

---

# Photo-dégradation de l'Acide Orange 7 par des Nanotubes de Dioxyde de Titane

**Komla Oscar Awitor, Salah Rafqah, Yves Sibaud .**

*IUT – Université Clermont 1  
Département Mesures Physiques  
Campus des Cézeaux, 63172 Aubière Cedex  
koawitor@iut.u-clermont1.fr*

**Section de rattachement : 33  
Secteur : Secondaire**

**RÉSUMÉ.** Des nanotubes de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) ont été fabriqués par anodisation d'une feuille de titane dans une solution d'acide fluorhydrique et ensuite recuits à différentes températures entre  $300^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ . Nous avons cherché dans ce travail la corrélation entre la structure cristalline des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  et leur capacité à photo-dégrader une solution d'acide orange 7. La couche de nanotubes a été caractérisée par microscopie électronique à balayage et par la diffraction des RX. Après le recuit à  $500^\circ\text{C}$ , les fractions massiques de l'anatase et du rutile sont respectivement de l'ordre de 55% et 45%. La couche recuite à  $500^\circ\text{C}$  montre une meilleure activité photo-catalytique.

*MOTS-CLÉS : Nanotubes de dioxyde de titane, Acide orange 7, anatase, rutile, photo-catalyse.*

## **1. Introduction**

Le dioxyde de titane est un semiconducteur qui a un impact environnemental indéniable. Ses activités photo catalytiques ont été utilisées pour la purification de l'air et la dépollution de l'eau (Ryu et al, 2008). Des applications récentes de ce matériau concernent la destruction photo sélective des bactéries et des cellules cancéreuses (Yu et al, 2002), des surfaces auto nettoyantes (Awitor et al, 2008), des cellules de Graetzel ( Mor et al, 2006). Le dioxyde de titane existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase et le brookite. L'anatase est la forme structurale qui semble montrer une bonne activité photo catalytique. Un des facteurs clés dans la détermination de l'activité

photo catalytique de  $\text{TiO}_2$  est sa surface spécifique (Awitor et al, 2007). La fabrication des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  répondait à cette attente. Nous présentons nos récents résultats sur l'élaboration et la caractérisation des nanotubes de dioxyde de titane fabriqués par voie électrochimique. Ces tubes ont été obtenus par anodisation d'une feuille de titane dans une solution d'acide fluorhydrique et ensuite recuits à différentes températures entre  $300^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ . La couche de nanotubes a été caractérisée par microscopie électronique à balayage et par la diffraction des RX. Nous nous sommes servis d'une solution aqueuse d'acide orange 7 de concentration  $5 \times 10^{-5}$  M pour tester la capacité de photo-dégradation des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . Dans ce travail, nous présentons d'une part les caractéristiques morphologiques et structurales des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  et d'autre part l'étude de l'activité photo-catalytique.

## **2. Techniques expérimentales**

Pour fabriquer les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  nous avons utilisé une feuille de titane de  $25 \mu\text{m}$  d'épaisseur et de pureté 99,6% de marque Goodfellow. Elle est nettoyée par ultrason successivement dans le trichloroéthylène, l'acétone, le méthanol et ensuite rincée dans l'eau dés ionisée puis séchée sous courant d'azote. L'anodisation de la feuille de titane est réalisée à la température de  $20^\circ\text{C}$  dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique 0,4 % en masse sous une différence de potentiel constante de 20 V.

La structure cristalline et les phases de la couche de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  ont été déterminées à l'aide d'un diffractomètre, Scintag XRD X'TRA équipé d'un tube à anticathode de cuivre. La morphologie de la couche de nanotubes a été caractérisée par microscopie électronique à balayage, JEOL LSM-880.

