radians).

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans un premier temps les différents dispositifs expérimentaux et les méthodes de préparation utilisés tout au long de ce travail. Ensuite, nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation des échantillons élaborés, tout en essayant de donner une brève description du principe de fonctionnement de chaque technique.

## Références

- [1] K. Zhang, F. Jun, M. Liang, and W. Chun, Ultrasonics Sonochemistry Comparison of catalytic activities for photocatalytic and sonocatalytic degradation of methylene blue in presence of anatase TiO<sub>2</sub> – CNT catalysts, *Ultrason. - Sonochemistry*, vol. 18, no. 3, pp. 765–772, 2011, doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.11.008.
- [2] A. Hajjaji, S. Jemai, A. Rebhi, K. Trabelsi, M. Gaidi, and A. N. Alhazaa, Enhancement of photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes sensitized by SILAR - Deposited PbS nanoparticles,” *J. Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. 62–69, 2020, doi: 10.1016/j.jmat.2019.12.002.
- [3] Vanessa Maroga Mboula. Devenir de polluants émergents lors d’un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire. Génie des procédés. Ecole des Mines de Nantes, 2012.
- [4] P. S. G. Cloutier and P. O. Savadogo, “Association avec des nanostructures unidimensionnelles pour des applications optoélectroniques.”
- [5] Aymen Yangui. Thèse: Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques/inorganiques à base de Plomb: émission de lumière blanche. Optique [physics/optics]. Université Paris Saclay (COMUE); Université de Sfax. Faculté des sciences, 2016. Thèse
- [6] S. Merazga, “Etude des propriétés des couches minces de carbure de silicium amorphe : Application couche antireflet et passivation,” no. May 2015, 2018, doi: 10.13140/RG.2.2.18683.21287.
- [7] Cédric Dupuis, Thèse: Matériaux à effet magnéto-calorique géant et systèmes de réfrigération magnétique. Sciences de l’ingénieur [physics]. Université de Grenoble, 2009

**Chapitre 3. Optimisation hydrothermale de la  
synthèse des micro/nanostructures de sulfure de  
plomb : un préambule pour améliorer la qualité des  
systèmes NPs PbS-NTs TiO<sub>2</sub>**

## Introduction

Ce chapitre rapporte dans une première partie une étude systématique mettant en évidence les changements morphologiques spectaculaires du sulfure de plomb (PbS) lors de sa synthèse par un procédé hydrothermal. Des micro/nanostructures de PbS ayant différentes formes et tailles ont été préparées par une simple réaction hydrothermale entre l'acétate de plomb et un précurseur de soufre (Thiourea (Tu) ou  $\text{Na}_2\text{S}$ ). Nous montrons que les formes des micro/nanostructures de PbS peuvent être ajustées en faisant varier les paramètres du processus, par exemple la concentration des précurseurs, le temps et la température de réaction. Les différentes structures de PbS ont été caractérisées par la microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie électronique à transmission (TEM), la TEM à haute résolution (HRTEM) et la diffraction des rayons X (XRD). Nous avons réussi à synthétiser des cristallites de PbS ayant des dendrites symétriques en forme d'étoile de mer à six et huit branches en utilisant la thiourée (Tu) comme précurseur anionique. La diminution de la concentration de Tu jusqu'à 0.05 M a permis de faire passer la morphologie des cristaux à des formes irrégulières de type fleur et cubique, tandis que l'augmentation du temps de réaction jusqu'à 6 heures conduit à la formation de dendrites monobranche. L'ajout de Triéthylamine (TEA) à (Tu) dans la réaction initiale bloque la croissance des cristaux de PbS en forme d'étoile de mer à six branches et conduit à la formation de cristaux octaédriques et subsphériques. Un changement morphologique de dendrites d'étoile de mer à des nanoparticules cristallines se produit en remplaçant Tu par  $\text{Na}_2\text{S}$  comme précurseur de soufre; cette transition des dendrites aux nanoparticules a été attribuée à la nature du précurseur anionique.

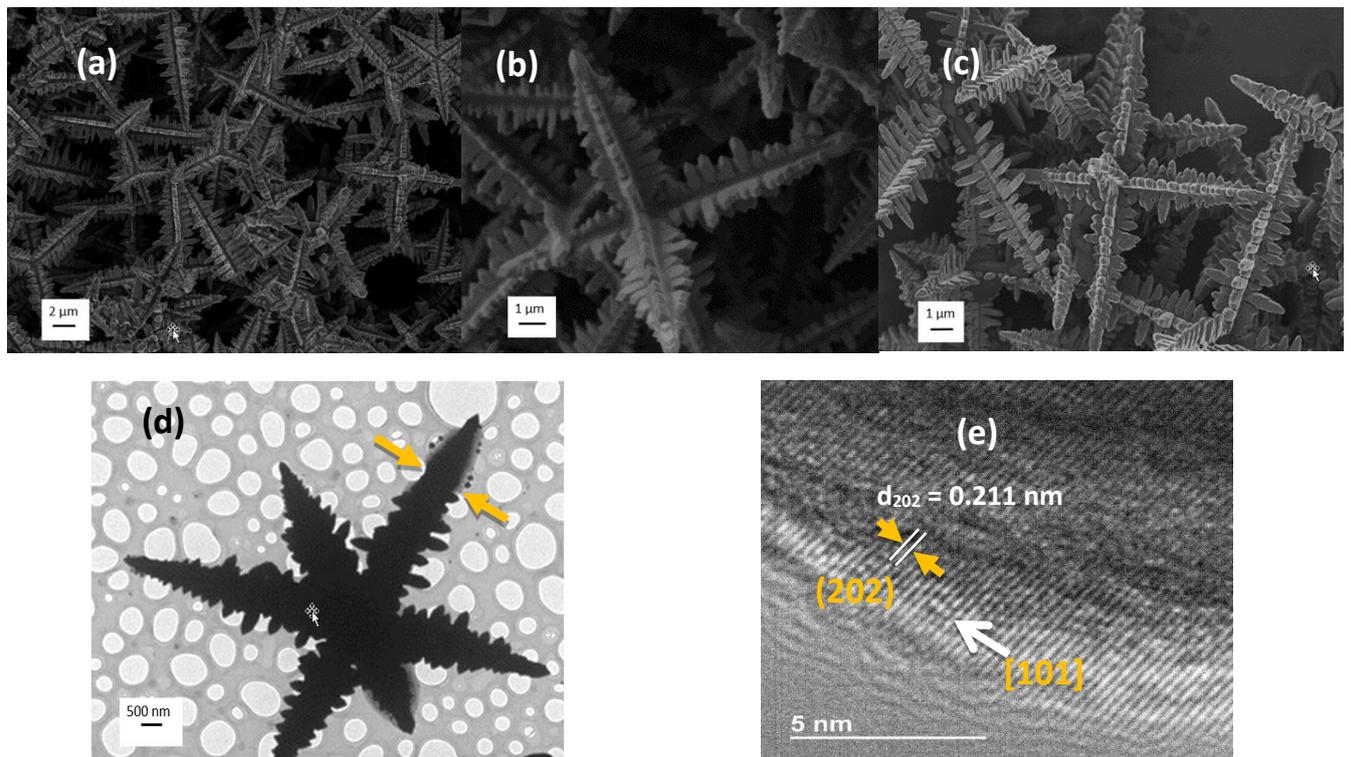
Puis, nous avons réussi à préparer des hétérojonctions à base de NTs de  $\text{TiO}_2$  décorés par des nanoparticules de PbS. Les différents résultats obtenus seront présentés en détail dans une deuxième partie.

## A. Effet du changement des conditions expérimentales sur les propriétés des particules de PbS : Comparaison entre quatre lots de synthèses différentes

### I. Etude morphologique des différents lots

#### 1. Influence de la concentration des précurseurs sur la morphologie de PbS

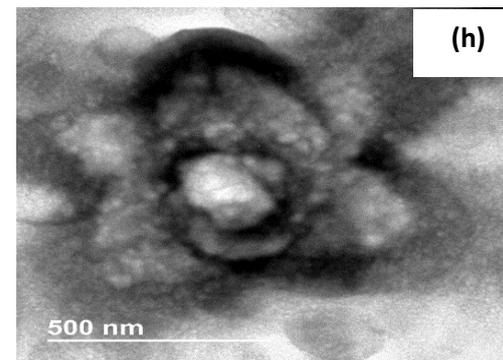
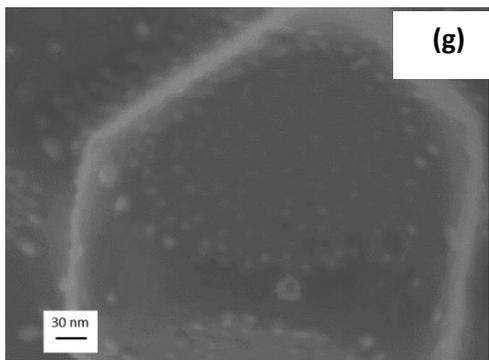
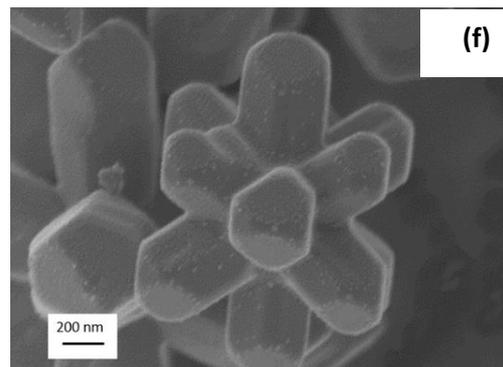
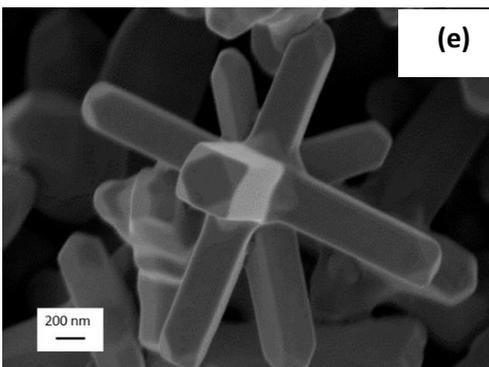
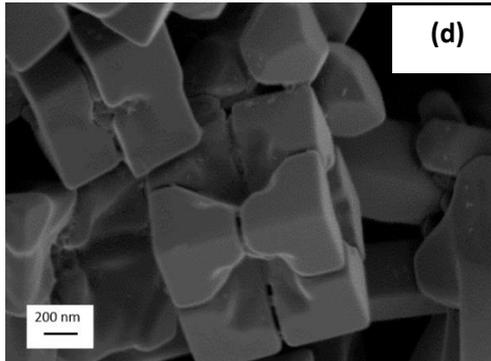
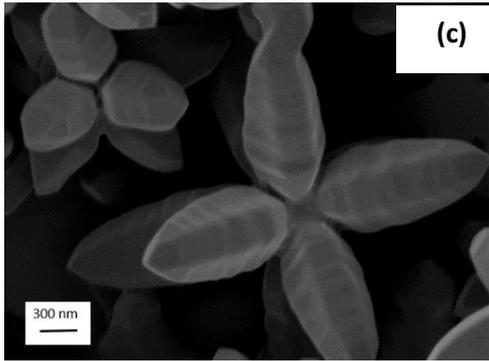
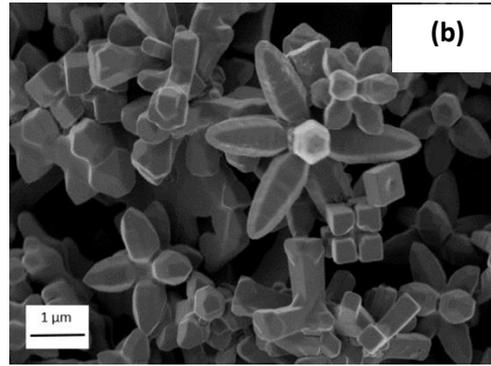
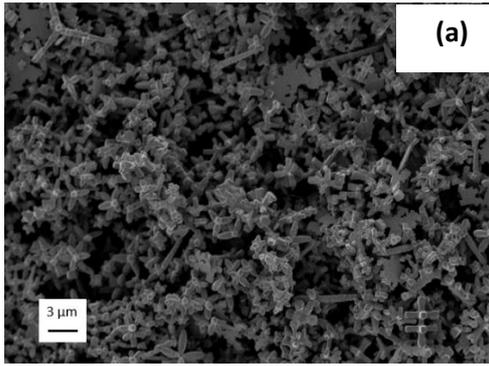
En se référant à la partie expérimentale détaillée dans le chapitre II, notre intérêt se porte sur la série  $A_n$  (**tableau 2-1**) où nous avons fixé la température de réaction à  $150^\circ\text{C}$  et le temps de réaction à 2h, et avons varié la concentration des précurseurs de 0.5 M à 0.05 M. A la fin du processus hydrothermal, le produit est une suspension noire indiquant la formation de cristaux de PbS. L'analyse microscopique confirme la synthèse de dendrites de PbS sous forme d'étoile de mer bien définies pour une concentration variant de 0.5 M à 0.1 M. La forme dendritique a été observée sous différents angles pour montrer le caractère hiérarchique (**figure 3-1(a-f)**). La diminution de la concentration des précurseurs jusqu'à 0.1 M (échantillons  $A_n$  ( $n = 1-5$ )) ne donne aucun changement appréciable à la morphologie des microcristaux (MC) de PbS (**figure 3-1**).

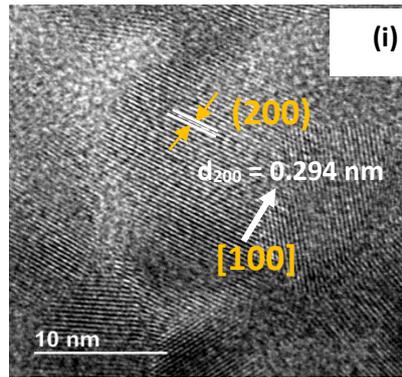


**Figure 3-1** : Images FE-SEM (a-c) et TEM (d) de dendrites de PbS en forme d'étoile de mer correspondant à la série  $A_n$  ( $n = 1 - 5$ ) (cf. **tableau 2-1**). TEM à haute résolution (e) correspondant au coin supérieur droit de la figure 3-1d mettant en évidence l'espace inter-réticulaire.

Il est intéressant de noter que les échantillons  $A_n$  ( $n = 1 - 5$ ) correspondent tous à des cristaux dendritiques en forme d'étoile de mer à six branches symétriques s'étendant à partir du centre. Les "micro-tiges" de chaque branche sont parallèles entre elles dans le même plan et sont perpendiculaires au tronc. La voie de synthèse proposée pour les cristaux hiérarchiques de PbS semble être prometteuse par rapport à d'autres travaux [1][2], notamment en ce qui concerne le faible temps de réaction, la basse température, le coût réduit et la production à grande échelle.

La **figure 3-1d** montre une image TEM typique d'un cristal isolé à six branches en forme d'étoile de mer, provenant de la série  $A_n$  ( $n = 1-5$ ). On peut remarquer la présence de taches sombres sous forme de petits nanocristaux polyédriques intégrés dans la branche du cristal en forme d'étoile de mer (indiqués par des flèches jaunes sur la **figure 3-1d**). La **figure 3-1e** montre une image TEM à haute résolution correspondant au coin supérieur droit de la **figure 3-1d**; où nous pouvons estimer la distance inter-réticulaire du plan cristallographique (202) des cristaux de PbS, qui est d'environ 0.211 nm, en accord avec la carte JCPDS 5-592 [3]. Cependant, dans les mêmes conditions (temps de réaction et température), un changement morphologique se produit pour une concentration de 0.05 M (**figure 3-2**). En effet, lorsque la concentration diminue jusqu'à 0.05 M (échantillon A6, **Tableau 2-1**), on observe un mélange curieux de cristaux de PbS de formes irrégulières. Nous pouvons distinguer facilement des cristaux en forme d'étoile à huit branches s'étendant radialement à partir du centre avec une longueur d'environ 1  $\mu\text{m}$  (**figure 3-2c**). La (**figure 3-2d**) révèle aussi la présence de cristaux cubiques comme deuxième forme cristalline prédominante. Les six faces des cubes présentent une forme déficiente au centre. En outre, l'observation attentive du cristal de PbS visualisé sur la **figure 3-2f** montre que chaque facette de la structure de PbS comporte des particules sphériques de taille nanométrique ayant un diamètre moyen de 12 nm. Tous ces résultats indiquent que la concentration des précurseurs joue un rôle clé dans la formation de dendrites de PbS inhabituelles en forme d'étoile de mer. La **figure 3-2h** montre une image TEM typique d'un cristal de PbS isolé correspondant à la facette supérieure de la structure de PbS présentée dans la **figure 3-2f** et résultant de la diminution de la concentration du précurseur anionique à 0.1 M. La distance inter-réticulaire estimée à partir de la **figure 3-2i** est d'environ 0.294 nm, correspondant au plan cristallographique (200) du PbS (carte JCPDS 5-592).





