



# Journal of Materials and Engineering Structures

## Synthèse « sol-gel » des nanocristaux de $\text{TiO}_2$ et $\text{Ag-TiO}_2$ par dopage direct: Caractérisation et application dans la dégradation du $\text{CH}_3\text{OH}$

"Sol-gel" synthesis of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ag-TiO}_2$  nanocrystals by direct doping:  
Characterization and application in  $\text{CH}_3\text{OH}$  degradation

**Musengele Bilasi Denis Muke<sup>a,b,\*</sup>, Muswema Lunguya Jérémie<sup>a</sup>, Lohohola Osomba Pierre<sup>a</sup>, Malongwe K'Ekuboni Joseph<sup>a</sup>, Disa-Disa Maziana Pascal<sup>a</sup>, Mvele Muamba Omer<sup>a</sup>, Ndonganzadi Trésor<sup>a,b</sup>, Muderhwa Mulangala Fifi<sup>a</sup>, Kabengele Nkongolo Carlos<sup>a</sup> et Ekoko Bakambo Gracien<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Département de Chimie et Industrie, Faculté des Sciences, Université de Kinshasa, B.P. 190 Kinshasa XI, RDC.

<sup>b</sup>Département de Chimie-Physique, Section Sciences Exactes, Institut Supérieur Pédagogique de Kikwit, B.P. 258 Kikwit, RDC.

### ARTICLE INFO

Historique de l'article :

Recu : 9 février 2024

Révisé : 5 juin 2024

Accepté : 17 juin 2024

Mots clés:

Sol-gel

$\text{TiO}_2$  nanostructuré

NPs  $\text{Ag-TiO}_2$  dopé

Photodégradation.

Keywords :

Sol-gel

$\text{TiO}_2$  nanoparticles

$\text{Ag-TiO}_2$  doped NPs

Photodegradation

### RESUME

Dans la présente investigation, la photocatalyse hétérogène a été utilisée pour dégrader le  $\text{CH}_3\text{OH}$  en phase aqueuse. Pour y parvenir, les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  pur et de  $\text{Ag-TiO}_2$  dopé ont été synthétisées par voie « sol-gel », à partir d'un précurseur l'isopropoxyde de titane (pureté  $\geq 99,999\%$ ) en présence d'éthanol (pureté  $\geq 99,8\%$ ), d'eau distillée (pH = 9) et d'ammoniaque (30%). Les poudres synthétisées, ont été identifiées comme du  $\text{TiO}_2$  pur et dopé  $\text{Ag-TiO}_2$  par DRX et FTIR. Les nanopoudres synthétisées exhibent une cristallisation à 87,2% anatase et 12,8% rutile à 700 °C, cette composition dépasse le taux d'anatase de  $\text{TiO}_2$  P25 « Degussa P25 » commercial dont la cristallisation est à 80 % anatase + 20 % rutile. En outre ces nanopoudres intrinsèque et extrinsèque se sont révélées très efficaces dans la photodégradation du  $\text{CH}_3\text{OH}$  mais celle-ci était plus importante en utilisant la poudre dopée ( $\text{Ag-TiO}_2$ ) à cause d'une action synergique entre le  $\text{TiO}_2$  et des propriétés catalytiques propres du métal, qui augmente la conductivité du semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ ). Les nanocristaux de  $\text{TiO}_2$  préparés ont révélé une dégradation un peu plus quantitative que le  $\text{TiO}_2$  P25 « Degussa P25 » due à son taux élevé en anatase.

### ABSTRACT

$\text{TiO}_2$  and doped  $\text{Ag-TiO}_2$  nanoparticles have been synthesized via a « sol-gel » technique, starting with titan isopropoxide  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  in the presence of ethanol ( $\geq 99,8\%$  purity), of distilled water (at pH = 9) and of ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$  30%). The powders obtained were identified as pure  $\text{TiO}_2$  and doped  $\text{Ag-TiO}_2$  through XRD and FTIR methods. The nanoparticles of  $\text{TiO}_2$  prepared through our procedure compared well with those of the commercial  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  Degussa P25) and they were tested in the photocatalytic degradation of methanol.

\* Corresponding author. Tel.: +243 811 140 242

E-mail address: musengeledenis@gmail.com

## 1 Introduction

Dans certaines industries (papeteries, textiles), la cellulose pourrait être transformée en « produits finis » : le papier, des fibres celluloseuses. Lors de la conversion du bois en pâte de cellulose, des composés organiques naturellement présents dans le bois ou générés lors de ces processus comme le méthanol [1] sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement (l'air, le sol) dont le bassin récepteur de rétention est les eaux de surface et/ou souterraines. En effet, il est connu que le méthanol est le composé organique volatil dont le rejet dans l'air doit être réglementé [2, 3] à cause de sa toxicité aussi bien sur la santé humaine (dommages au système nerveux, la cécité, des irritations d'origine respiratoire ou le cancer) que sur l'environnement [4, 5]. Il a été signalé que, plus de 44000 tonnes de méthanol sont relâchées chaque année dans l'air, ce qui représente pratiquement plus de 70% des produits volatils dangereux [2, 3].

Le méthanol et le formaldéhyde, dont leurs compositions chimiques respectives sont très proches, constituent des polluants majeurs de l'air intérieur [6, 7]. En plus, la réaction de dégradation photocatalytique du méthanol passe partiellement par un réactif intermédiaire qui est le formaldéhyde avant la minéralisation totale en CO<sub>2</sub>. Il devient donc clair que si la dégradation totale du méthanol est possible, celle du formaldéhyde le sera au moins tout autant [8, 9]. Malheureusement les traitements physico-chimiques utilisés pour les effluents industriels et les centres d'épuration d'eau se sont avérés inefficaces pour les polluants non biodégradables ou « récalcitrants » dont plusieurs parmi eux sont toxiques, cancérogènes, mutagènes [10-12].

Si naguère les traitements physico-chimiques se sont révélés inefficaces, alors nous sommes d'avis qu'aujourd'hui le traitement chimique par les procédés d'oxydations avancés (POAs) dont la photocatalyse hétérogène semble présenter une alternative salubre fiable [11]. La synthèse « sol-gel » de TiO<sub>2</sub> est possible localement afin d'obtenir ce bon semi-conducteur utilisé comme catalyseur de la dégradation photo-induite des polluants organiques. En effet, le TiO<sub>2</sub> est un matériau bon marché, non toxique, biodégradable et a de nombreuses applications technologiques [8, 9, 12]. Suite aux avantages du dioxyde de titane, cela a suscité de l'intérêt à opter pour ce matériau TiO<sub>2</sub> en poudre contrairement aux couches minces de TiO<sub>2</sub> déjà réalisées dans notre Laboratoire de Chimie sous Radiation et de Photochimie environnementale [8, 10].