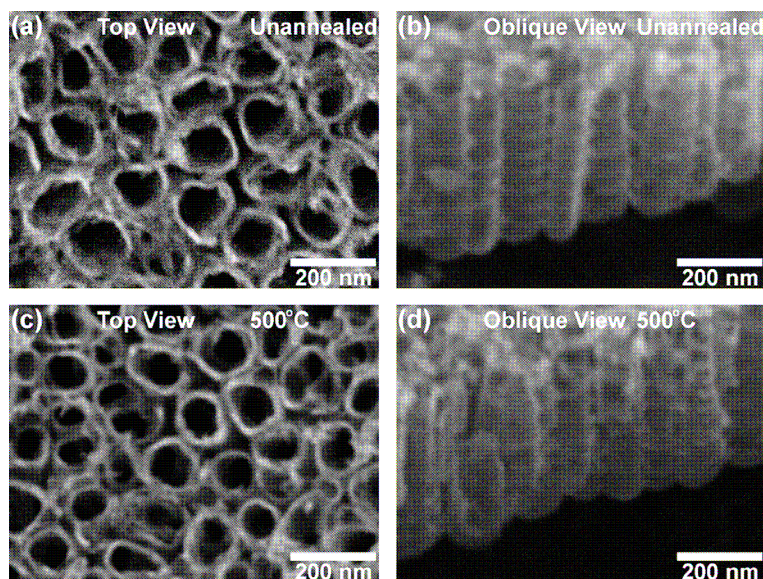
Pour l'étude de la photo-catalyse, un échantillon de surface active  $6,5 \text{ cm}^2$  est immergé dans 15 mL d'acide orange-7 de concentration  $5 \cdot 10^{-5}$  M placé dans un tube de verre Pyrex. L'ensemble est irradié avec une lampe fluorescente poly chromatique Philips TDL 15 W/05, émettant entre 300 et 450 nm. Nous avons suivi par chromatographie liquide haute performance la décroissance de l'absorbance de la solution à 254 nm.

## **3. Résultats et discussions**

### **3.1. Les caractéristiques de la couche de nanotubes de $\text{TiO}_2$**

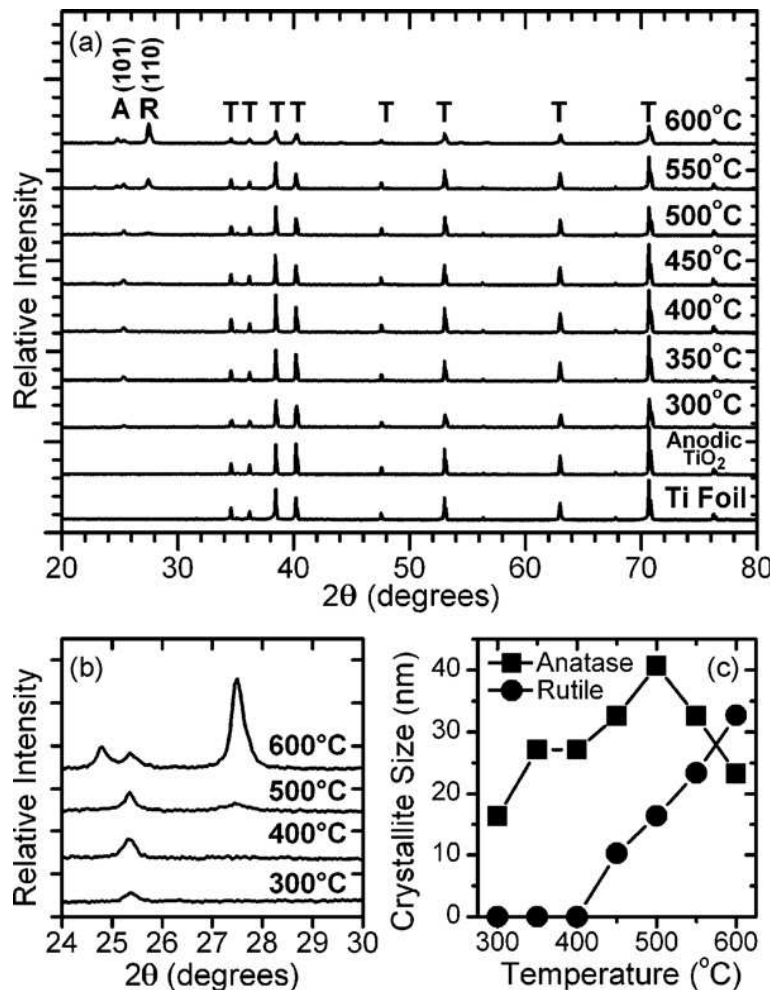
La figure 1 montre les images des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  obtenus par oxydation d'une feuille de titane. Nous observons un réseau de nanotubes ordonnés sur la feuille de titane avec couche de barrière d'oxyde séparant les nanotubes et la feuille de titane. La