**Figure 3-2 : (a-f) images FE-SEM à faible et (g) à fort agrandissement des structures de PbS correspondant à une concentration de Tu de 0.05 M (échantillon A6, Tableau 2-1), (h) images TEM correspondante. L'image HRTEM (i) correspond aux nanoparticules assemblées observées en (h)**

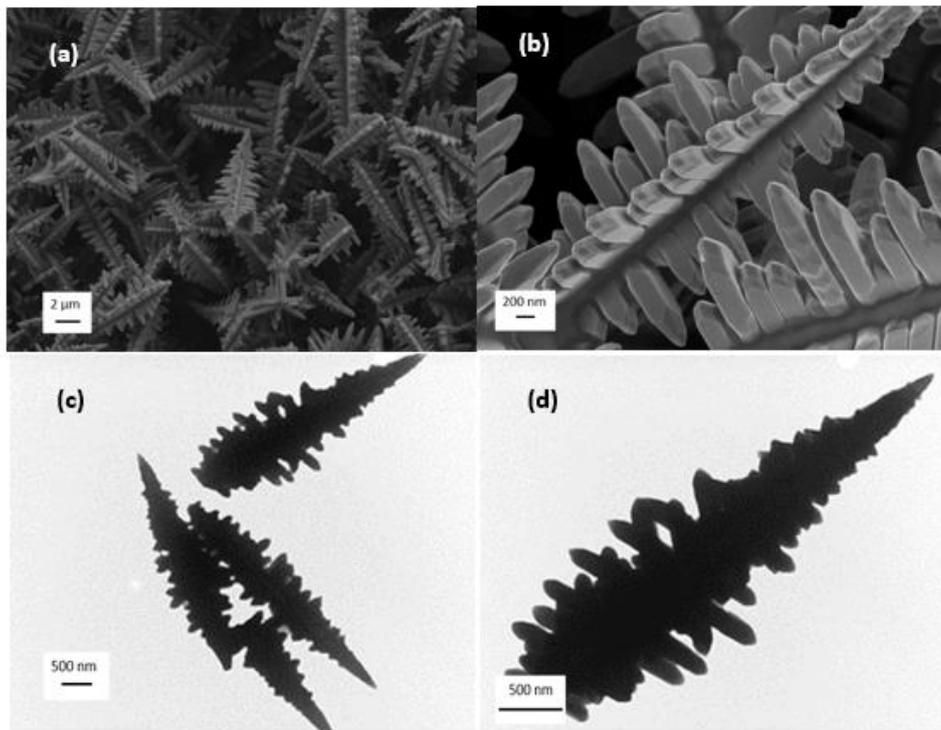
Les résultats obtenus par analyse microscopique peuvent être utiles pour comprendre la cause de la variation soudaine de la morphologie à la suite de l'utilisation d'un précurseur dix fois moins concentré. Nous pouvons expliquer la croissance du PbS MC tel que préparé comme suit:

- i.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  et  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  se dissolvent dans l'eau et libèrent respectivement des cations  $\text{Pb}^{2+}$  et des anions  $\text{S}^{2-}$ .
- ii. Une fois les deux réactifs en solution, la nucléation et la croissance de PbS MC commencent.
- iii. La diminution continue de la concentration des précurseurs jusqu'à la valeur limite de 0.05 M peut influencer significativement la vitesse de réaction. En effet, la diminution de la concentration initiale conduit à la diminution des collisions entre les molécules réactives, entraînant des changements dans l'énergie d'activation des particules développées. En outre, il y aura moins de particules en collision ayant l'énergie d'activation nécessaire en raison de la formation de moins de liaisons entre les réactifs. Par conséquent, en diminuant la concentration des précurseurs à 0.1 M, les cristaux de PbS subissent une transformation de la forme étoile en MC de PbS de forme irrégulière (**figure 3-2b**).

## 2. Influence du temps de réaction

L'augmentation du temps de réaction au-delà de 2h (Série B<sub>n</sub>, n = 2,3) (**figure 3-3a-b**) conduit à la disparition complète de la structure dendritique étoilée du PbS et la formation de PbS dendritique monobranche (**figure 3-3a-b**). En fait, le changement du temps de réaction conduit à une variation de l'énergie d'activation des dendrites en forme d'étoile. Ainsi, en augmentant le temps de réaction à 6h, les six branches symétriques (montrées dans la **figure 3-1a**) ont été

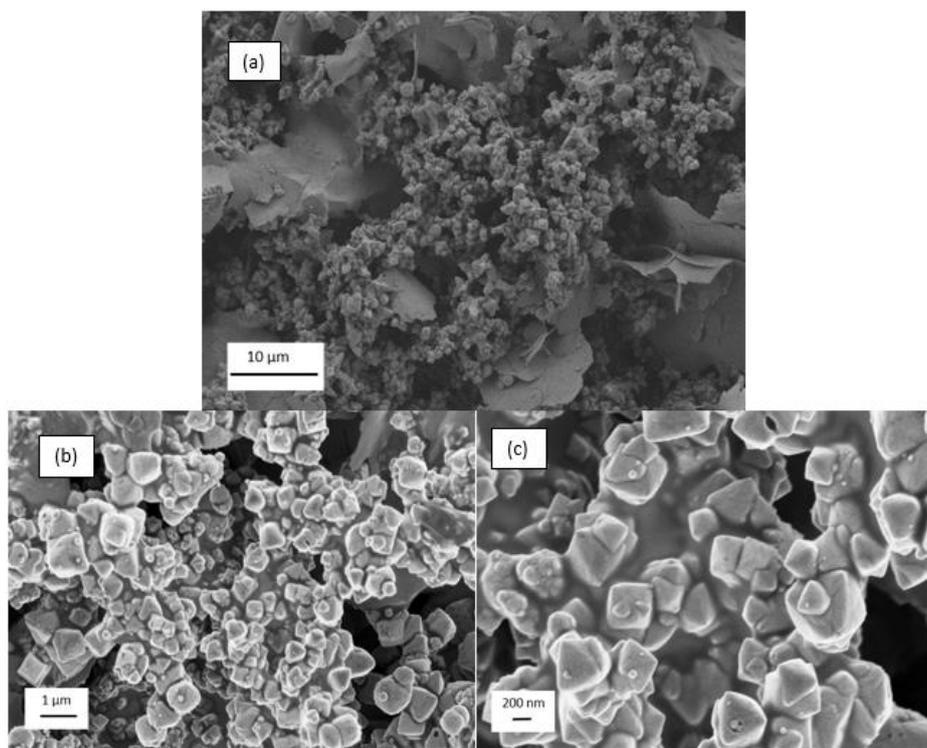
brisées (**figure 3-3a-b**) et presque toutes les structures en forme d'étoile de mer se transforment en PbS dendritique monobranché.



**Figure 3-3 :** (a) FE-SEM et (b) FE-SEM à fort agrandissement de PbS correspondant à la série  $B_n$  (la concentration est de 0.5 M, la température de réaction initiale est de 150 °C et le temps de réaction est de 6h (cf. Tableau 2-1). Les images TEM à différents agrandissements sont montrées dans (c & d).

### 3. Effet de l'ajout d'un agent complexant sur les différentes structures de PbS

Afin de contrôler la morphologie du PbS microstructuré, nous avons ajouté 1 ml, 3 ml et 5 ml (Série  $C_n$ ,  $n = 2-4$ ) d'un agent complexant (Triéthylamine - TEA) tout en gardant la concentration des précurseurs et le temps de réaction constant respectivement à 0.5 M et 2h. Une fois qu'une quantité de TEA a été ajoutée, d'autres distributions et formes cristallines apparaissent (**figure 3-4a-b**). Comme les différents échantillons ( $C_n$ ,  $n = 2 - 4$ ) ont la même morphologie, nous avons présenté l'image MEB d'un seul échantillon (**figure 3-4a-c**).

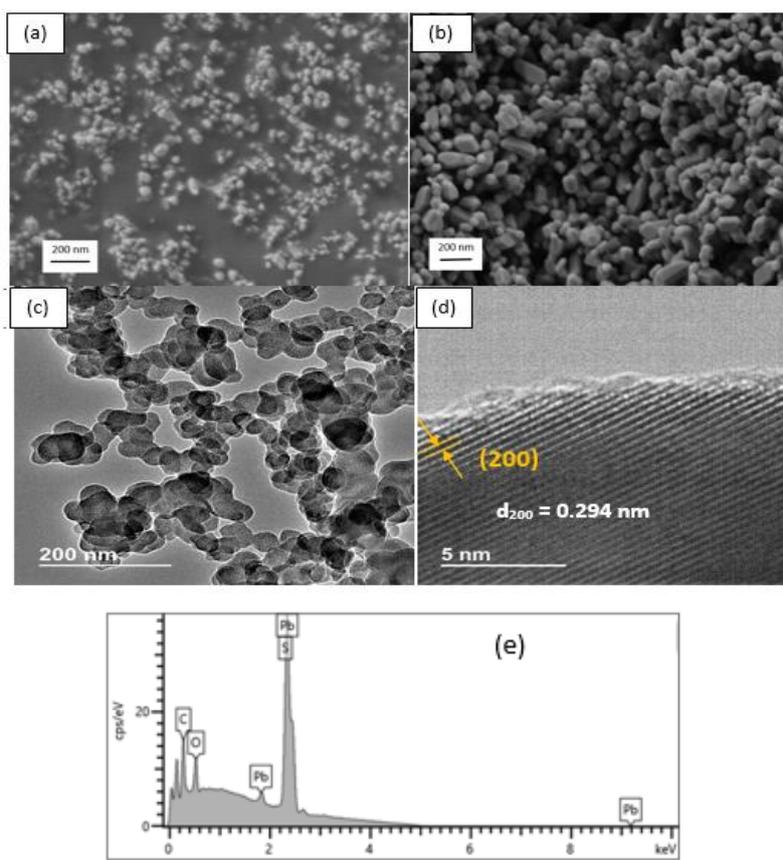


**Figure 3-4 : (a-b) Images FE-SEM et (c) Images FE-SEM à fort agrandissement des structures octaédriques de PbS correspondant à la série  $C_n$  ( $n = 2 - 4$ ) (cf. Tableau 2-1). La concentration du précurseur étant de 0.5 M + TEA et la température initiale de la réaction est de 150°C.**

L'image MEB prise à fort agrandissement (**figure 3-4c**) montre la formation de cristaux octaédriques. De plus, quelques nanoparticules sphériques (**figure 3-4c**) et de nombreux cristaux en forme de feuille (**figure 3-4a**) peuvent également être observés. Ces images SEM (**figure 3-4a-c**) montrent clairement que l'ajout de TEA dans la réaction initiale bloque la croissance des cristaux de PbS en forme d'étoile de mer à six branches.

#### **4. Influence du type du précurseur anionique: synthèse des nanocristaux de PbS**

L'effet du type de précurseur de la source de  $S^{2-}$  dans la solution de départ sur la morphologie des cristaux de PbS a été étudié. Dans une autre série d'expériences on varie la concentration des précurseurs (**Tableau 2-1**), et on maintient fixes le temps de réaction à 2h et la température à 150°C. La **Figure 3-5** montre des images FE-SEM des échantillons  $D_n$  ( $n = 1 - 5$ ) en utilisant le sulfure de sodium ( $Na_2S$ ) comme source des ions de soufre (au lieu de la thiourée). Comme il n'y a pas de différence entre les échantillons  $D_n$ , nous ne montrons que la FESEM d'un seul échantillon. Comme observé sur la **Figure 3-5**, le changement du précurseur de soufre entraîne la formation de particules de PbS nanométriques.



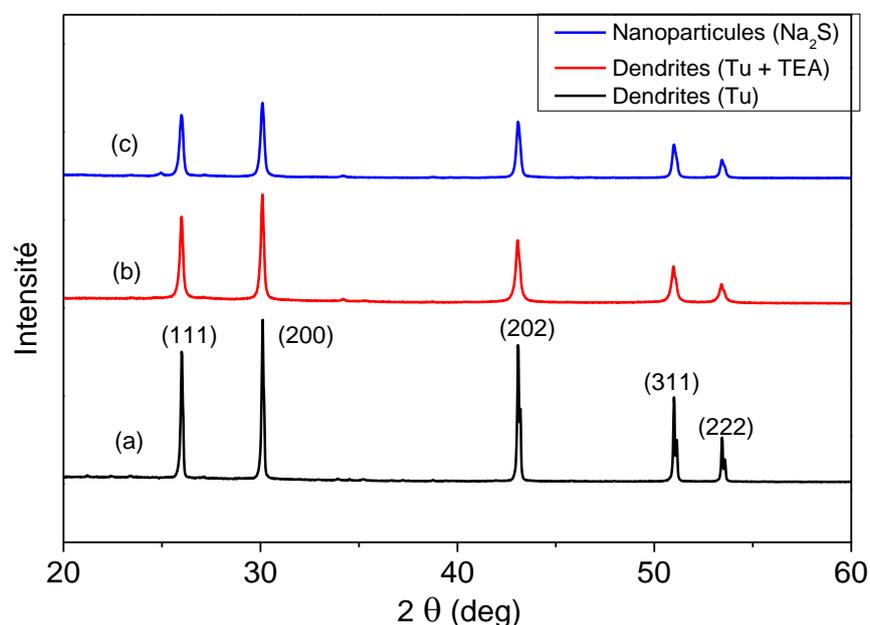
**Figure 3-5 : FESEM du PbS nanostructuré (a) en poudre & (b) déposé sur ITO correspondant à la série  $D_n$  ( $n = 1 - 5$ ) (cf. Tableau 2-1). (c) & (d) images correspondant à TEM et HRTEM des nanoparticules de PbS de type  $D_n$ , (e) analyse EDX des nanoparticules de PbS de type  $D_n$ .**

Les nanoparticules de PbS ont une taille moyenne comprise entre 30 et 40 nm, et aucune structure de PbS en étoile ou dendritique n'a été obtenue. Par conséquent, le choix de la source d'ions  $S^{2-}$  est crucial pour la croissance de dendrites hiérarchiques en forme d'étoile ou de nanoparticules de PbS (**Figure 3-5**). D'après les images FE-SEM, on peut remarquer que les nanoparticules ont une surface lisse par rapport aux structures en étoile. La **Figure 3-5e** montre l'EDX d'un échantillon typique de PbS de type  $D_n$ . Elle révèle la présence des éléments Pb et S. Il est très important de noter qu'aucun pic supplémentaire appartenant à des impuretés métalliques ou à des contaminants n'est observé, ce qui prouve la pureté des structures préparées. L'image HRTEM (**Figure 3-5d**) montre des plans cristallographiques clairs avec une distance inter-réticulaire «  $d$  » d'environ 0.294 nm correspondant aux orientations cristallographiques [100]. Par conséquent, le changement de la source de soufre influence la morphologie des cristaux de PbS de manière significative. En effet, la source d'ions  $S^{2-}$  est déterminante pour la thermodynamique et la cinétique de la croissance [4]. La vitesse de réaction varie en fonction des substances en interaction, ainsi le remplacement d'une source

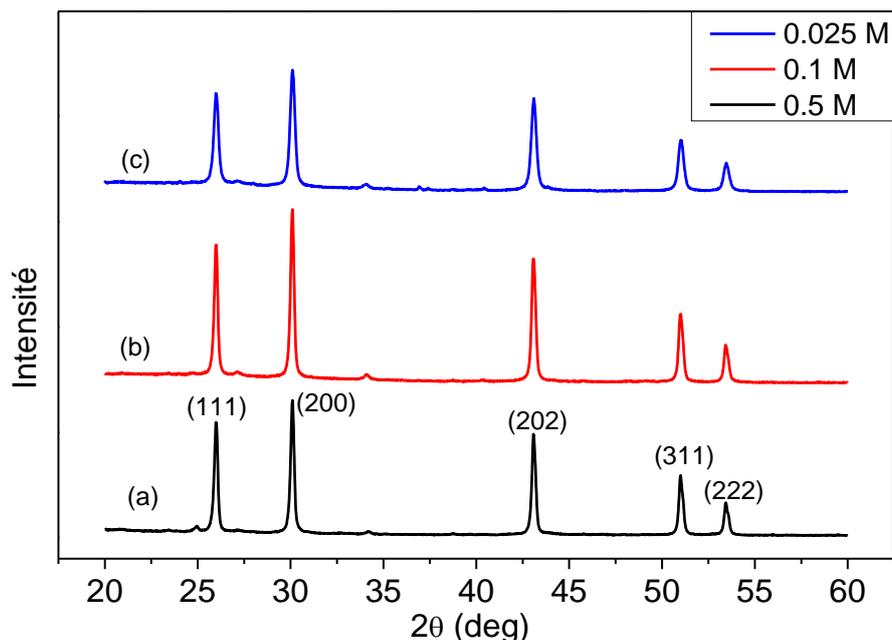
d'ions  $S^{2-}$  (Tu) par une autre ( $Na_2S$ ) produit une modification des vitesses d'alimentation en  $S^{2-}$  et affecte le mécanisme de croissance du PbS [5].

