

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**Université Ibn Khaldoun - Tiaret**  
Faculté des Sciences de la Matière  
Département de Physique

## **Mémoire**

*Pour obtenir le diplôme de  
Master II*

*Filière Physique  
Spécialité : Physique des Matériaux*

**CHETOUANE Fatima**

Sujet :

**Contribution à l'étude du nano-TiO<sub>2</sub> : Méthodes de  
synthèses et applications**

Soutenu le 29 Juin 2021

Devant le jury :

Mr Belarbi Habib

Professeur

Président

Mr Halis Ladjel

M.A.A

Examineur

Mr Baghdad Rachid

Professeur

Encadrant

Année universitaire : 2020-2021

## الحمد لله

*El Hamdou li ALLAH qui nous a guidés par sa volonté et sa miséricorde vers  
le chemin de la lumière et le savoir.*

*A nos parents et à toute notre famille...*

### Remerciements

Je tiens à remercier vivement le Professeur **R. Baghdad** pour avoir accepté de diriger mon travail de Master, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de mon mémoire master.

Je remercie très sincèrement le Professeur **H. Belarbi**, pour ses enseignements et pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de mon mémoire de master.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Monsieur **L. Hallis**, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie vivement tous mes enseignants .....

Je remercie également tous mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de mon travail.

إذا فتح لك وجهة من التعرف فلا تبال معها إن قل عمك، فإنه ما فتحها لك إلا وهو يريد أن يتعرف ”  
إليك، ألم تعلم أن التعرف هو مورده عليك، والأعمال أنت مهديها إليه! وأين ما تهديه إليه مما هو  
“مورده عليك؟

*« Si Dieu t'ouvre un accès à la connaissance, muni de cette faveur, ne t'inquiète pas de la diminution de tes bonnes œuvres. En effet Dieu ne t'a fait cette ouverture que parce qu'Il veut se faire connaître de toi. »*

"الحكم العطائية"  
ابن عطاء الله السكندري

## Sommaire

1- Introduction . . . . .	9
2- Propriétés du nano-TiO <sub>2</sub> . . . . .	15
3- Synthèse du nano-TiO <sub>2</sub> . . . . .	21
a- Synthèse par voie sol-gel. . . . .	21
b- Synthèse hydrothermale. . . . .	31
c- Synthèse par la sono-chimie . . . . .	40
d- Autres méthodes. . . . .	43
4- Applications du nano-TiO <sub>2</sub> . . . . .	44
a- Applications photocatalytiques. . . . .	44
b- Applications photovoltaïques. . . . .	52
5- Conclusion. . . . .	57
Références. . . . .	58
Annexe. . . . .	70
a- Principe de la synthèse par voie sol-gel. . . . .	71
b- Principe de la synthèse hydrothermale. . . . .	73
c- Principe de la synthèse par la sonochimie. . . . .	75

## *Préface*

*Pour alimenter une réflexion approfondie sur un sujet, il s'avère indispensable de prendre connaissance des faits et des opinions qui s'y rattachent. En d'autres termes, il s'agit d'acquérir et/ou de modifier des idées, au contact de celles des autres. La lecture est le moyen privilégié de communication de la pensée. Dans le cadre d'une recherche méthodique, se documenter équivaut donc à lire des concepts contenus dans des documents rédigés par d'autres.*

## Nomenclature

### Abbreviations:

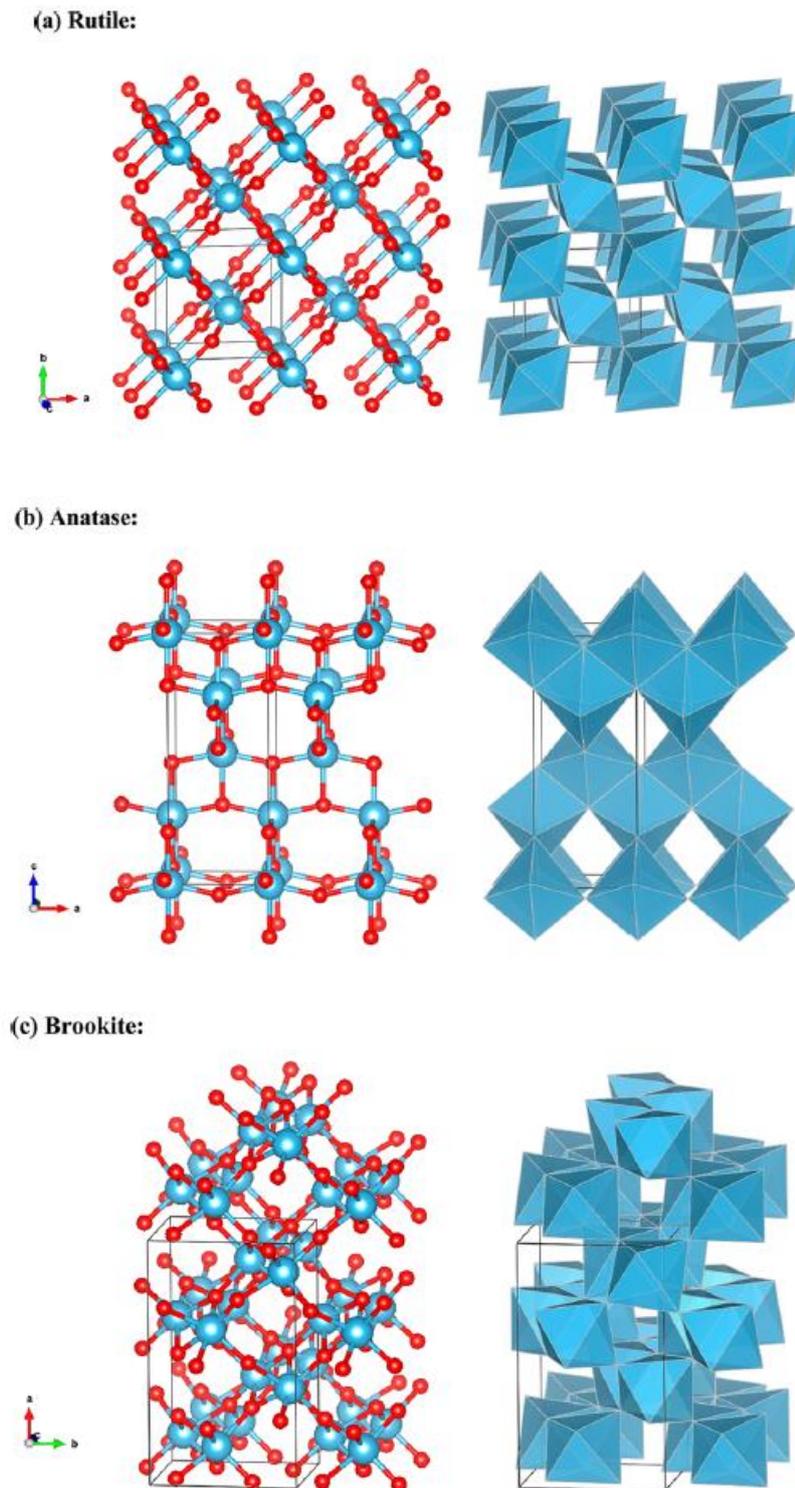
NPs	Nanoparticles
NMs	Nanomaterials
SEM	Scanning electron microscopy
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
TTC	Titanium tetrachloride
TTIP	Titanium tetraisopropoxide
EG	Ethylene glycol
MB	Methylene blue
TEM	Transmission electron microscopy
TiO <sub>2</sub>	Titanium dioxide, titania
RNP	Resulting nanoparticles
XRD	X-ray diffractometry
HRTEM	High-resolution transmission electron microscope
CHFS	Continuous hydrothermal flow synthesis
FTO	Fluorine-doped tin oxide
AFM	Atomic force microscopy
TENOH	Tetraethylammonium hydroxides
TANOH	Tetraalkylammonium hydroxides
Ag	Silver
Fe	Ferric
Au	Gold
TBNOH	Tetrabutylammonium hydroxides
NaOH	Sodium hydroxide
P25	Commercially available TiO <sub>2</sub>
EN	Ethylenediamine
FSP	Flame spray pyrolysis
TGA-DTA	Thermogravimetric-differential thermal analysis
Cu	Copper
BTCA	Butane tetracarboxylic acid
CA	Citric acid
NDMA	N-Nitrosodimethylamine
DSSC	Dye-sensitized solar cell
QDSSC	Quantum dot-sensitized solar cell
DSPC	Dye-sensitized photoelectrochemical cell
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
η <sub>SUN</sub>	Solar light-to-power conversion efficiency
JSC	Short-circuit photocurrent
UV	Ultraviolet
nm	Nanometer

mL	Milliliter
h	Hour
°C	Degree Celsius
K	Kelvin
MPa	Megapascals
Ks <sup>-1</sup>	Kelvin per second
mj m <sup>-2</sup>	Millijoule per square meter
TiCl <sub>4</sub>	Titanium tetrachloride
m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Meter square per gram
eV	Electron volts
OH·	Hydroxyl radical
·O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Super oxide anion
Ti	Titanium
°	Degree
<i>S. aureus</i>	Staphylococcus aureus
<i>E. coli</i>	Escherichia coli
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
N <sub>2</sub>	Nitrogen dioxide
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide
COD	Chemical oxygen demand
ROS	Reactive oxygen species
IR	Infrared
3D	Three dimensional
2D	Two dimensional
V	Volts
EPR	Electron paramagnetic resonance
TNTs	TiO <sub>2</sub> nanotubes
TEOH	Triethanol amine
pH	Power of hydrogen
<i>C. albicans</i>	Candida albicans
MO	Methyl orange
RB	Rhodamine
HRTEM	High-resolution transmission electron microscope
CHFS	Continuous hydrothermal flow synthesis
FTO	Fluorine-doped tin oxide
AFM	Atomic force microscopy
TENOH	Tetraethylammonium hydroxides
TANOH	Tetraalkylammonium hydroxides
Ag	Silver
Fe	Ferric
Au	Gold
TBNOH	Tetrabutylammonium hydroxides
NaOH	Sodium hydroxide
P25	Commercially available TiO <sub>2</sub>

EN	Ethylenediamine
FSP	Flame spray pyrolysis
TGA-DTA	Thermogravimetric-differential thermal analysis
Cu	Copper
BTCA	Butane tetracarboxylic acid
CA	Citric acid
NDMA	N-Nitrosodimethylamine
DSSC	Dye-sensitized solar cell
QDSSC	Quantum dot-sensitized solar cell
DSPC	Dye-sensitized photoelectrochemical cell
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
$\eta$ SUN	Solar light-to-power conversion efficiency
JSC	Short-circuit photocurrent

## 1- Introduction :

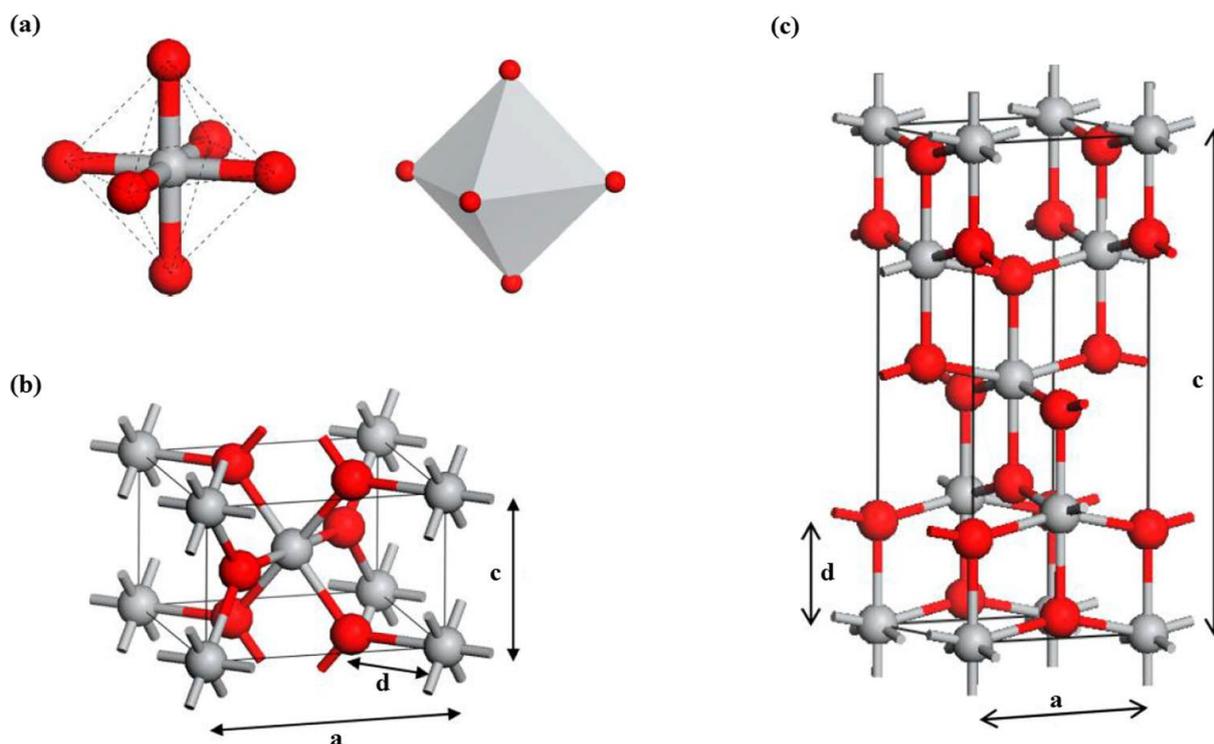
Au cours des dernières décennies,  $\text{TiO}_2$  (dioxyde de titane, titania) a été largement étudié et utilisé dans de nombreux domaines sous des applications variées allant des écrans solaires aux cellules photovoltaïques. Cela se produit en raison de ses propriétés physicochimiques, c'est-à-dire l'absorption de la lumière ultraviolette (UV) et un indice de réfraction plus élevé qui permet au  $\text{TiO}_2$  de fonctionner comme un matériau multifonctionnel. Les applications essentielles du  $\text{TiO}_2$ , telles que la dégradation et le fractionnement photo-catalytiques, les cellules photovoltaïques, les dispositifs électrochromiques, le stockage de l'hydrogène et les instruments de détection, ont suscité un intérêt massif et fait des progrès considérables dans la synthèse des nanomatériaux (MNs)  $\text{TiO}_2$ , ces dernières années (*Chen et al., 2012; Chen et Mao, 2007; Fujishima et al. 2000; Henderson et Lyubinetsky 2013; Pang et al. 2013; Schneider et al. 2014; Thompson et Yates 2006; Zhang et Yates 2012*). L'objectif principal de cette étude thématique est de démontrer une étude complète sur la synthèse et les applications des nanomatériaux (NMs)  $\text{TiO}_2$  qui peut fournir une information complète sur ce matériau intéressant pour les étudiants et les chercheurs expérimentés, comme une référence précieuse dans le domaine de la recherche. Au cours des dernières années, de nombreux articles de synthèse ont été publiés sur  $\text{TiO}_2$ , par exemple (*He et Chen, 2012*) ont examiné les propriétés de nano- $\text{TiO}_2$  et analysé son rôle dans la photo-dégradation des polluants organiques. Ils ont également expliqué les effets du dopage, des modifications de surface, des techniques de synthèse et de nombreux autres paramètres opérationnels. Mais on croit toujours que cette approche est unique dans sa portée et qu'elle fournit une image complète pour la synthèse et les applications de nanomatériaux NMs- $\text{TiO}_2$ . Il semble assez raisonnable de supposer que cet examen stimulera de nouveaux concepts dans différents domaines liés à la recherche. Les articles suivants décrivent les études théoriques et expérimentales concernant les principales propriétés physicochimiques de différents NMs- $\text{TiO}_2$ . Dans certains cas, le  $\text{TiO}_2$  sous une structure cristalline pure massive, est considéré comme une référence. *Zhang et Banfield* ont expliqué les propriétés thermodynamiques, mécaniques et structurales des NMs- $\text{TiO}_2$  qui impliquaient de nombreuses phases cristallines, la stabilité de phase, les dislocations, la contraction et l'expansion des paramètres de réseau comme illustré à la **figure 1** (*Zhang et Banfield 2014*).



**Figure 1:** Structures de quelques phases  $\text{TiO}_2$ . (a) rutile, (b) anatase, (c) brookite (Zhang et Banfield 2014).

*Coppens et al.* ont présenté un bref aperçu des propriétés et des morphologies cristallines des nano-amas de polyoxotitanate qui impliquaient l'attachement au chromophore (*Coppens et al. 2014*). *Kapilashrami et al.* ont examiné les propriétés électroniques et optiques des nanoparticules (NPs)  $\text{TiO}_2$ . Ils ont discuté de l'effet dopant et expliqué la corrélation entre les

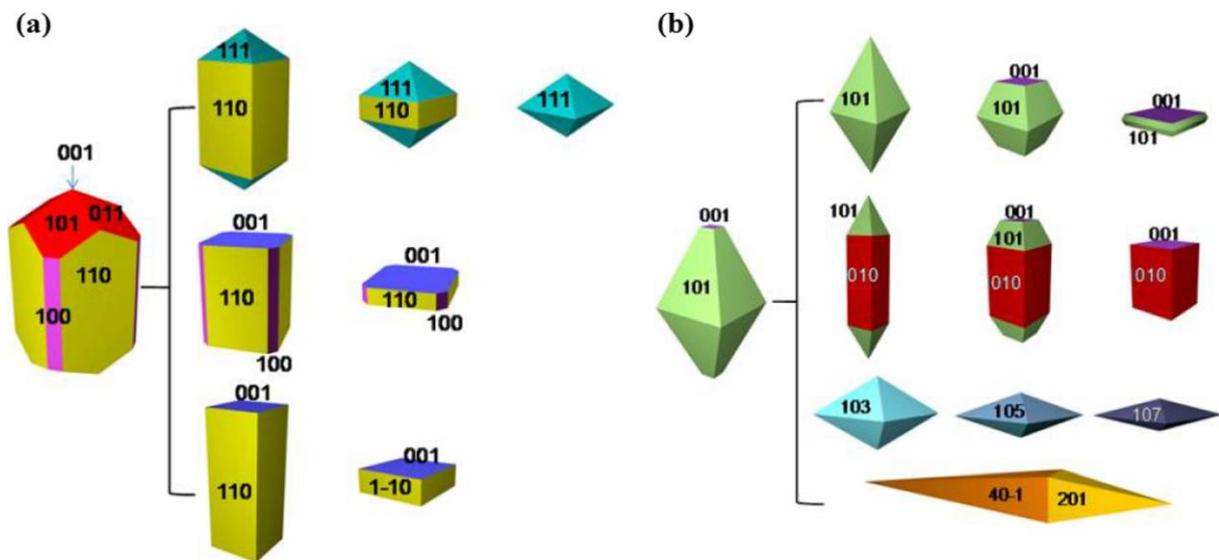
propriétés optiques et électroniques des NMs-TiO<sub>2</sub> avec leurs facettes cristallines (*Kapilashrami et al. 2014*). Dans un autre article concernant les propriétés des NMs-TiO<sub>2</sub>, *Angelis et al.* ont discuté des études théoriques de la masse et de la nano-TiO<sub>2</sub>. Ils ont présenté les propriétés optiques et électroniques de l'anatase TiO<sub>2</sub> sous une structure cristalline pure massive et nanoformes, la modélisation des NPs-TiO<sub>2</sub>, des nanotubes et des nanofeuilles dans leurs formes pures et retouchées (*De Angelis et al. 2014*). *Bourikas et al.* ont présenté la chimie interfaciale des solides liquides des cristaux de rutile et d'anatase du TiO<sub>2</sub> et le dépôt de catalyseurs sur leurs surfaces. Ils résument la chimie de surface par distorsion de l'octaèdre TiO<sub>6</sub> entre l'anatase et le rutile, la différence entre les paramètres du réseau et le groupe spatial, comme l'illustre la **figure 2** (*Bourikas et al., 2014*). Les méthodes de synthèse utilisées pour la fabrication des NMs ont un effet significatif sur les dimensions des nanomatériaux NMs. Dans l'ensemble, les NMs ont des dimensions variants de 0 à 3 et normalement les NMs différents sont reconnus par des dimensions spécifiques telles que les NPs sphériques ont une dimension zéro; les nanotiges, les nanofils, les nanotubes et les nanoceintures ont une dimension; les nanofeuilles ont deux dimensions; et les nanostructures poreuses ont des structures tridimensionnelles. *Sang et al.* ont décrit les propriétés de synthèse, de caractérisation et de séparation des charges des NPs-TiO<sub>2</sub> de dimension zéro (*Sang et al. 2014*). *Cargnello et al.* ont conçu des principes fondamentaux pour la synthèse des NPs-TiO<sub>2</sub> et ont proposé l'effet de différents précurseurs sous des méthodes aqueuses, non aqueuses et templées pour la production des NPs-TiO<sub>2</sub> (*Cargnello et al. 2014*). *Wang et al.* ont signalé des nanostructures unidimensionnelles de TiO<sub>2</sub>, c'est-à-dire des nanotiges, des nanoceintures et des nanofils. Ils ont discuté et résumé différents mécanismes de croissance comme la vapeur liquide-solide (VLS) et la synthèse à base de vapeur, l'attachement orienté, évalué différentes solutions, et décrit un tableau thématique détaillé des propriétés et des applications de ces nanomatériaux NMs dans le stockage de l'énergie et photovoltaïque (*Wang et coll., 2014c*).



**Figure 2 :** (a) Représentation schématique de l'octaèdre TiO<sub>6</sub> déformé de TiO<sub>2</sub> (anatase et rutile). (b) Structure tétragonale du rutile décrite en utilisant deux paramètres de bord de cellule, *a* et *c*, et un paramètre interne, *d*. (c) Structure tétragonale de l'anatase décrite en utilisant deux paramètres de bord de cellule, *a* et *c*, et un paramètre interne, *d*. (Bourikas *et al.*, 2014)

Dans un autre article de revue, *Lee et al.* ont ajouté un autre type important dans la famille unidimensionnelle de TiO<sub>2</sub>, c.-à-d. les nanotubes. Ils ont résumé leurs mécanismes de croissance, leurs propriétés électroniques, optiques et structurales et leurs applications dans les domaines électrique, optoélectronique et biomédical (*Lee et al.*, 2014). *Wang et Sasaki* ont passé en revue les nanofeuilles bidimensionnelles de TiO<sub>2</sub> et élaborés les méthodes de synthèse et les propriétés des nanofeuilles données, ont résumé les mécanismes de conception de structures complexes créées par les nanofeuilles bidimensionnelles, et ont présenté leurs applications dans différents domaines, c'est-à-dire photocatalytique, photochimique, diélectrique, biomédical et électrochimique (*Wang and Sasaki 2014*). *Fattakhova et al.* ont rapporté un article détaillé sur la synthèse des nanostructures poreuses tridimensionnelles. Ils ont résumé différentes méthodes de synthèse pour le développement de films nanoporeux TiO<sub>2</sub>, de fibres poreuses, de sphères poreuses et de sphères creuses ordonnées, etc. (*Fattakhova-Rohlfing et al. 2014*). Le développement de nanocristaux TiO<sub>2</sub> avec des facettes spécifiques est un concept crucial dans la littérature récente. *Liu et al.* ont fait état d'un examen complet sur le thème donné. Ils

résumant les méthodes primaires pour synthétiser les cristaux de rutile, d'anatase et de brookite et expliquent les propriétés exceptionnelles électroniques, structurales et d'absorption de diverses facettes. La forme des cristaux d'anatase et de rutile à l'équilibre est illustrée à la [figure 3](#) ([Liu et al., 2014a](#)).