Dans la présente recherche, la méthode « sol-gel », moins exigeante en équipement et moins coûteuse, a été choisie pour synthétiser des nano-poudres de TiO<sub>2</sub> à température ambiante. De plus, cette méthode a permis d'explorer l'effet de la température de recuit et de la concentration du métal de transition dopant (Argent : Ag<sup>+</sup>) sur les propriétés des cristallites et photocatalytiques des matériaux préparés. Le précurseur organométallique liquide utilisé à température ambiante est l'isopropoxyde de titane de formule chimique Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> et de pureté 99,999%. Ce précurseur est stable et peu onéreux, et ne nécessite pas de source supplémentaire d'oxygène pour la formation de l'oxyde de titane, au point que ses sous-produits de décomposition ne sont pas nocifs.

L'incorporation des ions Argent (Ag<sup>+</sup>), en différentes concentrations, dans la matrice de TiO<sub>2</sub> pure a visé à améliorer les différentes propriétés de TiO<sub>2</sub> synthétisé [13]. Le traitement thermique est généralement réalisé à des températures comprises entre 300 °C et 1400 °C [14-16] et permet, d'une part, l'élimination des espèces organiques résiduelles après séchage (les groupements organiques de type Alkyles (-OR-)) et la densification du matériau par cristallisation (l'ajustement de la texture) d'autre part [8, 10, 14, 17, 18]. C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré.

Ainsi, le dioxyde de titane est un semi-conducteur, et l'énergie des lampes UV sera suffisante pour exciter le TiO<sub>2</sub> et promouvoir les électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) en laissant des trous positifs (h<sup>+</sup>) dans la BV. Les trous h<sup>+</sup> ayant un pouvoir oxydant fort sont capables d'interagir avec les molécules d'eau adsorbées à la surface du semi-conducteur pour produire les radicaux hydroxyles (HO<sup>•</sup>) oxydants selon la réaction suivante :



Les radicaux HO<sup>•</sup> comme puissants oxydants (E<sup>0</sup>=+2,27V) sont responsables de la dégradation efficace des polluants organiques dont le CH<sub>3</sub>OH [19]. Pour éviter la recombinaison des électrons (e<sup>-</sup>) et les trous positifs (h<sup>+</sup>), et augmenter la conductivité de TiO<sub>2</sub> dans la production des radicaux HO<sup>•</sup>, les ions argent (Ag<sup>+</sup>) ont été introduits dans la maille cristalline de TiO<sub>2</sub> intrinsèque [9, 11]. Enfin, l'efficacité photocatalytique des nanocristaux de TiO<sub>2</sub> intrinsèque et extrinsèque (Ag<sup>+</sup>-TiO<sub>2</sub>) synthétisés a été testée sur la dégradation photocatalytique du méthanol en phase aqueuse comme modèle de polluant.

## 2 Matériels et méthodes

### 2.1 Synthèse par la méthode « sol-gel » des poudres de $\text{TiO}_2$

La méthode « sol-gel » consiste à élaborer le matériau nanocomposite en une seule étape dans laquelle on synthétise des oxydes métalliques à partir d'un précurseur de type alkoxyde métallique par des réactions d'hydrolyse-condensations [14, 15]. En effet, ce procédé est réalisé à des températures plus basses comparativement aux autres procédés, où les températures peuvent varier de 350°C à 900°C.

Le  $\text{TiO}_2$  est obtenu par « sol-gel » à température modérée. Dans un premier temps, dans un bécher de 250 mL, 20 mL d'isopropoxyde de titane est mélangé avec 40 mL d'éthanol sous agitation magnétique (200 rpm) pendant 10 min à température ambiante.

Dans la seconde étape, 40 mL d'eau distillée et EtOH préalablement ajustée à pH = 9 par addition d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$  30%) à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque de marque HI 2211 pH/ORP Meter HANNA Instrument muni d'une électrode combinée en verre et agité (200 rpm) est ajoutée goutte à goutte à la solution. Le mélange de la solution obtenue (à partir de deux solutions précédentes) est soumis à une agitation magnétique de 200 rpm pendant 3 heures sur une plaquette chauffante à 40°C.

Ensuite, la solution est laissée dans un bécher bien fermé pendant trois jours, le temps suffisant pour terminer les réactions chimiques (hydrolyse et condensation) de formation de la poudre (+dopage direct). La solution obtenue est filtrée sur un papier filtre de diamètre 7  $\mu$  et la poudre obtenue est séchée à 80 °C dans l'étude de marque MEMMERT jusqu'à l'obtention de la poudre non humide.

Enfin, les échantillons de gel  $\text{TiO}_2$  non dopé (ou dopé) ont été recuits à différentes températures (400°C, 600°C, 700°C, 750°C, 900°C) dans un four de marque Naberher More THN HEAT 30-3000°C pendant 3 heures avec une montée en température de 5°C/min pour cristalliser le  $\text{TiO}_2$  (ou Ag- $\text{TiO}_2$ ).

### 2.2 Dopage cationique de $\text{TiO}_2$

Au lieu du dopage indirect par réactions chimiques, nous avons utilisé le dopage direct [14] qui a consisté à introduire les nanoparticules sous forme d'une poudre fine ( $\text{Ag}^+$  :  $\text{AgNO}_3$ ) dans la solution de dioxyde de titane pure. La procédure de préparation consiste à respecter la première étape comme dans l'élaboration des poudres de  $\text{TiO}_2$  non dopées sauf à la fin des quantités bien précises de pourcentages massiques (1%, 2%, 5%) du dopant  $\text{Ag}^+$  (précurseur  $\text{AgNO}_3$ ) seront introduites sous forme de poudre fine dans la solution de  $\text{TiO}_2$  respectivement : 0,003 g  $\text{Ag}^+$  : 0,3 g  $\text{TiO}_2$  soit dopage à 1% ; 0,006g  $\text{Ag}^+$  : 0,3g  $\text{TiO}_2$  soit dopage à 2% ; 0,015g  $\text{Ag}^+$  : 0,3g  $\text{TiO}_2$  soit dopage à 5%. La quantité des ions argent utilisés comme dopants était bien respectée de façon à éviter la déformation et la dislocation de la maille du semi-conducteur intrinsèque de  $\text{TiO}_2$

### 2.3 Caractérisation des poudres de $\text{TiO}_2$ et Ag- $\text{TiO}_2$

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés et identifiés comme du  $\text{TiO}_2$  pur et dopé Ag- $\text{TiO}_2$  par diffraction des rayons X (DRX) et spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). Les propriétés spécifiques des poudres obtenues de  $\text{TiO}_2$  ont été comparées aux caractéristiques du dioxyde de titane commercial  $\text{TiO}_2$  P25 « Degussa P<sub>25</sub> » dont la cristallisation est à 80 % anatase + 20 % rutile dont la dimension moyenne de graines des particules est de 32 nm et la surface spécifique de 50 ±15 m<sup>2</sup>/g.

### 2.4 Protocole expérimental de la photocatalyse hétérogène de $\text{CH}_3\text{OH}$

Pour dire bref, le protocole suit les étapes suivantes :

- Préparation d'une solution de polluant test qu'est le méthanol de formule chimique  $\text{CH}_3\text{OH}$  (As) à une concentration de 0,1 mol/L à pH=9,01. Le balayage spectral entre 200 et 800 nm a permis de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\text{max}}$  = 286 nm). Le traçage de la droite d'étalonnage a révélé son équation et R<sup>2</sup> ; ceci a permis de mesurer l'absorbance ( $A_i$ ), en respectant la loi de Lambert Beer, pour connaître la concentration initiale de la solution de départ.