## II. Etude et comparaison des propriétés structurales : Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes DRX des différentes structures de PbS ont été enregistrés dans la configuration  $\theta/2\theta$  dans la gamme d'angles  $20^\circ - 60^\circ$ . Puisque les échantillons d'une même série présentent la même morphologie donc les mêmes diagrammes XRD, nous ne présenterons que le DRX d'un seul échantillon référence de chaque série. La **Figure 3-6** montre les DRX des micro/nanocristaux de PbS correspondant aux séries  $A_n$ ,  $C_n$  et  $D_n$ . Le changement du type de précurseur anionique (de Tu à  $Na_2S$ ) et l'ajout d'un agent complexant (TEA) n'induisent aucun changement de structure du PbS ; tous les pics XRD (**Figure 3-6**) correspondent à la structure cristallographique cubique à faces centrées (FCC) du PbS (fiche JCPDS N° 05-0592, paramètre de réseau  $a = 5,934 \text{ \AA}$ ), et aucune autre phase cristallographique n'a été détectée. Selon la carte JCPDS N° 05-0592, les principaux pics DRX du PbS apparaissent à  $2\theta = 26.00^\circ$ ,  $2\theta = 30.10^\circ$ ,  $2\theta = 43.08^\circ$ ,  $2\theta = 50.99^\circ$  et  $2\theta = 53.43^\circ$ , correspondant respectivement aux orientations cristallographiques (111), (200), (202), (311) et (222).



**Figure 3-6: DRX de micro/nanocristaux de PbS correspondant à (a) la source de soufre est la thiourée (Tu) (échantillons  $A_n$ ), (b) ajout de TEA comme agent complexant (échantillons  $C_n$ ), et (c) la source de soufre est  $Na_2S$  (échantillons  $D_n$ ).**



**Figure 3-7: DRX des nanocristaux de PbS correspondant à la série D<sub>n</sub>: la concentration de Na<sub>2</sub>S est (a) 0.5 M (b) 0.1 M et (c) 0.025 M.**

La diminution de la concentration de Na<sub>2</sub>S de 0.5 M à 0.025 M n'entraîne pas de déplacement des pics DRX (**Figure 3-7**). Cependant, on peut observer une diminution de l'intensité des pics DRX et une augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic de DRX (FWHM) lorsque la concentration en Na<sub>2</sub>S diminue ; ceci serait probablement dû à une diminution de la qualité des cristaux et éventuellement à une légère diminution de la taille moyenne des cristallites. Pour estimer la taille moyenne des cristallites des échantillons D<sub>1</sub>, D<sub>3</sub> et D<sub>5</sub>, nous avons utilisé la formule Debye - Scherrer :

$$D = (K \lambda / \beta \cos \theta)$$

où D est la taille des cristallites,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau DRX incident, K est la constante de Scherrer (0.9),  $\beta$  est la largeur totale à mi-hauteur du pic de diffraction,  $\theta$  est l'angle du pic de diffraction. Le calcul de la taille moyenne des cristallites de PbS a été effectué en se référant à l'orientation cristallographique (111). Comme le montre le **tableau 3-1**, en augmentant la concentration de Na<sub>2</sub>S d'un facteur cinq (de 0.1 M à 0.5 M), la taille moyenne des cristallites augmente de 5.8 nm (c'est-à-dire de 28.2 nm à 34.0 nm). En revanche, si la concentration de Na<sub>2</sub>S est multipliée par un facteur 4 (c'est-à-dire de 0.025 M à 0.10 M), la taille des cristallites n'augmente que de 0.2 nm. En d'autres termes, si l'on souhaite synthétiser des particules plus grosses, il suffit d'augmenter la concentration de Na<sub>2</sub>S.

Echantillon	Concentration Na <sub>2</sub> S	FWHM (deg)	Taille moyenne des cristallites (nm)
<b>D<sub>1</sub></b>	0.500 M	0.239	34.0
<b>D<sub>3</sub></b>	0.100 M	0.288	28.2
<b>D<sub>5</sub></b>	0.025 M	0.291	28.0

**Tableau 3-1: FWHM et taille des cristallites des échantillons D<sub>1</sub>, D<sub>3</sub> and D<sub>5</sub> (cf. Tableau 2-1)**

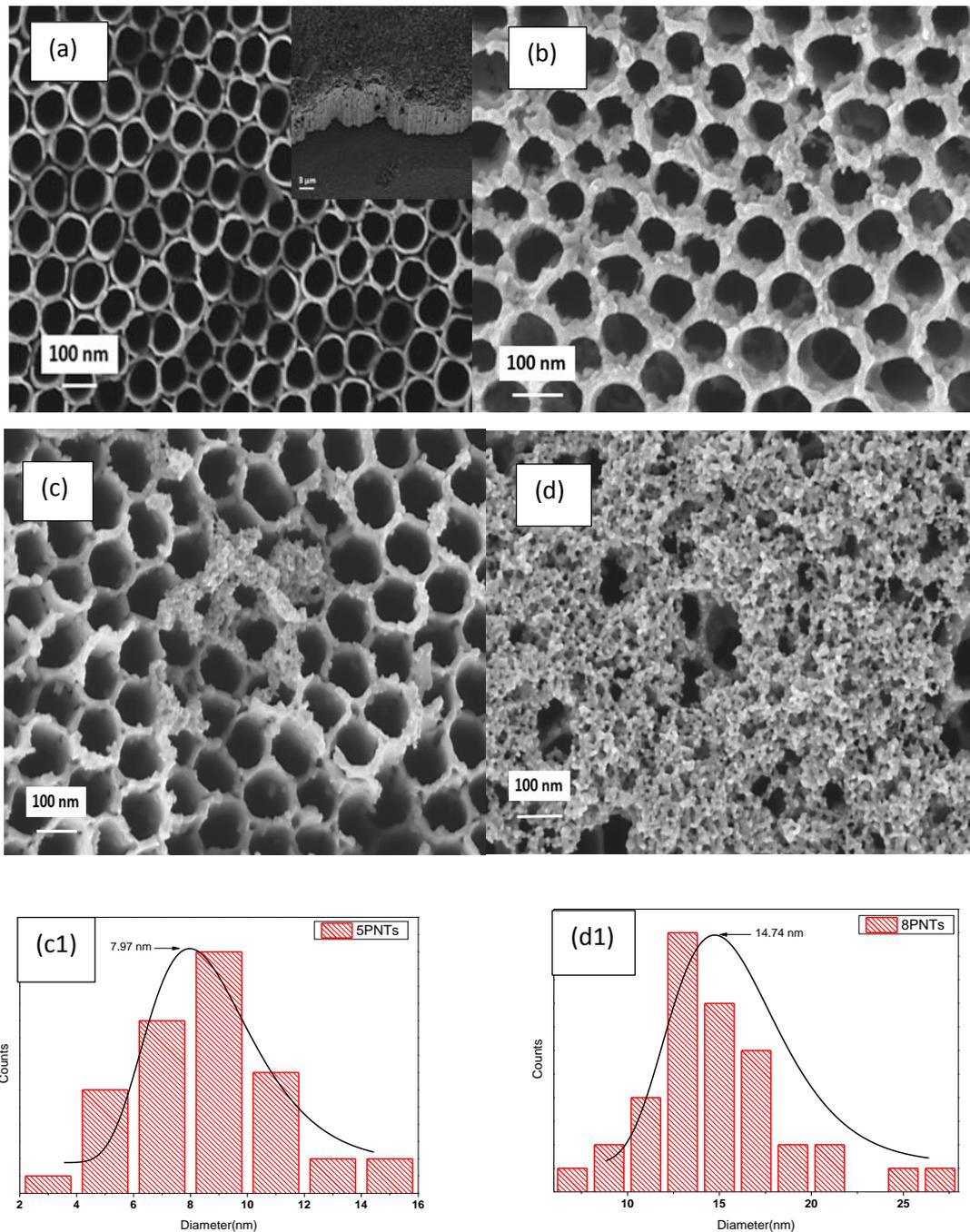
Les diagrammes de DRX nous permettent également d'estimer la distance inter-réticulaire « d » qui sépare les plans cristallographiques en tenant compte du fait que le PbS cristallise dans la structure FCC. Les distances inter-réticulaires des plans cristallographiques (200) et (202) ont été estimées à environ 0.296 nm et 0.209 nm (quel que soit l'échantillon de la série D<sub>n</sub>), ce qui est cohérent avec les images HRTEM montrées dans les **figure 3-5d** et **figure 3-1e**.

## **B. Sensibilisation d'une couche nanotubulaire de TiO<sub>2</sub> par des nanoparticules de PbS: Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques**

L'objectif ultime de cette section étant de développer des dispositifs à base de nanotubes de TiO<sub>2</sub> associés à des nanostructures de PbS qui grâce à leur bande d'énergie étroite, peuvent améliorer les propriétés optiques du TiO<sub>2</sub>. Pour ce faire, nous avons utilisé les paramètres expérimentaux qui sont déjà mentionnés dans le chapitre II. Nous avons varié le nombre de cycles SILAR, de telle façon à contrôler la quantité et la taille des nanoparticules déposées.

### **I. Analyse de la surface des nanocomposites NPs PbS-NTs TiO<sub>2</sub>**

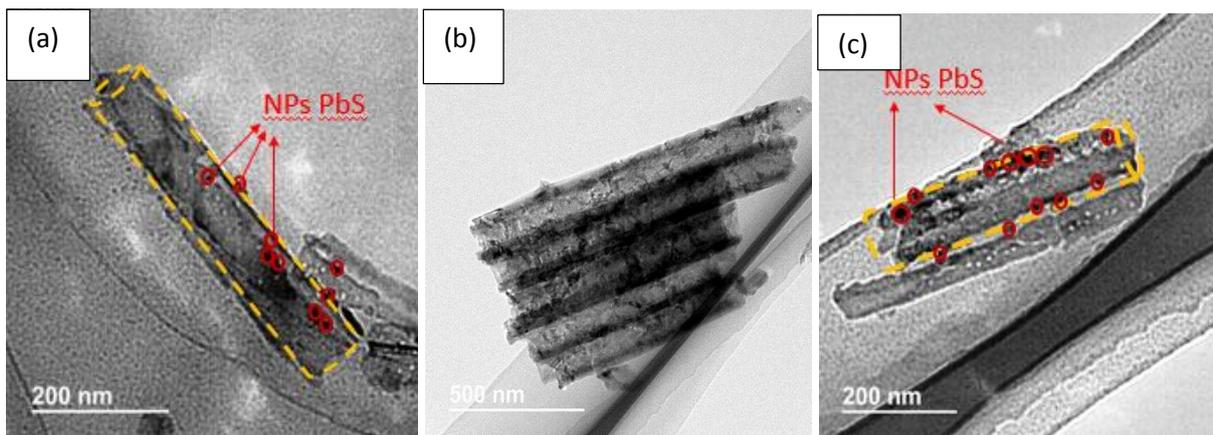
L'état de surface des nanocomposites, la morphologie et la composition chimique des NPs de PbS déposés sur les NTs de TiO<sub>2</sub> par la méthode SILAR ont été déterminés par FESEM/EDX et TEM. La **figure 3-8** montre des vues de dessus des nanotubes de TiO<sub>2</sub> avant et après dépôt de NPs de PbS.



**Figure 3-8: Images FESEM des NTs de TiO<sub>2</sub> avant (a) et après dépôt des nanoparticules de PbS à différents nombres de cycles SILAR (b) 3 cycles (c) 5 cycles et (d) 8 cycles. L'insertion de (a) présente une coupe transverse des nanotubes de TiO<sub>2</sub> pur. Les distributions de taille des NPs de PbS de 5PNTs et 8PNTs sont présentées en (c1) et (d1).**

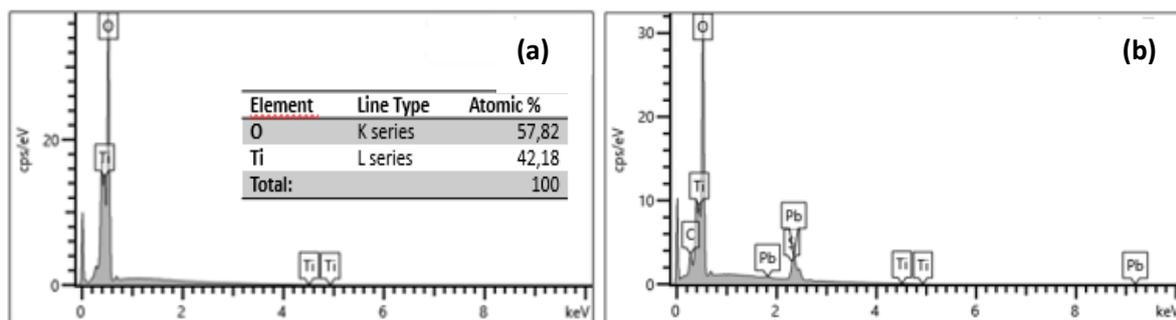
La **Figure 3-8a** montre des NTs uniformes avec un diamètre d'environ 100 nm et une épaisseur moyenne des parois d'environ 20 nm. Une coupe transverse (insertion de la **Figure 3-8a**) montre une couche nanotubulaire homogène avec des pores uniformément distribués et des NTs serrés et alignés verticalement au substrat de Ti. Les **Figures 3-8(b-d)** présentent les images FESEM des structures NPs PbS - NTs TiO<sub>2</sub> obtenus à différents nombres de cycles SILAR (3, 5 et 8).

On peut clairement observer que les NPs de PbS ont été chargées avec succès sur la surface des nanotubes. Cependant, les NPs de PbS peuvent s'agréger et bloquer l'entrée des NTs de TiO<sub>2</sub> lorsque "n" augmente jusqu'à 8 cycles (**Figures 3-8d**). Ces résultats indiquent que nous pouvons facilement contrôler le taux de couverture de la surface des NTs de TiO<sub>2</sub> par les NPs de PbS en augmentant simplement le nombre de cycles SILAR "n". En effet, au fur et à mesure que "n" augmente, on passe de nanotubes de TiO<sub>2</sub> partiellement remplis de NPs de PbS à un film discontinu de nanoparticules déposés sur des NTs de TiO<sub>2</sub> (**Figures 3-8d**).



**Figure 3-9 : Images TEM correspondant aux structures NPs PbS - NTs TiO<sub>2</sub> pour un nombre de cycles SILAR (a) 5 cycles et (b,c) 8 cycles.**

Les images TEM (**figure 3-9**) confirment la structure nanotubulaire du dioxyde de titane ainsi que la présence de NPs de PbS à la surface de ce dernier. Les NPs de PbS peuvent être distinguées facilement par des taches plus foncées accolés à la paroi externe des nanotubes.



**Figure 3-10: Analyses EDX pour (a) les NTs de TiO<sub>2</sub> pur et (b) les structures NPs PbS - NTs TiO<sub>2</sub>. L'insertion de (a) présente la composition chimique des nanotubes de TiO<sub>2</sub> purs**

La **Figure 3-10** montre le spectre d'analyse EDX des différentes structures NPs PbS - NTs TiO<sub>2</sub>. Il est important de noter que les NPs de PbS déposées sont hors-stœchiométrie, avec un pourcentage atomique (% at) de Pb toujours légèrement supérieur à celui de S, lequel augmente avec le nombre de cycles SILAR. Le **tableau 3-2** résume les concentrations de Pb et de S pour

différentes valeurs de "n". Dans toutes les analyses EDX, nous n'avons observé aucun pic caractéristique d'une impureté quelconque, démontrant la pureté des échantillons préparés.

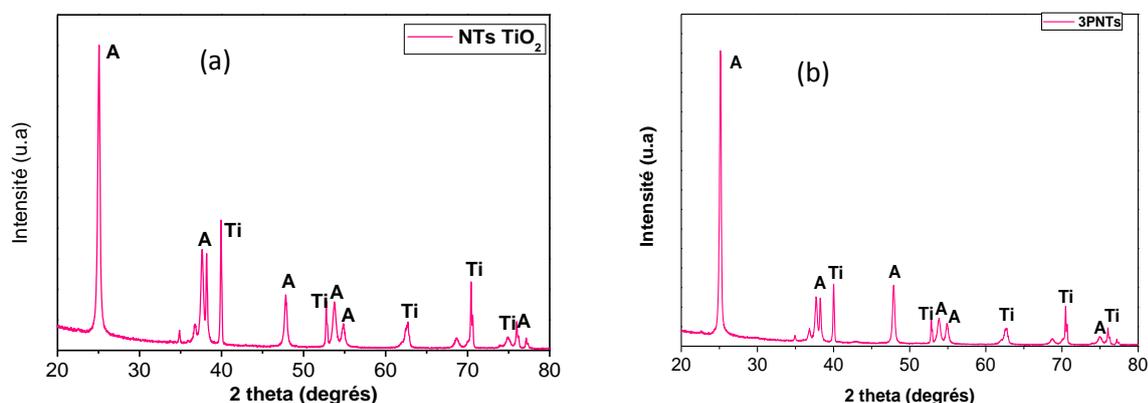
Nombre de cycle SILAR "n"	3	5	8
Pb (% at)	2.5	3.0	4.6
S (% at)	1.9	2.5	3.7

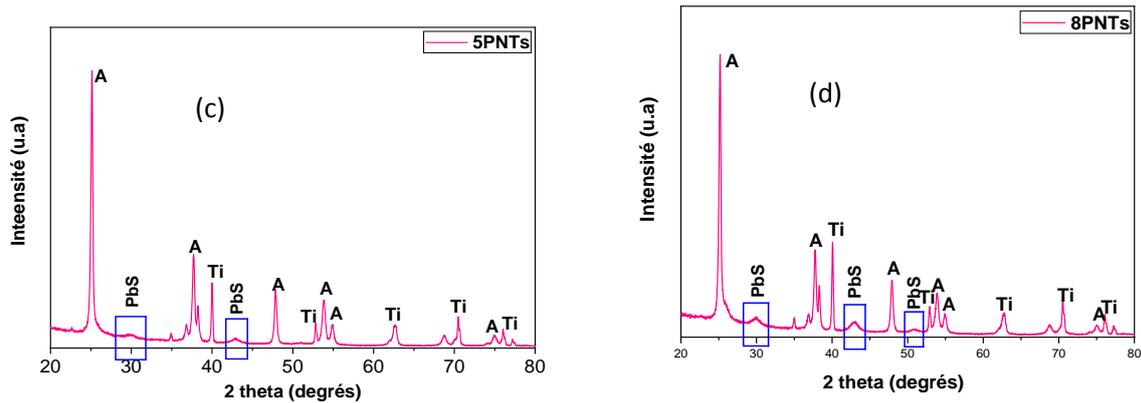
Tableau 3-2 : Variation du % at de Pb et S pour les différents systèmes {NPs PbS - NTs TiO<sub>2</sub>}<sub>n</sub>

## II. Etude des propriétés structurales : Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de la cristallinité des différents nanocomposites {NPs PbS}<sub>n</sub> - NTs TiO<sub>2</sub> a été réalisée par XRD dans la plage de balayage 20 - 80°, comme le montre la **figure 3-11**. Les diagrammes DRX des NTs de TiO<sub>2</sub> et ceux des différents nanocomposites NPs - PbS- NTs TiO<sub>2</sub> montrent les principaux pics de diffractions à 2θ (°) = 25.15; 37.85; 47.92; 53.80; 55.04; 62.63 et 68.83 correspondant à la phase anatase du TiO<sub>2</sub> cristallin (en bon accord avec JCPDS No.894921). Ces pics sont désignés par la lettre "A" dans la **figure 3-11**. La présence de ces pics de diffraction montre que les NTs ont une haute cristallinité.