figure 1 (a) montre la vue de dessus des nanotubes non recuits avec 100 nm environ de diamètre. La figure 1 (b) montre une vue oblique ( $55^\circ$  par rapport à la normale) des nanotubes non recuits. La hauteur des tubes est d'environ 430 nm. La figure 1 (c et d) montre les vues de dessus et oblique après le recuit des nanotubes à  $500^\circ\text{C}$ . Nous constatons que les dimensions et la forme des nanotubes n'ont pas été affectées par le recuit à  $500^\circ\text{C}$ .



**Figure 1.** Images MEB des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . (a) et (c) représentent la vue de dessus avant et après recuit à  $500^\circ\text{C}$ . (b) et (d) représentent la vue oblique ( $55^\circ$  par rapport à la normale) avant et après recuit.

Sur la figure 2 nous résumons les caractérisations par la diffraction X de la feuille de titane et de la couche des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  avant et après recuit à différentes températures sous atmosphère de dioxygène pendant 1h. L'échantillon non recuit montre uniquement des pics provenant de la feuille de titane sous la couche des nanotubes. Dans le but de convertir la phase amorphe en phase cristalline, nous avons recuit les échantillons entre  $300\text{-}600^\circ\text{C}$  par pas de  $50^\circ\text{C}$ . La raie caractéristique de l'anatase (101) apparaît à  $300^\circ\text{C}$  alors que celle du rutile (110) apparaît à  $500^\circ\text{C}$ . Les détails de ces raies sont montrés dans la figure 2 (b).



**Figure 2.** (a) diffractogrammes des nanotubes de TiO<sub>2</sub> avant et après recuit à différentes températures, anatase (A), rutile (R) , titane (T). (b) évolution de la raie (101) d’anatase et de la raie (110) du rutile entre 300-600 °C. (c) variation de la taille des cristallites d’anatase et celle du rutile en fonction de la température.

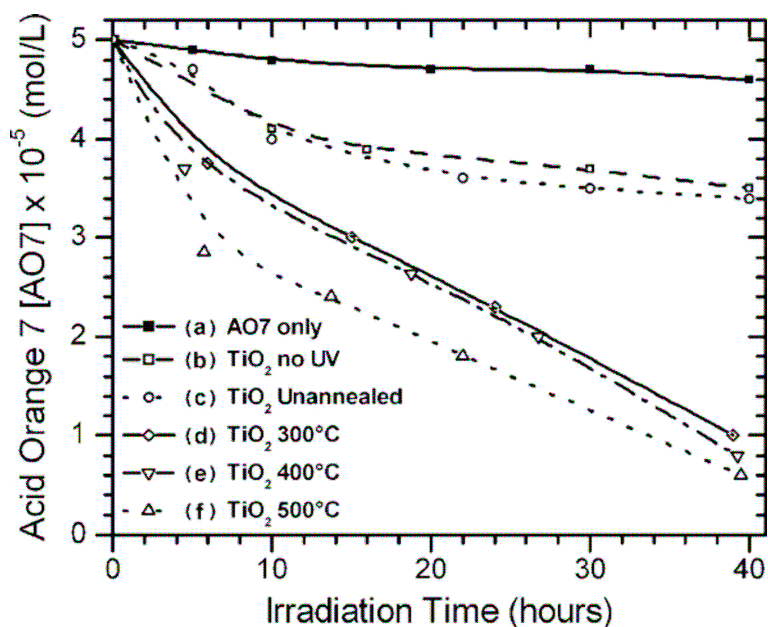
La dimension des cristallites  $D$  suivant la normale au plan est donnée par la relation de Scherrer :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la raie  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\theta$  l'angle de diffraction de Bragg et  $\beta$  la largeur à mi-hauteur du pic. Nous avons calculé l'évolution des dimensions cristallines en considérant la largeur à mi-hauteur de la raie (101) d'anatase et celle de la raie (110) du rutile. Sur la figure 2(c) nous donnons la taille des cristallites en fonction de la température de recuit. Nous remarquons que la taille des cristallites d'anatase varie de 17 nm à 40 nm entre 300 °C et 500 °C. Celle du rutile est de 17 nm à 500 °C. La taille des cristallites d'anatase diminue après 500 °C alors que celle du rutile augmente. A 500 °C la proportion massique anatase : rutile est de 55 : 45. Ce rapport massique décroît respectivement à 30 : 70 et puis à 20 : 80 après recuits d'une heure à 550 °C et 600 °C. Nous avons observé qu'à 500 °C les dimensions et la morphologie des nanotubes ne changent pas alors que la structure cristalline a clairement changé.