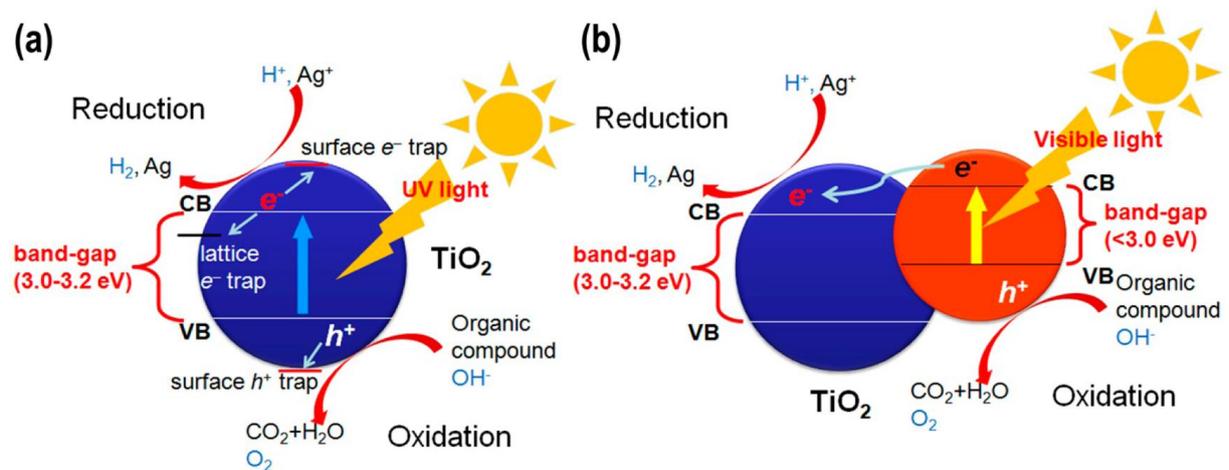


**Figure 3 :** Formes cristallines d'équilibre du  $\text{TiO}_2$  par la construction du Wulff, (a) rutile et (b) anatase ([Liu et al. 2014a](#)).

Pour augmenter les performances des nanomatériaux NMs- $\text{TiO}_2$ , des modifications structurales ont été effectuées par différentes techniques telles que le dopage, la composition et les modifications auto-structurées. Le dopage avec des non-métaux a gagné une attraction considérable au cours des dernières années car il réduit le seuil d'absorption à la région de lumière visible. [Asahi et al.](#) ont présenté un aperçu des NMs- $\text{TiO}_2$  dopés au  $\text{N}_2$ . Ils résumant la synthèse des NMs- $\text{TiO}_2$  dopés à l'azote, les stratégies d'absorption de la lumière visible et leur utilisation dans l'intérieur, le textile, l'eau et la purification de l'air ([Asahi et al. 2014](#)).

[Dahl et al.](#) ont présenté les NMs- $\text{TiO}_2$  modifiés en développant des composites avec des oxydes métalliques, des métaux, des semi-conducteurs et des nanostructures de carbone. Le développement d'une hétérojonction entre  $\text{TiO}_2$  et d'autres matériaux est l'un des principaux avantages de cette technique qui favorise la séparation des porteurs de charge photo-excités. Ils ont signalé que le processus photocatalytique se déroule en trois étapes : (i) absorption de photons à la surface pour produire des paires électrons-trous, (ii) séparation des porteurs de charge et migration vers la surface, et (iii) réactions redox avec des réactifs adsorbés. Le mécanisme de photocatalyse à la surface du  $\text{TiO}_2$  pur et composite est illustré à la [figure 4](#) ([Dahl et al. 2014](#)). Récemment, [Liu et Chen](#) ont présenté un sujet pertinent sur les modifications

induites par les altérations auto-structurées. Ils ont résumé les défauts du réseau, la déformation du réseau dans les phases hydrogénées et amorphes, et les changements de propriété dans les phases hydrogénées avec les caractéristiques physiques et chimiques concernées (Liu et Chen 2014).



**Figure 4 :** Modèle général de photocatalyse d'un (a)  $\text{TiO}_2$  pure et d'un composite  $\text{TiO}_2$  (b) présentant une hétérojonction et un piégeage de charge sur  $\text{TiO}_2$  et le second composant (Dahl et al. 2014).

Les applications de NMs- $\text{TiO}_2$  vont de la photocatalyse à la bio-détection. Schneider et al. ont observé les effets de la photocatalyse à base de  $\text{TiO}_2$  sur les applications environnementales. Ils résument l'analyse à résolution temporelle, la synthèse des nanoparticules NPs- $\text{TiO}_2$  dopés, les changements de surface photoinduits et les couches minces réactives à la lumière visible (Schneider et al. 2014). Ma et al. 2014, ont examiné les applications de génération de combustible photocatalytique des NMs- $\text{TiO}_2$  et ont résumé les divers aspects de la production d'hydrogène photocatalytique provenant de la division de l'eau et de la réduction photocatalytique du  $\text{CO}_2$  en combustibles, avec les influences des mécanismes de réaction et des conditions de réaction. Liu et al. ont discuté de l'influence du nano- $\text{TiO}_2$  d'inspiration biologique avec une mouillabilité spéciale et ont résumé les théories fondamentales sur les surfaces super hydrophobes, super hydrophiles et super-oléophobes de  $\text{TiO}_2$  et leurs antimicrobiens, anti-buée, autonettoyants, anticorrosion, condensation d'eau et applications biomédicales (Liu et al. 2014b). Bai et al. ont présenté un aperçu détaillé du rôle des NMs- $\text{TiO}_2$  pour les applications photovoltaïques et ont résumé les théories fondamentales sur les traitements de surface dans différents types de cellules solaires, leurs interactions organico-inorganiques, et le transport des porteurs de charge et leur recombinaison (Bai et al., 2014). Pour les applications de capteurs tels que les biocapteurs, les capteurs de gaz et les capteurs de

DCO (demande chimique en oxygène), les NMs-TiO<sub>2</sub> ont été examinés par *Bai et Zhou (2014)*. *Rajh et al.* ont expliqué un concept relativement nouveau des NMs-TiO<sub>2</sub> dans les applications biomédicales. Ils ont mis l'accent sur l'importance de la ROS (reactive oxygen species : espèces d'oxygène réactives), de la phototoxicité, de l'hybride TiO<sub>2</sub>-protéine, des nanoparticules redox centres actifs, de l'hybride TiO<sub>2</sub>-DNA, de la thérapie guidée par imagerie, des sites de surface et de l'administration de médicaments (*Rajh et al., 2014*).

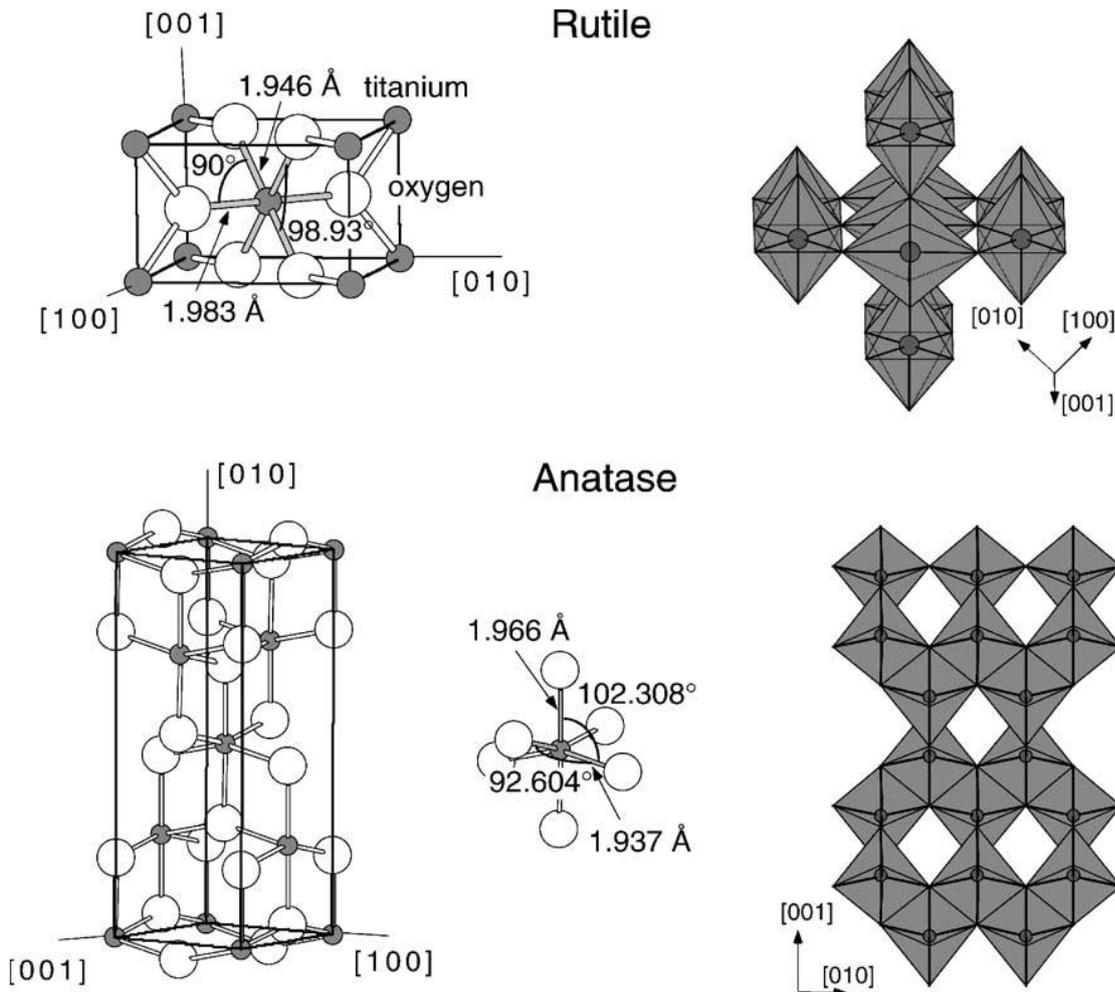
*Colfen et Antonietti* ont passé en revue les formes de mésocristallisation des structures inorganiques développées par cristallisation auto-contrôlée qui suivent la stratégie de nanobloc de construction qui donne une cristallisation plus indépendante qui fournit de nouvelles ouvertures pour les morphologies de cristallisation (*Colfen et Antonietti, 2005*). Ces dernières années, une nouvelle classe de nanostructures colorées, c'est-à-dire noires, bleues, brunes, rouges, TiO<sub>2</sub> a été signalée par différents chercheurs. *Ullattil et al.* ont récemment signalé une classe de nanomatériaux TiO<sub>2</sub> colorés composés de TiO<sub>2</sub> noir qui aide à maximiser l'absorption de l'énergie solaire des UV aux IR en améliorant les propriétés optiques du TiO<sub>2</sub> (*Ullattil et al. 2018*). *Ullattil et Periyat 2016*, ont mis au point une méthode de combustion en un seul pot pour la synthèse de l'anatase noire dopée TiO<sub>2</sub> qui a amélioré de 33 % l'efficacité photocatalytique par rapport au P25 (*Degussa P25 Titanium Dioxide Nanopowder, Rutile:Anatase/85:15, 99.9%, 20nm*). Au cours d'une enquête précédente, *Ullattil et Periyat* ont développé des NPs de TiO<sub>2</sub> noir et jaune sous forme d'anatase grâce à une méthode à micro-ondes vert rapide (*green microwave method*) dans laquelle le Mn (II) a été utilisé comme purificateur de phase (*Ullattil et Periyat, 2015*).

## 2- Propriétés du nano-TiO<sub>2</sub> :

Parmi toutes les autres familles d'oxydes de métaux semi-conducteurs, les NMs-TiO<sub>2</sub> ont gagné beaucoup d'appréciation et semblent être des candidats distinctifs en raison de leur grande stabilité structurelle, électronique et optique, de leur non toxicité, de leur résistance à la corrosion et de leur faible coût. Le TiO<sub>2</sub> a trois polymorphes naturels communément appelés rutile, anatase et brookite. La littérature disponible indique que la brookite est plus difficile à synthétiser, si rarement étudiée.

La **figure 5** décrit les structures cellulaires unitaires du rutile et de l'anatase TiO<sub>2</sub> respectivement (*Diebold, 2003*). Le rutile et l'anatase TiO<sub>2</sub> ont une structure cristalline tétragonale liée par une chaîne de TiO<sub>6</sub> octaèdre, c'est-à-dire que chaque cellule contient six

atomes d'oxygène autour d'un atome de Ti. Les structures cristallines discutées précédemment sont différentes dans le modèle d'assemblage de leurs chaînes octaédres et par distorsion de leur octaèdre. Dans le  $\text{TiO}_2$  rutile, l'octaèdre  $\text{TiO}_6$  présente une distorsion orthorhombique irrégulière alors qu'il présente une symétrie inférieure à l'orthorhombique dans l'anatase.



**Figure 5 :** Cellule unitaire rutile et anatase structures (*Diebold 2003*).

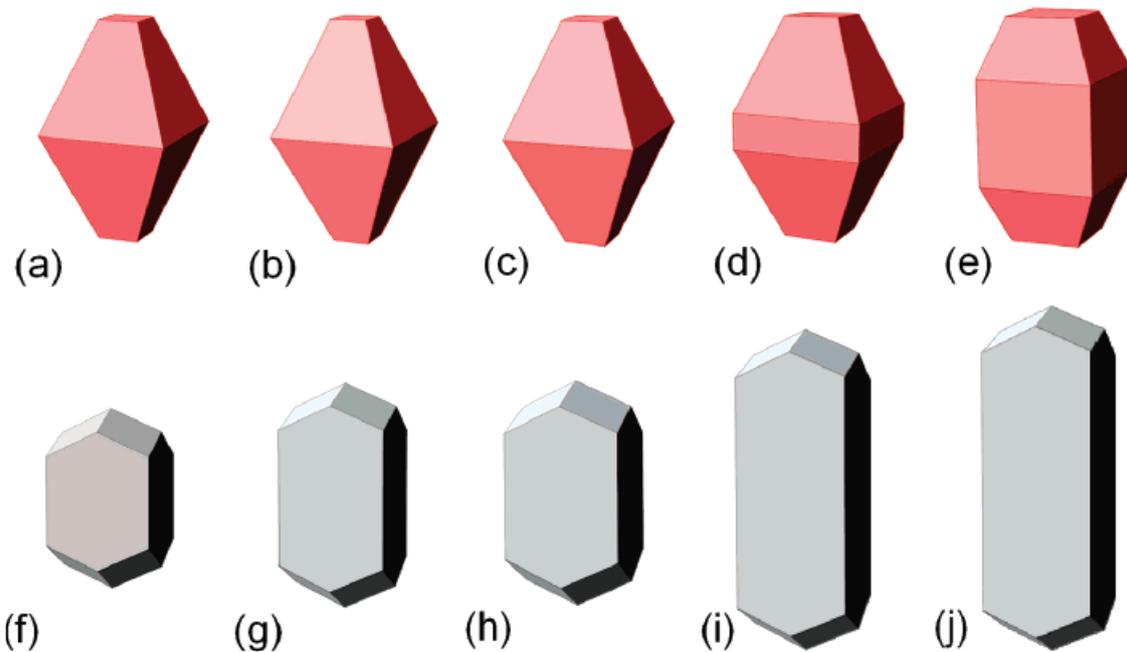
En outre, chaque octaèdre est relié à dix octaèdres voisins dans la structure rutile, à partir de laquelle deux octaèdres partagent les bords des paires d'oxygène et huit coins de part des atomes d'oxygène mais dans l'anatase, chaque octaèdre est relié à huit octaèdres voisins dont quatre se partagent un bord et quatre se partagent un coin respectivement. De plus, les distances Ti-O sont plus grandes dans le rutile que dans l'anatase, tandis que les distances Ti-Ti sont plus

courtes dans la structure du rutile. Ces différences dans la disposition de l'octaèdre rendent les structures cristallines des polymorphes supérieurs différents en changeant les structures de bande électronique et les densités de masse des deux formes de TiO<sub>2</sub>.

*Barnard et al.* ont signalé la stabilité de phase des NPs-TiO<sub>2</sub> par un modèle thermodynamique dans différents environnements en effectuant une série d'études théoriques. Ils ont résumé que la passivation de surface a un effet crucial sur la stabilité de phase et la morphologie des nanocristaux et ont conclu que l'hydrogénation de surface déclenche des changements significatifs dans les nanocristaux rutiles. Les résultats ont également expliqué que la taille des nanocristaux rutiles a considérablement augmenté lorsque la surface des atomes de titane non coordonnés est terminée comme une liaison H. Le point de croisement pour les NPs sphériques est de 2.6 nm. Ils ont également signalé que l'anatase est plus stable que la phase rutile sous le point de croisement (*Barnard et Zapol, 2004*). Leur étude sur les NPs-TiO<sub>2</sub> dans les environnements aquatiques a indiqué que la taille de transition est plus grande dans l'eau que sous vide. Ils ont résumé l'enthalpie de transition des nanocristaux de rutile et d'anatase et ont conclu que les résultats thermochimiques pour différentes facettes pourraient être différents pour la taille et la forme de ces nanocristaux. Ils ont expliqué que la taille des NPs-TiO<sub>2</sub> dans des conditions de pH variables est passée de 7 à 23 nm. La forme des NPs-TiO<sub>2</sub> est également modifiée comme le décrit la **figure 6** (*Barnard et Curtiss, 2005*).

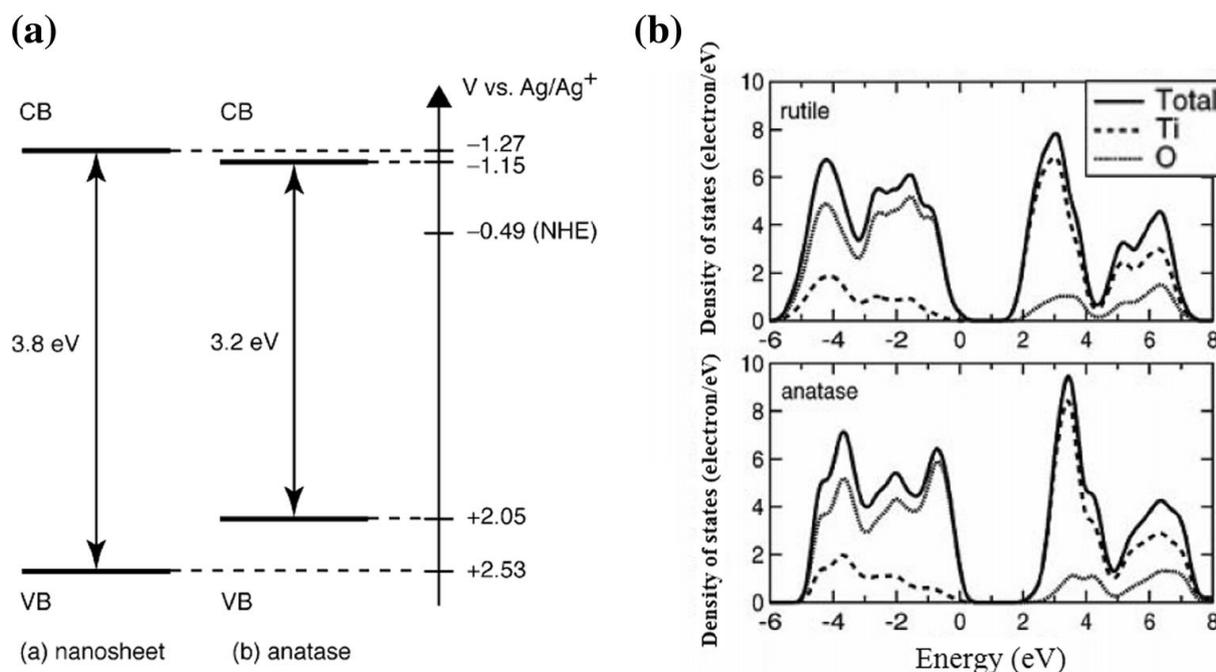
La transition directe entre bandes des électrons dans les semi-conducteurs purs est le mécanisme de base pour l'absorption de la lumière. Dans les semi-conducteurs indirects tels que TiO<sub>2</sub>, ce phénomène d'absorption est très faible car la symétrie cristalline de ces semi-conducteurs ne permettait pas les transitions d'électrons directs entre les centres de bande. *Braginsky et Shklover* ont décrit l'enrichissement de l'absorption de la lumière dans les cristallinités de TiO<sub>2</sub> par non-conservation de momentum avec des transitions d'électrons indirectes à l'interface. Lorsque les atomes interfaciaux ont une plus grande part, cet effet augmente à l'interface. De plus, la densité des états des électrons et un grand élément de matrice dipolaire sont responsables des transitions indirectes des électrons. Cet enrichissement prévu de l'absorption de la lumière est considérable en TiO<sub>2</sub> nanocristallin ainsi qu'en microcristallin et en semi-conducteurs poreux seulement lorsque les atomes interfaciaux ont une grande part. À faible énergie photonique, c'est-à-dire  $h\nu > E_g + Wc$ , une augmentation rapide a lieu dans l'absorption de la lumière et à n'importe quel point donné dans la bande de conduction, les transitions d'électrons sont seulement possibles quand  $h\nu = E_g + Wc$ , dans lequel  $Wc$  se réfère à la largeur de bande de conduction. L'augmentation supplémentaire de l'absorption est

due à l'accroissement de la densité des électrons dans la bande de valence. Ainsi, l'interface d'absorption devient l'épine dorsale de l'absorption de la lumière pour les cristalloïdes plus petits de taille inférieure à 20 nm (*Braginsky et Shklover 1999*).



**Figure 6 :** Morphologie prévue pour l'anatase et le rutile respectivement. (a), (f) surfaces hydrogénées; (b), (g) surfaces riches en hydrogène adsorbées; (c), (h) surfaces hydratées; (d), (i) surfaces pauvres en hydrogène adsorbées; (e), (j) surfaces oxygénées (*Barnard et Curtiss 2005*).

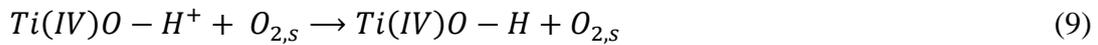
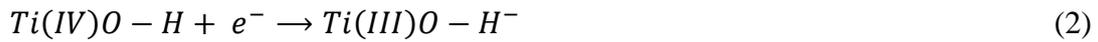
Il est évident pour les nanomatériaux NMs que l'augmentation et la diminution de l'énergie de l'écart de bande (énergie du gap) rendent la structure de bande électronique plus discrète (*Anpo et al. 1987*). Le comportement mécanique quantique a été observé par les porteurs de charge si la taille des NPs par rapport à leur longueur d'onde identique à celle de Broglie conduisait à un certain nombre d'états électroniques discrets (*Henglein 1989*). Mais une incohérence se produit avec la taille pour laquelle NMs-TiO<sub>2</sub> effectue des effets de quantification (effet de taille). *Sakai et al.* et *Sato et al.* ont calculé l'énergie du gap du TiO<sub>2</sub> en nanomasse et ont conclu que la moindre dimensionnalité telle que les transitions 2D ou 3D conduit à un écart de bande plus important pour les NMs. Ils ont découvert par calcul que pour le nano-TiO<sub>2</sub>, le bord inférieur de la bande de conduction était de 0.1 V plus élevé que l'anatase en massive TiO<sub>2</sub>. La structure des bandes électroniques et les densités d'états de TiO<sub>2</sub> sont illustrées à la **figure 7** (*Sakai et al., 2004; Sato et al., 2003*).



**Figure 7 :** (a) Description électronique de la bande : (a) TiO<sub>2</sub> nanofeuilles (b) anatase (*Sakai et al. 2004*). (b) Densités totale et partielle des états pour le rutile et l'anatase, respectivement. (*Sato et al. 2003*).

Lorsque les photons de niveaux d'énergie égaux ou supérieurs ( $> 3$  eV) frappent la surface des NMs-TiO<sub>2</sub>, les électrons sont libérés de la bande de valence à la bande de conduction inoccupée laissant des trous positifs dans la bande de valence. Ces électrons excités et ces trous sont communément appelés porteurs de charge qui essaient de se recombiner ou qui peuvent être piégés à la surface et réagir avec les espèces absorbées. La production globale des NMs-TiO<sub>2</sub> pour différentes applications est déterminée par la concurrence des processus suivants (*Szczepankiewicz et al. 2000*).

L'absorption du photon est décrite dans l'Eq. 1, tandis que les réactions d'oxydoréduction photocatalytique sont illustrées dans les Eq. 2, 3, 4, 5 et 6, tandis que les Eq. 7, 8 et 9 mettent l'accent sur les voies de recombinaison. Les équations 3 et 4 expliquent les mécanismes de réaction pour les trous qui conduisent à fixer des O vacants (lacunes) et des radicaux OH (*Szczepankiewicz et al. 2000*). Les porteurs de charge générés (électrons, trous) sont confinés dans divers sites de défauts disponibles à la surface des NPs-TiO<sub>2</sub>. *Hurum et al.* ont rapporté les résultats de l'EPR (résonance paramagnétique électronique) selon lesquels les électrons sont localisés comme deux centres Ti<sup>3+</sup>, tandis que les trous sont emprisonnés comme des radicaux centrés sur l'oxygène liés covalentement avec des atomes de titane de surface (*Hurum et al. 2005*).