Les diagrammes DRX des structures {PbS NPs}<sub>n</sub> -TiO<sub>2</sub> NTs montrent trois pics caractéristiques de la structure cubique à faces centrées du PbS correspondant aux orientations cristallographiques (200), (220) et (311) situés respectivement à des valeurs 2θ égales à 30.00°, 42.93° et 50.85° (JCPDS No.781901). Il est intéressant de noter que l'intensité des pics correspondant de PbS augmente au fur et à mesure que le nombre de cycles SILAR "n" augmente. Cependant, nous remarquons la disparition des pics de PbS pour l'échantillon 3PTNs (n=3), probablement à cause de la faible densité des NPs de PbS à la surface des NTs aux faibles valeurs de "n".





**Figure 3-11: Diagrammes de DRX des NTs de TiO<sub>2</sub> avant (a) et après dépôt des nanoparticules de PbS à différents nombres de cycles SILAR n= 3 (b), 5 (c) & 8 cycles (d)**

Nous avons comparé la largeur à mi-hauteur FWHM, l'intensité des pics ainsi que taille des cristallites correspondant aux pics principaux (200) et (220) des échantillons 5PTNs (n=5) et 8PTNs (n=8). D'après le **tableau 3-3**, on remarque une diminution de la FWHM et une augmentation de l'intensité des pics lorsque le nombre de cycles SILAR "n" augmente; ceci serait dû à l'augmentation de la densité des nanoparticules de PbS au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente, et qui fait que les agglomérats de NPs de PbS aient une taille plus importante induisant plus de contraintes au niveau des cristallites de PbS d'où une diminution de la FWHM. L'intensité des pics DRX est plus importante lorsque le taux de couverture de la surface des NTs augmente avec le nombre de cycles.

	FWHM (deg)		Intensité	
	5PNTs	8PNTs	5PNTs	8PNTs
(200)	1.22	0.95	97.12	196.29
(220)	1.05	0.85	158.29	241.27

**Tableau 3-3 : Variation des paramètres cristallographiques des NPs de PbS dans les nanocomposites {NPs PbS - NTs TiO<sub>2</sub>}<sub>n=5,8</sub>**

Pour estimer la taille moyenne des cristallites des échantillons D<sub>5</sub> et D<sub>8</sub>, nous avons utilisé la formule Debye - Scherrer :

$$D = (K \lambda / \beta \cos \theta) \quad (1)$$

où D est la taille des cristallites,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau DRX incident, K est la constante de Scherrer (0.9),  $\beta$  est la largeur totale à mi-hauteur du pic de diffraction,  $\theta$  est l'angle du pic de diffraction. Le calcul de la taille moyenne des cristallites de PbS a été effectué en se référant à l'orientation cristallographique (200) et (220) comme le montre le **tableau 3-4**.

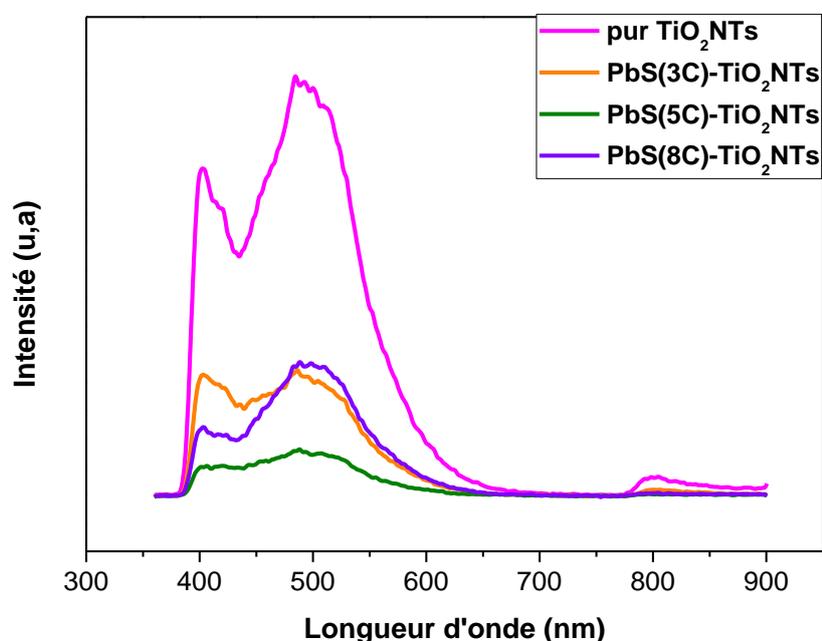
	<b>D<sub>5</sub> (nm)</b>	<b>D<sub>8</sub> (nm)</b>
<b>(200)</b>	6.74	8.60
<b>(220)</b>	8.09	10.03

**Tableau 3-4 : Variation de la taille moyenne des cristallites de PbS en fonction du nombre de cycles SILAR**

### III. Etude des propriétés optiques des structures NPs PbS-NTs TiO<sub>2</sub>

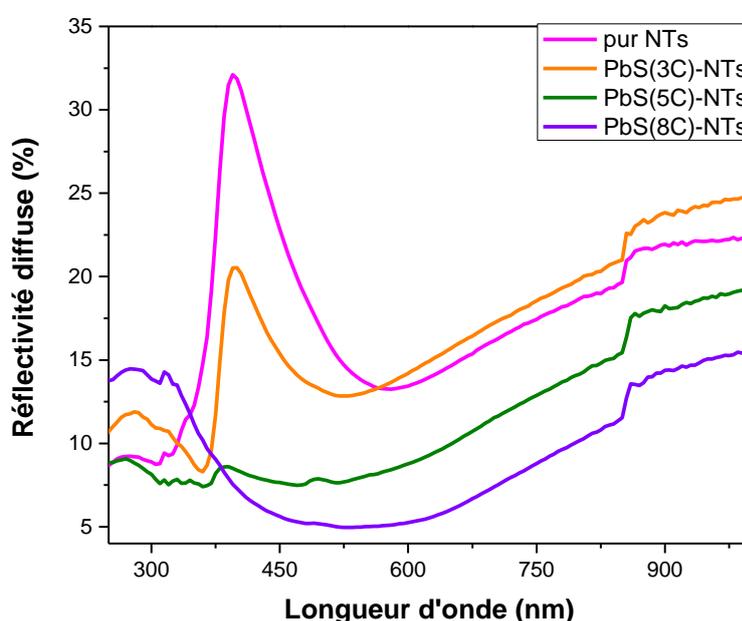
Des mesures de photoluminescence (PL) ont été réalisées afin d'estimer l'influence des NPs de PbS sur les propriétés optiques des nanotubes de TiO<sub>2</sub>. La **figure 3-12** présente les spectres de PL des différents systèmes nanohybrides {NPs PbS}<sub>n=0, 3, 5 & 8</sub> -TiO<sub>2</sub> NTs, à la suite d'une excitation avec une longueur d'onde de 340 nm.

En général, l'intensité de l'émission de PL est principalement liée à la recombinaison radiative des électrons photogénérés avec les trous ou les états engendrés par les défauts de structure, à leur durée de vie et à leur taux de recombinaison. Une faible intensité de PL suggère une plus importante durée de vie des porteurs photogénérés et un faible taux de recombinaison des paires électron-trou. En fait, il existe deux processus de PL : la PL bande à bande et la PL excitonique, déterminés par leurs attributs et leur mécanisme de formation [6][7].



**Figure 3-12: Spectres de PL des NTs de TiO<sub>2</sub> avant et après dépôt des NPs de PbS à différents nombres de cycles SILAR "n"**

Les pics de PL situés autour de 402 nm sont attribués à une transition bande à bande tandis que la réplique observée dans la région 480-520 nm, est attribuée à la PL excitonique, qui elle résulte principalement des lacunes d'oxygène en surface dues à la non stœchiométrie du TiO<sub>2</sub> et probablement aux défauts de surface des NTs de TiO<sub>2</sub> [8]. D'après la **figure 3-12**, il est clair que les NPS de PbS affectent l'intensité de la PL laquelle varie avec le nombre de cycles SILAR. La plus faible intensité de PL correspond à un nombre de cycles SILAR n=5. En fait quand on a des intensités de PL d'un même ordre de grandeur, il est difficile de trancher quant à l'effet de la concentration des NPs sur la PL, surtout que le dépôt des NPs de PbS est assez inhomogène quand le nombre de cycles SILAR augmente ; l'excitation pouvant se faire dans une région plus ou moins homogène quand on passe d'un échantillon à l'autre. Néanmoins la tendance générale montre que les NPs de PbS jouent un rôle assez efficace dans la réduction de la vitesse de recombinaison des paires électron/trou. Pour un nombre de cycles SILAR assez important (exemple n = 8) les NPs s'agglomèrent et couvrent presque entièrement la surface nanotubulaire (**figure 3-8d**) du TiO<sub>2</sub> de façon à bloquer l'entrée de la lumière (l'excitation) dans des NTs.



**Figure 3-13: Spectres de réflectivité diffuse des nanotubes de TiO<sub>2</sub> avant et après dépôt des nanoparticules de PbS à différents nombre de cycles SILAR "n"**

la **figure 3-13** montre la réflectivité diffuse des différents systèmes nanohybrides {NPs PbS}<sub>n</sub> - NTs TiO<sub>2</sub>. Ces spectres permettront de déterminer les énergies de gap pour différentes valeurs de "n". La **figure 3-13** montre un pic intense autour de 400 nm. Ce pic indique le transfert de

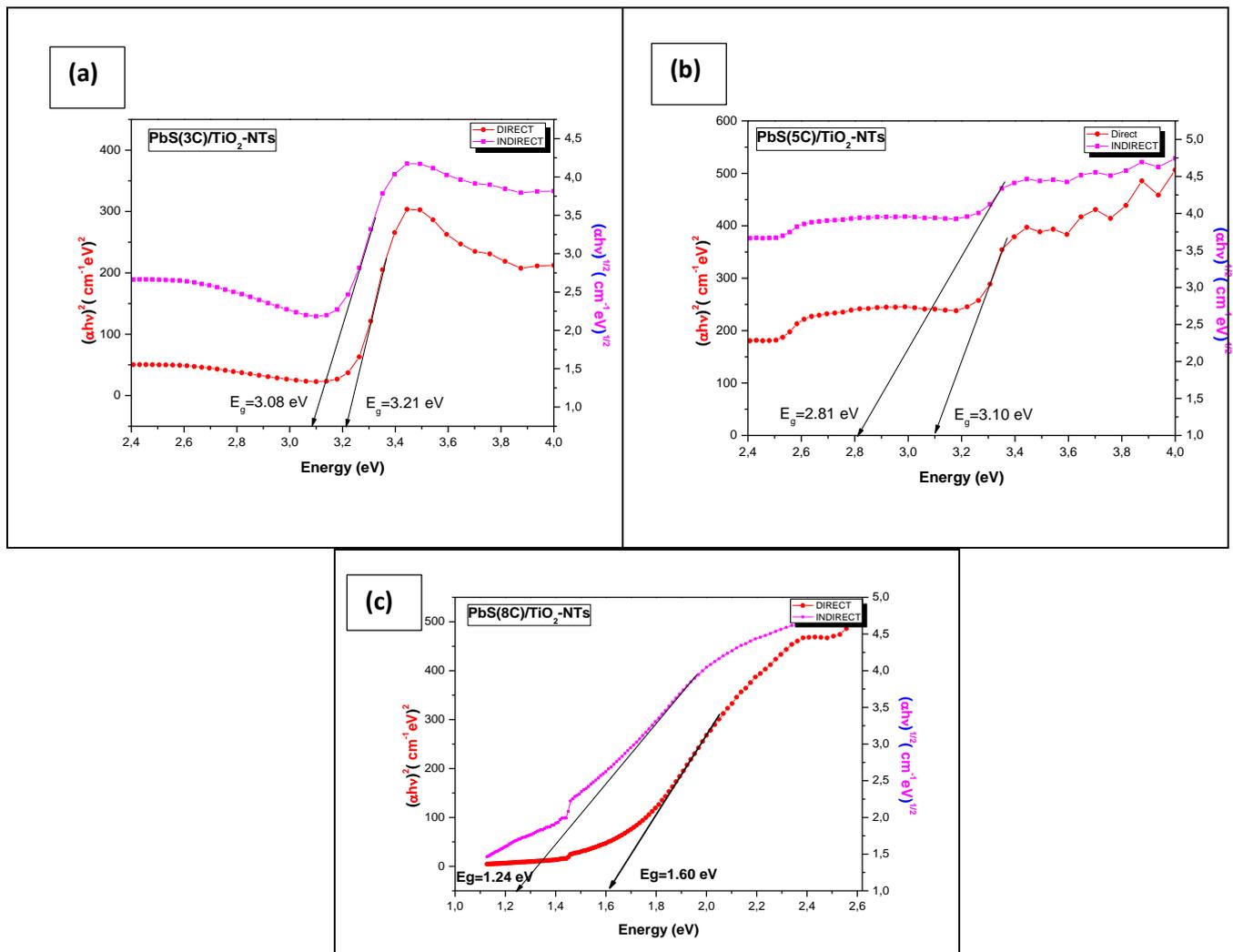
charges depuis la bande de valence formée par les orbitales 2P des anions oxydes à la bande de conduction formée par les orbitales 3d des cations  $Ti^{4+}$  [9]. A partir des spectres, il est clairement observable que la réflectivité des structures NPs PbS - NTs  $TiO_2$  diminue par rapport aux NTs de  $TiO_2$  purs au fur et à mesure que "n" augmente. Ce résultat pourrait être expliqué par la formation d'une nanostructure ordonnée convenant au piégeage de la lumière.

Les données obtenues ont été traitées en se référant à la théorie de Kubelka-Munk (K-M) [10] donnée par l'équation (2), et qui relie le coefficient d'absorption  $\alpha$  au coefficient de réflexion  $R$ .

$$F(R) = (1-R^2)/2R = \alpha \quad (2)$$

Afin de déterminer la valeur de l'énergie du gap, on trace la courbe  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ), comme le montre la **figure 3-14** ; avec  $n$  un nombre réel qui dépend de la nature de la transition :

- $n = 1/2$  : transition directe permise.
- $n = 2$  : transition indirecte permise.



**Figure 3-14: Extrapolation du gap (en utilisant la théorie de Kubelka-Munk) des NTs de TiO<sub>2</sub> après le dépôt des nanoparticules de PbS à différents nombres de cycles SILAR "n".**

Le **tableau 3-5** résume les résultats obtenus. Tout d'abord, il convient de noter que les gaps électroniques du TiO<sub>2</sub> et du PbS sont directs et que l'énergie du gap correspond à la plus faible transition énergétique. D'autre part, toutes les valeurs estimées de la bande interdite sont supérieures à la bande interdite optique du PbS massif (0.41 eV). Si nous considérons que tous les gaps (directs et indirects) correspondent aux NTs de TiO<sub>2</sub>, c'est le gap indirect qui correspondrait au gap optique le plus faible. La largeur de ce gap indirect diminue avec l'augmentation de la concentration de NPs de PbS, présumant que le PbS introduit des niveaux à la surface des NTs de TiO<sub>2</sub> engendrant un gap optique indirect inférieur au gap électronique direct.