- 500 mL de MeOH 0,1 mol/L à pH=9,01 est mélangée avec une dispersion du catalyseur des nano-poudres de TiO<sub>2</sub> intrinsèque (0,3g) ou Ag-TiO<sub>2</sub> dopé (à 1%, 2%, 5%). Agitation magnétique à une vitesse de rotation de 275 trs/min (rpm) pendant 30 minutes à l'obscurité pour favoriser l'absorption du polluant dans la poudre du catalyseur. Une mesure d'absorbance est prise (A<sub>0</sub>) juste après la période d'obscurité. Cette valeur s'appelle l'absorbance à t=0 avant la photocatalyse.
- La différence entre A<sub>i</sub> et A<sub>0</sub> permet d'estimer la quantité du polluant absorbée dans la poudre du catalyseur dans la période d'obscurité.
- Irradiation UV (254 nm) de la solution du polluant CH<sub>3</sub>OH dans un photoréacteur.
- Les courbes de cinétique de la dégradation du méthanol et des taux d'abattement en % correspondant seront représentées pour une discussion.

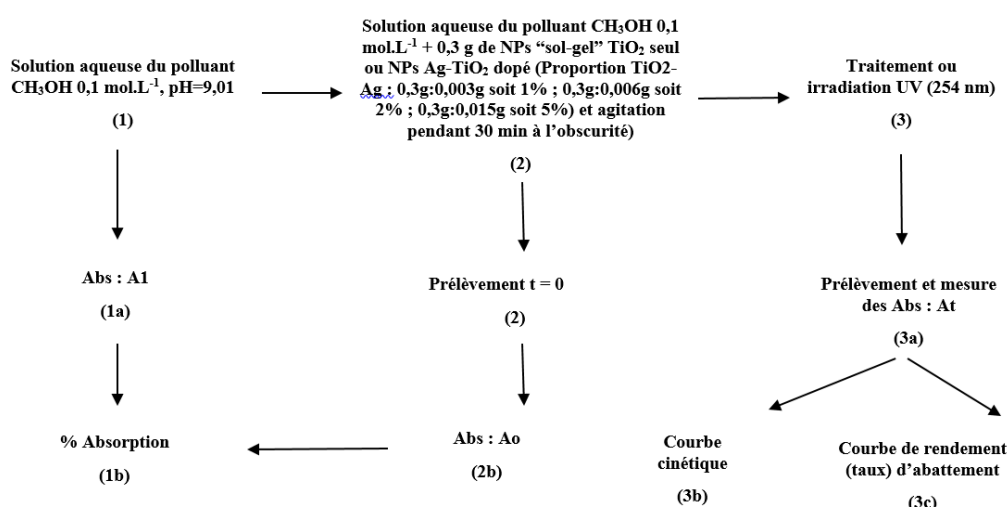


Fig. 1 – Schéma du protocole expérimental de la photocatalyse de CH<sub>3</sub>OH. Cf. [19]

### 3 Résultats et discussion

#### 3.1 Préparation de TiO<sub>2</sub> et Ag-TiO<sub>2</sub>

Les nanostructures de Ti(OH)<sub>4</sub> ont été obtenues après une procédure « sol-gel ». Ainsi, pour obtenir les produits désirés, les échantillons ont été calcinés à différentes températures variant de 350 °C à 900 °C avec une rampe de chauffe 5 °C/minutes. Le choix de la température de calcination a été opéré en fonction des résultats visés. Après calcination, les poudres obtenues ont été analysées par DRX et par FTIR, et les résultats ont confirmé la présence de TiO<sub>2</sub> nanostructuré. Afin d'améliorer son efficacité photocatalytique, il a été dopé avec les ions d'argent (Ag<sup>+</sup>) et les nanoparticules du dioxyde de titane dopé avec l'argent (Ag-TiO<sub>2</sub>) ont été synthétisées.

#### 3.2 Caractérisation des poudres de TiO<sub>2</sub>

##### 3.2.1 Analyse par DRX du TiO<sub>2</sub>

Les analyses ont été effectuées en utilisant un diffractomètre vertical Seiffert XRD 3000TT Bragg-Brentano à une résolution angulaire de 0,0005° 2 $\Theta$  et fonctionne avec un porte-échantillon fixe, dans une plage de 2 à 60 kV et de 2 à 80 mA (max. 3,5 KW), à monochromateur en graphite en position arrière. Le rayonnement incident est donné par la raie K $\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1,54058\text{\AA}$ ). La configuration Bragg-Brentano a été choisie par le souci d'avoir une focalisation approchée de notre poudre et conséquemment récolter les plus d'intensités des pics de diffraction dans le diffractogramme.

Les courbes et graphiques expérimentaux (figure 2) ont été traités par le logiciel MATCH et ORIGIN PRO, et les phases cristallines indexées ont été identifiées à l'aide du logiciel CMPR. En variant les températures, l'objectif focalisé est de déterminer, expérimentalement la condition de traitement thermique qui produirait une poudre de  $\text{TiO}_2$  dont les propriétés photocatalytiques (et la proportion en phase anatase et rutile) avoisineraient celles de  $\text{TiO}_2$  « Degussa P25 » commercial.

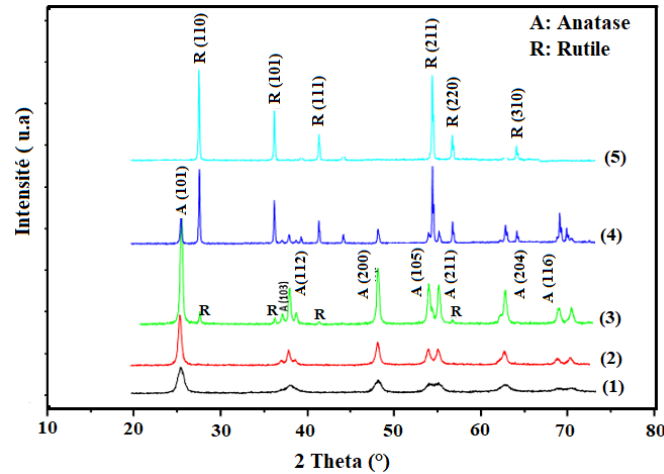


Fig. 2 – Diffractogrammes RX de NPs  $\text{TiO}_2$  « sol-gel » produit à différentes températures : (1) : 400 °C, (2) : 600 °C, (3) : 700 °C, (4) : 750 °C, (5) : 900 °C pendant 3 heures de traitement thermique.