*Berger et al.* ont étudié les excitations par paires d'électrons sous lumière UV par spectroscopie EPR et IR (infrarouge) pour les NPs d'anatase TiO<sub>2</sub>. Ils ont constaté que les électrons piégés aux cations non saturés coordonnés Ti<sup>3+</sup>, tandis que les trous (états localisés) piégés aux anions d'oxygène qui étaient accessibles à la spectroscopie EPR. Ils ont résumé que les électrons photogénérés sont piégés soit à des sites localisés et ont donné des centres paramagnétiques Ti<sup>3+</sup> ou restent dans la bande de conduction et agissent comme des espèces dormantes (silencieuses) EPR (*Berger et al. 2005*). *Eskandarloo et al.* ont travaillé sur différentes morphologies et l'uniformité de taille des coquilles creuses TiO<sub>2</sub>. Ils ont utilisé une nouvelle technique à base de gouttelettes microfluidiques pour la fabrication de coquilles creuses de TiO<sub>2</sub> qui ont ensuite été décorées de nanostructures platinumbasées qui augmentent leur efficacité photocatalytique (*Eskandarloo et al. 2018*). *Afshar et al.* ont synthétisé les NPs- SrTiO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> avec des formes cubiques, irrégulières et d'autres morphologies sous des méthodes de solvothermal et d'imprégnation in situ qui improvisent la séparation de la charge pendant les réactions redox photocatalytiques (*Afshar et al. 2016*). Dans une autre étude, *Eskandarloo et al.* ont utilisé une technique de sol-gel assistée par ultrasons pour la synthèse de nouveaux catalyseurs purs au ZnTiO<sub>3</sub> et au ZnTiO<sub>3</sub> dopé au Ce qui ont montré une efficacité sonocatalytique plus élevée que le P25 contre la dégradation du p-nitrophénol (*Eskandarloo et al. 2016*). Behnajady et Eskandarloo ont mis au point des NPs-TiO<sub>2</sub> dans différentes conditions de pH qui donnent la phase cristalline requise et la taille du cristal aux NPs-TiO<sub>2</sub>. Ils ont utilisé

le réseau neuronal artificiel pour modéliser l'efficacité photocatalytique des échantillons développés (*Behnajady et Eskandarloo, 2015*). La synthèse sol-gel assistée par ultrasons a été utilisée pour préparer du TiO<sub>2</sub> pur, du samarium, du cérium monodopé et du TiO<sub>2</sub> co-dopé par *Eskandarloo et coll.* Les NPs développés ont montré une excellente activité sonocatalytique contre le polluant organique modèle, c'est-à-dire le MO (méthyl-orange) (*Eskandarloo et al., 2015*). Le traitement hydrothermique a été utilisé par *Sattarfard et al.* pour la préparation de nouveaux nanotubes TiO<sub>2</sub> (TNTs). Ces TNTs offrent une plus grande capacité d'adsorption et une plus grande surface. Le violet de base 2 a été utilisé comme polluant modèle pour étudier la capacité d'adsorption. Certaines variables opérationnelles importantes ont également été étudiées et leurs résultats ont été utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption et les isothermes (*Sattarfard et al. 2018*). La consommation d'énergie électrique a été minimisée par *Eskandarloo et al.*, dans la réduction photocatalytique du Cr (VI) au Cr (III), qui est considéré comme un facteur important dans le traitement des eaux usées. Ils ont utilisé des NPs-TiO<sub>2</sub> Mg et Ag co-imprégnés pour cette étude (*Eskandarloo et al., 2014*). *Behnajady et al.* ont préparé une forme stable d'anatase des NPs-TiO<sub>2</sub> en utilisant le procédé sol-gel dans différentes conditions et à basse température et ont étudié l'activité photocatalytique des échantillons synthétisés. Ils ont utilisé le TTIP comme précurseur du titane dans leur étude (*Behnajady et al. 2011b*). *Behnajady et al.* ont étudié les variables de synthèse et leur effet au cours d'un processus sol-gel sur les propriétés structurales des NPs-TiO<sub>2</sub>. Leurs résultats ont montré que les NPs synthétisés indiquent une performance photocatalytique élevée par rapport au P25 disponible dans le commerce (*Behnajady et al. 2011a*).

### **3- Synthèse du nano-TiO<sub>2</sub> :**

Cette étude thématique éclaire les méthodes de synthèse principalement utilisées dans la fabrication de nano-TiO<sub>2</sub> pour les applications photocatalytiques et photovoltaïques. Notre objectif principal est d'éclairer l'étendue des méthodes sol-gel et hydrothermales et sonochimiques et leurs avantages, inconvénients et progrès de la recherche.

#### **a- Synthèse par voie Sol-gel:**

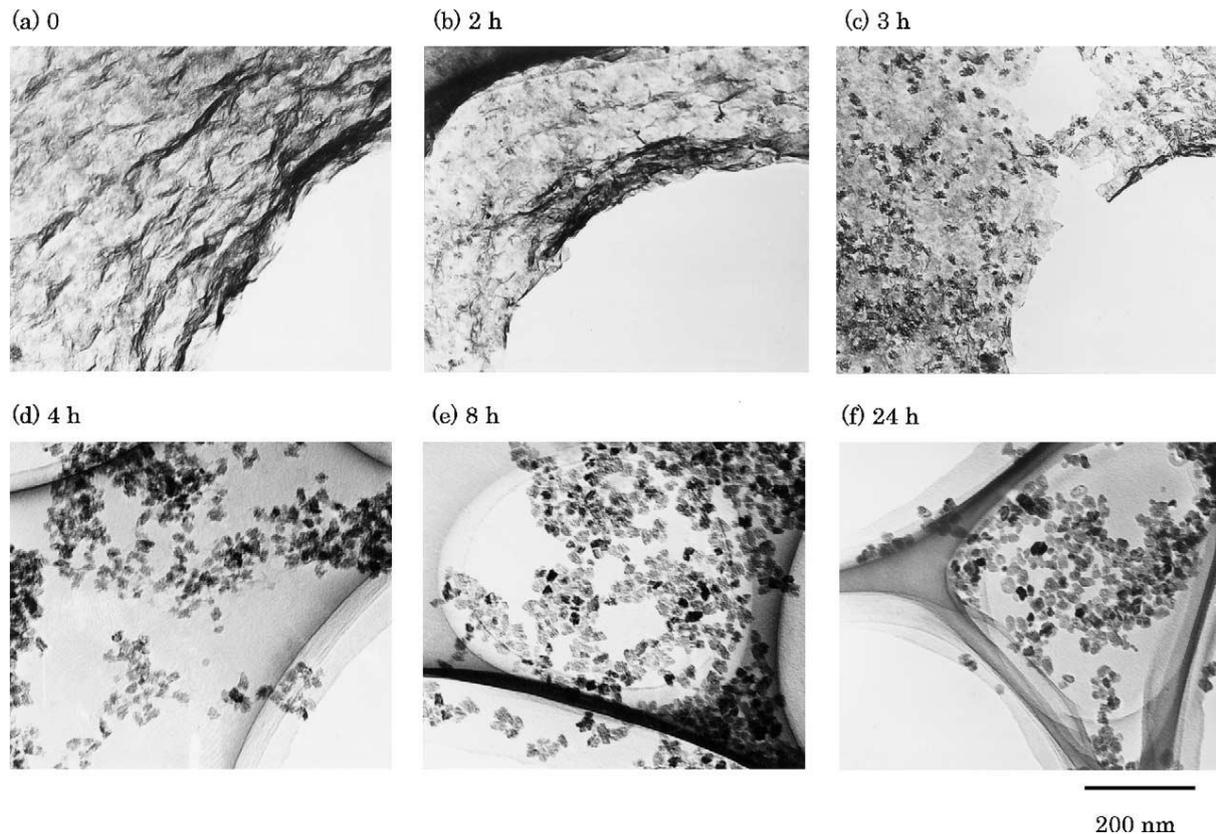
Le sol-gel est la méthode la plus polyvalente utilisée dans la fabrication de nombreux matériaux céramiques (Lu et al. 2002; Pierre et Pajonk 2002; Wight et Davis 2002). Dans un procédé distinctif, l'hydrolyse des précurseurs a formé une suspension colloïdale appelée sol. Les précurseurs utilisés sont des sels métalliques inorganiques ou des alkoxydes métalliques. La

perte de solvants et l'achèvement du processus de polymérisation guident le sol liquide à se transformer en gel solide. Le sol est coulé dans un moule pour produire du gel qui se transforme en céramique dense par chauffage. Un aérosol, connu sous le nom de matériau extrêmement dense et très poreux, se forme lorsque le solvant est retiré sous forme de gel humide dans des conditions supercritiques. A partir du sol, des fibres céramiques peuvent également être dessinées si la viscosité est ajustée dans une plage de viscosité appropriée. Une poudre uniforme et ultrafine peut être obtenue par pyrolyse par pulvérisation, par précipitation ou par émulsion, et des nanomatériaux (NMs) peuvent être obtenus dans des conditions appropriées.

*Bessekhouad et al.* et *Znaidi et al.* ont décrit la synthèse de la technique  $\text{TiO}_2$  sous sol-gel (*Bessekhouad et al. 2003; Znaidi et al. 2001*). Les précurseurs du titane ont été hydrolysés par une étape catalytique acide suivie d'une condensation pour compléter le mécanisme. La croissance des chaînes Ti-O-Ti dans le mélange est favorisée par une quantité excessive de précurseurs de titane. La croissance de la chaîne Ti-O-Ti se traduit par le développement de squelettes polymériques 3D avec des particules serrées. La teneur moyenne en eau avec des taux d'hydrolyse élevés conduit au développement de  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . L'existence d'une liaison Ti-OH en massif (bulk) et une croissance insuffisante donnent des particules en massif (*Anderson et al., 1988; Banfield, 1998; Barbé et al., 1997; Choi et al., 1994; Look et Zukoski, 1995; O'regan et Gratzel, 1991*). *Oskam et al.* ont étudié la cinétique de la croissance dans une solution aqueuse et ont signalé que l'augmentation de la constante de vitesse du grossissage avec l'augmentation de la température est due à la solubilité d'équilibre du  $\text{TiO}_2$  et à la viscosité de la solution. Avec des températures plus élevées et des temps plus longs, les particules primaires sont transformées en particules secondaires par leur auto-assemblage épitaxial. Un accroissement linéaire dans le rayon des NPs de  $\text{TiO}_2$  est conforme au modèle de coarsening fourni par Lifshitz-Slyozov-Wagner (*Oskam et al. 2003*). *Chemseddine et Moritz* ont constaté que les NPs- $\text{TiO}_2$  sous forme d'anatase pure, de formes et de tailles différentes et d'une cristallinité plus élevée peuvent être obtenus par polycondensation de précurseurs de titane avec de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (*Chemseddine et Moritz, 1999; Moritz et al., 1997*). Au cours du processus, le précurseur de titane est mélangé à la base en présence d'un solvant et chauffé à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 6 h. Afin d'améliorer la cristallinité, les NPs- $\text{TiO}_2$  ont été chauffés de nouveau à  $200\text{ }^\circ\text{C}$  dans un autoclave.

*Sugimoto et al.* ont étudié la synthèse des NPs- $\text{TiO}_2$  pour déterminer les formes et les tailles distinctives en changeant les variables de processus par le processus sol-gel. Dans le mécanisme de synthèse, une solution mère est préparée avec du TEOA (triéthanoamine) et du TTIP

(titaniumtétraisopropoxyde) mélangés dans un rapport de 1:2. Le pH de la solution mère a été maintenu avec du NaOH ou de l'HClO<sub>4</sub>. La dilution de la solution mère a été effectuée en y ajoutant des solutions amines. Ces amines sont utilisées comme régulateurs de forme et comme tensioactifs pour les NMs-TiO<sub>2</sub>. Ils ont résumé l'effet du pH dans l'adsorption du contrôleur de forme qui contrôle davantage le taux de croissance du réseau cristallin attribué à un plan cristallin. Des images TEM typiques du produit solide résultant sont présentées à la [figure 8](#) ([Sugimoto et al. 1997](#); [Sugimoto et al. 2003a,b](#)).



**Figure 8 :** micrographies TEM (a-f) du produit solide à différents moments (0 h à 24 h) pendant le deuxième vieillissement dans les conditions standard ([Sugimoto et al. 2003a](#)).

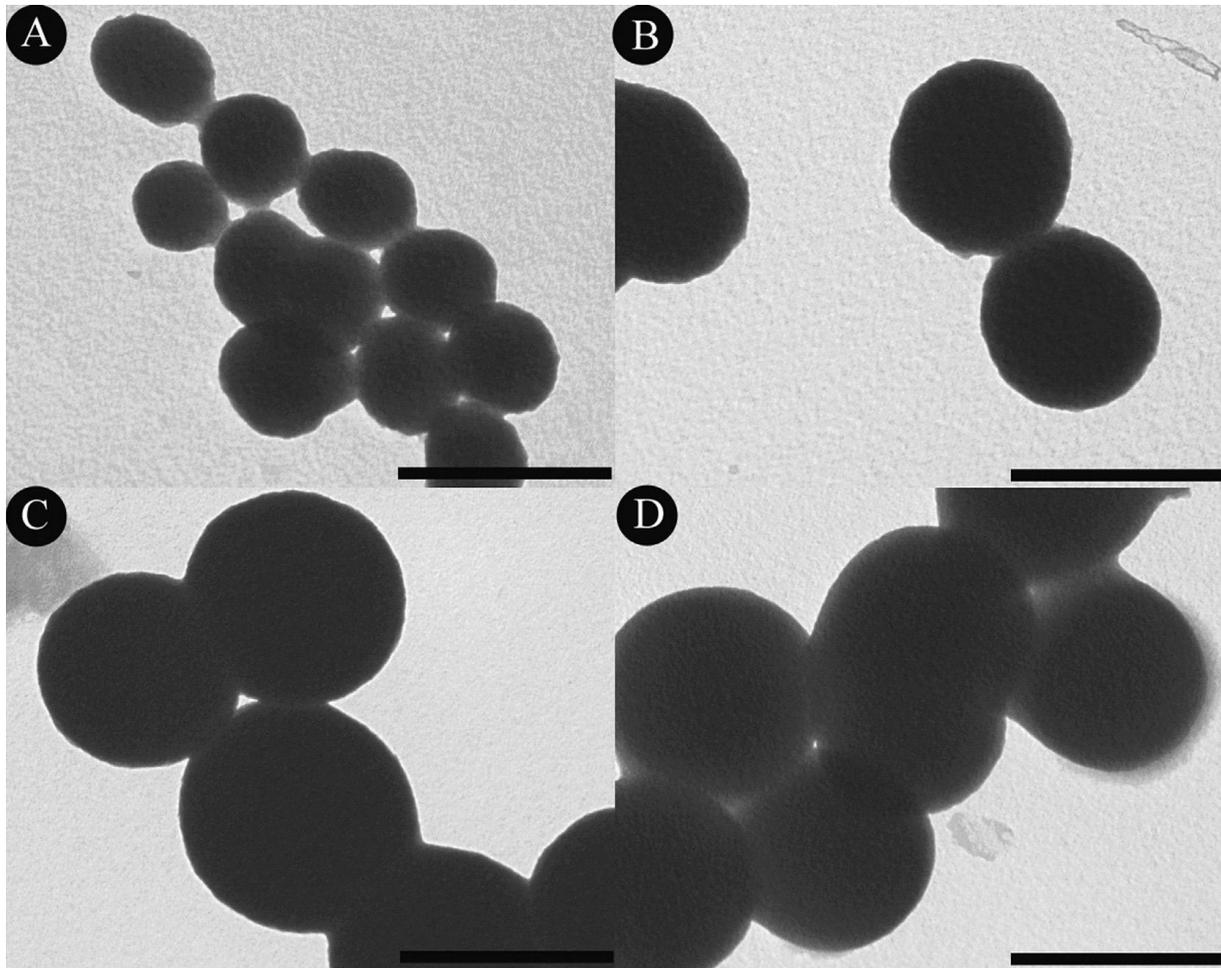
[El-Shafei et al.](#) ont expliqué la synthèse sol-gel des NPs-TiO<sub>2</sub> pour les tissus de coton antimicrobiens et ignifuges en utilisant du phosphate de chitosane et du TTIP en présence d'acide polycarboxylique et d'hypophosphite de sodium comme catalyseur. Les résultats ont expliqué que les tissus traités présentaient d'excellentes propriétés antimicrobiennes contre *S. Aureus* (*Staphylococcus aureus* : *staphylocoque doré*), *E. coli* (*Escherichia coli*), *C. albicans* (*Candida albicans*) et *Aspergillus flavus* ([El-Shafei et al., 2015](#)). Dans une autre étude, [Roy et al.](#) ont mis au point des NPs-TiO<sub>2</sub> en utilisant de l'acide citrique et de l'alpha dextrose et ont examiné l'effet des NPs-TiO<sub>2</sub> sur l'efficacité antimicrobienne de différents antibiotiques. Ils

ont utilisé différentes concentrations de TiO<sub>2</sub> pour obtenir le meilleur résultat pour l'activité antimicrobienne. Ils ont utilisé la méthode de diffusion sur disque dans leur étude. Ils ont résumé que la résistance antimicrobienne de *S. Aureus* résistant à la méthicilline contre divers antibiotiques diminue avec les NPs-TiO<sub>2</sub> et augmente sans les NPs-TiO<sub>2</sub> (Roy *et al.*, 2010). Li *et al.* ont mis au point une membrane mésoporeuse sans fissure avec des NPs-TiO<sub>2</sub> en utilisant la méthode polymérique de sol-gel. Ils ont signalé que la membrane mésoporeuse sans fissure développée possède un flux élevé et offre d'excellentes performances de séparation. De plus, la rigidité et la ténacité du gel synthétisé ont été considérablement améliorées par l'ajout de NPs-TiO<sub>2</sub> et le gel trempé était plus capable d'éviter la fissuration membranaire aux premiers stades du frittage et pendant le processus de séchage (Li *et al.* 2014).

Wang *et al.* ont utilisé une approche sol-gel à température ambiante pour développer des NPs sphériques de TiO<sub>2</sub> monodispersés modifiés avec de l'éthylène glycol (EG). La performance photocatalytique du photocatalyseur obtenu a été évaluée par rapport à la dégradation du MB (bleu de méthylène) sous irradiation aux rayons UV. Ils ont résumé que la performance photocatalytique du photocatalyseur mis au point dépend de la calcination et que l'échantillon calciné à 600 °C présentait d'excellentes performances en matière de dégradation des colorants. Les images TEM des NPs-TiO<sub>2</sub> fabriquées sont présentées à la **figure 9** (Wang *et al.* 2014b). Uddin *et al.* ont établi une technique sol-gel à basse température pour la préparation de films TiO<sub>2</sub> sur des fibres cellulose aux propriétés photocatalytiques améliorées. La photodégradation de l'heptane-fraction de bitume extraite de l'heptane et le MB adsorbé ont été maintenus avec de nombreux cycles de photodégradation imprégnés. Fait intéressant, la surface de la fibre n'a pas été modifiée lors de l'exposition à la lumière. De plus, le film photoactif a été solidement fixé avec la surface de la fibre menant une performance photocatalytique conservée même après 20 cycles de lavage (Uddin *et al.* 2007).

Jiu *et al.* ont produit des nanocristaux purs monophasés d'anatase TiO<sub>2</sub> de diamètre moyen de 3 à 5 nm en utilisant un procédé sol-gel. L'analyse TEM et XRD a confirmé la forme pure d'anatase du TiO<sub>2</sub> nanocristallin qui en résulte (Jiu *et al.* 2007). Cai *et al.* ont synthétisé des microsphères TiO<sub>2</sub> hautement poreuses en utilisant des modèles d'aérosols à base de nanofibrille de cellulose dans le cadre du processus sol-gel. Ils ont signalé que les microsphères de TiO<sub>2</sub> mises au point étaient de nature super hydrophobe. La **figure 10** représente les images SEM d'aérosols de nanofibrilles contenant des microsphères TiO<sub>2</sub> (Cai *et al.*, 2015). Un sol-gel couplé à un processus solvothermal a été utilisé par Valencia *et al.* pour développer des nano-TiO<sub>2</sub> hautement photoactifs pour des applications photocatalytiques. Ils ont déclaré que la phase

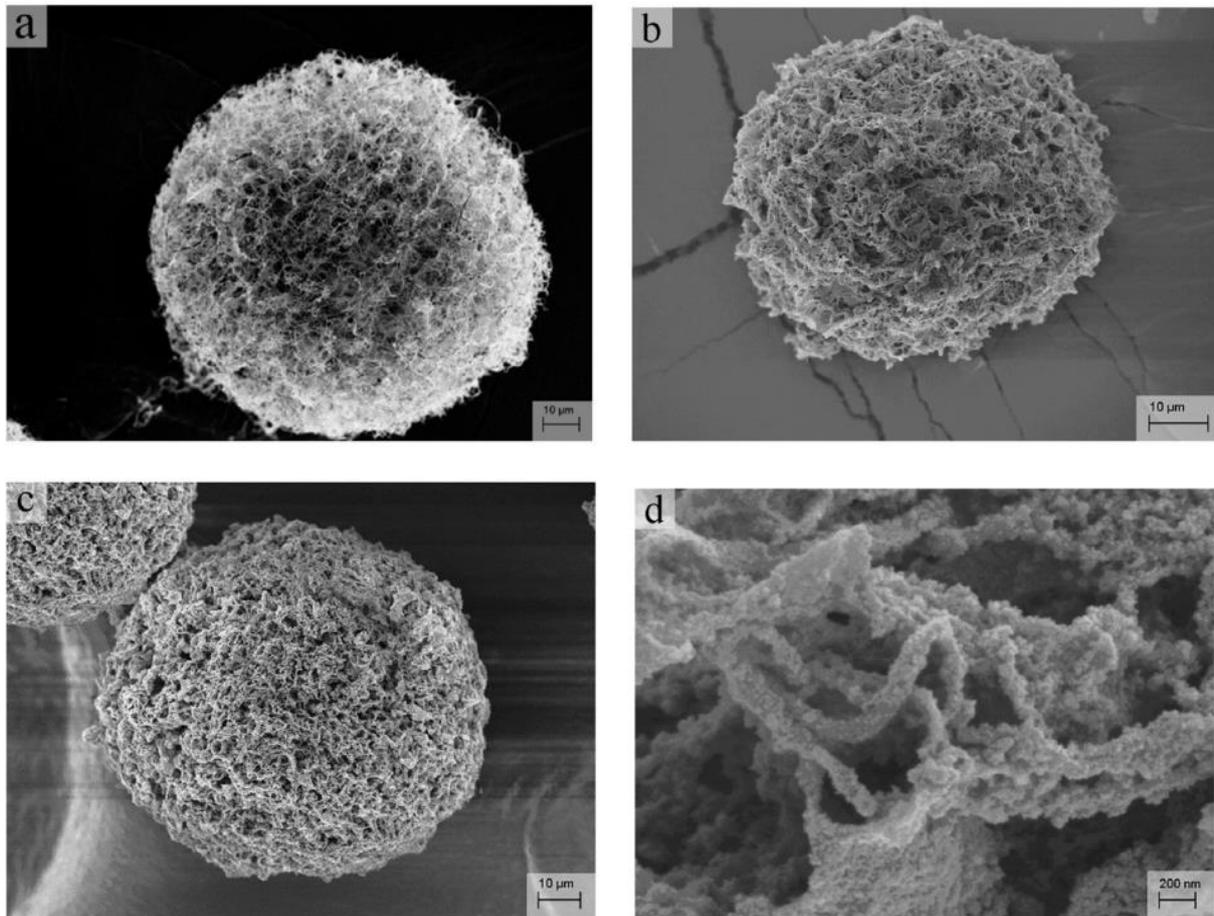
d'anatase pure était obtenue à basse température et à court temps de cristallisation en utilisant le 2-propanol comme solvant et l'orthotitanate de tétraisopropyle comme précurseur. La photodégradation de l'OGM (méthylorange) a montré le potentiel du nano-TiO<sub>2</sub> synthétisée pour sa performance photocatalytique.



**Figure 9 :** micrographies TEM de particules TiO<sub>2</sub> synthétisées avec différents rapports volume acétone/eau. (a) 95/5, (b) 98/2, (c) 99/1, et (d) 99.5/0.5 à l'aide de diéthylèneglycol. La barre d'échelle est de 500 nm (*Wang et coll. 2014b*).