	<b>3PNTs</b>	<b>5PNTs</b>	<b>8PNTs</b>
<b>Gap direct (eV)</b>	3.21	3.10	1.60
<b>Gap indirect (eV)</b>	3.08	2.81	1.24

**Tableau 3-5 : Estimation de l'énergie de gap des NTs de TiO<sub>2</sub> après dépôt des NPs de PbS**

## **Conclusion**

En résumé, dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré que des micro-nanocristaux de PbS en forme d'étoiles de mer et de nanoparticules ont été synthétisés par une voie hydrothermale simple à l'aide de réactifs faciles à obtenir sans additifs, dans un temps de réaction minimal de 2 h. Il a été constaté que la concentration et le type du précurseur anionique (source de soufre) et le temps de réaction jouent un rôle important dans la formation de cristaux de PbS ayant différentes formes et tailles.

Dans la deuxième partie, nous avons démontré l'efficacité de la technique SILAR pour associer des NPs de PbS aux NTs de TiO<sub>2</sub> et pour réaliser des hétérostructures {NPs PbS}<sub>n</sub> - NTs TiO<sub>2</sub> qui peuvent être intégrées dans des dispositifs photocatalytiques pour la dégradation des produits pharmaceutiques. Nous avons montré que la qualité du dépôt, la structure, la taille cristalline et les propriétés optiques des systèmes {NPs PbS}<sub>n</sub> - NTs TiO<sub>2</sub> préparés dépendent

du nombre de cycles SILAR, de la distribution et de la taille des NPs de PbS déposées qui augmente de 8 à 14 nm lorsque le nombre de cycles SILAR augmente de 5 à 8.

## Références

- [1] D. Wang, D. Yu, M. Mo, X. Liu, and Y. Qian, "Hydrothermal preparation of one-dimensional assemblies of PbS nanoparticles," vol. 125, pp. 475–479, 2003.
- [2] S. S. Route, "Hierarchical , Star-Shaped PbS Crystals Formed by a 2004," pp. 5–8, 2004.
- [3] M. H. Suhail, "Structural and optical properties of ZnS , PbS , Zn  $1 - x$  Pb  $x$  S , Zn  $x$  Pb  $1 - x$  S and PbZn  $x$  S  $1 - x$  thin films," vol. 50, no. June, pp. 380–386, 2012.
- [4] F. Davar, M. Mohammadikish, and M. R. Loghman-estarki, "Synthesis of micro-and nanosized PbS with different morphologies by the hydrothermal process," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8143–8148, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.01.009.
- [5] P. Zhao et al., "Hydrothermal Synthesis of PbS Hollow Spheres with Single Crystal-Like Hydrothermal Synthesis of PbS Hollow Spheres with Single Crystal-Like Electron Diffraction Patterns," no. February 2008, 2015, doi: 10.1166/jnn.2007.016.
- [6] I. Moreels et al., "Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots," vol. 3, no. 10, pp. 3023–3030, 2009.
- [7] P. S. G. Cloutier and P. O. Savadogo, "Association Avec Des Nanostructures Unidimensionnelles Pour Des Applications Optoélectroniques."
- [8] D. Kim, D. Kim, J. Lee, and J. C. Grossman, "Impact of Stoichiometry on the Electronic Structure of PbS Quantum Dots," vol. 196802, no. May, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.110.196802.
- [9] O. Access, "Synthesis and optical limiting studies of Au-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles," doi: 10.1088/2043-6262/2/2/025012.
- [10] P. Kubelka, "An Article on Optics of Paint Layers," vol. 31, no. 1930, pp. 1–16, 1931.

**Chapitre 4. Application des NTS de TiO<sub>2</sub> pur et de l'hétérostructure NPs PbS-NTs TiO<sub>2</sub> pour la dégradation de la tétracycline**

## Introduction

Tel que mentionné dans le chapitre I, plusieurs efforts ont été consacrés pour améliorer les propriétés optoélectroniques et optique (absorption) des NTs de TiO<sub>2</sub>. Ces efforts comprennent le couplage de ce dernier avec des semi-conducteurs bande interdite étroite. Avec une bande interdite d'environ 0.4 eV à l'état massif, le PbS nous a paru un semi-conducteur efficace pour fournir des bords de bande d'absorption ajustables par rapport au NTs de TiO<sub>2</sub>, améliorer la gamme d'absorption et diminuer le taux de recombinaison des charges photogénérées.

Dans ce contexte, ce chapitre sera dédié, dans une première partie, au test photocatalytique des hétérostructures {NPs PbS}<sub>n</sub>-NTs TiO<sub>2</sub> préparés afin de montrer l'effet de la décoration des NTs de TiO<sub>2</sub> par des NPs semi-conductrices de PbS sur la dégradation photocatalytique de la tétracycline. La deuxième partie sera consacrée à l'activité photocatalytique des NTs de TiO<sub>2</sub> purs visant à comprendre la contribution de leurs défauts de surface dans le mécanisme photocatalytique sans l'intervention des nanoparticules semi-conductrices.

### A. Test photocatalytique : Etude cinétique de la dégradation de la tétracycline par les systèmes {NPs PbS}<sub>n</sub> -NTs TiO<sub>2</sub>

#### I. Mise en contexte

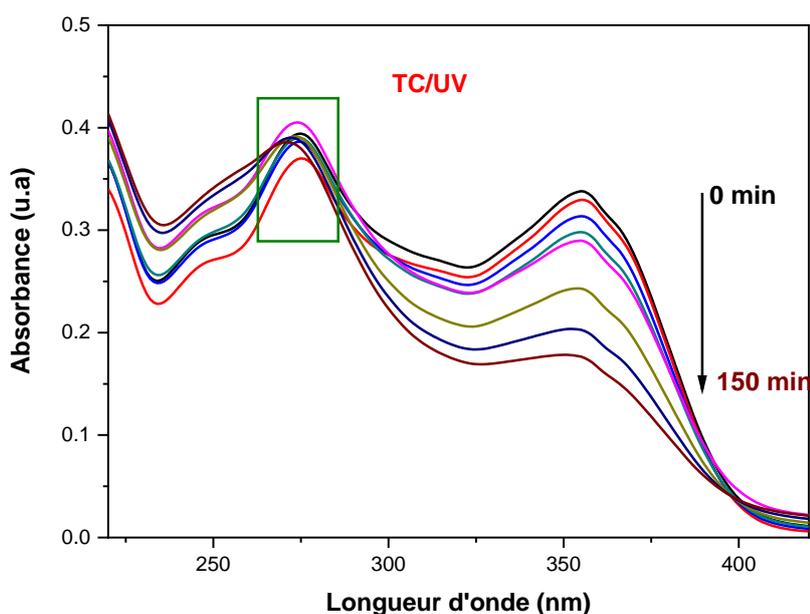
Le TiO<sub>2</sub> a été largement utilisé comme photocatalyseur pour induire une série de réactions réductrices et oxydatives sur sa surface. Les mécanismes qui sous-tendent la photocatalyse hétérogène utilisant le TiO<sub>2</sub> a été abondamment signalé dans de nombreux articles [1][2]. En général, il y a cinq étapes clés essentielles dans la photocatalyse hétérogène à la surface du TiO<sub>2</sub>, à savoir (1) la photoexcitation (absorption de lumière et génération des paires de charges, (2) la diffusion, (3) le piégeage, (4) la recombinaison, et (5) l'oxydation [2][3]. Cependant, l'application du TiO<sub>2</sub> reste limitée en raison de sa faible capacité à absorber la lumière visible (uniquement 5-4 % de l'irradiation solaire incidente) ; ceci est dû à sa bande interdite relativement important (anatase, ~3.2 eV). Par conséquent, l'amélioration de l'efficacité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> dans la dégradation des polluants ne peut être atteinte qu'en l'associant avec un autre semi-conducteur à faible gap. La dégradation photocatalytique des antibiotiques d'une façon générale, et la tétracycline en particulier a été très utilisée. Par exemple, Li et al. [4] ont montré que le bord d'absorption de l'hétérostructure CdS-TiO<sub>2</sub> préparé par la méthode hydrothermale est de 550 nm (410 nm pour le TiO<sub>2</sub> pur), et ce grâce à l'extension de l'absorption de l'UV au visible. Ils ont trouvé aussi que sous irradiation lumineuse visible,

l'efficacité de dégradation du chlorhydrate de tétracycline par le composite CdS-TiO<sub>2</sub> a atteint 87,06 %, augmentant ainsi considérablement l'activité photocatalytique, par rapport au TiO<sub>2</sub> pur préparé et au TiO<sub>2</sub> commercial (P25). Ce caractère a été attribué à l'effet du dépôt des NPs de CdS dans l'absorption de la lumière visible. Adam et al. [5] ont étudié l'activité photocatalytique des systèmes d'oxydes TiO<sub>2</sub>-CuO pour la dégradation de la tétracycline (TC). Les essais de photo-oxydation ont montré que les structures préparées (en particulier les échantillons (9)TiO<sub>2</sub>-(1)CuO et (7)TiO<sub>2</sub>-(3)CuO) présentaient une activité photocatalytique élevée dans la décomposition de la tétracycline (95 % après 90 min d'irradiation) par rapport à des échantillons de TiO<sub>2</sub> pris comme référence. Aussi, Hunge et al. [6] ont synthétisé des microstructures à base de MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> par une simple méthode hydrothermale et ont étudié leurs performances dans la dégradation photocatalytique de la tétracycline. Les activités photocatalytiques du TiO<sub>2</sub> et des composites MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ont été comparées, et les effets des différents paramètres, tels que la dose du catalyseur et le pH de la solution électrolytique, ont été étudiés. Sous irradiation, les composites MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> avaient une activité de photodégradation de la TC supérieure en raison de leurs excellentes capacités d'adsorption ; les positions appropriées des bandes d'énergie et les grandes surfaces spécifiques ainsi que de l'efficacité de transfert de charges du MoS<sub>2</sub> jouent un grand rôle dans cette amélioration.

Dans ce contexte, dans cette partie, nous rapportons pour la première fois les propriétés photocatalytiques des hétérostructures {NPs PbS}<sub>n</sub>-NTs TiO<sub>2</sub> pour la dégradation de la tétracycline.

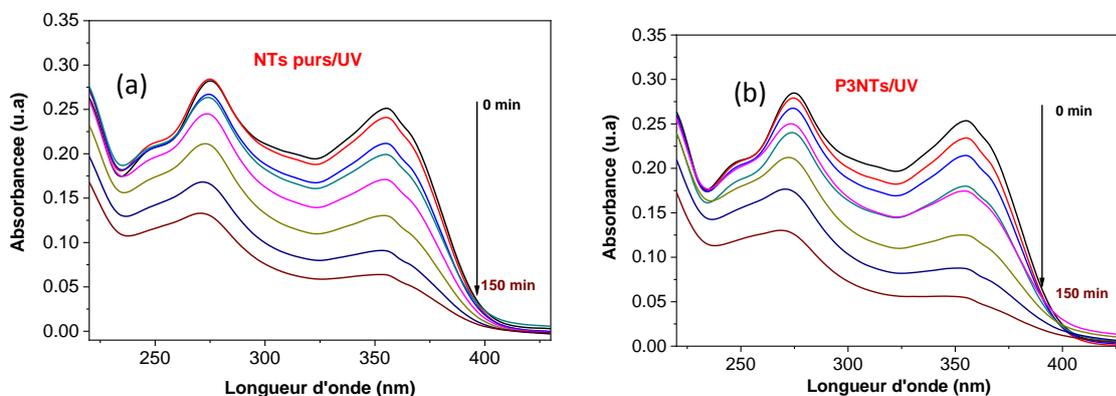
## II. Evolution des spectres UV-visible

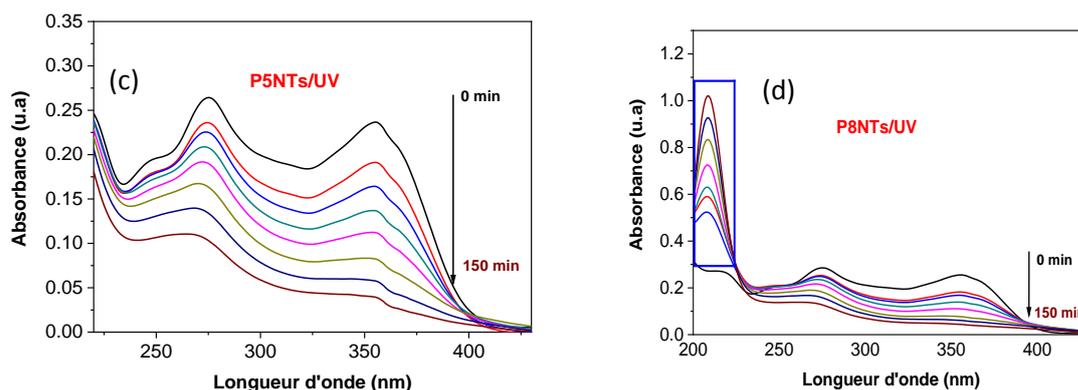
Les différentes structures {PbS NPs}<sub>n</sub>-TiO<sub>2</sub> NTs préparées, où n=0, 3, 5 & 8 est le nombre de cycles SILAR, ont été testées dans la photodégradation de la tétracycline sous irradiation ultraviolette ; l'effet du dépôt des NPs de PbS sur la photoactivité des NTs de TiO<sub>2</sub> a été étudié. Les échantillons testés ont été désignés respectivement par NTs purs, 3PNTs, 5PNTs et 8PNTs. La source d'irradiation utilisée étant une lampe à xénon émettant entre 300 et 450 nm avec un filtre à 365 nm.



**Figure 4-1 : Spectres d'absorption UV-vis de la TC photodégradée (sans NTs de TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur) sous illumination UV.**

Afin de pouvoir interpréter les résultats obtenus, nous avons recours à une série d'expériences de contrôle. Le premier contrôle consiste à voir si on peut dégrader la tétracycline sans avoir recours aux NTs de TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur (photolyse), juste en exposant la TC à une irradiation ultraviolette. La **figure 4-1** présente les spectres d'absorption UV-vis de la TC (10 mg/L) photodégradée sans introduire un photocatalyseur dans la solution. Il est clairement observable, qu'en l'absence du photocatalyseur et après 150 min d'irradiation, il y a diminution de la bande d'absorption caractéristique de la TC à 356 nm, en contrepartie il n'y a pas de dégradation observable au niveau du pic caractéristique à 275 nm ; ce qui prouve la possibilité de formation de molécules intermédiaires au cours du temps.





**Figure 4-2 : Spectres d'absorption UV-vis de la TC photodégradée sous illumination UV en présence de (a) NTs de TiO<sub>2</sub> purs (b) 3PNTs (c) 5PNTs & (d) 8PNTs.**

La **figure 4-2** présente les spectres d'absorption UV-vis de la TC (10 mg/L) photodégradée en présence des nanotubes de TiO<sub>2</sub> pur et des hétérostructures {NPs PbS}<sub>n</sub>- NTs TiO<sub>2</sub> où n = 3, 5 & 8. On peut clairement remarquer que l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de la TC à 275 nm et 355 nm diminuent d'une manière significative au cours du temps. On peut définir la quantité de TC disparue par photocatalyse comme suit :

$$D(\%) = 100 - (C_t / C_0 * 100) \quad (1)$$

où C<sub>t</sub> est la concentration de TC après un temps *t* de photodégradation et C<sub>0</sub> est la concentration initiale de TC avant la réaction photocatalytique. Le **tableau 4-1** présente la quantité de TC disparue par photocatalyse pour chaque échantillon :

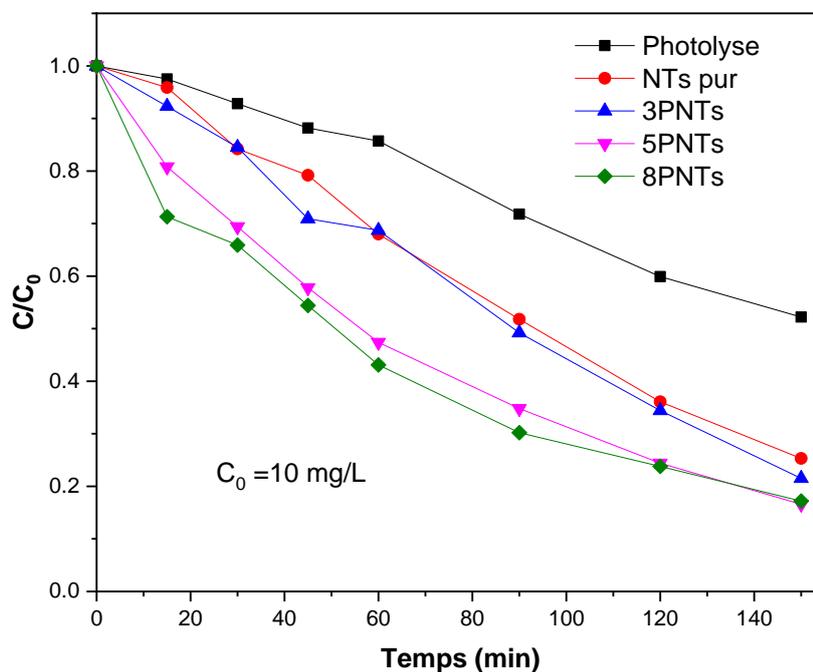
Echantillon	NTs purs	3PNTs	5PNTs	8PNTs
D(%)	74	78	84	82

**Tableau 4-1 : Quantité de TC dégradée pour chaque échantillon après 150 min d'irradiation UV**

Comme indiqué dans le tableau ci-dessus, on note que l'hétérostructure {PbS NPs}<sub>5</sub>- NTs TiO<sub>2</sub> donne la meilleure photodégradation vis-à-vis de la tétracycline. Cependant, cette photodégradation n'est pas assez importante par rapport aux NTs TiO<sub>2</sub> pur, ce qui serait dû aux défauts de surface des NTs de TiO<sub>2</sub> qui les rendraient de plus en plus actifs sous lumière UV et visible.