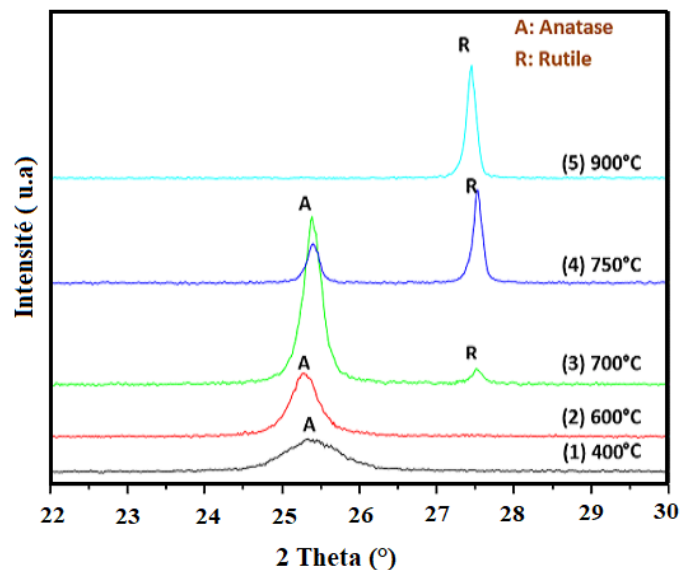


Fig. 3 – Zoom des spectres de DRX de  $\text{TiO}_2$  à différentes températures de recuit : (1) 400 °C, (2) 600 °C, (3) 700 °C, (4) 750 °C, (5) 900 °C.

Les spectres DRX illustrés dans la figure 2 et zoomés dans la figure 3 révèlent que pour un recuit à une température de :

- 400 °C : il s'observe l'apparition des pics de la phase anatase vers  $2\theta=25.28^\circ$ ,  $2\theta=37.96^\circ$ ,  $2\theta=48.03^\circ$ ,  $53.89^\circ$ ,  $54.06^\circ$ ,  $62.68^\circ$  attribués à des diffractions des plans (101), (004), (200), (105), (211), (213) respectivement.
- 600 °C : nous remarquons un accroissement en intensité des pics d'anatase. Ceci s'explique par le fait que la quantité d'anatase augmente avec la température au détriment de la masse de  $\text{TiO}_2$  amorphe, alors que le rétrécissement de ce pic annonce le fait que le grain d'anatase grossit. En plus, nous observons l'apparition des autres pics peu intenses. Ces pics apparaissent pour un angle de  $2\theta = 27.4^\circ$  qui est attribué à la diffraction des plans (110) de la phase rutile et un angle de  $2\theta = 30.9^\circ$  qui est attribué à la diffraction des plans (121) de la phase brookite.

- 700 °C : nous observons l'apparition des deux nouveaux pics pour des angles de  $2\theta = 36.12^\circ$  et  $2\theta = 41.27^\circ$ . Ces pics sont respectivement attribués à la diffraction des plans (101) et (111) de la phase rutile. Ceci peut être attribué à un réarrangement interne dans la phase anatase, ainsi qu'au grossissement de ses grains. C'est à cette température de 700 °C que nous avons obtenu les cristallites de  $\text{TiO}_2$  par voie « sol-gel » de taille et de proportions relativement approchant environs ceux de dioxyde de titane commercial  $\text{TiO}_2$  « Degussa P25 » (anatase 80% et rutile 20%), où nous avons les deux formes cristallines anatase (32.82 nm à 87.2%) et rutile (54.5 nm à 12.8%), tel est l'un des objectifs principaux assignés à cette investigation.
- 750 °C : il s'observe une augmentation de l'intensité des pics de rutile avec la diminution des pics d'anatase. Une transition anatase rutile peut être déjà observable à environ 600°C de traitement thermique, ceci est en accord avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs [19-22].
- 900 °C : ce recuit induit la totale conversion de la phase anatase en rutile, comme prévu pour cette température de recuit [14, 15, 19, 21, 23]. Le diffractogramme montre uniquement les pics associés à cette phase. De plus, le pic (110) présente une largeur supérieure à celle mesurée pour les poudres ou recuits à 700 °C et 750°C. Ceci montre que la phase rutile de  $\text{TiO}_2$  est bien cristallisée à cette température.

### 3.2.2 Estimation de la taille des cristallites de $\text{TiO}_2$ «sol-gel »

La pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) de la réflexion DRX est une indication des cristallites présentes dans le système, déterminé à partir du logiciel X'Pert plus. Les tailles des cristallites obtenues pour les échantillons sont calculées à partir des données FWHM en utilisant l'équation de Debye-Scherrer, qui relie directement les pics de diffraction à la taille moyenne des domaines de diffractions cohérents

$$D = L = \frac{k \lambda}{b \cos \theta} \quad (2)$$

Pour calculer le pourcentage des phases (anatase (A) /brookite (B) / rutile (R)), nous avons utilisé les équations de Zhang [24]

$$W_R = \frac{I_R}{(I_R + k_A I_A + k_B I_B)} \quad (3)$$

$$W_A = \frac{(k_A I_A)}{(I_R + k_A I_A + k_B I_B)} \quad (4)$$

$$W_B = \frac{(k_B I_B)}{(I_R + k_A I_A + k_B I_B)} \quad (5)$$

Où  $k_A=0,886$  ;  $k_B= 2,721$  ;  $W_A$ ,  $W_B$ ,  $W_R$  sont les pourcentages de phases ;  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_R$  : L'intensité des pics les plus grands des phases anatase, brookite et rutile respectivement.

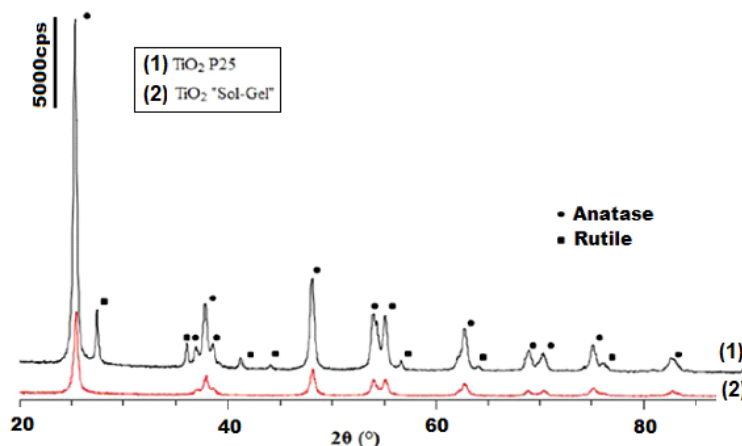


Fig. 4 – Diffractogrammes : (1)  $\text{TiO}_2$  P25 et (2)  $\text{TiO}_2$  « Sol-Gel » traité thermiquement à 700 °C.

**Tableau 1 – Taille des cristallites des poudres de TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit.**

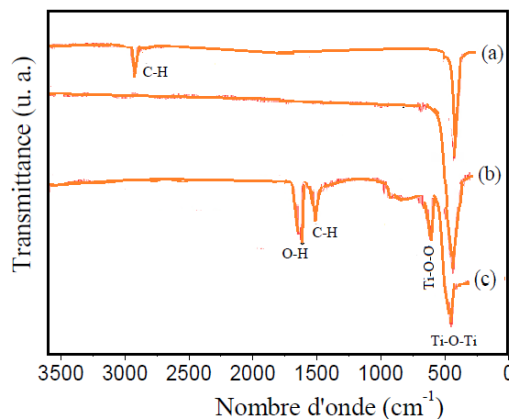
Température de recuit (°C)	Les phases obtenues	La taille des grains (nm)			Pourcentage (%)		
		A	B	R	A	B	R
400	anatase	12.03	-	0	100	0	0
600	Anatase/rutile/ brookite	22.4	27.55	21.74	78.58	15.24	6.17
700	Anatase/rutile	32.82	-	54.5	87.2	0	12.8
750	Anatase /rutile	51.4	-	66.4	27.2	0	72.8
900	rutile	0	-	68.6	0	0	100

### 3.2.3 Analyse FTIR des poudres de TiO<sub>2</sub> «sol-gel» synthétisées et traitées à différentes températures

Le spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourier (modèle : SHIMADZU) utilisant la pastille de KBr a été utilisé pour identifier les fréquences d'absorption de différents types de liaisons dans les poudres de TiO<sub>2</sub> synthétisées par voie «sol-gel».