Les images SEM du nano-TiO<sub>2</sub> développé sont décrites dans la *figure 11* (*Valencia et al. 2013*). *Mohammadi et al.* ont signalé que la poudre de TiO<sub>2</sub> nanocristalline avec forme d'anatase peut être obtenue en contrôlant les températures de peptization et de séchage. La taille moyenne de la cristallite pour la poudre préparée était de 4 nm après le recuit (*Mohammadi et al., 2008*). *Mutuma et al.* ont mis au point des NPs-TiO<sub>2</sub> à partir de différents mélanges de polymorphes à cristaux TiO<sub>2</sub> au moyen d'un procédé sol-gel à basse température. Les échantillons ont été

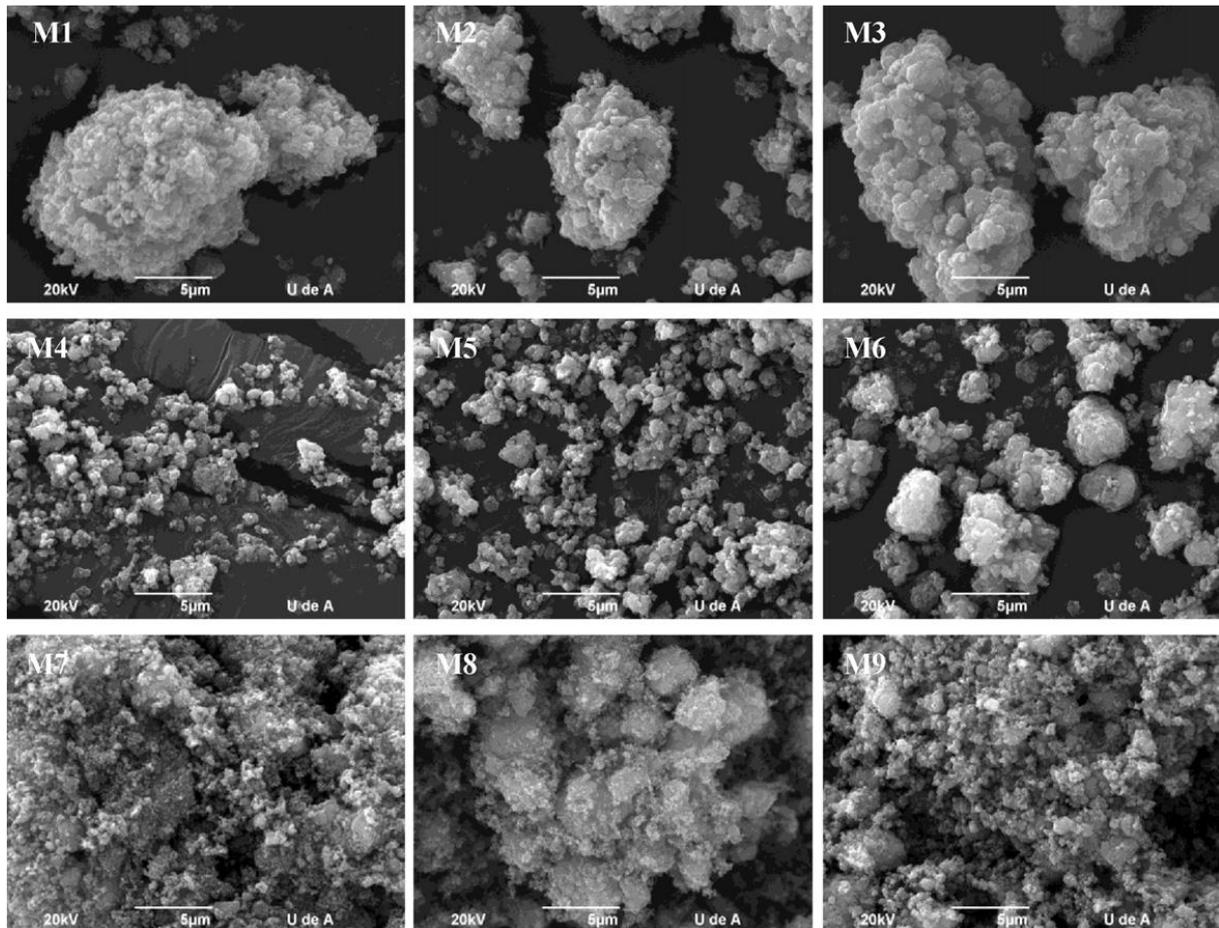
obtenus par calcination à une température de 200 à 800 °C. Le mélange anatase-rutile-brookite a été obtenu à une température de > 600 °C, tandis qu'à une température de 800 °C, le mélange anatase-rutile a été obtenu à un pH contrôlé.



**Figure 10 :** Images SEM de microsphères d'aérosols nanofibril de cellulose et de microsphères poreuses TiO<sub>2</sub>. (a) un modèle de microsphères d'aérosols nanofibril de cellulose. (b) Microsphère poreuse TiO<sub>2</sub> préparée par hydrolyse et polycondensation de précurseurs de titane dans des gabarits chargés trois fois. (c) Microsphère poreuse TiO<sub>2</sub> préparée par hydrolyse et polycondensation de précurseurs de titane dans des gabarits chargés sept fois. (d) Microsphère poreuse TiO<sub>2</sub> à grossissement plus élevé (*Cai et al. 2015*).

Les activités photocatalytiques des photocatalyseurs développés en comparaison avec le photocatalyseur Degussa P25 disponible dans le commerce étaient significativement plus élevées, ce qui indique les tailles de particules plus petites et la cristallinité plus élevée requises pour les photocatalyseurs hétérogènes. L'analyse XRD des échantillons développés à différents pH est présentée à la **figure 12** (*Mutuma et al. 2015*). *Chibac et al.* ont décrit la préparation de nanocomposites hybrides photocross-liés incorporés au TiO<sub>2</sub> et au silsesquioxane par le processus sol-gel combiné avec des processus de photopolymérisation et le développement

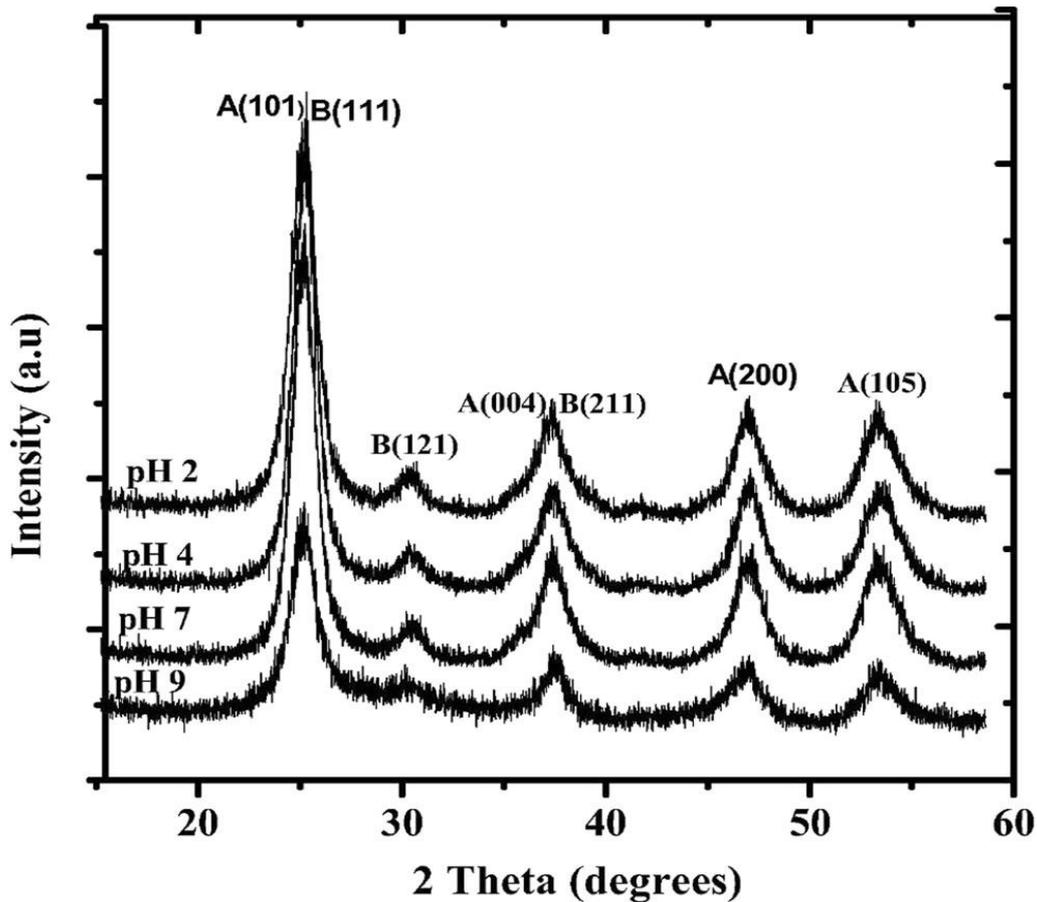
photoinduit de nanoparticules (NPs) métalliques dans le réseau de polymères. Les résultats ont montré une bonne photoréactivité du monomère dans les réactions de photopolymérisation. La méthode proposée offre une capacité photocatalytique adéquate qui recommande son utilisation dans les applications de purification de l'eau (*Chibac et al. 2015*).



**Figure 11 :** Images SEM d'échantillons TiO<sub>2</sub> préparés (*Valencia et al. 2013*).

*Prasad et al.* ont mis au point le TiO<sub>2</sub> en utilisant un procédé sol-gel modifié par ultrasons comme aide à la réaction avec une amplitude et une puissance variables de l'énergie ultrasonique. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant une amplitude de 40% avec une puissance d'entrée de 751 kW m<sup>-3</sup> pour la synthèse de la forme rutile pure de nano-TiO<sub>2</sub>. De plus, la cristallinité était également très élevée dans ces conditions (*Prasad et al. 2010*). Dans une autre étude, *Kale et Meena* ont synthétisé des NPs de TiO<sub>2</sub> par la méthode sol-gel et déposé sur du tissu de nylon pour étudier les propriétés antimicrobiennes. La durabilité du procédé utilisé a été évaluée après des cycles de lavage successifs indiquant son efficacité (*Kale et*

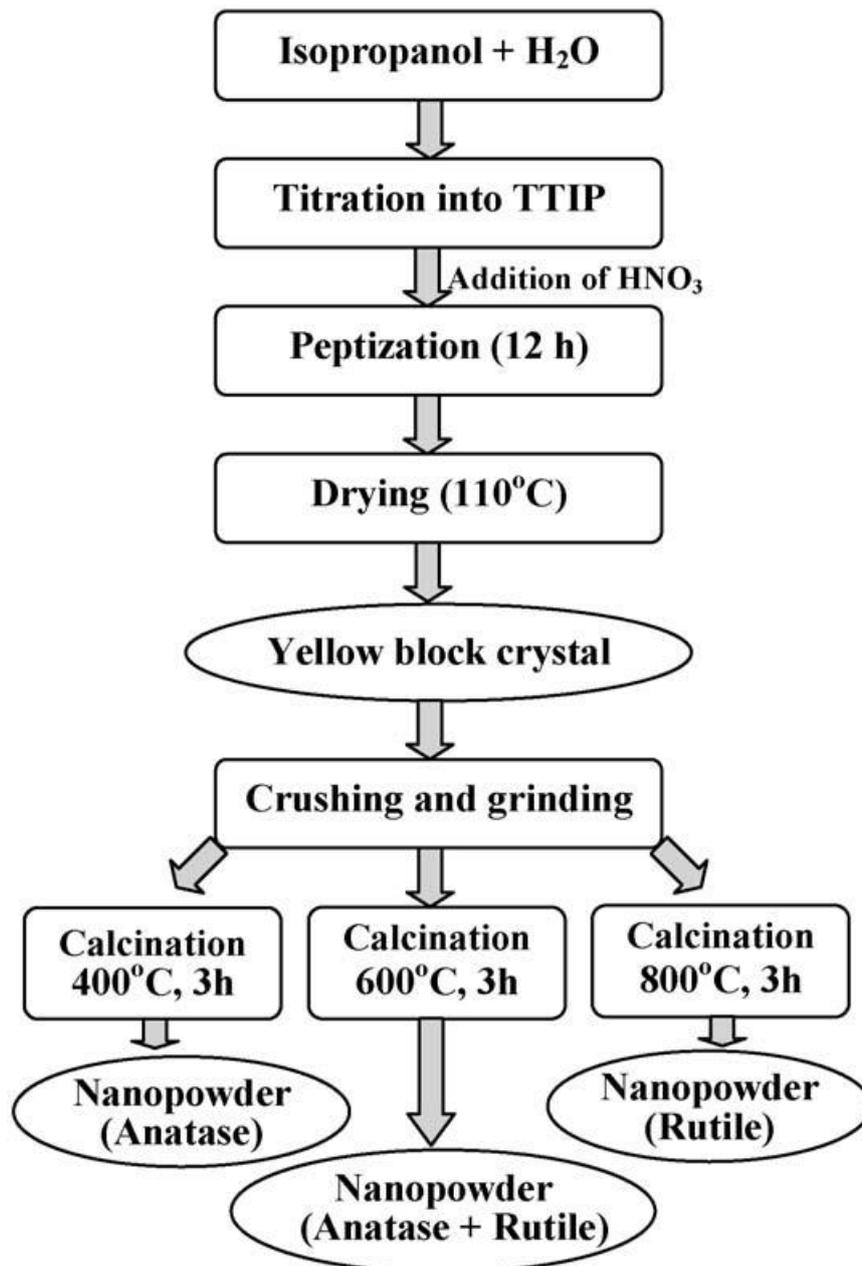
*Meena, 2012*). *Wang et al.* ont décrit la synthèse des composites TiO<sub>2</sub>/diatomite à l'aide d'un procédé sol-gel modifié. La diatomite est un minéral utilisé pour développer ces nanocomposites. Les composites synthétisés comprennent un mélange d'anatase et de rutile. La performance photocatalytique et la capacité d'adsorption des nanocomposites synthétisés ont été évaluées par rapport à la photodégradation de la RB (Rhodamine B) dans les irradiations UV. La photodégradation de la RB a suivi une cinétique de pseudo-premier ordre (*Wang et al. 2015a*).



**Figure 12 :** Analyse XRD des échantillons de TiO<sub>2</sub> synthétisés en pH 2, 4, 7 et 9 et calciné à 200 °C (*Mutuma et al.2015*).

*Qiu et Kalita* ont synthétisé la poudre nanocristalline TiO<sub>2</sub> par la méthode simple sol-gel. La poudre synthétisée a été calcinée à 400 °C et avait une forme d'anatase pure, comme l'a confirmé l'étude XRD, mais le rutile et l'anatase étaient présents aux deux phases à 600 °C avec une teneur élevée en rutile en phase. Une illustration schématique du nano-TiO<sub>2</sub> développée est présentée à la **figure 13**, tandis que la micrographie HRTEM du nano-TiO<sub>2</sub> est présentée à la **figure 14** (*Qiu et Kalita 2006*). *Velhal et al.* ont décrit la synthèse des NPs-TiO<sub>2</sub>

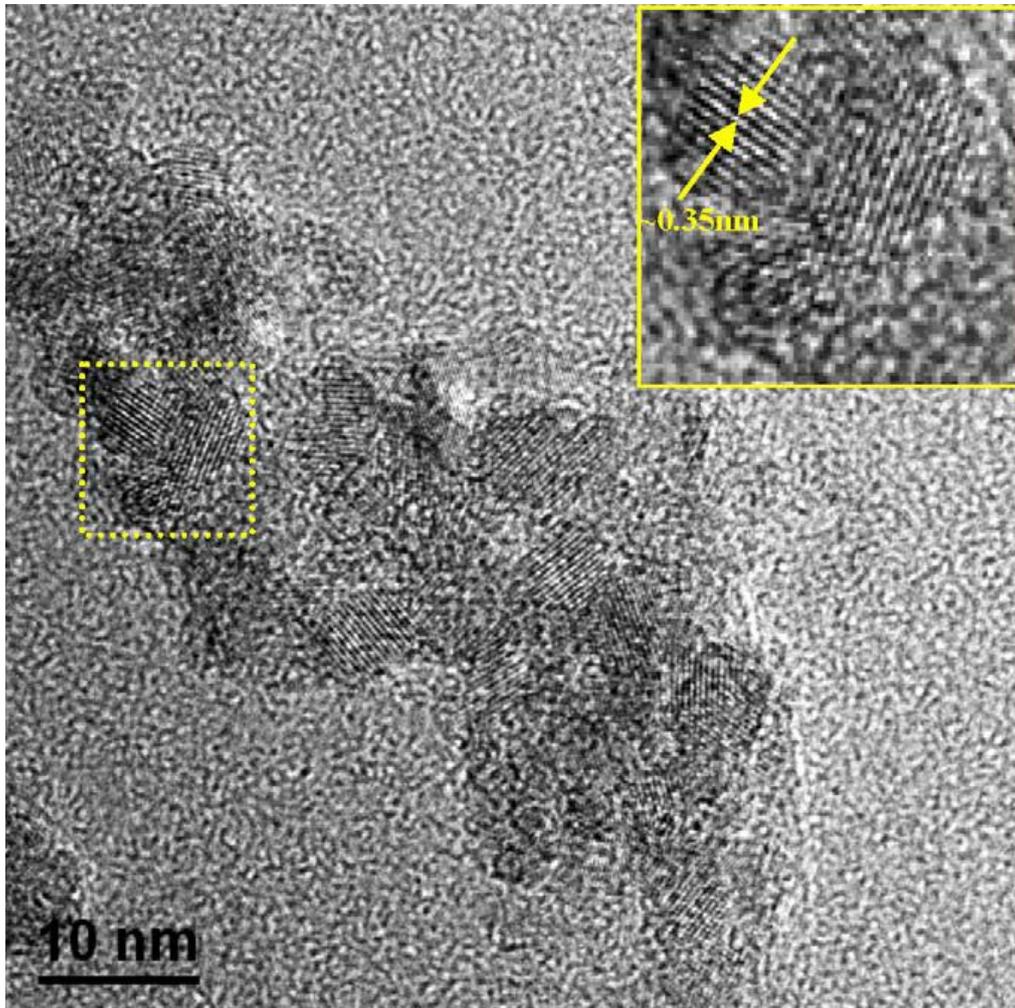
en réagissant au butanol et au HCl ou au H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec du TiCl<sub>4</sub> (tétrachlorure de titane) dans le cadre d'un processus rapide sol-gel.



**Figure 13** : Schéma de synthèse des poudres nano-TiO<sub>2</sub> par sol-gel (*Qiu et Kalita 2006*).

Des échantillons amorphes et cristallins ont été obtenus, comme l'a confirmé l'analyse XRD. Les NPs développés ont été davantage utilisés dans des applications antimicrobiennes et les résultats ont montré une bonne efficacité antimicrobienne que le TiO<sub>2</sub> commercialisé appelé Degussa P25 (*Velhal et al. 2014*). *Caratto et al.* ont utilisé différentes méthodes pour synthétiser les NPs-TiO<sub>2</sub> dopés au fer avec différents rapports de réactifs afin d'estimer l'effet des réactifs

sur les propriétés chimiques et physiques des NPs-TiO<sub>2</sub> dopés au fer et sur l'activité photocatalytique. Dans un procédé typique, le TTIP, le 2-propanol et le chlorure de fer ont été utilisés comme précurseur du titane, solvant et dopant respectivement (*Caratto et al. 2016*).



**Figure14 :** Image HRTEM de la poudre de nano-TiO<sub>2</sub> préparée par procédé sol-gel et calcinée à 400 °C (*Qiu et Kalita 2006*).

La formation de nanotubes de TiO<sub>2</sub> dopés avec du Fe a été rapportée par *He*. L'auteur a étudié les propriétés photocatalytiques et les paramètres opérationnels dans le processus de dégradation des colorants. Les résultats de l'auteur ont expliqué que les structures hybrides présentaient une surface beaucoup plus grande et d'excellentes propriétés fonctionnelles (*He 2016*). *Lui et Tian* ont préparé des nanotubes dopés et non dopés de TiO<sub>2</sub> selon la méthode hydrothermale sol-gel en solution aqueuse de NaOH. Leurs résultats ont montré que le dopage de Fe augmentait la performance photocatalytique des nanotubes (*He et Tian 2016*). Dans une autre étude, il a synthétisé les nanotubes MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub> dopé Si qui présentent une structure 1 T. Les nanotubes synthétisés ont montré des performances électrocatalytiques et

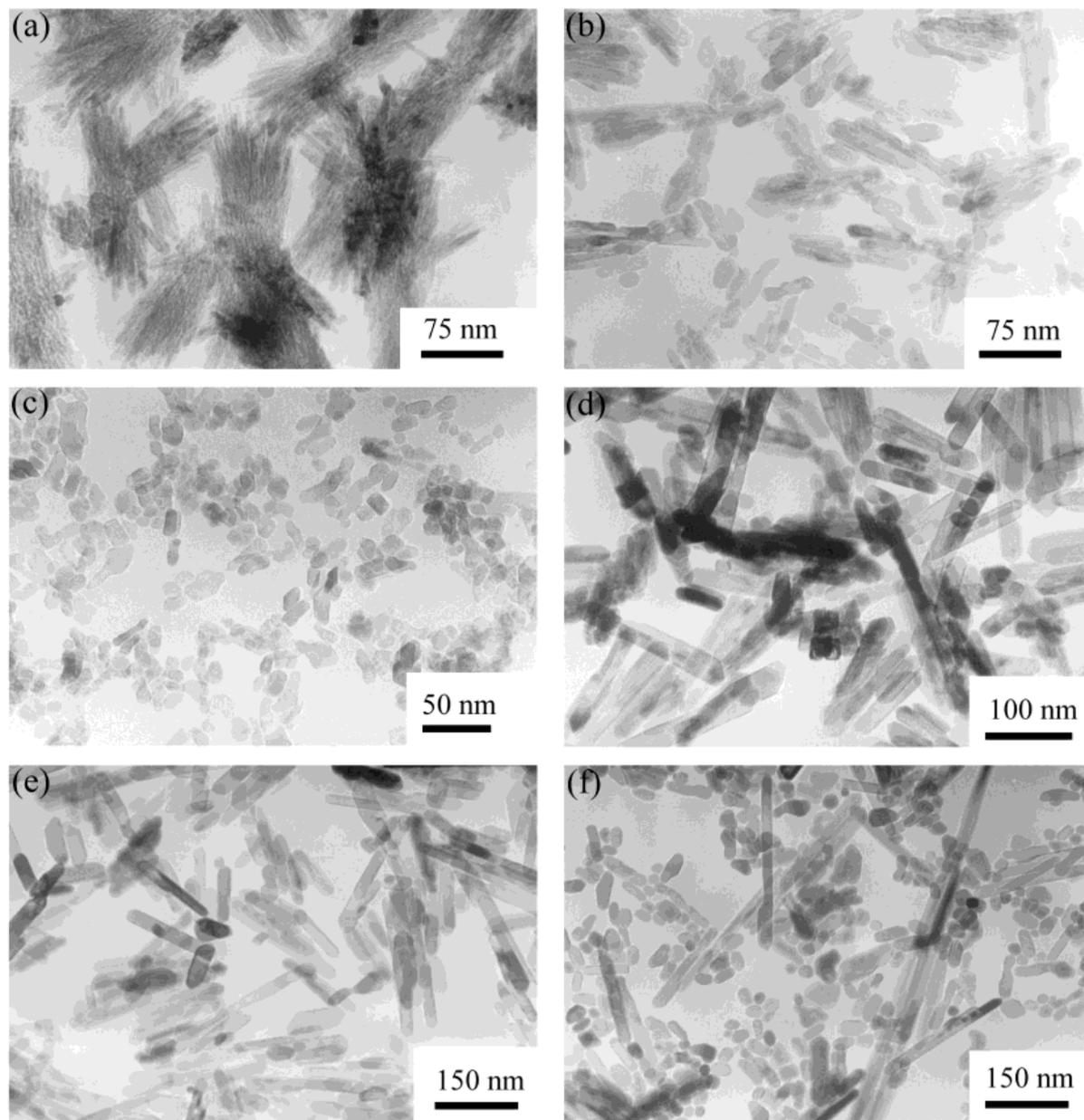
photocatalytiques beaucoup plus élevées avec un effet induit par l'interface plus élevée et un effet d'absorption de la lumière plus élevé que les nanotubes normaux (*He 2017a*). Dans une étude différente, *He et He* ont utilisé un procédé hydrothermique pour la fabrication de nanotubes TiO<sub>2</sub> dopés au N avec une teneur plus élevée en azote, c'est-à-dire 25.7 % qui ont réduit l'écart de bande qui donne l'absorption étendue vers les régions visibles et infrarouges (*He et He 2011*). Il a préparé des nanotubes ultrafins de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> TiO<sub>2</sub> dopé Fe avec des approches différentes qui ont fourni de bonnes propriétés optiques, structurales et photocatalytiques (*He 2017b*). *He et al.* ont travaillé avec des métaux de transition qui fournissent une bonne performance catalytique pour la production de l'hydrogène H<sub>2</sub>. Ils ont fabriqué des nanotubes TiO<sub>2</sub> dans des formes dopées et non dopées qui ont montré d'excellentes performances dans l'évolution du H<sub>2</sub> photocatalytique que d'autres nanotubes (*He et al. 2018*).