### III. Etude cinétique : calcul de la constante de vitesse de la réaction de photodégradation

La **figure 4-3** donne une estimation qualitative de l'activité photocatalytique de chaque échantillon. La **figure 4-3** illustre la cinétique de photodégradation de la TC sous irradiation UV pour chaque échantillon ; elle représente la variation du rapport  $C/C_0$  en fonction du temps d'irradiation (où  $C_0$  et  $C$  sont les concentrations respectives de TC avant et après irradiation). Notons que l'expérience à blanc sans aucun photocatalyseur (photolyse) montre que la TC est également sensible à la lumière dans le domaine UV.



**Figure 4-3 : Variation de la concentration de la TC en fonction du temps d'irradiation UV en l'absence de photocatalyseur (photolyse) et en présence des NTs de  $TiO_2$  purs, 3PNTs, 5PNTs & 8PNTs.**

Nous avons trouvé que 150 min d'irradiation ultraviolette dégradent de 47% la TC par photolyse. L'échantillon 5PNTs a l'activité la plus élevée avec une dégradation de 84%. Ceci montre que le fait d'introduire un dépôt de NPs de PbS dans la solution de TC permet d'absorber plus de lumière et produire un transfert efficace d'électrons excités des nanoparticules de PbS vers la bande de conduction des NTs de  $TiO_2$ . Cependant, lorsque le nombre de cycles SILAR augmente jusqu'à 8 cycles, le taux de couverture de la surface des NTs par les NTs de PbS augmente et la dégradation diminue légèrement à environ 82% donnant lieu à la formation des produits intermédiaires qui absorbent à 208 nm et dont la concentration augmente avec le temps d'irradiation (**figure 4-2d**). Ce résultat prévisible, est en accord avec

les résultats de la microscopie et de la photoluminescence (chapitre III-B), qui montrent que la couverture de surface des NTs de TiO<sub>2</sub> par les NPs de PbS est d'autant importante que le nombre de cycles augmente, dans ce cas les NPs de PbS s'agrègent, forment une couche discontinue et commencent à bloquer l'absorption des NTs.

L'étude cinétique peut être utile pour étudier et comprendre les mécanismes de dégradation et les différents phénomènes mis en jeu. Plusieurs recherches récentes ont rapporté que la cinétique de la dégradation photocatalytique par le TiO<sub>2</sub> des solutions aqueuses polluées suit le modèle cinétique de Langmuir–Hinshelwood (L–H) [7]. La cinétique de photodégradation de la TC par les différents photocatalyseurs préparés en fonction du temps a été étudiée et les données obtenues ont été ajustées par une équation cinétique de pseudo-premier ordre:

$$\ln (C_0/C)=kt \quad (2)$$

où C (mg/L) est la concentration de la TC après photodégradation à un temps t (min) d'irradiation, C<sub>0</sub> (mg/L) est la concentration initiale de la TC avant la réaction photocatalytique et k (min<sup>-1</sup>) est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre. La **figure 4-4** montre la variation du rapport ln (C<sub>0</sub>/C) en fonction du temps d'irradiation ultraviolette en absence et en présence des différents photocatalyseurs. Comme le montre le **tableau 4-2**, qui regroupe les constantes de vitesse de dégradation de la TC, la photolyse de la TC est un processus de photodégradation lent que nous avons amélioré en introduisant dans un premier temps les NTs purs de TiO<sub>2</sub>, fournissant ainsi une constante de vitesse de photodégradation de 0.0093 min<sup>-1</sup>. L'introduction du photocatalyseur 5PNTs dans la solution aqueuse de TC augmente la constante de vitesse à 0.0117 min<sup>-1</sup>, faisant de l'association des NTs de TiO<sub>2</sub> avec des NPs de PbS une stratégie efficace permettant d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> pour la dégradation de la TC sous irradiation UV.

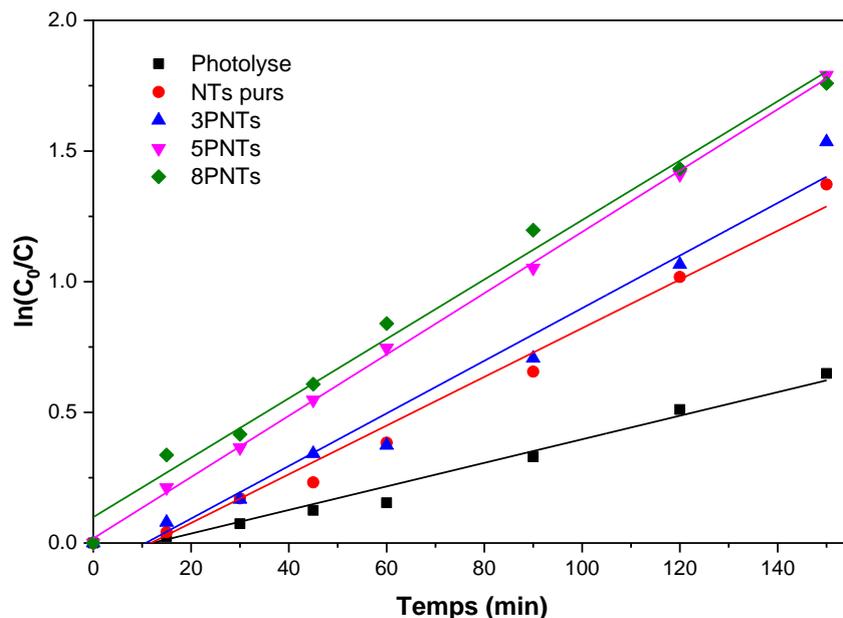


Figure 4-4 : Cinétique de la photodégradation de la TC (10 mg/L) en fonction du temps d'irradiation UV

Type du photocatalyseur	Constante cinétique (K, min <sup>-1</sup> )	Coefficient de corrélation (R <sup>2</sup> )
Photolyse	0.0045	0.9728
NTs de TiO <sub>2</sub> pur	0.0093	0.9761
3PNTs	0.0100	0.9675
5PNTs	0.0117	0.9990
8PNTs	0.0113	0.9874

Tableau 4-2 : Les constantes de vitesse cinétique et les coefficients de corrélation de la dégradation de TC sans et avec photocatalyseur en utilisant un pseudo modèle de premier ordre

La figure 4-5 illustre la variation de la constante de vitesse en fonction du nombre de cycle SILAR de dépôt des NPs de PbS sur les NTs de TiO<sub>2</sub>.

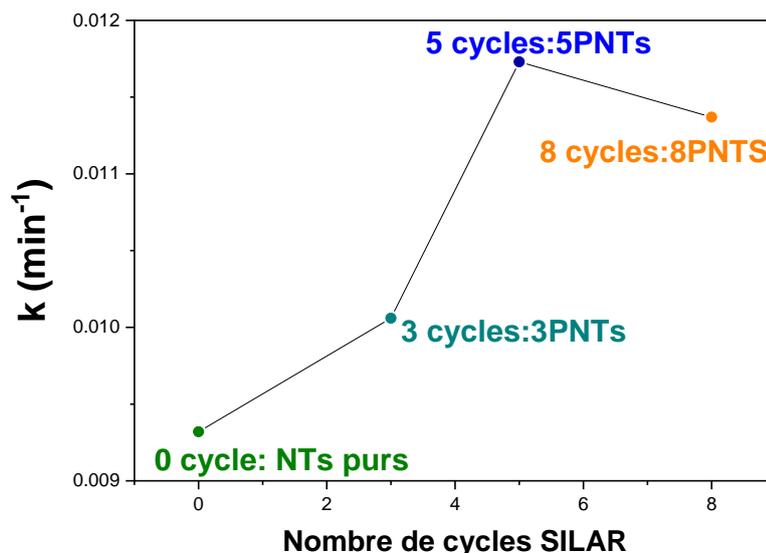


Figure 4-5 : Variation de la constante de vitesse en fonction du nombre de cycles SILAR.

### B. Etude approfondie de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de tétracycline par des nanotubes de dioxyde de titane (NTs TiO<sub>2</sub>)

Dans la section A précédente, nous avons testé des photocatalyseurs à base de NTs de TiO<sub>2</sub> purs et décorés par des NPs de PbS (NPs PbS-NTs TiO<sub>2</sub>) dans la photodégradation de la tétracycline sous irradiation UV. Nous avons montré que l'association avec des NPs de PbS améliore la photoactivité des NTs de TiO<sub>2</sub> mais la différence avec les NTs non décorés n'était pas assez importante. En fait, avec tous les défauts de surface qu'ils présentent, les NTs métalliques de TiO<sub>2</sub> restent parmi les photocatalyseurs mystérieux les plus efficaces pour la dégradation des polluants en général et la tétracycline en particulier. Pour cela, nous avons estimé qu'il est pertinent de faire une étude systématique de la photodégradation de la tétracycline par des NTs métalliques de TiO<sub>2</sub> purs afin de comprendre le mécanisme de la photodégradation et les différentes réactions mises en jeu.

Dans la littérature, plusieurs études ont porté sur la dégradation de la tétracycline par le TiO<sub>2</sub>, qui a été utilisé principalement sous forme de poudre. Par exemple, Zhu et al. [8] ont étudié la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de TC par du TiO<sub>2</sub> (commercialisé sous forme de poudre nommé P25 (80% anatase et 20% rutile, taille des particules = 20-30 nm)) sous irradiation UV. Ils ont pu éliminer 95% de TC et 60% de carbone organique total (COT) après 60 min d'irradiation et ont détecté des ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> parmi les sous-produits finaux de la photodégradation. De même, Safari et al. [7] ont évalué l'amélioration de la photodégradation de la tétracycline par TiO<sub>2</sub> (P25 : 80% anatase et 20% rutile, taille des particules = 21 nm) en

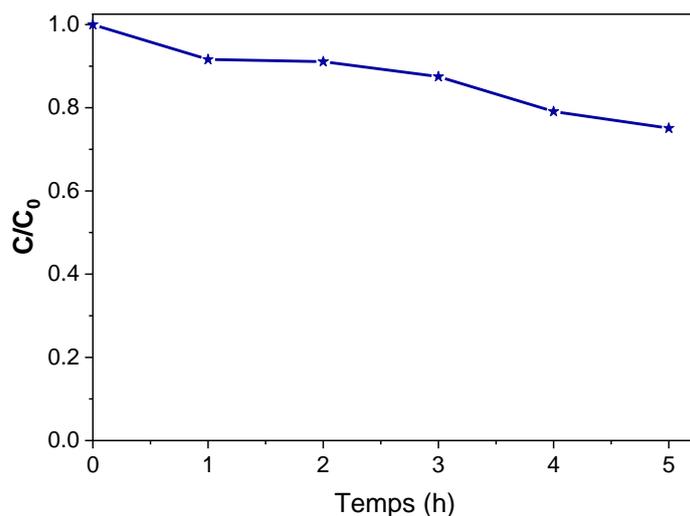
ajoutant le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ . Ce dernier se comporte comme piège pour les électrons provenant de la bande de conduction du  $TiO_2$ , diminuant ainsi le taux de recombinaison électron-trou, induisant une concentration plus importante de radicaux  $\cdot OH$  [9] entraînant une photodégradation plus rapide des polluants organiques. Reyes et al. [10] ont aussi étudié la photodégradation de la TC par P25 en utilisant différentes sources lumineuses, ils ont pu dégrader 100 % de la TC après 120 min d'irradiation avec un niveau de minéralisation élevé (90 %). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Palominos et al. [11] qui ont étudié la dégradation de la TC et ont obtenu un taux de dégradation optimal (100 %) avec 50 % de minéralisation. Toutefois, aucune étude de la photodégradation de la tétracycline en solution aqueuse par les NTs métalliques de  $TiO_2$  n'a été signalée malgré les avantages que présente l'utilisation de ces derniers dans la photodégradation des polluants par rapport à la poudre. En effet, l'utilisation des NTs de  $TiO_2$  immobilisés sur des substrats métalliques de Ti permet d'éviter la post-séparation et une durée assez importante pour la récupération par centrifugation et filtration des particules du photocatalyseur du mélange réactionnel dans des systèmes de suspension aqueuse. Cette longue période de récupération peut à son tour influencer les résultats trouvés surtout s'il s'agit de grands réacteurs photocatalytiques qui nécessitent une quantité importante de photocatalyseur.

Dans ce contexte, la présente étude aura pour but d'examiner la photodégradation d'une solution aqueuse de TC par des NTs métalliques de  $TiO_2$  sous irradiation UV.

## **I. Etude de photodégradation de la TC en solution aqueuse**

### **1. Adsorption de la tétracycline par les NTs de $TiO_2$**

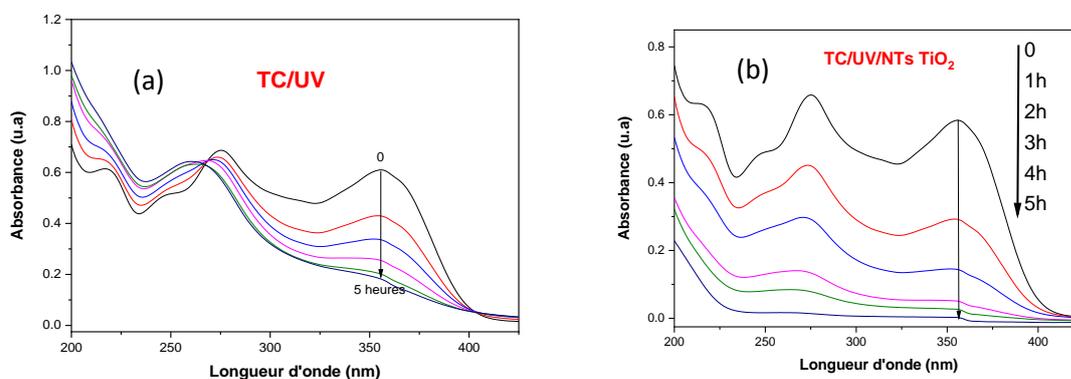
Comme première étape de contrôle de la photodégradation de la TC par les NTs de  $TiO_2$ , l'échantillon a été plongé dans une solution aqueuse de TC (20 mg/L) dans l'obscurité afin de que l'équilibre adsorption-désorption de l'antibiotique sur la surface des NTs en l'absence de tout rayonnement soit établi au bout de 5 heures. Un prélèvement a été pris chaque une heure. La **figure 5-6** montre une légère diminution de la concentration de la TC après 5 heures immersion à l'obscurité des NTs, et ce en raison de l'adsorption des molécules de TC à la surface des NTs de  $TiO_2$ . Cette diminution de concentration est d'environ 25% de la concentration initiale de la TC. Cette expérience simple montre l'efficacité de l'irradiation UV pour l'activation des NTs de  $TiO_2$  dans la dégradation de la TC.



**Figure 4-6 : Variation de l'adsorption de la TC à la surface des NTs de TiO<sub>2</sub> pendant 5 heures**

## 2. Evolution des spectres UV-visible

Afin d'étudier la photodégradation de la TC par les NTs de TiO<sub>2</sub>, un échantillon a été plongé dans 10 ml d'une solution aqueuse de TC (20 mg/L). La solution a été recouverte d'un film d'aluminium et maintenue à l'obscurité pendant 1h afin d'obtenir un équilibre d'adsorption de la TC à la surface des NTs, la décomposition de l'antibiotique a été évaluée par spectroscopie d'absorption UV-visible. La chute de l'intensité du pic principal de la TC renseigne sur sa dégradation pour chaque prélèvement.