### 3.2. *Etude de l'activité photo-catalytique*

Sur la figure 3, nous avons résumé la photo-dégradation de l'AO7 en présence des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  sous différentes conditions opératoires. Ceci montre la variation de la concentration de l'AO7 en fonction du temps d'irradiation. Les mesures sont effectuées en suivant l'évolution de l'absorbance de la solution à 254 nm. La courbe (a) de la figure 3 montre la photo-dégradation de l'AO7 sous irradiation UV sans la présence de  $\text{TiO}_2$ . On observe que l'AO7 n'est pas substantiellement dégradé. La courbe (b) montre que la diminution de la concentration de l'AO7 en présence des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  après 40h sans irradiation UV est d'environ 20 %. L'adsorption de l'AO7 par les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  n'est donc pas négligeable. La courbe (c) montre la variation de la concentration d'AO7 sous irradiation UV en présence des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  non recuits. Nous observons uniquement l'effet d'adsorption. Les courbes (d), (e) et (f) illustrent la photo-dégradation de l'AO7 après que les échantillons ont été recuits respectivement à 300 °C, 400 °C et 500 °C. Nous observons la décoloration complète de la solution d'AO7 au bout de 40h. Ces résultats montrent que les molécules organiques sont détruites lorsque la solution est irradiée avec des UV en présence des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  recuits. Nous observons une activité photo-catalytique significative pour l'échantillon recuit à 500 °C. A cette température, nous avons montré que le rapport massique anatase : rutile est d'environ 55 : 45 et les cristallites d'anatase atteignent leur taille maximale de 40 nm. Il semble que les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  montrent une bonne activité photo-catalytique lorsqu'ils sont composés de phases cristallines (anatase et rutile) avec un excès d'anatase.



**Figure 3.** Photo-dégradation de la solution d'AO7 sous différentes conditions expérimentales.

#### 4. Conclusion

Nous nous sommes servis d'une solution d'acide orange 7 comme d'une sonde pour tester la capacité de photo-dégradation des nanotubes de TiO<sub>2</sub>. L'anodisation d'une feuille de titane donne une couche composée de nanotubes de TiO<sub>2</sub> auto-organisés. Les nanotubes de TiO<sub>2</sub> recuits à 500 °C pendant une heure sous atmosphère de dioxygène montrent une activité photo-catalytique élevée. A cette température, la proportion en masse de la phase anatase est de 55% alors que celle de rutile est de 45% et la taille des cristallites d'anatase d'environ 40 nm est maximale.

## **Bibliographie**

Awitor O. K., Rivaton A, Gardette J.-L., Down A.J, Johnson. M.B., Thin Solid Films 516 (2008) 2286–2291.

Awitor O. K, Laveran. H., Jonhson M. B., Annales de Chimie – Science des Matériaux, (2007) 32-1.

Mor G. K., Shankar K., Paulose M., Varghese K. O., Grimes C., Nano Lett., Vol. 6, No. 2, 2006, 215-218

Yu J. C., Tang Y. H., Ju J., Chan H. C., Zhang L., Yie Y., Wang H., Wong S. P., Bactericidal and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel and reverse micelle methods, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 153 (2002) 211-219.