#### **b- Synthèse Hydrothermale :**

Cette méthode est réalisée en autoclaves dans des conditions atmosphériques contrôlées (pression et température). La température a augmenté au-dessus de 100 °C et atteint la pression de vapeur saturée. Dans l'industrie céramique, cette technique est généralement utilisée pour la synthèse de petites particules. De nombreux chercheurs ont utilisé cette méthode pour préparer les NPs-TiO<sub>2</sub> (*Andersson et al., 2002; Chae et al., 2003; Cot et al., 1998; Yang et al., 2004b*). *Chae et al.* ont préparé des NPs-TiO<sub>2</sub> en réagissant au TTIP dans une solution acide d'éthanol-eau par méthode hydrothermale. Dans une approche typique, un ajout par goutte de TTIP dans un mélange d'éthanol-eau et a réagi pendant 4 h à 240 °C. Les NPs-TiO<sub>2</sub> synthétisés possédaient l'assemblage primaire de l'anatase. La gamme de taille des NPs était de 7 à 25 nm, ce qui a été contrôlé en ajustant la composition du solvant et la concentration du précurseur (*Chae et al., 2003*). *Zhang et Gao* ont synthétisé des nanotiges de TiO<sub>2</sub> par méthode hydrothermale. Ils ont indiqué que les nanobâtonnets de TiO<sub>2</sub> peuvent être obtenus en réagissant au précurseur de titane avec de l'acide ou des sels inorganiques à des concentrations de 333 à 423 K. Les images TEM des nanobâtonnets de TiO<sub>2</sub> synthétisés par méthode hydrothermale sont illustrées à la **figure 15** (*Zhang et Gao, 2003*). *Feng et al.* ont rapporté un assemblage de nanotiges TiO<sub>2</sub> sur une plaquette de verre. Ils ont préparé ces nanobâtons en réagissant au trichlorure de titane avec du NaCl à 160 °C pendant 2 h par un procédé hydrothermique (*Feng et al., 2005*).

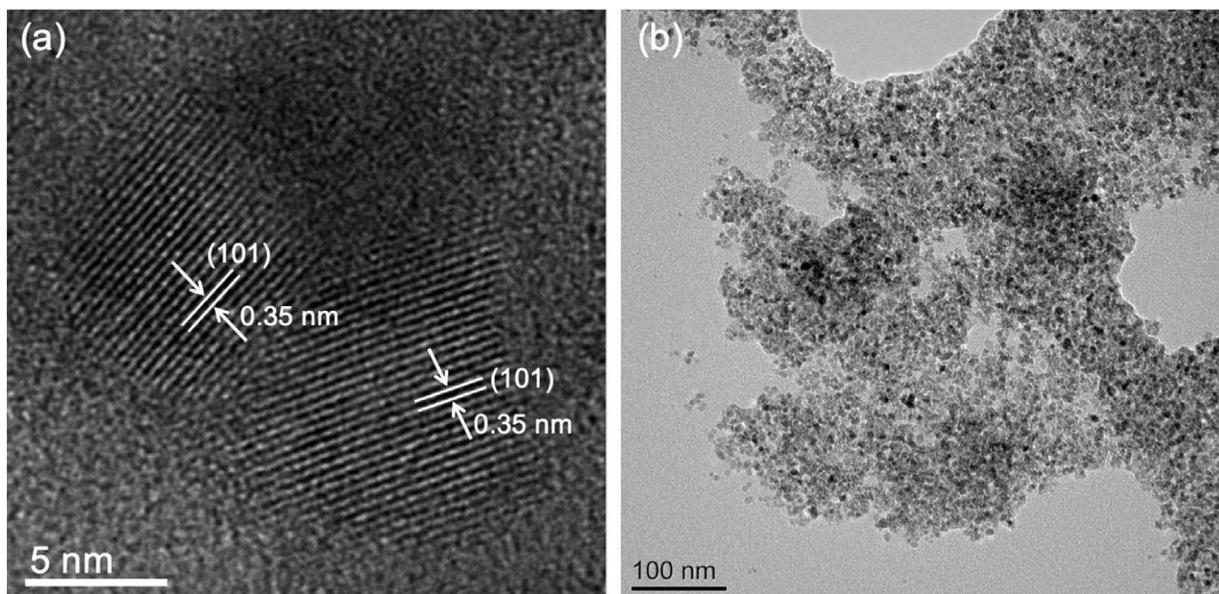
*Makwana et al.* ont utilisé l'échelle de l'usine pilote CHFS (synthèse hydrothermale continue) pour contrôler la taille des cristaux et la surface du nano-TiO<sub>2</sub> préparée. Dans une procédure

typique, l'acide borique et l'oxysulfate de titane ont été mélangés avec la solution de KOH (hydroxyde de potassium) à température ambiante sous une pression de 24.1 MPa. Par la suite, cette solution a été mélangée à 400 °C avec de l'eau surchauffée dans un mélangeur fermé. De plus, la concentration en acide borique a été affectée par le pH de la solution qui définit la taille de la cristallite.



**Figure 15 :** Images TEM de nano-TiO<sub>2</sub> préparées par le traitement hydrothermique de solutions TiCl<sub>4</sub> : (a) échantillon A, (b) échantillon C, (c) échantillon J, (d) échantillon K, (e) échantillon L, et (f) échantillon M ( *Zhang et Gao 2003* ).

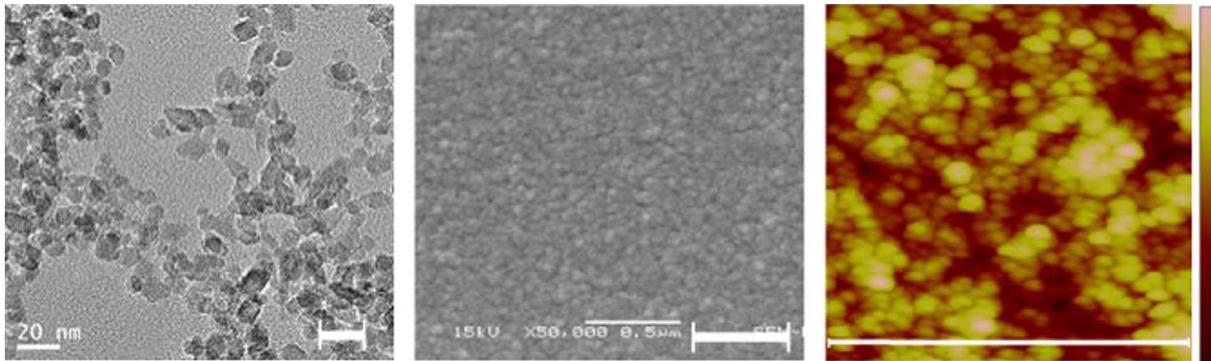
Cela a augmenté la taille de la cristallite de  $\text{TiO}_2$ . L'activité photocatalytique du nano- $\text{TiO}_2$  synthétisée a été estimée dans le système de fractionnement de l'eau. Les résultats ont révélé que les conditions acides douces utilisées pour la préparation du nano- $\text{TiO}_2$  ont produit les performances photocatalytiques les plus élevées. Les micrographies HRTEM du nano- $\text{TiO}_2$  synthétisées par le CHFS sont présentées à la **figure 16** (Makwana *et al.* 2016). Kobayashi a utilisé des complexes de titane hydrosolubles au cours d'un processus hydrothermal pour produire différents polymorphes de  $\text{TiO}_2$  en ajoutant différents additifs pour contrôler la morphologie des différentes structures. Les polymorphes développés avec des structures contrôlées avaient d'excellentes propriétés (Kobayashi 2016). Fan *et al.* ont synthétisé des NPs de  $\text{TiO}_2$  dopé Ce mésoporeux avec une forme d'anatase pure par un processus hydrothermique en une étape.



**Figure 16 :** Image HRTEM du nano-  $\text{TiO}_2$  synthétisé par CHFS (a) avec 1,5 mol%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (b) avec 10 mol%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Makwana *et al.* 2016).

Ils ont résumé que le dopage Ce réduisait la taille de la cristallite des NPs- $\text{TiO}_2$  et que les échantillons préparés présentaient des performances photocatalytiques très importantes par rapport au P25 et au  $\text{TiO}_2$  pur contre la dégradation des colorants Rhodamine B sous lumière UV. Cette propriété photocatalytique unique des échantillons synthétisés a amélioré l'efficacité des porteurs de charge générés (paires électrons-trous) ainsi que la formation de ROS (Fan *et al.* 2016). Dong *et al.* ont développé un film super hydrophile avec des nanotiges de  $\text{TiO}_2$  sur des substrats de verre en utilisant un procédé hydrothermique. Ils ont expliqué que les nanotiges de  $\text{TiO}_2$  en phase rutile de diamètre, d'orientation et de densité de dispersion différents se

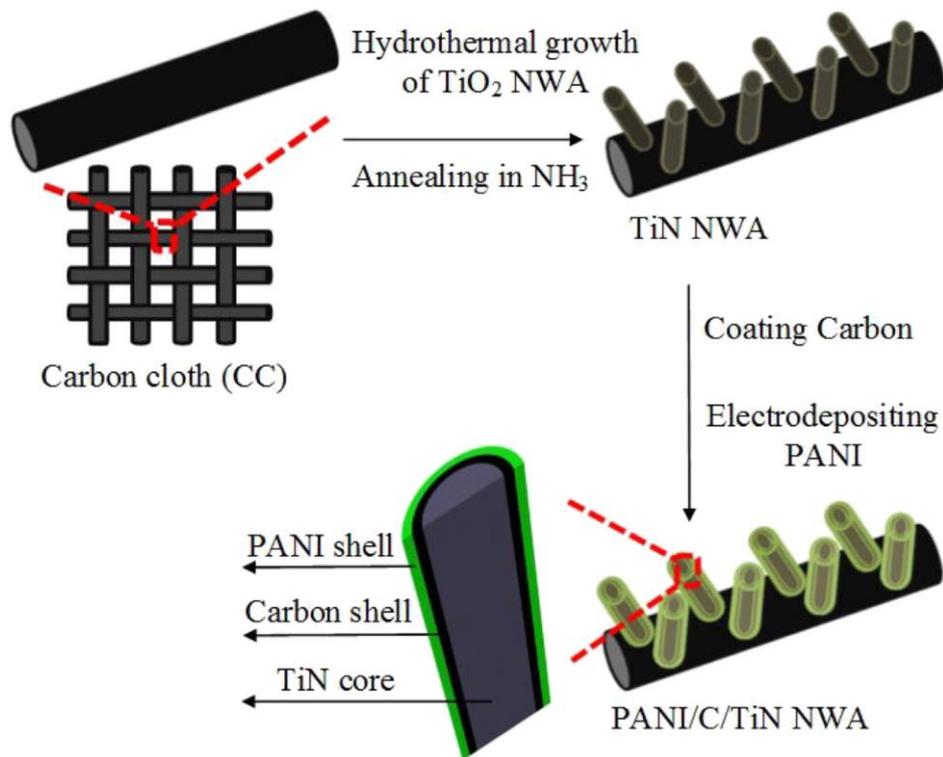
déposaient sur des plaques de verre et de FTO (oxyde d'étain dopé au fluor) à l'aide d'un film primaire  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Les images typiques TEM, SEM et AFM des NPs  $\text{TiO}_2$  préparées sont présentées à la **figure 17** (Dong *et al.* 2015).



**Figure 17** : Micrographies des NPs- $\text{TiO}_2$ . (a) TEM, (b) SEM et (c) AFM images du film (Dong *et al.* 2015).

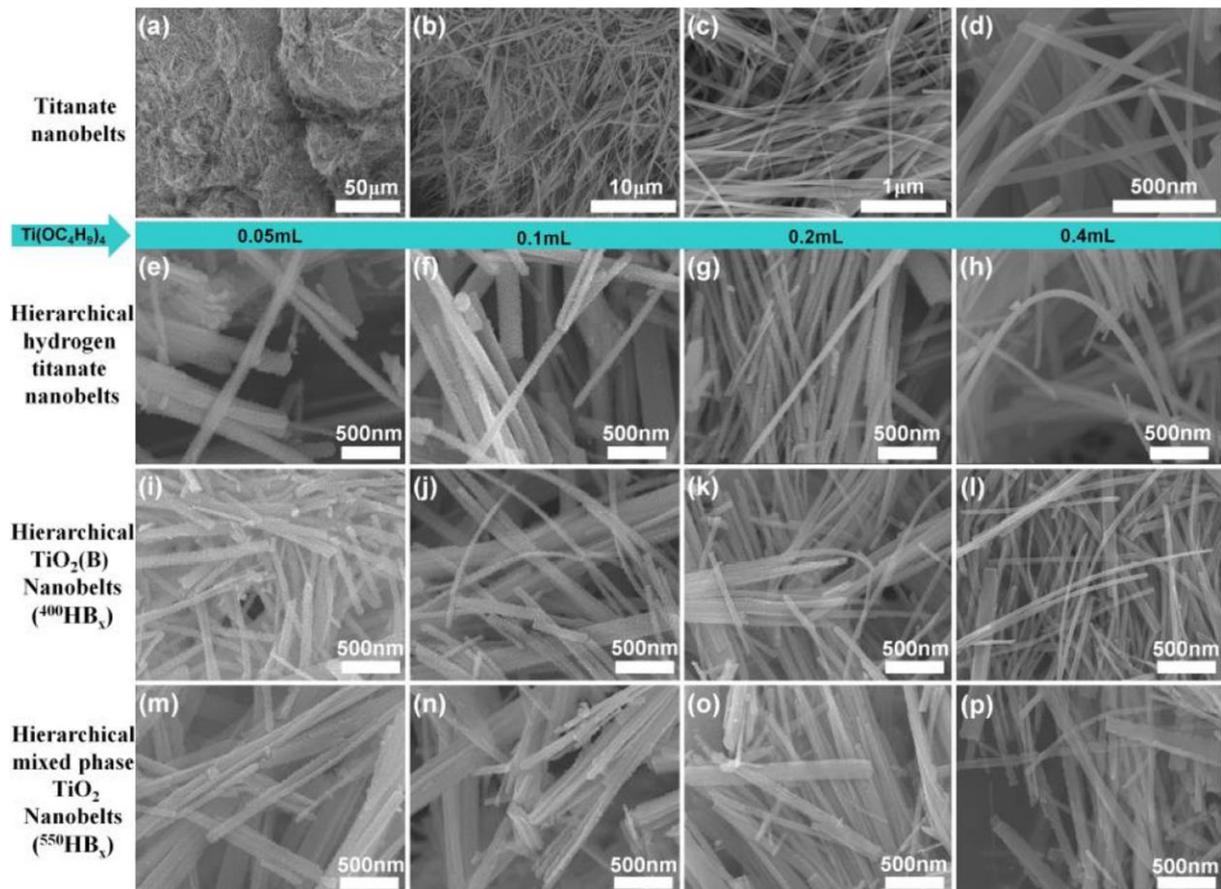
Les nanocomposites ternaires du réseau de nanofils PANI/C/TiN (polyaniline/carbone/nitride de titane) ont été préparés par Xie *et al.* pour des applications de supercondensateurs flexibles. Ces nanocomposites ont été utilisés comme matériau électrode électroactif dans de nombreux dispositifs. Dans une synthèse typique de ces nanocomposites, le réseau de nanofils de nitride de titane a été formé par traitement de nitruration d'ammoniac sous réaction hydrothermale assistée par les semences. Ensuite, des revêtements séquentiels de carbone et de polyaniline ont été déposés sur la surface des nanofils TiN. Ces nanofils PANI/C/TiN avaient une architecture shell/shell/core exceptionnelle. Ces nanofils fournissent le canal de diffusion d'ions et la voie de transfert d'électron parmi les nanofils voisins. Une représentation schématique du processus de synthèse est illustrée à la **figure 18** (Xie *et al.* 2015).

Sarkar et Chattopadhyay ont préparé des nanoceintures hiérarchiques  $\text{TiO}_2$  avec des branches contrôlées en faisant varier le temps de réaction et la température dans des conditions hydrothermales. Ces nanoceintures  $\text{TiO}_2$  ont d'abord été synthétisées dans un autoclave Teflon qui a ensuite été assemblé par des branches via une méthode de dépôt chimique par bain. L'activité photocatalytique des nanoceintures développées a été estimée contre la dégradation photocatalytique du colorant MO. Les résultats obtenus recommandent l'utilisation de ces nanoceintures dans la production d'hydrogène, le fractionnement de l'eau, les capteurs, les dispositifs et de nombreuses autres applications.



**Figure 18 :** Processus de synthèse de la RNF PANI/C/TiN sur substrat CC (Xie et al. 2015).

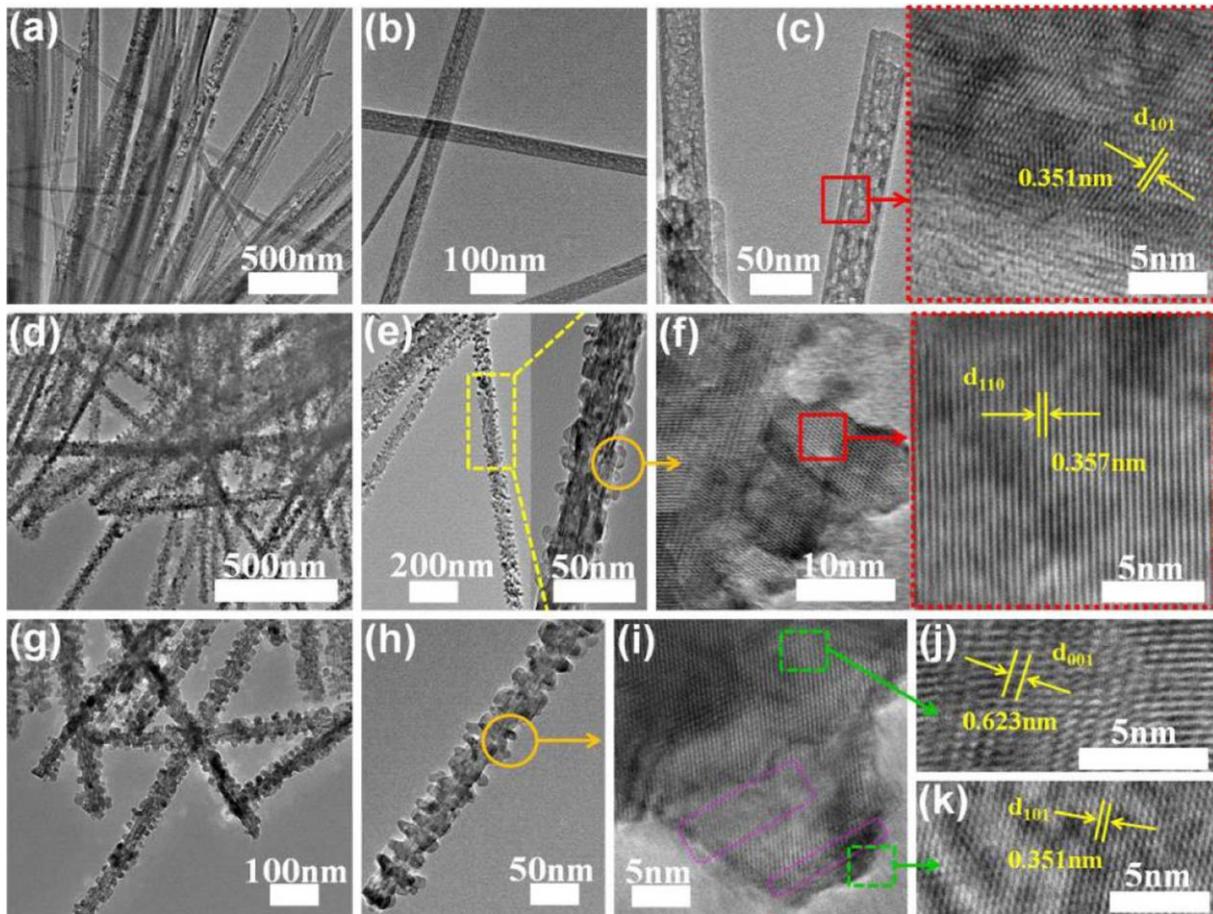
Les micrographies FESEM et HRTEM des échantillons synthétisés sont présentées dans les **figures 19** et **20** respectivement (Sarkar et Chattopadhyay, 2014). Li et al. a rapporté une synthèse de nanofleurs d'anatase TiO<sub>2</sub> assemblées sur le cadre de nanoceintures rutiles par un simple processus hydrothermal. Ces nouveaux nanocomposites présentaient des performances photocatalytiques nettement plus élevées que les nanoceintures TiO<sub>2</sub> pures et les NPs Degussa P25 contre les polluants organiques. L'activité photocatalytique plus élevée de ces nanostructures complexes augmente le transport de porteurs de charge photogénérés. De plus, ces résultats ont montré que la nanostructure complexe TiO<sub>2</sub> préparée possède une cristallinité plus élevée et une phase à double cristal qui améliorent la performance photocatalytique de ces nanostructures (Li et al. 2013). Wu et al. ont fabriqué des réseaux de nanofils hiérarchisés d'anatase TiO<sub>2</sub> sur verre FTO comprenant un long tronc de nanofils associé à plusieurs branches courtes de nanotiges en utilisant le processus hydrothermal. Les applications de ces réseaux de nanofils TiO<sub>2</sub> ont montré une efficacité de conversion de puissance de 7.34 %, soit la valeur la plus élevée signalée pour les photoélectrodes de nanofils TiO<sub>2</sub>. La performance photovoltaïque plus élevée était due à une surface élevée qui adsorbait un plus grand nombre de molécules de colorant avec une plus grande capacité de diffusion de la lumière pour augmenter l'efficacité de la collecte de la lumière (Wu et al. 2013).



**Figure 19 :** Les micrographies FESEM d'échantillons synthétisés illustrent la progression des structures hiérarchiques  $\text{TiO}_2$  dans des conditions variables. Nanoceintures de  $\text{TiO}_2$  simples (a–d), nanoceintures de titanate d'hydrogène hiérarchiques (e-h), nanoceintures de  $\text{TiO}_2$  hiérarchiques (B) recuites à  $400^\circ\text{C}$  (i–l), et nanoceintures de  $\text{TiO}_2$  hiérarchiques recuites à  $550^\circ\text{C}$  (m–p) (*Sarkar et Chattopadhyay 2014*).