La confirmation de formation des différentes phases cristallographiques de TiO<sub>2</sub> fabriquées par «sol-gel» a été élucidée par les analyses FTIR où les bandes d'absorption importantes ont été observées dans les positions du nombre d'onde (ou fréquence) suivantes : 2952, 1643, 1564, 658 cm<sup>-1</sup>. Les bandes localisées à 2952 et 1564 cm<sup>-1</sup> correspondent aux liaisons C-H du composé bio-organique (l'isopropoxyde de titane).

La bande localisée à 2952 cm<sup>-1</sup> disparaît aux hautes températures. La bande à 1643 cm<sup>-1</sup> est liée à la rotation des liaisons dans la molécule d'eau (H-OH) et de Ti-OH. La bande apparaissant à 658 cm<sup>-1</sup> peut être due à la liaison Ti-O-O du dioxyde de titane [25].



**Fig. 5 – Spectres FTIR des poudres de TiO<sub>2</sub> synthétisées et recuites à différentes températures : (a) 450°C, (b) 600°C et (c) 900°C.**

Ces résultats éclairent simplement la formation des phases cristallines (anatase et rutile de TiO<sub>2</sub>) observées. A une température de 450 °C, les courbes FTIR indiquent la présence d'un pic prépondérant, caractéristique de la phase anatase localisé à la fréquence de vibration de 443 cm<sup>-1</sup>. On observe une augmentation de l'intensité de ce pic entre 600 °C et 700 °C, ce qui justifie une bonne cristallisation de la poudre de TiO<sub>2</sub> synthétisée. A 900 °C, la position de ce pic se déplace vers les grands nombres d'ondes où on peut observer l'apparition d'un deuxième pic à 488 cm<sup>-1</sup> qui est attribuable à la phase rutile de TiO<sub>2</sub> [26]. Les mesures FTIR sont en bonne corrélation avec celles observées avec DRX.

## 3.3 Caractérisation des poudres de Ag-TiO<sub>2</sub>

### 3.3.1 Analyse DRX des poudres de Ag-TiO<sub>2</sub> «sol-gel» à différentes concentrations de dopage avec les ions Ag<sup>+</sup>.

La caractérisation par DRX de nos poudres de TiO<sub>2</sub> intrinsèque et Ag-TiO<sub>2</sub> extrinsèque dopées à des concentrations respectives 1%, 2% et 5% nous a permis de déterminer leurs structures d'une part, et d'estimer la taille des grains, d'autre part.

La figure 6 révèle la présence des raies caractéristiques de l'argent et des phases cristallines anatase et rutile de  $\text{TiO}_2$ . Lorsque la proportion des ions  $\text{Ag}^+$  augmente, il y a déplacement des raies vers les grands angles, ce qui montre que l'introduction des ions  $\text{Ag}^+$  dans la matrice de  $\text{TiO}_2$  induit une déformation dans la maille cristalline. De la cristallinité, on a enregistré une légère diminution dans l'intensité des pics des poudres dopées avec 2% et 5% ; ce qui témoigne que celles-ci présentent une qualité cristalline moins bonne que celle de  $\text{TiO}_2$  pur et dopé avec 1% Ag.

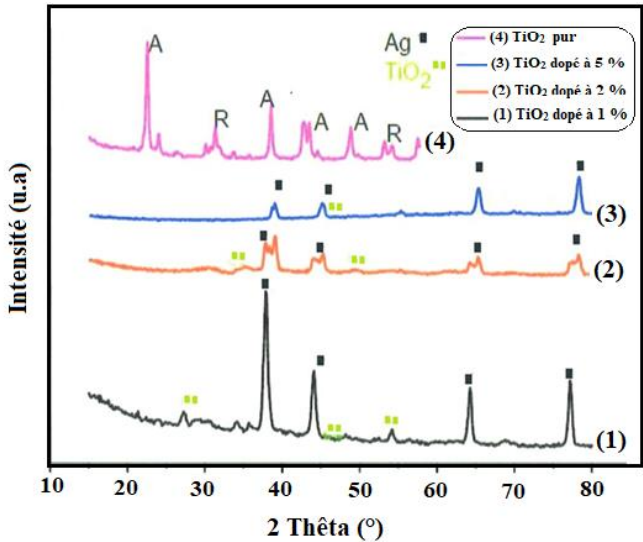


Fig. 6 – Spectres DRX pour les nano-poudres de  $\text{TiO}_2$  pure (4) et dopées ( $\text{Ag-TiO}_2$ ) avec Ag : (1): 1%, (2): 2% et (3): 5%.

3.3.2 Détermination de la taille des cristallites

Les valeurs de taille des grains calculées à partir de l'équation de Scherrer sont regroupées dans le tableau 2 suivant.

Tableau 2 – Valeurs des tailles des cristallites (nm) de  $\text{TiO}_2$  traitée à différents pourcentages molaires d'Ag.

Echantillons	Concentration par Phases	2 $\theta$ (°)	Intensité	FWHM (°)	D (nm)	D <sub>moyen</sub> (nm)
Ag- $\text{TiO}_2$	1%	37.89457	4598.748	0.60679	13.09232	12.57543
		44.08347	2504.161	0.65881	12.05854	
		77.222	1911.912	0.53037		
Ag- $\text{TiO}_2$	2%	38.94764	2144.431	0.78666	10.71152	10.0419
		45.09727	1390.685	0.98242	8.755791	
		65.18668	822.4535	0.88468	10.60464	
Ag- $\text{TiO}_2$	5%	65.26272	790.8328	0.56811	16.60464	15.38431
		65.2609	1236.921	0.76102	12.39542	
		78.22298	1191.926	0.59690	17.15286	

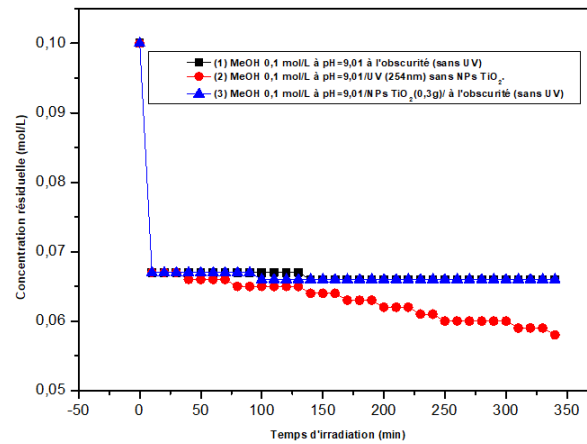
Le tableau 2 présente l'influence de la concentration en Ag sur la taille des cristallites. Nous constatons globalement une diminution de la taille des grains à faible taux de dopage, puis une augmentation pour la concentration 5%, car à cette concentration beaucoup de molécules d'anatase se transforment en rutile, ce qui peut influencer sur la taille des cristallites [27].