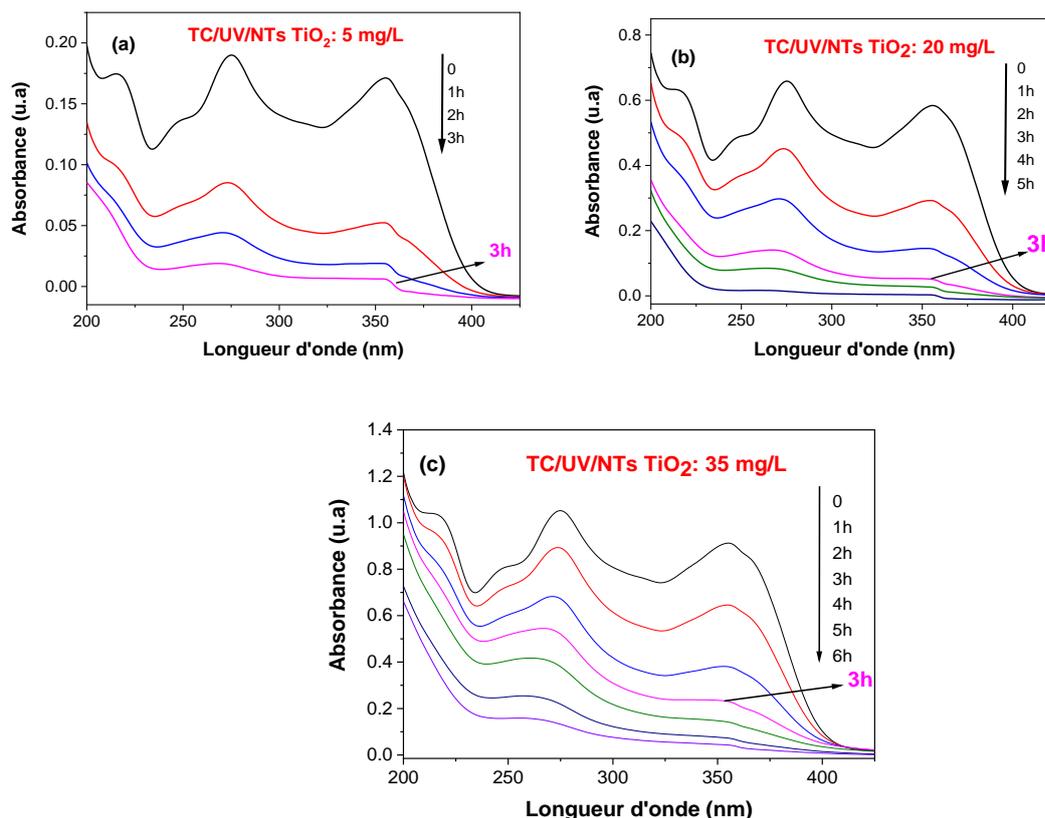
**Figure 4-7 : Spectres d'absorption UV-vis de la TC photodégradée (a) sans photocatalyseur (Photolyse) et (b) en présence des NTs de TiO<sub>2</sub> sous irradiation UV**

La **figure 4-7b** présente la variation de l'absorbance de la TC en présence des NTs de TiO<sub>2</sub>. En comparant avec la **figure 4-7a** (photolyse de la TC), il est clairement observable que suite à l'ajout du photocatalyseur dans la solution aqueuse de l'antibiotique, l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de la TC à 275 nm et 355 nm diminuent d'une manière

significative au cours du temps entraînant ainsi une dégradation de près de 99% au bout de 5 heures.

### 3. Effet de la variation de la concentration initiale de la TC

La **figure 4-8** décrit l'influence de la concentration initiale de la TC sur l'efficacité de son élimination en présence des NTs de  $\text{TiO}_2$ . Les résultats montrent que l'efficacité d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de la TC.



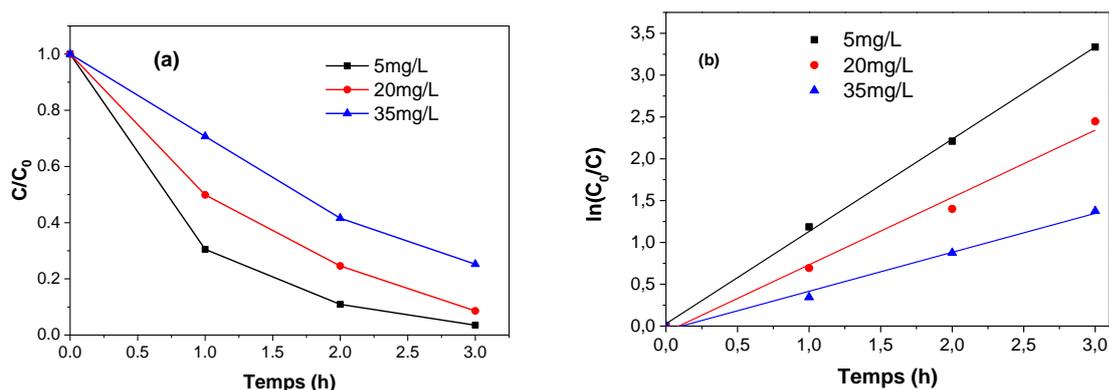
**Figure 4-8 : Spectres d'absorption UV-vis de la TC photodégradée en présence des NTs de  $\text{TiO}_2$  sous irradiation UV pour une concentration initiale de TC égale à (a) 5 (b) 20 & (c) 35 mg/L.**

La photodégradation pendant 3h de la solution aqueuse de TC ayant des concentrations initiales de 5, 20 et 35 mg/L est respectivement de 96, 91 et 74%. Ceci montre que l'efficacité d'élimination de la TC diminue lorsque sa concentration augmente.

## II. Etude cinétique : calcul de la constante de vitesse de la réaction de photodégradation

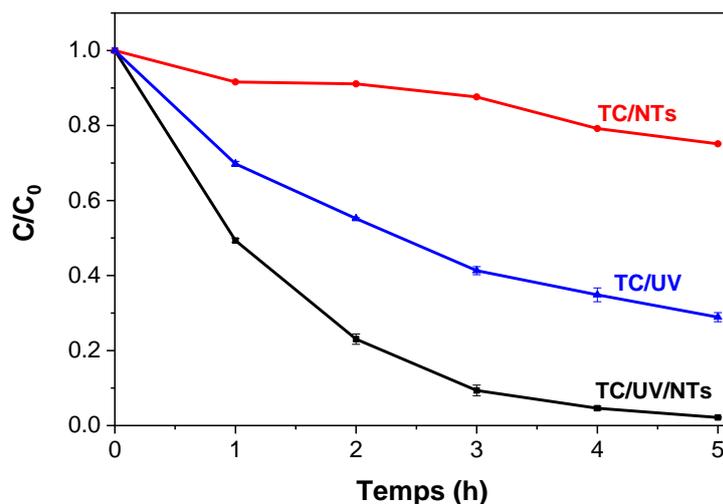
Afin d'étudier quantitativement le taux de photodégradation de la TC par les NTs de  $\text{TiO}_2$  pour différentes concentrations initiales, les données expérimentales ont été ajustées par une équation

cinétique de pseudo-premier ordre et les constantes cinétiques correspondantes ont été calculées: 1.1032, 0.8048 et 0.4658  $\text{min}^{-1}$  respectivement pour une concentration initiale de TC égale à 5, 20 et 35 mg/L (**Figure 4-9**). L'augmentation de la concentration initiale de TC entraîne une diminution de la constante de vitesse de dégradation. Ceci pourrait signifier que pour des concentrations assez élevées, les radicaux hydroxyles deviennent le réactif limitant et, par conséquent, une cinétique d'ordre inférieur se produit [12].



**Figure 4-9 : Photodégradation de la TC par les NTs de TiO<sub>2</sub> sous irradiation UV: (a) effet de la concentration initiale de la TC sur sa dégradation, (b) Cinétique de la photodégradation en fonction du temps d'irradiation UV pour différentes concentrations initiales de la TC.**

L'augmentation de la concentration initiale de TC fait que plusieurs molécules de TC soient adsorbées à la surface des NTs de TiO<sub>2</sub>. La quantité élevée de TC adsorbée conduit à une inhibition de la réaction des molécules de TC avec les trous photogénérés ou les radicaux hydroxyles, et ce à cause de l'absence de tout contact direct entre eux. En outre, l'augmentation de la concentration de TC conduit à l'absorption de la lumière par les molécules de TC et, par conséquent, les photons ne peuvent jamais atteindre la surface du photocatalyseur (TiO<sub>2</sub>) d'où la diminution de l'efficacité de la photodégradation [13].



**Figure 4-10 : Variation de la concentration de la TC (20 mg/L) en fonction du temps d'irradiation UV: photolyse de la TC (en l'absence de photocatalyseur : TC/UV), en présence des NTs de TiO<sub>2</sub> purs et avec irradiation UV (TC/UV/NTs).**

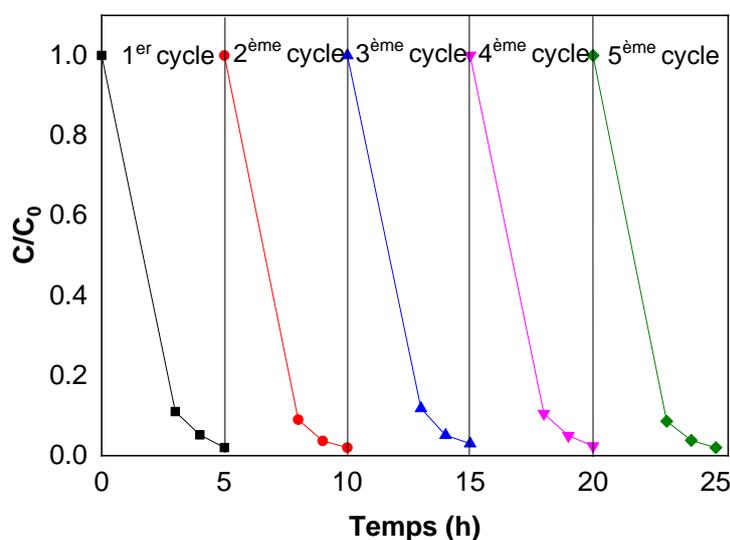
Quoique le meilleur taux de photodégradation de la TC ait été obtenu pour une concentration initiale de 5 mg/L, nous avons trouvé pertinent de terminer l'étude avec une concentration assez importante de 20 mg/L. La **figure 4-10** représente la variation du rapport  $C/C_0$  en fonction du temps d'irradiation (avec  $C_0$  et  $C$  respectivement les concentrations de TC avant et après irradiation,). Les résultats montrent que la tétracycline peut être dégradée plus rapidement en présence des NTs de TiO<sub>2</sub>.

### **III. Réutilisation et stabilité du photocatalyseur pour la dégradation d'une nouvelle solution de TC**

#### **1. Stabilité du photocatalyseur**

Afin de pouvoir les insérer dans des réacteurs photocatalytiques industriels, les NTs de TiO<sub>2</sub> doivent être stables au cours du temps et capables d'être réutilisés avec des pertes de performances limitées. Pour évaluer la réutilisabilité de notre photocatalyseur, une série d'expériences de recyclage (photodégradation cyclique de la TC en présence des NTs de TiO<sub>2</sub>) a été effectuée. Pour se faire, 5 cycles successifs de photodégradation ont été conduits dans les mêmes conditions expérimentales (20 mg/L de TC, 5h d'irradiation UV). Après chaque cycle, nous avons utilisé une solution fraîche de TC (20 mg/L) et l'échantillon a été lavé par l'eau ultrapure, séché puis utilisé de nouveau. Avant chaque irradiation UV, l'échantillon a été

maintenu, comme mentionné précédemment, dans l'obscurité pendant une heure pour établir l'équilibre d'adsorption/désorption entre la tétracycline et les NTs de TiO<sub>2</sub>.



**Figure 4-11 : Stabilité des NTs de TiO<sub>2</sub> après 5 cycles de photodégradation de la TC (20 mg/L).**

Comme le montre la **figure 4-11**, notre photocatalyseur pourrait être utilisé avec succès au moins pendant 5 cycles successifs sans aucune perte notable de performances. Vu leur activité photocatalytique importante et leur stabilité, les NTs de TiO<sub>2</sub> constituent donc un excellent candidat pour la photodégradation des antibiotiques notamment la tétracycline (TC).

## **2. Caractérisation structurale par DRX des NTs métalliques de TiO<sub>2</sub> après 5 cycles de photodégradation**

Une analyse structurale par DRX des NTs de TiO<sub>2</sub> a été effectuée dans la plage d'angles 20-80° avant et après la dégradation photocatalytique de la TC afin de vérifier si la cristallinité du photocatalyseur change après 5 cycles de photodégradation. Les diagrammes DRX des NTs de TiO<sub>2</sub> avant et après la photodégradation (**figure 4-12**) montrent que le photocatalyseur conserve la phase anatase du TiO<sub>2</sub> cristallin, en bon accord avec la carte (JCPDS No.894921). La présence de ces pics de diffractions nets dans le diagramme de DRX montre que les nanotubes conservent une haute cristallinité après un certain nombre de cycles de photocatalyse.

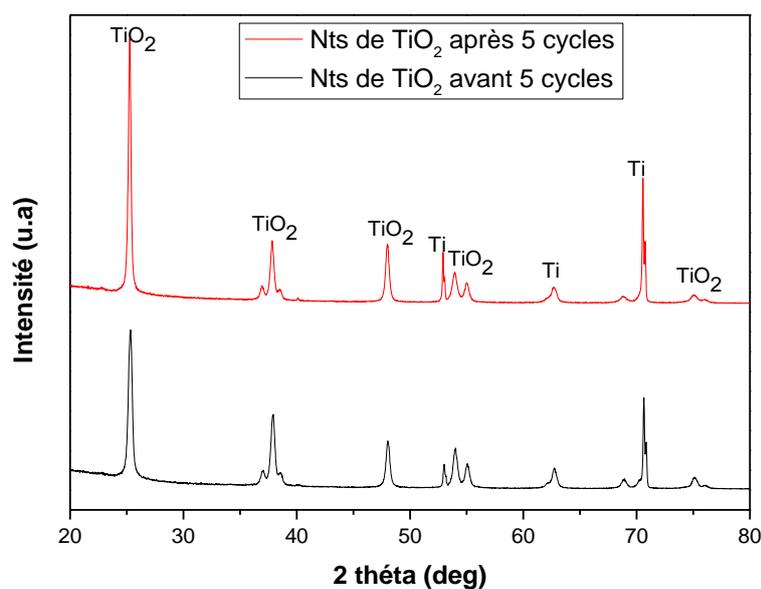


Figure 4-12 : DRX des NTs de TiO<sub>2</sub> avant et après cinq cycles de photodégradation de la TC.

#### IV. Analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) des produits de dégradation de la TC

La présence de sous-produits intermédiaires dans la solution finale, après chaque irradiation, est vérifiée par une analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) pour chaque prélèvement à différents intervalles de temps d'irradiation. Les chromatogrammes enregistrés (**Figure 4-13**) montrent la disparition progressive du pic caractéristique de la tétracycline en fonction du temps jusqu'à la disparition totale au bout de 5 heures d'irradiation. Ceci montre encore une fois l'efficacité des NTs de TiO<sub>2</sub> pour la dégradation photocatalytique de la TC sans produire de composés intermédiaires au cours du processus de la photodégradation.

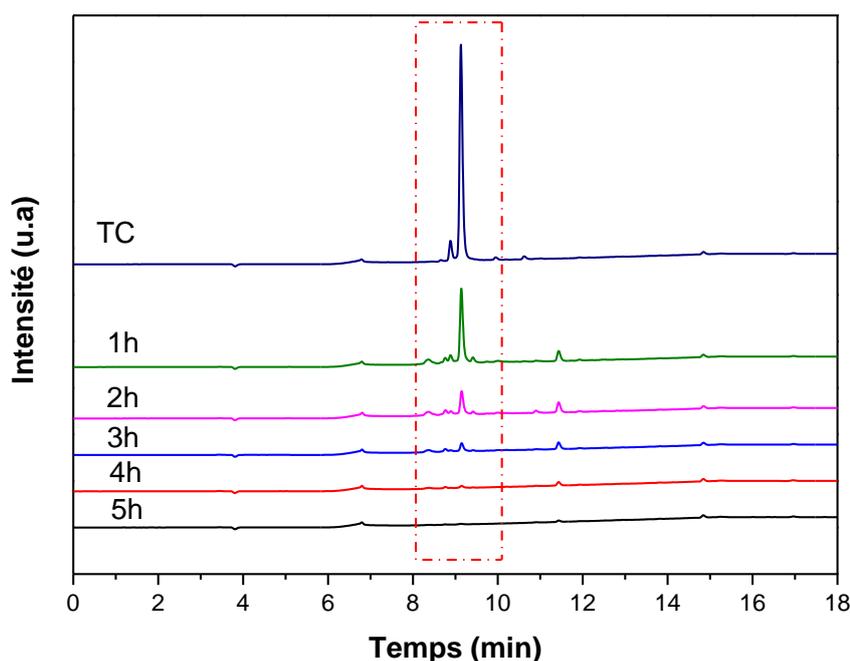
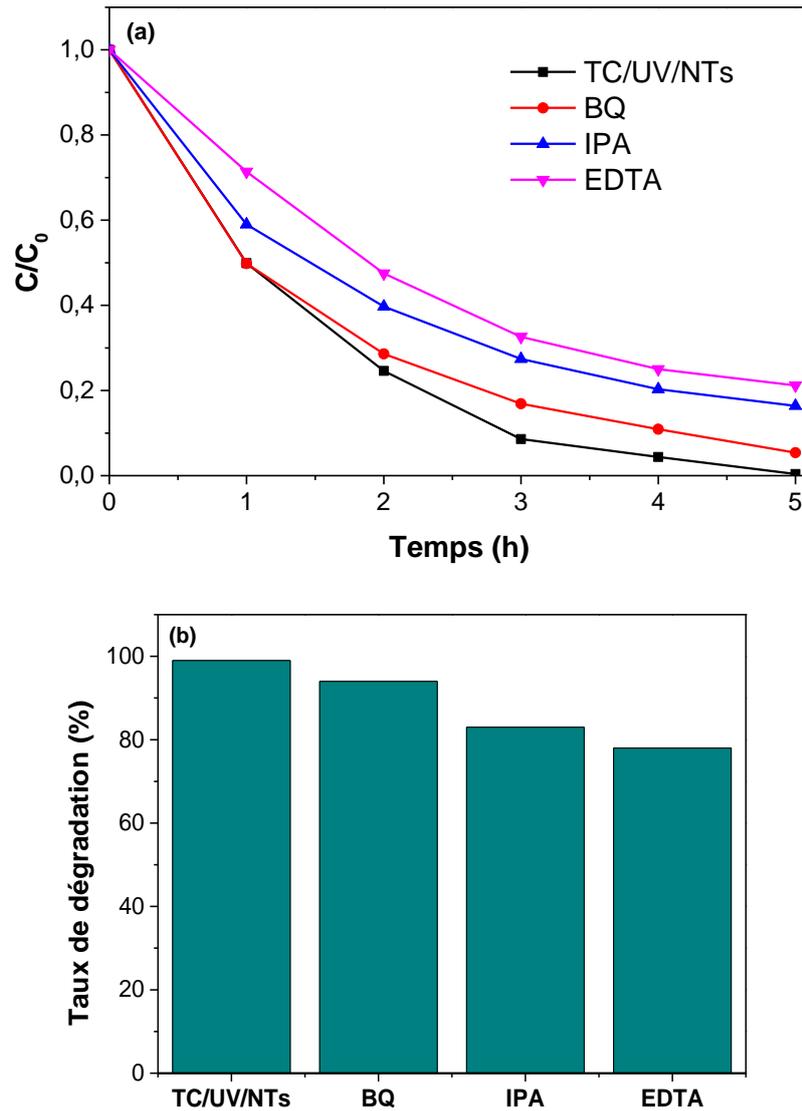