*Zhang et al.* ont décrit la synthèse des NPs- $\text{TiO}_2$  immobilisés sur le tissu de polyester en utilisant l'urée et le sulfate de titane comme milieu de réaction dans des conditions hydrothermales. Les résultats ont confirmé l'existence de nanocristaux d'anatase pure de  $\text{TiO}_2$  sur la surface de la fibre de polyester. De plus, le tissu déposé d'anatase  $\text{TiO}_2$  a absorbé plus de lumière UV même après 30 lavages. La nature hydrophile a été légèrement augmentée et la dégradation de l'OM a montré une bonne performance photocatalytique du tissu obtenu (*Zhang et al. 2012*). *Yang et al.* ont synthétisé des pellicules d'anatase  $\text{TiO}_2$  nanocristalline sous traitement hydrothermique à l'aide de TENOH (tétraéthymmonium hydroxide)-peptisé des sols  $\text{TiO}_2$  (en tant que nouveau précurseur de stock pour synthétiser le film  $\text{TiO}_2$ ) sur des substrats de silicium avec différents solvants. Ils ont indiqué que des sols dilués de  $\text{TiO}_2$  hautement homogènes ont été obtenus en utilisant de l'acétone seulement, mais que la meilleure combinaison de bonne mouillabilité et

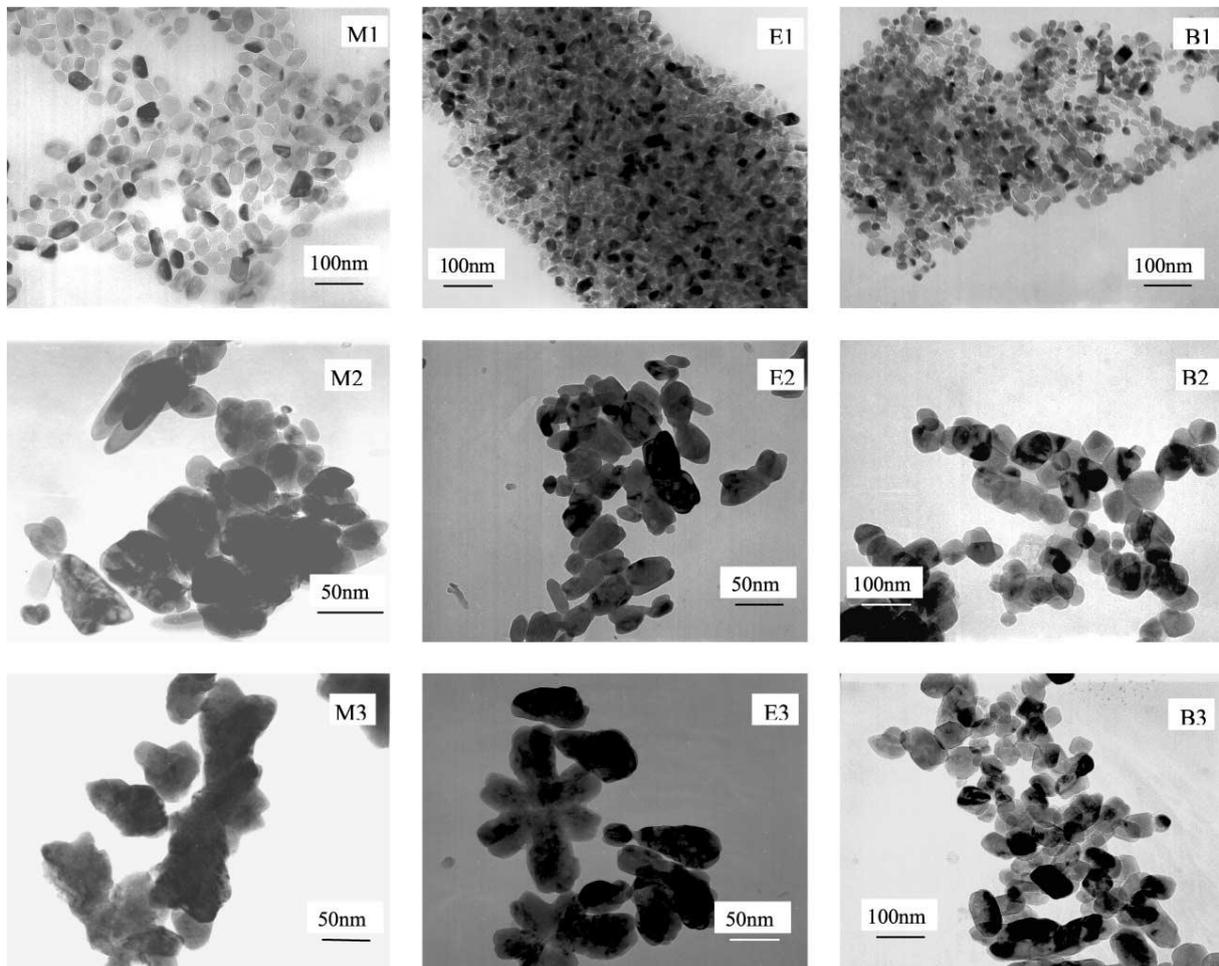
d'homogénéité élevée a été obtenue par des solvants mixtes pour les substrats de silicium (*Yang et al., 2004a*). Dans leur étude précédente, *Yang et al.* ont préparé des nanopoudres de  $\text{TiO}_2$  par traitement hydrothermal de sols  $\text{TiO}_2$  avec différentes catégories de TANO $\text{H}$  (hydroxydes de tétraalkylammonium).



**Figure 20 :** Micrographies HRTEM pour nanostructures  $\text{TiO}_2$  synthétisées. Nanoceintures de  $\text{TiO}_2$  simples (a–c), nanoceintures de  $\text{TiO}_2$  (B) ramifiée (d–f) et nanoceintures en phase mixte avec des structures de branches (g–k) (*Sarkar et Chattopadhyay 2014*).

L'utilisation de différents peptisers améliore la croissance des particules. La morphologie a été significativement affectée par des concentrations changeantes de peptizers. Ils ont signalé une forme pure d'anatase de  $\text{TiO}_2$  avec tous les peptizers, comme confirmé par l'analyse TEM et illustré à la *figure 21* (*Yang et al. 2001*). Dans une autre étude, *Yang et al.* ont synthétisé des suspensions aqueuses d'anatase faiblement floculées de manière in situ à partir de  $\text{TiO}_2$  amorphes peptisés avec différentes quantités de TENO $\text{H}$  en utilisant un procédé hydrothermal. Les résultats ont révélé que l'utilisation de TENO $\text{H}$  peptize le  $\text{TiO}_2$  amorphe et stabiliser les suspensions (*Yang et al. 2003*). Zhang et al. ont signalé une synthèse réussie d'anatase  $\text{TiO}_2$  dans des nanofils monocristallins avec un diamètre de 30 à 45 nm par méthode hydrothermale

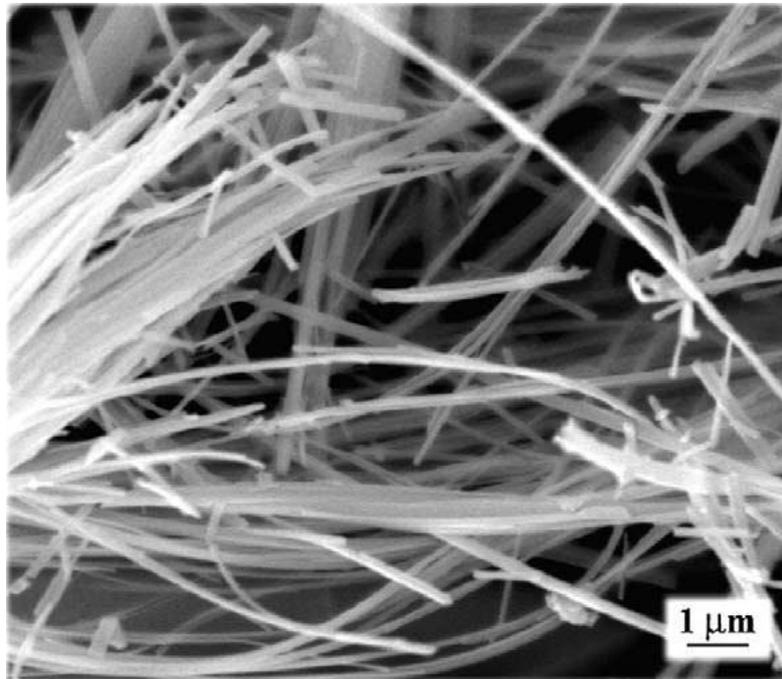
de NPs-TiO<sub>2</sub>. Ces nanofils ont montré la propriété de photoluminescence comme lumière verte-bleue émise.



**Figure 21** : micrographies TEM des NPs-TiO<sub>2</sub> synthétisés. Le rapport TMNOH/Ti des hydroxydes de tétraméthylammonium est de 0,25, 0,5 et 1,0 dans les échantillons M1 à M3. Le rapport TENOH/Ti des hydroxydes de tétraéthylammonium est de 0.25, 0.5 et 1.0 dans les échantillons E1 à E3. Le rapport TBNOH/Ti des hydroxydes de tétrabutylammonium est de 0.25, 0.5 et 1.0 dans les échantillons B1 à B3 respectivement (*Yang et al. 2001*).

Une micrographie SEM (MEB) typique de ces nanofils est présentée à la **figure 22** (*Zhang et al. 2002*). *Kalpagam et Kannadasan* ont signalé une synthèse hydrothermale des NPs-TiO<sub>2</sub> pour le traitement des eaux usées. Ils se sont concentrés sur l'optimisation du temps d'autoclave. Pour la durée variable de l'autoclave, la température a été ajustée à 150 °C. Les résultats ont confirmé la présence d'une phase d'anatase pure et d'une plus grande période d'autoclave ont fourni plus de cristallinité aux IP résultantes et amélioré leur activité photocatalytique (*Kalpagam et Kannadasan, 2014*). *Kolen'ko et al.* ont décrit la réussite de la production de nanopoudres cristallines TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> à partir de solutions aqueuses des hydroxydes

correspondants et de leurs gels amorphes à haute température sous des traitements hydrothermaux. Ils ont étudié la taille, la morphologie et la configuration de phase des poudres formées ainsi que leurs variations de réponse à la température, à la pression, à la concentration de la solution et à la durée du processus (*Kolen'ko et al., 2003*).



**Figure 22:** SEM micrograph of TiO<sub>2</sub> nanowires (*Zhang et al. 2002*).

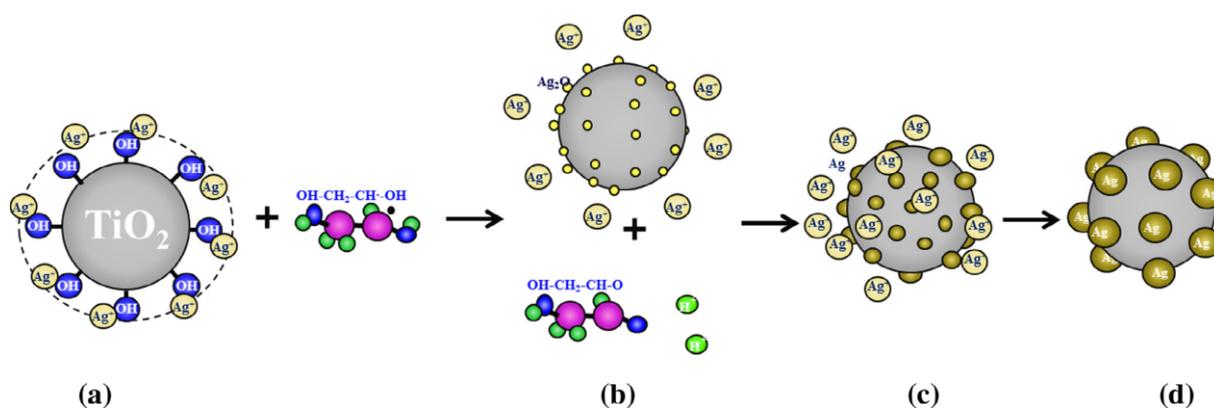
*Hebeish et al.* ont préparé des nanofils de TiO<sub>2</sub> à partir de NPs-TiO<sub>2</sub> en milieu alcalin fort par méthode hydrothermale. De plus, le dopage de l'argent sur les nanofils et les surfaces des NPs a été effectué avec succès par la réduction des ions Ag<sup>+</sup> dans le métal Ag. En outre, les nanocomposites développés par ces nanofils et les nanofils dopés Ag ont montré une efficacité photocatalytique élevée contre la dégradation du MB sous la lumière directe du soleil. Les nanocomposites préparés ont présenté de bonnes performances contre *S. aureus* et *E. coli* ainsi que des champignons qui recommandent leur utilisation dans des applications médicales et industrielles (*Hebeish et al. 2013*).

*Nawaz et al.* ont travaillé sur l'oxyde de graphène/l'aérosol TiO<sub>2</sub> et ont développé un fort couplage entre l'oxyde de graphène et le TiO<sub>2</sub>. Ils ont utilisé une méthode hydrothermale en une seule étape pour leur étude. L'activité photocatalytique de l'aérosol préparé a été étudiée lors de la photodégradation de la carbamazépine (*Nawaz et al. 2017*).

### c- Synthèse par la sonochimie :

L'approche sonochimique a été utilisée dans la synthèse de divers matériaux nanostructurés, y compris les colloïdes, les alliages, les oxydes, les carbures et les métaux de transition à surface élevée. Les irradiations par ultrasons suivent le principe de la cavitation acoustique, c'est-à-dire la formation rapide, la croissance et l'effondrement des bulles instables dans les liquides. Ces conditions ont augmenté la pression et la température locales jusqu'à 20 MPa et 5000 K avec un taux de refroidissement de  $10^{10} \text{ Ks}^{-1}$  respectivement (*Suslick 1986*). De nombreux chercheurs ont appliqué cette méthode pour préparer de nombreux NMs-TiO<sub>2</sub>. *Jhuang et Cheng* ont mis au point des NPs composites Ag/TiO<sub>2</sub> en présence d'EG dans des conditions alcalines en utilisant une méthode sonochimique. Ils ont résumé que la réduction des ions Ag<sup>+</sup> dans le mélange alcalin de GE par irradiation ultrasonique est une réaction autocatalytique. Le développement des NPs d'argent sur TiO<sub>2</sub> a été observé par des pics d'absorption de la lumière des NPs d'Ag par spectrophotomètre UV-vis. Une représentation schématique des NPs composites Ag/TiO<sub>2</sub> synthétisés est présentée à la **figure 23** (*Jhuang et Cheng, 2016*). *Sadr et Montazer* ont rapporté une synthèse sonochimique in situ de NPs-TiO<sub>2</sub> sur le coton en utilisant le TTIP comme précurseur de titane. Ils ont rapporté qu'à basse température, les NPs-TiO<sub>2</sub> ont été préparés avec succès et incorporés au coton. L'analyse EDX et XRD ont confirmé l'existence de NPs-TiO<sub>2</sub> avec une phase anatase pure sur le coton. De plus, les nanocomposites développés présentaient d'excellentes propriétés autonettoyantes, de protection contre les UV et antimicrobiennes (*Sadr et Montazer 2014*). *Arami et al.* ont synthétisé des NPs de TiO<sub>2</sub> rutile avec une taille moyenne de cristallite de 15 nm, un diamètre de 20 nm et une surface de 78.88 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> par la méthode sonochimique. Ils ont signalé que du NaOH aqueux a rompu les liaisons Ti-O-Ti dans l'octaèdre TiO<sub>6</sub> pendant la réaction initiale, puis que de nouveaux octaèdres ont été produits après des irradiations par ultrasons (*Arami et al., 2007*).

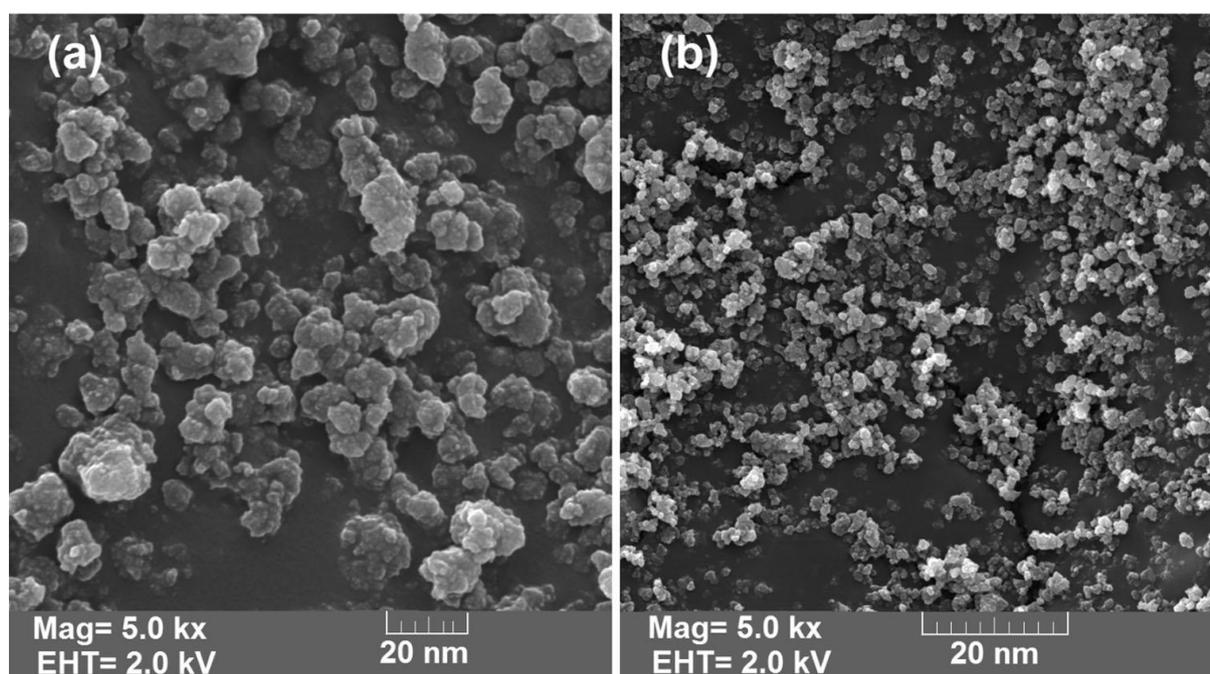
*Guo et al.* ont décrit un nouveau procédé sonochimique pour la synthèse directe de l'anatase par hydrolyse de l'alkoxyde de titane dans l'éthanol et l'eau à 90 °C pendant 3 h. Ils ont indiqué que la taille et la structure des NPs dépendent du temps de réaction, de la température et du pH du milieu. La forme en colonne des NPs résultants de taille moyenne de 3 à 7 nm a été trouvée dans l'analyse de la TEM (*Guo et al., 2003*). *Behzadnia et al.* ont signalé une synthèse des NPs TiO<sub>2</sub> sur le tissu de laine par hydrolyse d'alkoxyde de titane en milieu acide selon une idée nouvelle de synthèse sonochimique in situ à 60-65 °C. Les tissus de laine déposés TiO<sub>2</sub> possèdent d'importantes propriétés autonettoyantes et antimicrobiennes.



**Figure 23 :** Représentation schématique des NPs Ag/TiO<sub>2</sub> synthétisés : (a) ions Ag<sup>+</sup> attirés vers le groupe OH du radical libre TiO<sub>2</sub> et OHCH<sub>2</sub>CHOH. (b) Noyau de cristal Ag<sub>2</sub>O formé sur TiO<sub>2</sub> et par des produits d'ions H<sup>+</sup> et d'acétaldéhyde. (c) Réduction des ions Ag<sup>+</sup> sur le noyau de cristal. (d) la croissance des NPs-Ag sur le TiO<sub>2</sub> dans le processus sonochimique (*Jhuang et Cheng. 2016*).

Ce nouveau procédé n'a eu aucun effet négatif sur la résistance et la cytotoxicité du tissu de laine enduite de TiO<sub>2</sub>. De plus, une plus grande quantité de précurseur de titane augmente la performance photocatalytique des tissus traités (*Behzadnia et al. 2014b*). Dans une autre étude, *Behzadnia et al.* ont mis au point des NPs-TiO<sub>2</sub> dopés N sur des tissus de laine par hydrolyse d'isopropoxyde de titane dans l'ammoniac à basse température en utilisant une méthode sonochimique in situ. Le tissu traité n'avait aucune influence négative sur les fibroblastes. La présence de NPs-TiO<sub>2</sub> sur la laine a été confirmée par l'EDX, la cartographie élémentaire et l'analyse FESEM. De plus, le tissu de laine traité au sono a indiqué certaines propriétés améliorées, par exemple, la résistance à la traction. Les propriétés antimicrobiennes des nanocomposites mis au point ont été évaluées par rapport à *S.aureus* et à *E. coli* et de bons résultats ont été obtenus (*Behzadnia et al. 2014a*). *Blesic et al.* ont préparé des nanofilms TiO<sub>2</sub> en utilisant des NPs-TiO<sub>2</sub> par pyrolyse par pulvérisation ultrasonique. L'apparition des films développés a révélé avec la phase rutile de TiO<sub>2</sub> comme confirmé par l'analyse XRD. Ils ont conclu que la morphologie des films préparés dépend uniquement de la température. De plus, la pyrolyse par pulvérisation à ultrasons offre un moyen facile de préparer un film avec une structure poreuse ou une structure lisse compacte (*Blešić et al. 2002*). *Meskin et al.* ont mis au point différentes nanopoudres d'oxydes métalliques par méthode hydrothermale assistée par ultrasons utilisant des hydroxydes amorphes précipités comme précurseurs (*Meskin et al. 2006*).

*Gedanken* présente un examen détaillé de la fabrication des NMs au moyen d'une méthode sonochimique. Ses travaux portaient principalement sur la synthèse de MNT unidimensionnels, comme les nanofils, les nanotiges, les nanoceintures et les nanotubes (*Gedanken, 2004*). Dans notre étude précédente, nous avons utilisé une méthode acoustique ultrasonique pour synthétiser les NPs-TiO<sub>2</sub> sous forme d'anatase et la taille moyenne des particules 4 nm. Nous avons également élaboré un modèle mathématique fondé sur l'interaction entre les facteurs individuels et les réponses connexes. L'analyse comparative de RNP (nanoparticules résultantes) avec P25 les recommande un candidat fort pour des applications industrielles photocatalytiques. Les résultats de l'analyse SEM sont présentés à la **figure 24** (*Noman et al. 2018b*).



**Figure 24 :** Analyse SEM. (a) RNP P25 et (b) avec conditions optimales TTIP 10 mL, EG 4 mL, temps de sonication 1 h (*Noman et al. 2018b*).

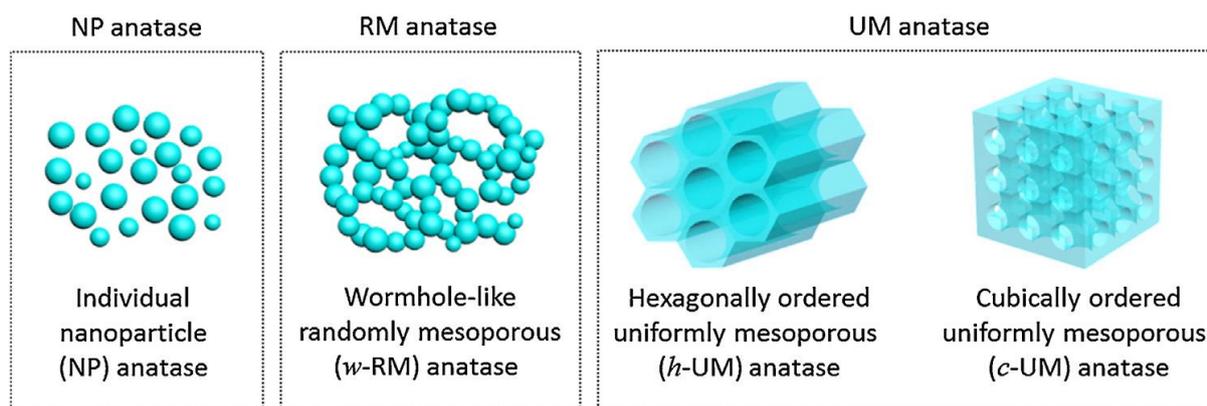
*Xue et al.* ont décrit une nouvelle synthèse de précipitation assistée par ultrasons des nanocomposites AgI/TiO<sub>2</sub> avec une intensité d'absorption lumineuse et une activité antimicrobienne améliorées. Le couplage des NPs de AgI a étendu la photoréponse des nanocomposites AgI/TiO<sub>2</sub> jusqu'à une portée visible. Les résultats photocatalytiques ont révélé que l'O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (anion de superoxyde) et h<sup>+</sup> (trous) sont les principaux constituants de la photodégradation de l'OM (*Xue et al., 2015*). *Wei et al.* ont synthétisé le TiO<sub>2</sub> sous forme d'aérosol sous la technique du sol-gel assisté par ultrasons qui fournit une surface élevée et des

propriétés photocatalytiques spéciales sans recuit. Le chlorure stanneux a été utilisé comme dopant dans cette étude (*Wei et al. 2018*).

#### **d- Autres Méthodes :**

*Fathy et al.* ont signalé un processus solvothermal à médiation polyol pour la préparation à grande échelle de l'anatase  $\text{TiO}_2$  avec différentes morphologies (nanotiges et NPs) en utilisant le TTIP comme précurseur et l'EG comme agent tensioactif. Le processus de calcination a eu une influence prodigieuse sur la production de nanotiges d'anatase. Une température plus élevée assure une plus grande stabilité de la phase du  $\text{TiO}_2$  (*Fathy et al. 2016*). *Yeung et Lam* ont utilisé une méthode facile de dépôt de vapeur chimique pour l'hydrolyse du  $\text{TiCl}_4$  à 130-250 °C pour produire des films  $\text{TiO}_2$ . L'augmentation de la température de dépôt augmente l'indice de réfraction des films développés de 2.1 à 2.4, ce qui indique l'utilisation de ces films dans le revêtement antireflet des semi-conducteurs de type n (*Yeung et Lam 1983*). *Zhang et al.* ont signalé une méthode rapide assistée par micro-ondes pour la synthèse de nanocristaux d'anatase  $\text{TiO}_2$  avec un pourcentage réglable de facettes réactives exposées [001]. La performance photocatalytique a été estimée par photodégradation du colorant rouge brillant X3B et photoluminescence de la coumarine qui est utilisée comme molécule de sonde. Ces résultats ont révélé que la chimie de surface et les plans de cristaux jouent un rôle important sur la performance photocatalytique des nanocristaux (*Zheng et al. 2012*). *Hossain et al.* ont décrit un procédé assisté par la vapeur pour la production à grande échelle de  $\text{TiO}_2$  uniforme mésoporeux sous forme d'anatase pure.