3.4 Évaluation de l'activité photocatalytique des nanocristaux « sol-gel » de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{Ag-TiO}_2$  dans la dégradation du méthanol.

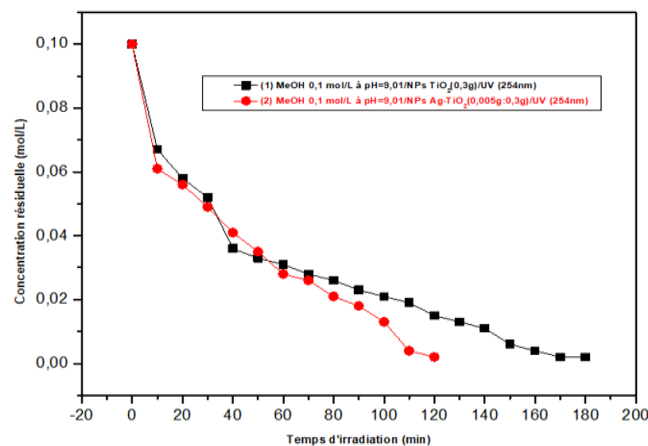
Les différents procédés de la dégradation du  $\text{CH}_3\text{OH}$ , selon la présence ou non d'eau, ses intermédiaires et ses sous-produits de la dégradation, avec formation de radicaux libres, tels que  $^{\circ}\text{OH}$ ,  $^{\circ}\text{H}$  ou  $^{\circ}\text{O}_2$  etc., sont explicités suivant les équations des réactions dans les travaux antérieurs [28-32].



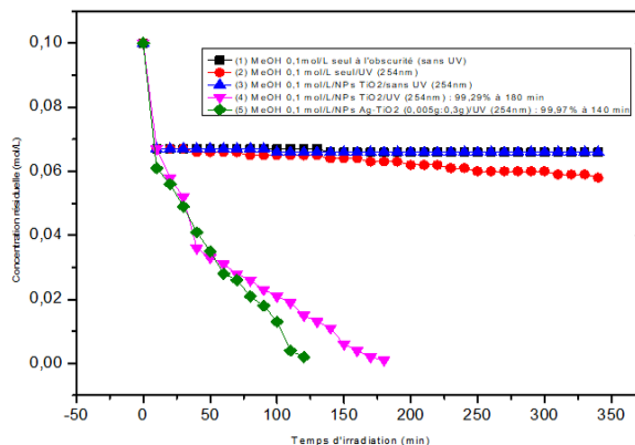
Les densités optiques  $\text{CH}_3\text{OH}$  0,1 mol/L,  $\text{pH}=9,01$ ,  $\lambda_{\text{max}}=286$  nm/NPs « sol-gel »  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ag-TiO}_2$  /UV (254nm), ont été prélevées et lues respectivement pendant 180 min et 140 min sur 340 min d'irradiation UV, toutes les 10 minutes, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis de marque JENWAY 7410 et 7415.



**Fig. 7 – Graphique de la Cinétique de dégradation de MeOH en voie humide ou en solution aqueuse (0,1 mol/L,  $\text{pH}=9,01$ , 500mL) – (1) : à l'obscurité et à l'absence de NPs- $\text{TiO}_2$  et de  $\text{Ag-TiO}_2$  – (2) : MeOH/UV (254nm), à l'absence de catalyseur - (3) : MeOH/NPs  $\text{TiO}_2$  sans UV (254 nm).**



**Fig. 8 – Graphique de la cinétique de dégradation de MeOH en voie humide ou en solution aqueuse (0,1 mol/L,  $\text{pH}=9,01$ , 500mL) – (1) : en présence de NPs- $\text{TiO}_2$ /UV (254nm) – (2) : en présence de  $\text{Ag-TiO}_2$ /UV (254nm).**



**Fig. 9 – Graphique global : Cinétique de la dégradation de MeOH en voie humide ou en solution aqueuse (0,1 mol/L,  $\text{pH}=9,01$ , 500mL,  $\lambda=286$  nm) à l'absence ou en présence des nanocristaux de  $\text{TiO}_2$  (seul),  $\text{Ag}^+$  -  $\text{TiO}_2$  (dopé) et de la lumière UV (254 nm).**

### 3.5 Interprétation des résultats

L'examen minutieux des figures précédentes nous renseigne :

- qu'il n'y a pas de dégradation du méthanol en phase humide à l'absence de la lumière UV-visible et des catalyseurs (des nanocristaux « sol-gel » de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Ag-TiO}_2$ ) ;
- qu'aucune dégradation n'a eu lieu en utilisant le dioxyde de titane seul dans le noir, c'est-à-dire sans l'illumination par les lampes UV ;
- cette observation traduit le caractère photo induit de la réaction de dégradation où le catalyseur ne peut s'activer qu'en présence de la lumière UV et produire dans la bande de conduction (BC) des trous positifs  $h^+$  comme déjà signalé par de nombreux chercheurs dans la littérature ;
- que l'activité photocatalytique est un peu lente en présence de nanocristaux « sol-gel » de  $\text{TiO}_2$  seul, soit 99.3 % à 180 min d'irradiation UV. L'utilisation d'un matériau semi-conducteur de  $\text{TiO}_2$  sous radiation UV car  $\text{H}_2\text{O}$  sous UV produit les  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{TiO}_2$  sous UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) s'excite en produisant les  $e^-$  et les trous  $h^+$  ayant un pouvoir oxydant fort. En outre,  $h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^\bullet$ . En conséquence, l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  comme photocatalyseur permet de produire beaucoup de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  dans le milieu ; ce qui permet une dégradation efficace des polluants organiques. Le  $\text{TiO}_2$  est un semi-conducteur dont la valeur de la bande interdite (Gap) se situe aux alentours de 3 eV, réductible par dopage. Ainsi, lorsque  $\text{TiO}_2$  est soumis à une illumination UV, il se produit la formation de pair électron (négatif)-trou (positif). Les porteurs de charge ainsi créés ( $e^-$ ,  $h^+$ ) peuvent, s'ils ne se recombinent pas, être piégés par le titane ou les groupements hydroxyles de surface. En présence d'oxygène et d'eau, les porteurs piégés forment alors des radicaux libres ( $\text{OH}^\bullet$ , par exemple) qui sont des espèces très oxydantes susceptibles de minéraliser les polluants organiques [9, 12, 32].
- Tandis que cette activité révèle que la dégradation s'est améliorée en présence de nanocristaux dopés  $\text{Ag}^+$ -  $\text{TiO}_2$  dopé, soit 99.966 % à 140 min d'irradiation UV. Il s'observe qu'en dopant le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  par certains métaux de transition tel que l'argent, qui piège des électrons favorisant ainsi, le prolongement du temps de vie du trou ( $h^+$ ) soit et accentue davantage de la dégradation du méthanol [9, 11, 12, 32].