Figure 4-13 : Chromatogrammes HPLC avant et après la photodégradation de la TC (20 mg/L) à différents temps d'irradiations

## V. Mécanisme de la photodégradation

### 1. Tests de piégeage (scavenging tests)

Comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, trois types d'espèces actives (les radicaux superoxydes:  $\cdot\text{O}_2^-$ , les radicaux hydroxyles :  $\cdot\text{OH}$  et les trous  $\text{h}^+$ ) participent à la photodégradation des polluants par le  $\text{TiO}_2$ . Afin de vérifier quelles sont les espèces actives générées durant la dégradation photocatalytique de la TC par les NTs de  $\text{TiO}_2$  sous irradiation UV et afin de comprendre les différentes réactions mises en jeu et le mécanisme régissant cette photodégradation sous irradiation UV, trois types de quencheurs (scavengers) (la benzoquinone : **BQ**, l'isopropanol : **IPA**, et l'acide éthylènediaminetétraacétique: **EDTA**) ont été utilisés pour piéger respectivement  $\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{h}^+$ .

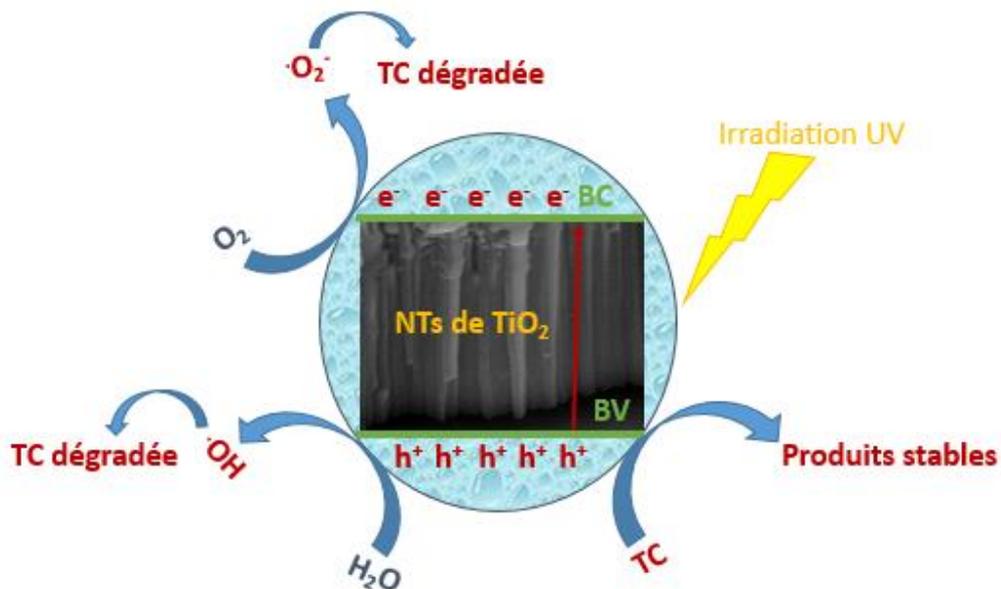


**Figure 4-14 : Effets de différents quencheurs sur la photodégradation de la TC par les NTs de TiO<sub>2</sub> sous irradiation UV.**

La **figure 4-14** montre que sous irradiation UV l'introduction d'EDTA réduit considérablement l'efficacité de la photodégradation de la TC de 99 à 78 %. Cela indique que les trous ( $h^+$ ) participent activement à la dégradation photocatalytique de l'antibiotique. Lorsque l'IPA est ajouté, la photodégradation de la TC diminue à 83 %, ce qui indique que les espèces  $OH^\cdot$  sont également des espèces importantes dans la photodégradation de la TC. Cependant, seule une légère diminution de l'efficacité de la photodégradation de la TC (5 %) a été observée en ajoutant la BQ, révélant que les radicaux superoxydes  $\cdot O_2^-$  jouent un rôle mineur dans le processus de photodégradation. Par conséquent, les  $h^+$  et les radicaux  $\cdot OH$  sont les principales

espèces actives dans la photodégradation de la TC par les NTs de TiO<sub>2</sub> sous irradiation UV. La **figure 4-15** résume les différents processus mis en jeu.

Suite à l'excitation par la lumière UV, dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie du gap des NTs de TiO<sub>2</sub>, les électrons de la bande de valence (BV) passent à la bande de conduction (BC) laissant des trous dans la BV (Eq.3). Après transfert à la surface du photocatalyseur, les électrons photogénérés (e<sup>-</sup>) réagissent avec l'O<sub>2</sub> pour former les radicaux superoxydes ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Eq.4), qui pourraient dégrader la TC adsorbée en produits stables. Les trous photogénérés (h<sup>+</sup>) pourraient oxyder directement la TC ou réagir avec l'eau (Eq.5) (ou l'ion hydroxyde OH<sup>-</sup> (Eq.6)) pour former de forts oxydants (OH·), qui participent à la dégradation de la TC en produits stables.



**Figure 4-15 : représentation schématique des mécanismes impliqués dans la photodégradation de la TC par les NTs de TiO<sub>2</sub> sous irradiation UV**

Cependant, puisque les radicaux superoxydes ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> ne sont pas des espèces très actives dans la photodégradation de la TC par les NTs de TiO<sub>2</sub>, la réaction avec ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> ne peut pas être considérée comme étant une étape principale.



Par conséquent, la capacité du photocatalyseur à oxyder l'antibiotique est dû principalement aux trous photogénérés ainsi qu'aux radicaux hydroxyles (Eq.7) qui sont considérés comme agent oxydant primaire agissant non seulement en surface mais aussi en solution.



## Conclusion

En résumé, nous avons testé dans un premier temps les hétérostructures préparées à base de NTs de  $\text{TiO}_2$  décorés par des NPs de PbS afin de dégrader la tétracycline sous lumière UV à température ambiante. Nous avons constaté que le système NPs PbS - NTs  $\text{TiO}_2$  est efficace pour la dégradation photocatalytique de la tétracycline, avec un optimum de dégradation pour un nombre de cycles SILAR de dépôt des NPs de PbS égal à 5.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié en profondeur l'effet d'introduire des NTs de  $\text{TiO}_2$  purs dans une solution aqueuse de TC sous lumière UV. Après optimisation des conditions expérimentales, nous avons abouti à une photodégradation d'environ 99% de la tétracycline au bout de 5h d'irradiation. En outre, nous avons montré que le photocatalyseur est stable et pourrait être utilisé avec succès pendant au moins cinq cycles successifs sans aucune perte notable de performances. Ce qui montre qu'une réutilisation des NTs de  $\text{TiO}_2$  est possible pour la dégradation photocatalytique de la TC. Ces résultats suggèrent que le photocatalyseur utilisé constitue bien un matériau efficace et prometteur pour la purification de l'eau et la lutte contre la pollution.

Finalement, en se basant sur les résultats de tests de piégeage, un mécanisme possible de photodégradation a été proposé.

## Références

- [1] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," vol. 1, no. March, pp. 1–21, 2000.
- [2] U. Ibrahim and A. Halim, "Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals , progress and problems," vol. 9, pp. 1–12, 2008, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003.
- [3] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Decontamination of textile wastewater via TiO<sub>2</sub> / activated carbon composite materials," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 159, no. 2, pp. 130–143, 2010, doi: 10.1016/j.cis.2010.06.002.
- [4] W. Li, H. Ding, H. Ji, W. Dai, J. Guo, and G. Du, "Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride via a CdS-TiO<sub>2</sub> Heterostructure Composite under Visible Light Irradiation," 2018, doi: 10.3390/nano8060415.
- [5] A. Kubiak et al., "Applied Surface Science Microwave-assisted synthesis of a TiO<sub>2</sub> - CuO heterojunction with enhanced photocatalytic activity against tetracycline," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 520, no. April, p. 146344, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146344.
- [6] Y. M. Hunge, A. A. Yadav, S. Kang, and H. Kim, "Journal of Colloid and Interface Science Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics using hydrothermally synthesized two-dimensional molybdenum disulfide / titanium dioxide composites," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 606, pp. 454–463, 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.07.151.
- [7] G. H. Safari, M. Hoseini, M. Seyedsalehi, H. Kamani, J. Jaafari, and A. H. Mahvi, "Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution," pp. 603–616, 2015, doi: 10.1007/s13762-014-0706-9.
- [8] X. Zhu, Y. Wang, R. Sun, and D. Zhou, "Chemosphere Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO<sub>2</sub>," *Chemosphere*, vol. 92, no. 8, pp. 925–932, 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.02.066.
- [9] E. S. Elmolla and M. Chaudhuri, "Photocatalytic degradation of amoxicillin , ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV / TiO<sub>2</sub> and UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> photocatalysis," *DES*, vol. 252, no. 1–3, pp. 46–52, 2010, doi: 10.1016/j.desal.2009.11.003.
- [10] C. Reyes et al., "Degradation and inactivation of tetracycline by TiO<sub>2</sub> photocatalysis," vol. 184, pp. 141–146, 2006, doi: 10.1016/j.jphotochem.2006.04.007.
- [11] A. Mondaca, A. Giraldo, G. Pen, R. A. Palominos, and D. Mansilla, "Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions," vol. 144, pp. 100–105, 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.12.031.
- [12] D. Dimitrakopoulou, I. Rethemiotaki, Z. Frontistis, N. P. Xekoukoulotakis, D. Venieri,

- and D. Mantzavinos, "Degradation , mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A / TiO<sub>2</sub> photocatalysis," *J. Environ. Manage.*, vol. 98, pp. 168–174, 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.01.010.
- [13] R. Mohammadi, B. Massoumi, and M. Rabani, "Photocatalytic Decomposition of Amoxicillin Trihydrate Antibiotic in Aqueous Solutions under UV Irradiation Using Sn / TiO<sub>2</sub> Nanoparticles," vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/514856.
- [14] S. Wu, H. Hu, Y. Lin, J. Zhang, and Y. H. Hu, "Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO<sub>2</sub>," *Chem. Eng. J.*, vol. 382, no. September 2019, p. 122842, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122842.

## **Conclusion générale et perspectives**

Nous avons présenté dans le premier chapitre les différentes propriétés et les principales méthodes de synthèse des particules semi-conductrices de PbS et des NTs de TiO<sub>2</sub>. Nous avons mis l'accent sur l'effet de l'association des NPs de PbS avec les NTs de TiO<sub>2</sub> afin d'améliorer les performances de ces derniers dans plusieurs domaines d'application et plus précisément dans la photocatalyse hétérogène.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes de synthèse et les dispositifs utilisés pour la formation des micro-nanostructures de PbS et les photoanodes NPs PbS/NTs TiO<sub>2</sub>. Nous avons décrit les différentes techniques d'analyse utilisées au cours de ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous avons optimisé la synthèse des nanostructures de PbS à partir de microstructures PbS en agissant sur les paramètres expérimentaux de la méthode hydrothermale, en particulier en changeant le précurseur anionique (source de S<sup>2-</sup>). Une étude systématique a montré que le changement de Tu par Na<sub>2</sub>S, en tant que précurseur anionique, permet d'obtenir des nanoparticules sphériques au lieu de dendrites au bout d'un temps de réaction hydrothermale de 2h et pour une température de 150°C. Nous avons également étudié l'influence de la décoration des NTs de TiO<sub>2</sub> par des NPs de PbS sur les propriétés physiques, optiques et structurales des NTs de TiO<sub>2</sub>. Nous avons démontré l'efficacité de la technique SILAR pour la réalisation des hétérostructures {NPs PbS- NTs TiO<sub>2</sub>}<sub>n</sub>, qui se prêtent à une intégration dans des dispositifs photocatalytiques. Nous avons montré que la qualité du dépôt, la structure, la taille cristalline et les propriétés optiques des systèmes préparés dépendent du nombre de cycles SILAR 'n', de la distribution et de la taille des NPs de PbS déposées, laquelle augmente de 8 à 14 nm lorsque le nombre de cycles SILAR passe de 5 à 8.

Dans le quatrième chapitre, nous avons présenté, pour la première fois, des tests de photodégradation, à la température ambiante, de la tétracycline (TC) sous lumière UV en utilisant des NTs de TiO<sub>2</sub> purs et décorés par des NPs de PbS. Nous avons constaté que le système PbS NPs/TiO<sub>2</sub> NTs est efficace pour la photodégradation de la tétracycline, avec un optimum de dégradation pour un nombre de cycles SILAR de dépôt des NPs de PbS égal à 5. Dans un deuxième temps, nous avons étudié en profondeur l'activité photocatalytique des NTs métalliques de TiO<sub>2</sub> purs dans une solution aqueuse de TC sous lumière UV. Après avoir optimisé les conditions expérimentales, nous avons abouti à une photodégradation d'environ 99% de la tétracycline au bout de 5h d'irradiation, alors que la photolyse ne donne qu'un pourcentage de photodégradation d'environ 25%. En outre, nous avons montré que le photocatalyseur est stable et pourrait être utilisé avec succès pendant au moins cinq cycles

successifs sans aucune perte notable de performances. Ce qui montre qu'une réutilisation des NTs de TiO<sub>2</sub> est possible pour la dégradation photocatalytique de la TC. Ces résultats suggèrent que le photocatalyseur PbS NPs/TiO<sub>2</sub> NTs constitue bien un système efficace et prometteur pour la purification de l'eau. Finalement, en se basant sur les résultats des tests de piégeage, nous avons proposé un mécanisme de photodégradation qui montre que la capacité des NTs de TiO<sub>2</sub> à oxyder l'antibiotique est dû principalement aux trous photogénérés ainsi qu'aux radicaux hydroxyles ·OH qui sont considérés comme agent oxydant primaire agissant non seulement en surface mais aussi en solution.

Comme perspectives, nous envisageons étudier l'activité photocatalytique des nanotubes métalliques de TiO<sub>2</sub> sous irradiation visible, en particulier la contribution des défauts de surface de TiO<sub>2</sub> dans le mécanisme de la photodégradation des antibiotiques sous excitation visible.

## **Articles diffusés et communications**

### **Articles publiés**

- **Jemai, S.**, Hajjaji, A., Baig, F., Harabi, I., Soucase, B. M., & Bessais, B. (2021). Crystal growth and design of various shapes of PbS micro and nanocrystals from a hydrothermal process. *Materials Characterization*, 175, 111036.
- Hajjaji, A., **Jemai, S.**, Rebhi, A., Trabelsi, K., Gaidi, M., Alhazaa, A. N., & Bessais, B. (2020). Enhancement of photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes sensitized by SILAR-Deposited PbS nanoparticles. *Journal of Materiomics*, 6(1), 62-69.
- Hajjaji, A., **Jemai, S.**, Trabelsi, K., Kouki, A., Ben Assaker, I., Ka, I., Gaidi, M., Bessais, B., & El Khakani, M. A. (2019). Study of TiO<sub>2</sub> nanotubes decorated with PbS nanoparticles elaborated by pulsed laser deposition: Microstructural, optoelectronic and photoelectrochemical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(24), 20935-20946.

### **Participation avec communications orales**

- International Conference on Advanced Materials and Green Energy Conference (AMGEC), Du 4 à 7 Fevrier 2021.
- The second International Meeting on Advanced Materials (IMAM-2021) Hammamet – Tunisie, 06– 08 Septembre, 2021
- 2<sup>èmes</sup> Journées du laboratoire de photovoltaïque JLPV 12-14 juillet 2021.
- 4<sup>th</sup> international conference on material science and technology, Lisbon-Portugal, 24-25 Mars 2022.