La performance photocatalytique de l'anatase ordonnée uniformément contre les décompositions de MB et de 4-chlorophénol était significativement plus élevée que celle de l'anatase et des NP d'anatase mésoporeuses aléatoirement, ce qui indique une raison solide de synthétiser l'anatase sous des formes mésoporeuses uniformes. Une représentation schématique des trois formes courantes d'anatase  $\text{TiO}_2$  est illustrée à la **figure 25** (*Hossain et al. 2015*). Wang et al. ont utilisé une technique facile à utiliser pour la fabrication de nanocristaux d'anatase  $\text{TiO}_2$  à basse température de taille moyenne de 2 à 4 nm. Dans un procédé typique, le  $\text{H}_2\text{O}$  a été utilisé comme réactif clé pour la cristallisation rapide de la formation d'anatase sous conditions modérées tandis que le EG contrôle le taux d'hydrolyse et de condensation de l'isopropoxyde de titane. Les nanocristaux d'anatase résultants ont montré une réponse rapide à l'oxygène sous éclairage UV à température ambiante (*Wang et al. 2008b*).



**Figure 25 :** Les différentes formes d'anatase TiO<sub>2</sub> (*Hossain et al. 2015*).

*Dominguez et al.* ont étudié l'effet des irradiations par micro-ondes sur la stabilisation et les propriétés luminescentes des nanocristaux TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> dopés au samarium. Dans une étude typique, l'alcool benzylique a été utilisé comme solvant alors que la plage de température de recuit était de 200 à 1000 °C. Les résultats ont révélé que les irradiations par micro-ondes ont permis d'intégrer avec succès des ions Sm<sup>+3</sup> dans le réseau cristallin de TiO<sub>2</sub>, ce qui a déformé l'octaèdre TiO<sub>6</sub> pour remplacer les ions Ti<sup>+4</sup>. (*Dominguez et coll., 2016*). *Zabova et al.* ont démontré la synthèse des couches nanocristallines de TiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub> en utilisant des méthodes de séchage et de calcination assistées par micro-ondes. Les propriétés fonctionnelles et photocatalytiques des couches minces nanocristallines TiO<sub>2</sub> et V/TiO<sub>2</sub> ont été comparées aux couches minces classiques et quantifiées par le taux de dégradation de la RB (*Žabová et al. 2009*).

*Zhou et al.* ont utilisé un procédé d'auto-assemblage induit par évaporation pour synthétiser une anatase TiO<sub>2</sub> thermostable et hautement mésoporeuse ayant une cristallinité plus élevée attribuée aux protecteurs encerclant l'EN (éthylènediamine) pour maintenir la structure mésoporeuse des particules primaires TiO<sub>2</sub>. Les résultats ont révélé que les échantillons développés présentaient un rendement photocatalytique plus élevé que le P25 pour la photodégradation du 2,4-dichlorophénol (*Zhou et al. 2011*). *Teoh et al.* ont introduit une synthèse simple en une étape des NPs de TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>/Pt par FSP (pyrolyse par pulvérisation de flamme). Les poudres résultantes étaient principalement composées d'anatase TiO<sub>2</sub> avec une surface spécifique et une taille de cristallite contrôlée. La minéralisation photocatalytique du saccharose a montré que les NP synthétisés par la FSP suivent une voie réductrice rapide et différente de celle de Degussa P25 (*Teoh et al. 2005*). Dans une autre étude, *Teoh et al.* ont synthétisé du TiO<sub>2</sub> dopé au Fe avec une activité lumineuse accrue grâce à un processus FSP

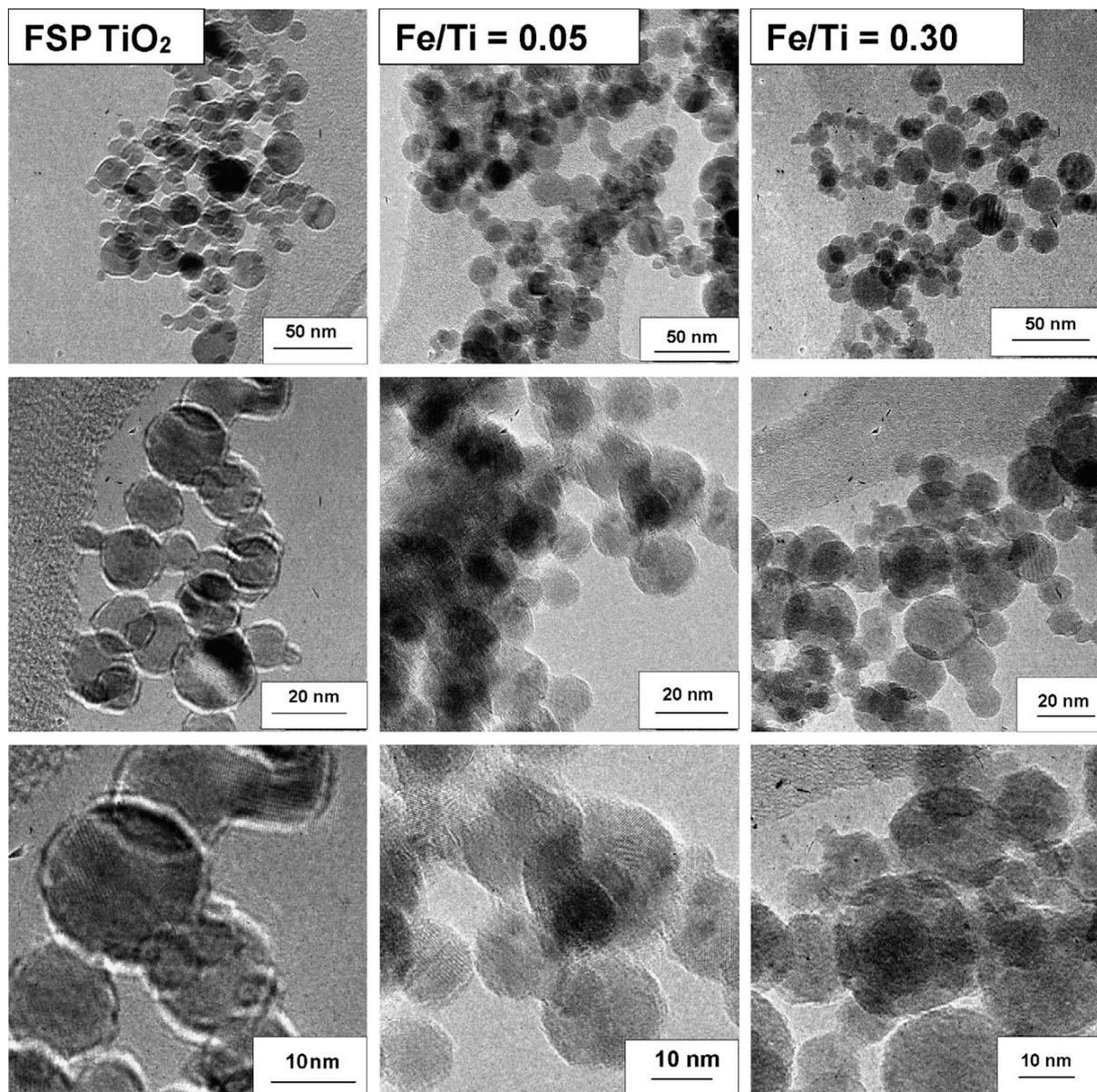
direct pour la photominéralisation de l'acide oxalique. Les résultats ont révélé que le taux de photominéralisation de l'acide oxalique sous irradiation à la lumière visible par du TiO<sub>2</sub> dopé Fe était 6.4 fois plus élevé que le Degussa P25 et que le TiO<sub>2</sub> pure préparé de la même façon. La perte minimale de Fe de la surface TiO<sub>2</sub> après chaque analyse a montré que le photocatalyseur Fe-TiO<sub>2</sub> était stable et réutilisable. De plus, le spectre UV-vis était inchangé après des essais photocatalytiques répétés. Les images TEM typiques des nanoparticules NPs fabriqués par FSP sont présentées dans la **figure 26** (Teoh *et al.* 2007). Kadam *et al.* ont décrit une technique assistée par micro-ondes pour synthétiser le nano-TiO<sub>2</sub> dopé N avec une taille moyenne de 10 nm. Les NPs développés étaient thermiquement stables, comme le confirme la TGA-DTA (analyse thermique thermogravimétrique-différentielle). Une photodégradation du malathion a montré que les produits photodégradés étaient moins toxiques que le malathion, comme l'ont confirmé des études cytotoxicologiques (Kadam *et al.*, 2014).

#### **4- Applications du nano-TiO<sub>2</sub> :**

Les applications les plus prometteuses du nano-TiO<sub>2</sub> sont les applications photocatalytiques et photovoltaïques. L'énergie du gap du nano-TiO<sub>2</sub> est généralement plus grand que 3.0 eV. Les propriétés optiques du nano-TiO<sub>2</sub> lui permet un bon choix pour les applications de protection contre les UV.

##### **a- Applications photocatalytiques :**

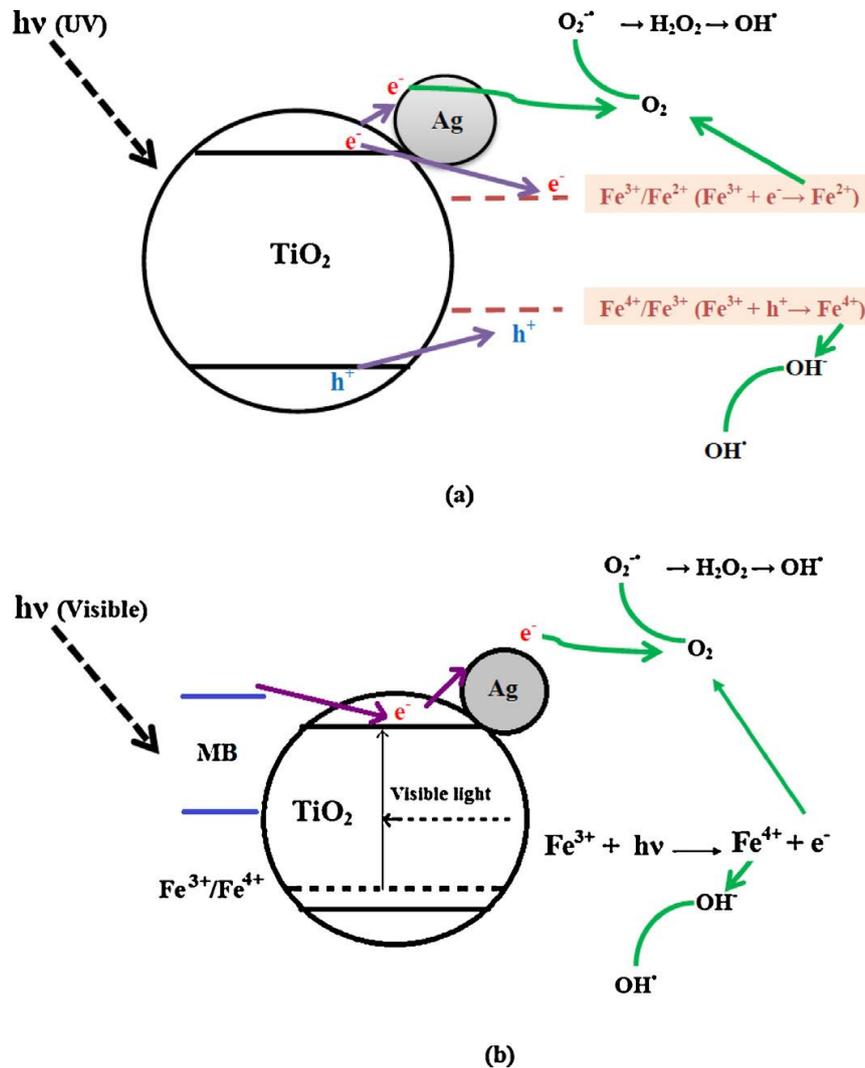
Le TiO<sub>2</sub> est un matériau efficace et respectueux de l'environnement et largement utilisé dans la photodégradation de nombreux polluants organiques. Fujishima *et al.* ont décrit le mécanisme de photocatalyse sur la surface du TiO<sub>2</sub> et ont discuté de son intérêt pratique pour la purification de l'eau, l'auto-nettoyage, les surfaces auto-stérilisantes et la production de H<sub>2</sub> assisté par la lumière (Fujishima *et al.* 2008). Xiao *et al.* ont appliqué des nanocouches inorganiques de TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur un mélange teint de tissu de polyamide/aramide par dépôt de couche atomique pour développer des tissus multifonctionnels qui présentent une résistance à la lumière UV. Le dépôt réussi de nanocouches de TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la surface de la fibre a été confirmé par EDX. Le tissu enduit de nanocouches a montré d'excellentes propriétés de résistance aux UV sous une lumière UV de haute intensité (Xiao *et al.* 2015). Gaminian et Montazer ont étudié l'auto-nettoyage de Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> sur tissu de polyester pour les applications automobiles et d'ameublement. Les résultats ont confirmé que le tissu mis au point affichait une efficacité photocatalytique importante pendant la photodégradation du MB pour les



**Figure 26 :** images TEM. (a) TiO<sub>2</sub>, (b) Fe/Ti = 0.05, et (c) Fe/Ti = 0.30 à différents grossissements (*Teoh et al. 2007*).

échantillons lavés et non lavés. De plus, l'hydrolyse alcaline produit de l'EG qui agit comme agent réducteur pour la synthèse des NPs de Cu (*Gaminian et Montazer 2015*). *Harifi et Montazer* ont préparé des nanocomposites Ag/TiO<sub>2</sub> dopés au fer par un procédé facile de photodépôt/impregnation humide pour des applications photocatalytiques sous irradiations UV-vis. L'efficacité photocatalytique du photocatalyseur mis au point a été estimée par thermogradation du MB sous différentes irradiations lumineuses. Le dopage Fe<sup>3+</sup> sur la structure TiO<sub>2</sub> et le dépôt des NPs d'Ag sur la surface TiO<sub>2</sub> ont été confirmés par l'analyse XPS. Ag et Fe<sup>3+</sup> ont amélioré de manière synergique les performances photocatalytiques du TiO<sub>2</sub>

pour la photodégradation du MB dans les régions UV et de lumière visible. Le mécanisme photocatalytique proposé pour  $\text{Fe}^{3+}:\text{Ag}/\text{TiO}_2$  est décrit à la **figure 27** (*Harifi et Montazer 2014*).



**Figure 27** : Le mécanisme photocatalytique du photocatalyseur  $\text{Fe}^{3+}\text{Ag}/\text{TiO}_2$  sous une lumière UV et b irradiations de lumière visible (*Harifi et Montazer. 2014*).

*Ghanem et al.* ont décrit la performance photocatalytique des nanocomposites TEP/ $\text{TiO}_2$  hyperramifiés. Dans un processus typique, les premiers nanofils de  $\text{TiO}_2$  ont été synthétisés en milieu alcalin à partir de NPs- $\text{TiO}_2$  par la méthode hydrothermale qui a ensuite hyperramifié avec le polyester par polycondensation. Les résultats ont résumé que les nanocomposites développés ont des performances photocatalytiques beaucoup plus élevées que les nanofils  $\text{TiO}_2$  purs et que le temps de dégradation a également été réduit dans une grande mesure (*Ghanem et al. 2014*). *Arain et al.* ont étudié l'efficacité antimicrobienne des tissus de coton traités au colloïde chitosan/ $\text{AgCl}-\text{TiO}_2$ . Dans leur étude, ils ont utilisé divers rapports de

mélange de chitosane et de colloïdes AgCl–TiO<sub>2</sub> pour obtenir une efficacité antimicrobienne maximale contre les microorganismes. Les résultats ont révélé que le colloïde AgCl–TiO<sub>2</sub> avec chitosan fournit des propriétés antimicrobiennes bien meilleures au tissu de coton que le tissu traité sans chitosan (Arain *et al.*, 2013). Senic *et al.* ont produit des textiles intelligents modifiés avec des NPs-TiO<sub>2</sub> pour des propriétés d’auto-décontamination. Ils ont résumé les résultats en produisant des NPs-TiO<sub>2</sub> à basse température avec différentes méthodes et les ont ensuite incorporés sur différents substrats textiles par différentes méthodes (Senić *et al.* 2011). Gupta *et al.* ont appliqué des NPs-TiO<sub>2</sub> et ZnO sur le tissu de coton en utilisant une faible quantité de liant et étudié les propriétés fonctionnelles du tissu fini. Ces résultats ont révélé que le tissu de coton enduit de TiO<sub>2</sub> affichait une efficacité auto-nettoyante importante sur l’exposition à la lumière, qui pourrait être améliorée par l’ajout de plus de NPs de TiO<sub>2</sub> (Gupta *et al.* 2007).

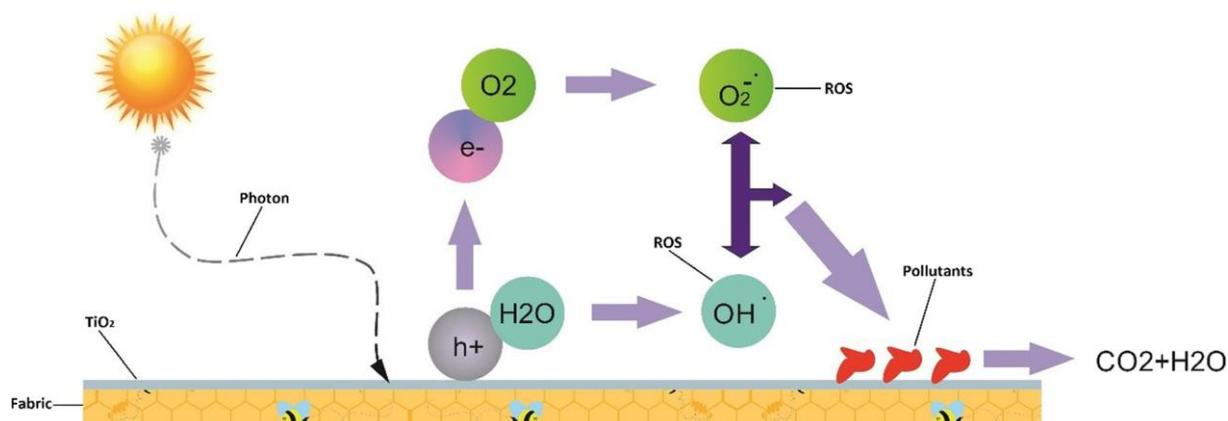
Wang *et al.* ont travaillé à la modification de la surface des NPs-TiO<sub>2</sub> pour accroître la performance photocatalytique. Ils ont synthétisé de nouveaux NPs d’hydroxyde de métal/TiO<sub>2</sub> par une simple voie de précipitation humide à basse température et la capacité photocatalytique des nanocomposites synthétisés a été estimée contre la photodégradation du MO qui était considéré comme un polluant organique. Les résultats ont expliqué que le rendement photocatalytique du TiO<sub>2</sub> modifié était cinq fois plus élevé que le TiO<sub>2</sub> pur sans modification (Wang *et al.*, 2008a). Wiener *et al.* ont déposé des NPs-TiO<sub>2</sub> sur la surface du tissu de verre par une nouvelle méthode d’irradiation par laser. La morphologie du tissu traité a été évaluée par spectroscopies SEM, XRF et EDX. Les résultats ont montré que les NPs-TiO<sub>2</sub> déposés dans le tissu de verre montraient une tendance continue à la baisse de la concentration de colorant orange II sous rayonnement UV, ce qui confirmait une activité photocatalytique prometteuse du tissu de verre traité au NPs-TiO<sub>2</sub> (Wiener *et al.* 2013). Montazer *et al.* ont étudié les propriétés antimicrobiennes et antifeuilles des tissus de laine traités au nano-TiO<sub>2</sub>. Dans une étude typique, on a estimé le rétrécissement des tissus après le lavage pour étudier les propriétés antifeuillage, tandis que les activités antimicrobiennes ont été évaluées par rapport aux microorganismes. Ils ont utilisé le BTCA (acide tétracarboxylique butane) et le CA (acide citrique) comme agents de réticulation pour relier les NPs-TiO<sub>2</sub> à la surface de la laine (Montazer *et al.*, 2011b).

Karahaliloglu *et al.* ont mis au point des nanocomposites TiO<sub>2</sub>/PP par procédé d’électrofilage par fusion comme photocatalyseur pour la décoloration des eaux usées. Les résultats du SEM ont confirmé la répartition uniforme des NPs-TiO<sub>2</sub> sur le PP. La performance photocatalytique des nanocomposites développés a été étudiée par rapport à l’OM et les résultats ont révélé que

les échantillons traités aux NPs-TiO<sub>2</sub> (glutaraldéhyde) présentaient de meilleures propriétés photocatalytiques et pouvaient être utilisés comme filtre photocatalytique pour la décoloration des eaux usées. (Karahaliloglu *et al.*, 2014). Qi *et al.* ont préparé une mince couche transparente de NPs-TiO<sub>2</sub> sur du tissu de coton en utilisant un procédé de trempage-tampon-séchage et ont étudié les propriétés photocatalytiques d'auto-nettoyage des textiles de coton développés. Les résultats ont révélé que le coton enduit de TiO<sub>2</sub> présentait d'excellentes performances photocatalytiques contre les taches de café et la décomposition du vin rouge et des colorants sous irradiation par rayons UV, et que des performances antimicrobiennes significatives ont été observées contre *S.aureus* par rapport aux produits non traités coton (Qi *et al.*, 2006). Behzadnia *et al.* ont signalé une synthèse sonochimique directe des NPs-TiO<sub>2</sub> sur le tissu de laine en utilisant du butoxyde de titane ou de l'isopropoxyde de titane comme source de titane pour étudier les propriétés fonctionnelles du tissu de laine. Les résultats ont révélé que les tissus de laine contenant des NPs-TiO<sub>2</sub> présentaient d'importantes propriétés antimicrobiennes et autonettoyantes en dégradant les taches de MB sous l'irradiation solaire (Behzadnia *et al.* 2014b).

Wu *et al.* ont préparé des tissus autonettoyants en modifiant le tissu de coton avec des NPs de TiO<sub>2</sub> à basse température sous un procédé de sol aqueux. Des nanocristaux purs d'anatase de 3 à 5 nm ont été obtenus avec succès par cette approche, comme l'ont confirmé les analyses HRTEM et XRD. Les résultats ont montré que les nanocomposites de coton TiO<sub>2</sub> préparés possédaient des propriétés auto-nettoyantes significatives. La dégradation photocatalytique des colorants et la performance antimicrobienne des tissus traités ont été maintenues sur plusieurs cycles réutilisés (Wu *et al.* 2009). Perelshtein *et al.* ont déposé des NPs de TiO<sub>2</sub> sur le tissu de coton en utilisant un simple processus d'irradiation ultrasonique en une étape et ont étudié les propriétés antimicrobiennes des nanocomposites de TiO<sub>2</sub> de coton développés contre les micro-organismes. Les résultats antimicrobiens ont montré que les nanocomposites mis au point avaient un effet significatif sur la bactérie *S. aureus* (Perelshtein *et al.* 2012). Dans notre étude précédente, nous avons mis au point un dépôt in situ de NPs-TiO<sub>2</sub> sur un tissu de coton par ultrasons en utilisant TiCl<sub>4</sub> et isopropanol comme réactifs et nous avons étudié les propriétés fonctionnelles des nanocomposites développés. Les résultats de l'autonettoyage, de l'efficacité antimicrobienne et de l'UPF (facteur de protection ultraviolet) ont montré que les nanocomposites développés ont des activités hautement photocatalytiques. De plus, les résultats de durabilité du lavage ont montré une forte fixation des NPs-TiO<sub>2</sub> avec une surface en coton.

Le mécanisme de photocatalyse sur la surface du tissu de coton  $\text{TiO}_2$  déposé est présenté dans la **figure 28** (Noman *et al.* 2018c).