Il en résulte qu'en présence de  $\text{TiO}_2$ , on note une disparition totale du  $\text{CH}_3\text{OH}$  après des durées variables d'irradiations UV à  $\lambda_{\text{max}}=254\text{nm}$ . Les particules de  $\text{TiO}_2$  sont à l'origine de cette activation catalytique. Elles absorbent les radiations UV pour donner naissance à des espèces très réactives qui occasionnent la dégradation du polluant  $\text{CH}_3\text{OH}$  en solution.

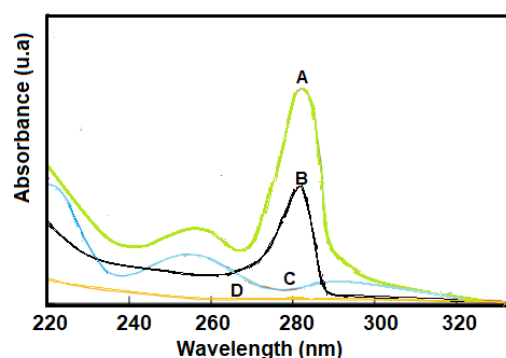


Fig. 10 – Photographie des spectres d'absorption du méthanol ( $\text{MeOH}$ ) et des produits de photodégradation.

En présence d'humidité ou en solution aqueuse de  $\text{CH}_3\text{OH}$  0.1 mol/L à pH = 9.01, la transformation du  $\text{CH}_3\text{OH}$  en produit final  $\text{CO}_2$  suivi de plusieurs étapes comme l'abondance des données de la littérature en parle. C'est pourquoi, une expérience a été conçue afin de suivre l'évolution des bandes d'absorption des différents produits de dégradation du méthanol sous photocatalyse en fonction du temps d'irradiation. Les résultats de la figure 10 montrent que le méthanol a été détruit ou minéralisé en produits finaux, qui sont probablement les molécules d'eau, le dioxyde de carbone ou le méthyle formate (ou le formiate de méthyle) et les ions inorganiques [29, 31]. On peut bien voir dans les spectres qu'avant traitement

photocatalytique le composé présent dans la solution qui est le méthanol a absorbé à  $\lambda_{\max}=286$  nm et après traitement photocatalytique, on peut observer qu'après approximativement chaque 45 minutes d'irradiation en présence de  $\text{Ag}^+-\text{TiO}_2$  un abattement du pic d'absorption du méthanol initial avec production de nouveaux produits (B, C et D). Ce phénomène se traduit par le déplacement de longueurs d'onde (dont les valeurs ne sont pas mentionnées dans le spectre, mais signalées en guise d'information).

En effet, avant traitement photocatalytique le méthanol en solution (A) absorbait à  $\lambda_{\max}=286$  nm et après traitement photocatalytique, trois pics peuvent être observées (B :  $\lambda_{\max 1}=272$  nm ; C :  $\lambda_{\max 2}=238$  nm et D :  $\lambda_{\max 3}=124$  nm).

En définitive, comme il s'agit de la pollution des eaux, l'option a été de travailler en milieu aqueux pollué sous photocatalyse en présence de  $\text{Ag}^+-\text{TiO}_2$  pour améliorer l'abattement de méthanol et la dépollution des eaux [8].

## 4 Conclusion et perspectives

La méthode « sol-gel » a été utilisée avec les réactifs peu coûteux pour préparer les nanocristaux de  $\text{TiO}_2$  intrinsèque et extrinsèque de  $\text{Ag}^+-\text{TiO}_2$ . Les nanocristaux de  $\text{TiO}_2$  préparés (de cristallisation à 87,2% anatase et 12,8% rutile à 700 °C) ont révélé une dégradation un peu plus rapide que le  $\text{TiO}_2$  P25 « Degussa P25 ». Ce léger écart peut être dû au pourcentage élevé de l'anatase dans le matériau obtenu.

En définitive, nous avons noté une disparition totale du  $\text{CH}_3\text{OH}$  en présence de nanocristaux de  $\text{TiO}_2$  intrinsèque et de  $\text{Ag}^+-\text{TiO}_2$  après des durées variables d'irradiations UV à  $\lambda_{\max}=254\text{nm}$ , soit 99.3 % à 180 min et 99.966 % à 140 min d'irradiation UV respectivement, ce qui confirme que le catalyseur dopé améliore nettement le taux de dégradation du méthanol pris comme model de polluant.

## Remerciements

Les auteurs remercient les Chefs de Travaux Gérard Mata, Clément Mbadiko, Cyprien Lukukula, Mbusa et Justin Ndolhu Mbafele respectivement des laboratoires de chimie physique, biochimie alimentaire, et microbiologie ou de contrôle des médicaments et des denrées alimentaires de l'Université de Kinshasa pour leurs différentes contributions.

## RÉFÉRENCES

- [1]- C.W. Babbitt, A. Pacheco, A.S. Lindner, Methanol removal efficiency and bacterial diversity of an activated carbon biofilter. *Bioresource Technology*, 100(24) (2009) 6207-6216. doi:10.1016/j.biortech.2009.06.110.
- [2]- EPA, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Category: Pulp and Paper Production. *Effluent Limitations Guidelines, Final Rules 40 CFR, 63* (1998) 430.
- [3]- EPA. Toxics Release Inventory (TRI) Program. (2004); Available from: <https://www.epa.gov/toxics-release-inventory-tri-program>.
- [4]- T. Essayagh, M. Bahalou, M. Essayagh, S. Essayagh, Profil épidémiologique d'une intoxication au méthanol, El-Hajeb, Maroc. *Revue d'Épidémiologie et de Santé Publique*, 70 (2022) S232. doi:10.1016/j.respe.2022.06.250.
- [5]- J.V. Ashurst, T.M. Nappe. Methanol Toxicity. (2023); Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK482121/>.
- [6]- R.J. Nelson, C.L. Flakker, D.S. Muggli, Photocatalytic oxidation of methanol using titania-based fluidized beds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69(3) (2007) 189-195. doi:10.1016/j.apcatb.2006.06.021.
- [7]- D.K. Sari, S. Kuwahara, Y. Tsukamoto, H. Hori, N. Kunugita, K. Arashidani, H. Fujimaki, F. Sasaki, Effect of prolonged exposure to low concentrations of formaldehyde on the corticotropin releasing hormone neurons in the hypothalamus and adrenocorticotrophic hormone cells in the pituitary gland in female mice. *Brain Research*, 1013(1) (2004) 107-116. doi:10.1016/j.brainres.2004.03.070.
- [8]- G. Ekoko Bakambo, J. Muswema Lunguya, A. Mbongo Kimpanza, N. Nzazi Kambamba, F. Nduku Mafwa, D. Musengele Bilasi, P. Kidingi Kambasi, T. Ndonganzadi, P. Mukiatom, Characterization of Multinoporouss Pt- $\text{TiO}_2$  Thin Films Fabricated by a Three-Step Electrochemical Technique. *American Journal of Nanosciences*, 5(1) (2019) 9-17.
- [9]- G. Ekoko Bakambo, J. Muswema Lunguya, J. Lobo Kanza-Kanza, O. Mvele Muamba, N. Nzazi Kambamba, F. Nduku Mafwa, D. Musengele Bilasi, T. Ndonganzadi, P. Mukiatom, G. Mata Niasa, Nickel Oxide Nanocrystalline Fabricated Under Gamma Irradiation and Its Photocatalytic Investigation for Textile Azo Dye Degradation.

- Advances in Materials, 8(3) (2019) 112-119. doi:10.11648/j.am.20190803.13.
- [10]- Ekoko Bakambo, J. Shen, X. R. Sun, D. Liu, M. Li, S. Yao, WITHDRAWN: Effect of additive oxidant agent on the discoloration and mineralization of acid orange 7 by using iron-doped titanium dioxide produced by re-anodization method. Chemical Engineering Journal, (2007). doi:10.1016/j.cej.2007.05.050.
- [11]- L.B. Ali, M. Dakkach, M. Khaddor, A. Atlamsani, M.S. El Begrani, Dégradation photochimique du colorant alizarine par des nanomatériaux à base de TiO<sub>2</sub> ou ZnO tous seuls ou modifiés avec le Pr<sup>3+</sup> préparés en milieu polyol (Photochemical degradation of alizarin dye using nanomaterials based on TiO<sub>2</sub> or ZnO alone or modified, (2014). Journal of Materials and Environmental Science, 5 (2014) 2113-2121.
- [12]- S.K. Mohamed, A.M. Bashat, H.M. Hassan, N. Ismail, W.M. El Rouby, Optimizing the performance of Au y/Ni x/TiO<sub>2</sub> NTs photoanodes for photoelectrochemical water splitting. RSC Advances, 13(20) (2023) 14018-14032. doi:10.1039/D3RA02011H.
- [13]- K.K. Saini, S.D. Sharma, Chanderkant, M. Kar, D. Singh, C.P. Sharma, Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films derived by sol–gel dip coating process. Journal of Non-Crystalline Solids, 353(24) (2007) 2469-2473. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.017.
- [14]- A. Cenovar, P. Paunovic, A. Grozdanov, P. Makreski, E. Fidancevska, Preparation of nano-crystalline TiO<sub>2</sub> by Sol-gel method using titanium tetraisopropoxide (TTIP) as a precursor. Advances in Natural Science: Theory & Applications, 1(2) (2012) 133-142.
- [15]- P. Paunović, A. Grozdanov, P. Makreski, G. Gentile, Structural Changes of TiO<sub>2</sub> as a Result of Irradiation by E-Beam and X-Rays. Journal of Engineering Materials and Technology, 142(4) (2020). doi:10.1115/1.4046944.
- [16]- M. Yokozawa, H. Iwasa, I. Teramoto, Vapor Deposition of TiO<sub>2</sub>. Japanese Journal of Applied Physics, 7(1) (1968) 96. doi:10.1143/JJAP.7.96.
- [17]- C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors. Journal of Non-Crystalline Solids, 100(1) (1988) 65-76. doi:10.1016/0022-3093(88)90007-5.
- [18]- J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Progress in Solid State Chemistry, 18(4) (1988) 259-341. doi:10.1016/0079-6786(88)90005-2.
- [19]- M.S. Bégin-Colin, M.Z. SAAD, M.J. Brendlé, M.T. ROQUES-CARMES, M.T. HAMIEH, M.F. VILLIERAS, M.J. TOUFAILY, Modification contrôlée des propriétés cristallochimiques et physico-chimiques de matériaux nanostructurés à base de TiO<sub>2</sub> pour la maîtrise des propriétés photocatalytiques. (2013).
- [20]- E. Traversa, M.L. Di Vona, P. Nunziante, S. Licoccia, T. Sasaki, N. Koshizaki, Sol-Gel Preparation and Characterization of Ag-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Thin Films. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 19(1) (2000) 733-736. doi:10.1023/A:1008787412057.
- [21]- B. Choudhury, A. Choudhury, Local structure modification and phase transformation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles initiated by oxygen defects, grain size, and annealing temperature. International Nano Letters, 3(1) (2013) 55. doi:10.1186/2228-5326-3-55.
- [22]- A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia, R. Ceccato, L. Palmisano, Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl<sub>4</sub> in aqueous chloride solutions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 317(1) (2008) 366-376. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.11.005.
- [23]- H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. The Journal of Physical Chemistry B, 104(15) (2000) 3481-3487. doi:10.1021/jp000499j.
- [24]- S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, A simple synthesis and room-temperature magnetic behavior of Co-doped anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 302(2) (2006) 448-453. doi:10.1016/j.jmmm.2005.10.005.
- [25]- Y. Djaoued, S. Badilescu, P.V. Ashrit, D. Bersani, P.P. Lottici, J. Robichaud, Study of Anatase to Rutile Phase Transition in Nanocrystalline Titania Films. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 24(3) (2002) 255-264. doi:10.1023/A:1015357313003.
- [26]- S.I. Mogal, V.G. Gandhi, M. Mishra, S. Tripathi, T. Shripathi, P.A. Joshi, D.O. Shah, Single-Step Synthesis of Silver-Doped Titanium Dioxide: Influence of Silver on Structural, Textural, and Photocatalytic Properties. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(14) (2014) 5749-5758. doi:10.1021/ie404230q.
- [27]- T. Noguchi, A. Fujishima, P. Sawunyama, K. Hashimoto, Photocatalytic Degradation of Gaseous Formaldehyde Using TiO<sub>2</sub> Film. Environmental Science & Technology, 32(23) (1998) 3831-3833. doi:10.1021/es980299+.

- 
- [28]- G.A. Santamaría Juárez, E. Gómez Barojas, E. Quiroga-González, E. Sánchez-Mora, J.D. Santamaría-Juárez, Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide/Titanium Dioxide Composites by Hydrothermal Method. *European Journal of Engineering and Technology Research*, 4(9) (2019) 165-173. doi:10.24018/ejeng.2019.4.9.1364.
- [29]- S.H. Esmaili. Application des mousses alvéolaires en photocatalyse: étude de la dégradation du méthanol. Thèse de Doctorat. Université de Strasbourg, 2011.
- [30]- D. Georgescu, L. Baia, O. Ersen, M. Baia, S. Simon, Experimental assessment of the phonon confinement in TiO<sub>2</sub> anatase nanocrystallites by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(7) (2012) 876-883. doi:10.1002/jrs.3103.
- [31]- E. Piera, J.A. Ayllón, X. Doménech, J. Peral, TiO<sub>2</sub> deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol. *Catalysis Today*, 76(2) (2002) 259-270. doi:10.1016/S0920-5861(02)00224-9.
- [32]- S. Abbad. Study of the effect of doping and synthesis parameters of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders prepared by sol-gel on physical and photo-catalytic properties. Etude de l'effet du dopage et des parametres de synthese de poudres nanocristallines de TiO<sub>2</sub> preparees par sol-gel sur les proprietes physiques et photo-catalytiques. Thèse de Doctorat. Université d'Angers, Universite Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, Algerie, 2022.