**Figure 28** : Processus photocatalytique à la surface des nanocomposites CT (Noman *et al.* 2018c).

Zhou *et al.* ont étudié l'activité photocatalytique des NPs mésoporeux  $\text{TiO}_2$  dopés au fer préparés par le procédé sol-gel contre l'acétone. Leurs résultats ont expliqué que l'oxydation photocatalytique de l'acétone dans l'air était significativement plus élevée pour les NPs- $\text{TiO}_2$  dopés au fer que pour les NPs- $\text{TiO}_2$  et P25 nus. De plus, le dopage de Fe dans les poudres mésoporeuses de  $\text{TiO}_2$  réduit le taux de recombinaison des porteurs de charge pendant la réaction photocatalytique hétérogène (Zhou *et al.* 2005). El-Roz *et al.* ont préparé des nanocomposites luffa/ $\text{TiO}_2$  à partir de l'hydrolyse du précurseur  $\text{TiO}_2$  pour des applications photocatalytiques. Les performances photocatalytiques des nanocomposites développés ont été étudiées contre le méthanol. Les résultats ont montré une bonne stabilité des nanocomposites luffa/ $\text{TiO}_2$  avec une performance photocatalytique améliorée sous irradiation par rayons UV, ce qui a fourni une nouvelle classe de photocatalyseurs verts pour la photodégradation des polluants organiques (El-Roz *et al.* 2013). Doakhan *et al.* ont étudié l'effet des nanocomposites  $\text{TiO}_2$ /sericin sur le tissu de coton pour améliorer les propriétés antimicrobiennes. Dans une synthèse typique, la séricine a été extraite en faisant bouillir de la soie brute dans de l'eau chaude, puis la nano- $\text{TiO}_2$  a été dispersée dans celle-ci, qui a ensuite été appliquée sur un tissu de coton avec ou sans agent de réticulation par tamponnement à sec. La propriété antimicrobienne du coton modifié a été estimée par rapport aux bactéries gram-positives et

gram-négatives. Le tissu traité a donné des résultats plus efficaces contre *S.aureus* qu'*E. coli* (Doakhan et al. 2013). Adnan et Moses ont développé des tissus résistants aux UV en enduisant TiO<sub>2</sub> sur des tissus union soie/lyocell. Les résultats ont montré que le TiO<sub>2</sub> en tant que finition UV améliore considérablement l'activité d'absorption UV des tissus traités. Les échantillons traités au TiO<sub>2</sub> ont montré de bonnes propriétés de solidité jusqu'à 25 cycles de lavage (Adnan et Moses, 2013). Montazer et al. ont développé une finition antimicrobienne pour le tissu de laine avec du nano-TiO<sub>2</sub> chargé d'argent sous irradiations UV dans un bain à ultrasons. Le nanocomposite synthétisé a été stabilisé sur la surface de la laine par réticulation avec de l'acide citrique.

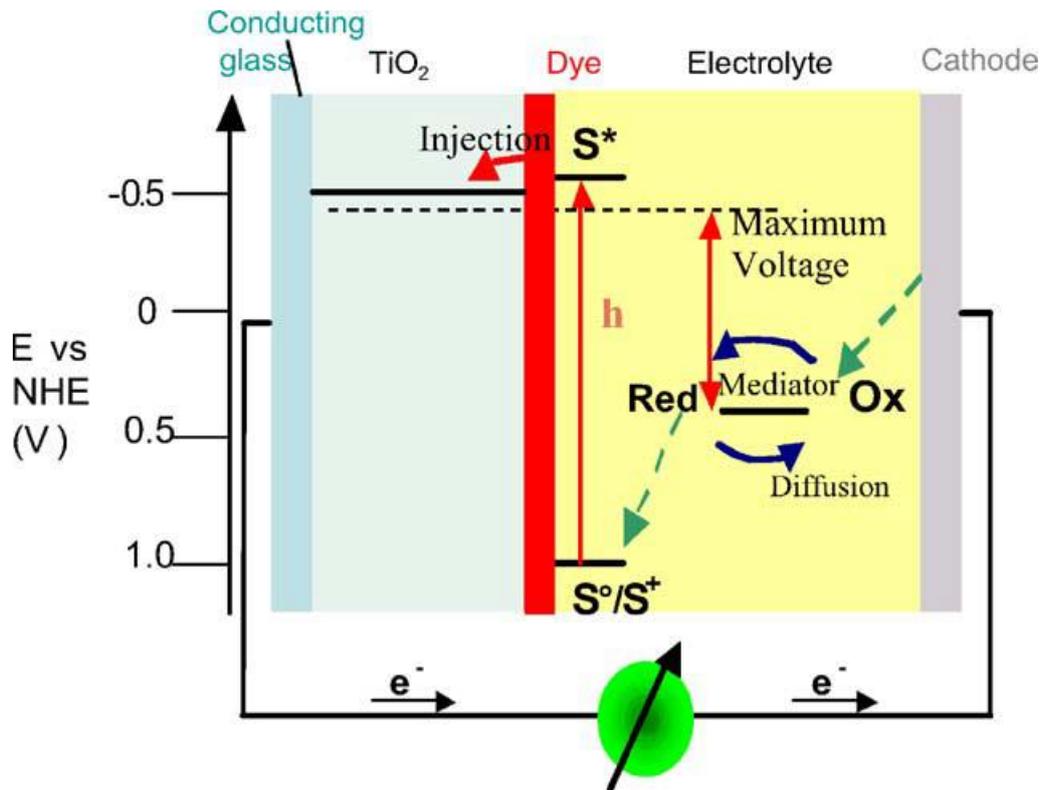
Les résultats de l'activité antimicrobienne ont montré que la concentration croissante de nanocomposites d' Ag/TiO<sub>2</sub> améliore la performance antimicrobienne des tissus traités. De plus, l'acide citrique a amélioré l'adsorption de Ag/TiO<sub>2</sub> sur la surface de la laine pour améliorer la performance antimicrobienne (Montazer et al. 2011a). Guo et al. ont évalué des nanotubes d'anatase TiO<sub>2</sub> synthétisés à partir de la poudre de TiO<sub>2</sub> en termes de production de ROS et de dégradation photocatalytique de la NDMA (N-nitrosodiméthylamine). Les nanotubes synthétisés ont montré une efficacité de dégradation de la NDMA beaucoup plus élevée que la nanopoudre. La morphologie tubulaire était responsable de l'élimination plus élevée de la NDMA en raison de son effet de confinement qui a mené à l'attaque de molécules de la NDMA dans les nanotubes (Guo et al., 2015). Pistkova et al. ont étudié la dégradation photocatalytique de cinq β-bloquants différents (acébutolol, propranolol, atenolol, nadolol et metoprolol) en utilisant le TiO<sub>2</sub> immobilisé comme photocatalyseur dans un milieu aqueux. Evonik P90 et Degussa P25 ont été utilisés pour la synthèse de revêtements photocatalyseurs sur lames de verre. Les résultats ont montré que le P25 présentait une activité photocatalytique plus élevée que le P90, car tous les β-bloquants étaient complètement dégradés en 2 h (Pišková et al. 2015). Dougna et al. ont étudié la dégradation photocatalytique du phénol en utilisant différents catalyseurs commerciaux sous réacteur de laboratoire et lampe UV-A. Les résultats ont décrit les meilleures conditions de dégradation photocatalytique du phénol lors de l'utilisation du papier Ahlstrom. De plus, le verre déposé au P25 a montré la meilleure efficacité d'élimination du phénol (Dougna et al. 2015). Ashraf et al. ont fabriqué du nanocomposite de verre maghémite et l'utilisent pour l'élimination du MB dans le traitement des eaux usées (Ashraf et al. 2018). Dans notre étude précédente, nous avons stabilisé les NPs-TiO<sub>2</sub> sur le coton pour augmenter la résistance au lavage et d'autres propriétés fonctionnelles du tissu en coton (Noman et al. 2018a).

## **b- Applications photovoltaïques :**

La deuxième utilisation la plus importante des NMs-TiO<sub>2</sub> est dans les applications photovoltaïques. *Grätzel* a discuté des variantes d'hétérojonctions impliquées dans la fabrication de la DSSC (cellule solaire sensibilisée aux colorants) et a étudié les perspectives de développement futur de la DSSC. Il résume que les DSSC sont devenus une alternative crédible aux dispositifs à semi-conducteurs à jonction p-n classiques (*Grätzel 2003*). Dans une autre revue, *Grätzel* a étudié le phénomène derrière la récolte de l'énergie solaire dans l'énergie électrique en utilisant TiO<sub>2</sub> nanocristalline dans DSSC. Dans un DSSC typique, un sensibilisateur est ancré à la surface d'un semi-conducteur par lequel la lumière est absorbée. À l'interface, la séparation de la charge se fait du colorant dans la bande de conduction du semi-conducteur par injection d'électrons photoinduits. Les transporteurs de charge sont transportés au collecteur de charge. Les sensibilisants avec bande d'absorption plus large permettent de récolter une grande fraction de la lumière solaire étendue des UV à la région IR proche. Le principe de fonctionnement d'un DSSC est illustré à la **figure 29** (*Grätzel 2004*). *Perera et al.* ont construit un DSSC en déposant des nanofilms de TiO<sub>2</sub> sur des plaques de verre conductrices sensibilisées avec différents colorants. Les résultats ont révélé que pour les trois colorants, l'hétérojonction produit une réponse photovoltaïque à l'absorption de la lumière. Cette méthode a étendu la plage de réponse spectrale et augmenté l'efficacité du DSSC (*Perera et al., 2005*).

*Wu et al.* ont utilisé la méthode hydrothermale pour fabriquer l'anatase nano-TiO<sub>2</sub> hiérarchique composée de nanofeuilles ultra-minces exposant un pourcentage élevé (001) facettes. Les structures mises au point ont été utilisées comme photoanode dans les QDSSC (cellules solaires sensibilisées aux points quantiques) avec une efficacité de conversion de puissance de 3.47 % (*Wu et al. 2015*). *Xie et al.* ont préparé une électrode de luminescence à conversion ascendante pour fabriquer le DSSC en utilisant de la poudre TiO<sub>2</sub> (Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>) dans des conditions hydrothermales. La poudre préparée convertit la lumière infrarouge en lumière visible que le colorant peut facilement absorber avec des longueurs d'onde de 510 à 700 nm, ce qui entraîne une augmentation du photocurrent du DSSC. L'efficacité maximale de 7.28 % a été atteinte par DSSC avec 1/3 du rapport TiO<sub>2</sub>/poudre de luminescence dans la couche de luminescence (*Xie et al. 2011*). *Gokilamani et al.* ont préparé DSSC en utilisant des colorants naturels en raison de leur production bon marché et de leurs propriétés écologiques. Dans le cadre d'une procédure typique, des films minces TiO<sub>2</sub> ont été préparés à l'aide d'une méthode sol-gel qui a été encore plus sensibilisée par les colorants extraits de *Basella alba rubra* épinards ayant une absorption à environ 665 nm. L'analyse XRD confirme la formation de nanocristaux d'anatase. Le DSSC

préparé a montré une efficacité de fonctionnement de 0.70 % (*Gokilamani et al. 2014*). Tesfamichael et al. ont étudié la caractérisation d'une électrode DSSC fabriquée par des nanofilms TiO<sub>2</sub>.

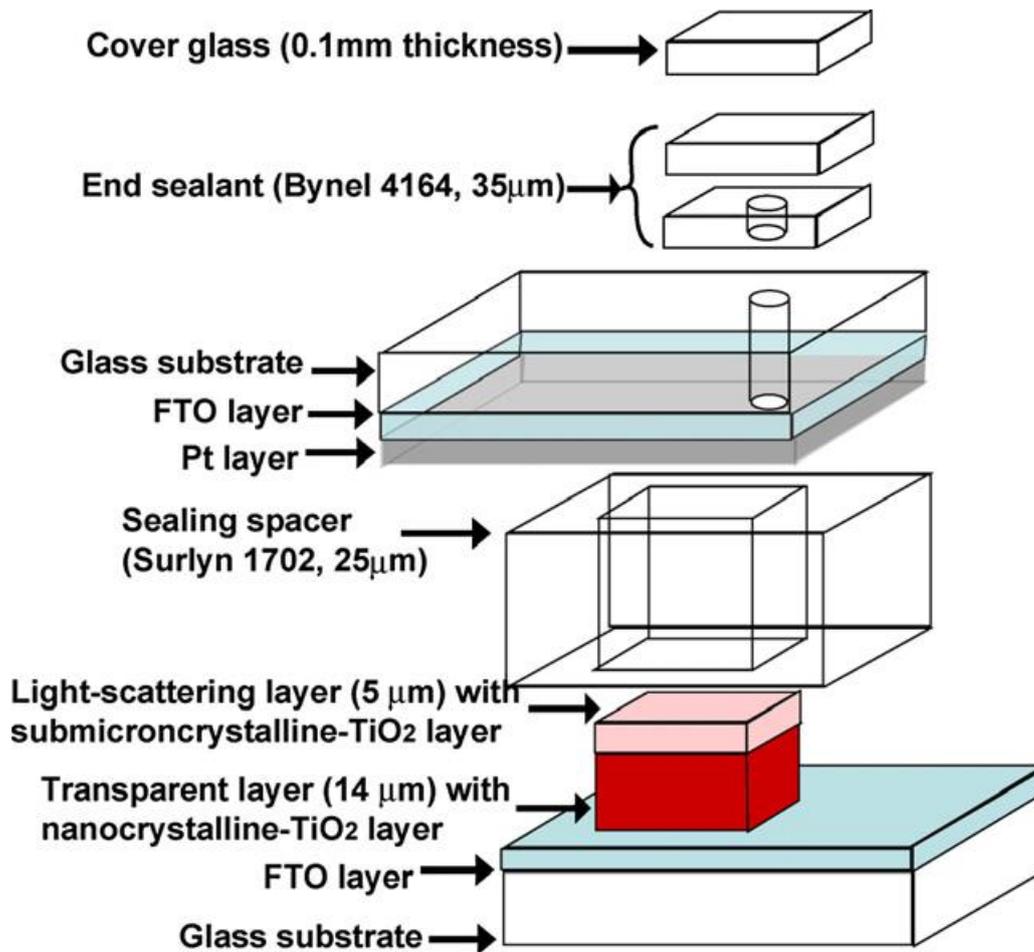


**Figure 29 :** Principe de fonctionnement et diagramme des niveaux d'énergie de DSSC. (*Grätzel 2004*).

Les résultats relatifs aux propriétés optiques du DSSC ont été étudiés, ce qui a révélé une diminution de la transmission et une augmentation de l'absorbance pour les temps de teinture allant jusqu'à 8 h (*Tesfmichael et al. 2003*). *Ferber et Luther* ont préparé une photoélectrode TiO<sub>2</sub> pour DSSC dans laquelle les particules sont frittées avec des particules de 10 à 30 nm. Les simulations informatiques de l'absorption et de la diffusion de la lumière ont montré une augmentation de l'absorption en optimisant la taille des NPs-TiO<sub>2</sub>. Les résultats de ces simulations ont montré qu'un mélange de petites particules fournit une surface efficace et que les particules plus grosses sont des diffuseurs de lumière efficaces susceptibles d'améliorer considérablement l'absorption solaire (*Ferber et Luther, 1998*). *Wang et al.* ont signalé une production simultanée d'électricité et d'hydrogène avec élimination simultanée des contaminants des eaux usées urbaines par un DSPC (cellule photoélectrochimique sensibilisée aux colorants). Les NPs d'Ag et d'AgCl pris en charge sur les nanofibres de TiO<sub>2</sub> chiral ont été utilisés comme photoanode dans DSPC. Les résultats ont montré que les DSPC développés

dégradent considérablement les effluents d'eaux usées avec une conversion de 98 % de l'électricité en hydrogène (*Wang et al. 2015b*). *Al-Alwami et al.* ont étudié les effets de différents solvants sur l'extraction des colorants naturels et ont évalué l'adsorption plus élevée des colorants sur les NPs-TiO<sub>2</sub>. Ils résumant que tous les colorants extraits se sont bien adsorbés sur la surface du TiO<sub>2</sub> comme le confirme la FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier). En outre, la plus forte adsorption de colorants a été obtenue en les mélangeant avec du TiO<sub>2</sub> avec du méthanol. Cependant, le colorant *Pandanus amaryllifolius* a montré son adsorption maximale à 2:1 du rapport éthanol/eau (*Al-Alwami et al. 2015*). *Sayama et al.* ont utilisé différents colorants organiques de cyanine et de merocyanine pour étudier la sensibilisation efficace des électrodes nanocristallines TiO<sub>2</sub> en produisant des JSC (photocourant à court circuit) et des  $\eta_{\text{Soleil}}$  (efficacité de conversion de la lumière solaire en énergie). En résumé,  $\eta_{\text{Soleil}}$  et JSC ont été améliorés par adsorption simultanée de différents colorants sur une électrode TiO<sub>2</sub> avec une efficacité de conversion de puissance maximale de 3.1 % (*Sayama et al. 2003*).

*Jang et al.* ont modifié la surface de la photoélectrode TiO<sub>2</sub> par un traitement d'hydroxylation avec une solution de NH<sub>4</sub>OH à une température de 70 °C pendant 6 h pour améliorer l'adsorption du colorant et l'efficacité de conversion de puissance de DSSC. Les résultats ont révélé que les solutions de NH<sub>4</sub>OH fournissent des groupes hydroxyles à la surface du TiO<sub>2</sub>. Une plus grande concentration de NH<sub>4</sub>OH augmente les valeurs de  $\eta_{\text{Soleil}}$  et de JSC parce que la quantité de colorant adsorbé augmente (*Jang et al. 2013*). Ito et al. ont signalé la fabrication de pellicule mince TiO<sub>2</sub> ayant une efficacité de conversion de la lumière solaire en énergie électrique supérieure à 10 % pour DSSC. La fabrication de la photoélectrode a été faite par la variation de TiCl<sub>4</sub> dans les couches de TiO<sub>2</sub> nanocristalline qui a induit la force mécanique et l'adhérence de la couche de TiO<sub>2</sub>. Cette nouvelle méthode exerce une influence considérable sur les paramètres globaux et les performances de DSSC, ce qui entraîne des améliorations de l'efficacité de conversion énergétique. La configuration schématique d'un DSSC est décrite à la **figure 30** (*Ito et al. 2008*). *Subramanian et Wang* ont utilisé TiO<sub>2</sub> dans une photoélectrode structurée multicouche hiérarchisée pour DSSC et la comparaison a été faite avec Degussa P25. Les résultats ont montré une performance supérieure pour les photoélectrodes structurées multicouches par rapport aux trois autres électrodes. L'amélioration a été attribuée à une adsorption plus élevée des colorants, à une plus grande efficacité de conversion du courant en raison d'une plus grande fraction de la diffusion de la lumière et à un bon transport de la charge (*Subramanian et Wang 2014*).



**Figure 30 :** Configuration de la DSSC (*Ito et al. 2008*).

*Gomez et al.* ont préparé un DSSC nanocristallin hautement efficace en incorporant un sensibilisant dans les films  $\text{TiO}_2$  déposés par pulvérisation. Ils ont obtenu un rendement énergétique de 7% de la lumière solaire à l'électricité après un traitement à la pyridine qui est presque similaire aux cellules conventionnelles préparées avec du  $\text{TiO}_2$  colloïdal. Ils résument que la JSC intégrale pour les films  $\text{TiO}_2$  déposés par pulvérisation était plus élevée et que l'incorporation de colorant était uniforme (*Gomez et al. 2000*). *Gu et al.* ont signalé une amélioration de l'efficacité de la conversion photoélectrique en couplant  $\text{TiO}_2$  avec  $\text{SnO}_2$  dans le cadre d'un processus FSP modifié. Dans une procédure typique,  $\text{TiO}_2$  est scellé dans  $\text{SnO}_2$  et les pertes de recombinaison sont effectivement supprimées en raison du déplacement négatif du niveau de Fermi. Le DSSC  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$  préparé a montré une efficacité de conversion photoélectrique de 3.82 %, ce qui est nettement mieux que les dispositifs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SnO}_2$  purs. Ils résument que l'efficacité de la conversion photoélectrique pourrait être encore améliorée à 7.87 % après modification de surface (*Gu et al. 2014*). *Liu et al.* ont fait état d'une nouvelle

synthèse de nanotiges monocristallines  $\text{TiO}_2$  par filage et traitement hydrothermique pour améliorer la récolte de la lumière et les propriétés photovoltaïques du DSSC. Ils ont expliqué que les nanotiges  $\text{TiO}_2$  présentaient un comportement d'utilisation de la lumière plus élevé puisque le transfert d'électrons recevait moins de résistance dans les nanotiges  $\text{TiO}_2$  que dans les NPs- $\text{TiO}_2$ .

Une mince couche de nanotiges  $\text{TiO}_2$  sur l'électrode de travail des NPs- $\text{TiO}_2$  a considérablement amélioré la capacité de collecte de la lumière et l'efficacité de la conversion photoélectrique (*Liu et al. 2015*). *Mashreghi et Ghasemi* ont utilisé un procédé *Pechini* sol-gel pour la fabrication de pâtes de NPs- $\text{TiO}_2$  avec différentes quantités de TTIP pour étudier l'effet du rapport molaire sur les performances photovoltaïques de DSSC. Ils résumant les résultats qu'avec une quantité croissante de TTIP, la performance photovoltaïque de DSSC a d'abord été augmentée puis diminuée en raison des microcracks dans les couches mésoporeuses de  $\text{TiO}_2$  à haute teneur en TTIP (*Mashreghi et Ghasemi 2015*).

*Barbe et al.* ont préparé un nouveau DSSC basé sur une méthode photoélectrochimique avec une électrode  $\text{TiO}_2$  nanocristalline. L'absorption de la lumière a été effectuée par un sensibilisant (monocouche de colorant) qui est adsorbé chimiquement à la surface du  $\text{TiO}_2$ . L'efficacité photovoltaïque obtenue en utilisant des nanofilms mésoporeux d'anatase  $\text{TiO}_2$  était de près de 10 % (*Barbé et al. 1997*). *Wang et al.* ont examiné les nanostructures 1D de  $\text{TiO}_2$  (unidimensionnelles) et leur utilisation dans le DSSC. Ils résumant les méthodes de synthèse utilisées pour les nanostructures 1D de  $\text{TiO}_2$  et leurs applications en DSSC. Les nanostructures 1D de  $\text{TiO}_2$  assurent un transfert d'électrons rapide et direct qui leur suggèrent un choix prometteur pour le DSSC tandis que les DSSC conventionnels basés sur les NPs ont plusieurs limites de grain et défauts de surface qui augmentent la recombinaison d'électron de la photoanode à l'électrolyte (*Wang et al 2014a*).

## **Conclusion :**

Au cours des dernières décennies, le nano-TiO<sub>2</sub> a fait l'objet d'études intensives dans les domaines photocatalytiques et photovoltaïques en raison de sa compatibilité avec les technologies actuelles. Les innovations continues dans la fabrication du nano-TiO<sub>2</sub> ont apporté des propriétés innovantes dans les domaines donnés avec des performances améliorées. Dans cette synthèse bibliographique, les principaux avantages de l'utilisation du nano-TiO<sub>2</sub> dans les applications photocatalytiques et photovoltaïques, y compris les revêtements autonettoyants, les revêtements auto-stérilisants, la photodégradation des colorants et le DSSC, ont été discutés. Les améliorations apportées ont confirmé que le nano-TiO<sub>2</sub> joue un rôle important dans les applications peu coûteuses et efficaces. Dans les applications photocatalytiques et photovoltaïques, la génération, le piégeage et le transfert de supports de charge constituent un mécanisme de base de tous les processus photocatalytiques étroitement liés aux propriétés du nano-TiO<sub>2</sub> ainsi qu'à son interface. Cependant, les propriétés uniques du nano-TiO<sub>2</sub> peuvent être contrôlées par la modification de la taille, de la structure du cristal et de la forme. Nous pensons que la synthèse du nano-TiO<sub>2</sub> à grande échelle, de haute qualité et à faible coût, peut être développée avec des applications plus innovantes en plus des réalisations fondamentales discutées.

## Références:

- Adnan M, Moses JJ (2013) Investigations on the effects of UV finishes using titanium dioxide on silk and lyocell union fabrics. *J Text Appar Tech Managem* 8(2):1–12.
- Afshar M, Badieli A, Eskandarloo H, Ziarani GM (2016) Charge separation by tetrahexahedron-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction as an efficient photocatalyst. *Res Chem Intermed* 42:7269–7284.
- Al-Alwani MA, Mohamad AB, Kadhum AAH, Ludin NA (2015) Effect of solvents on the extraction of natural pigments and adsorption onto TiO<sub>2</sub> for dye-sensitized solar cell applications. *Spectrochim Acta A* 138:130–137.
- Anderson M A, GieselmannMJ, Xu Q (1988) Titania and alumina ceramic membranes. *J Membr Sci* 39:243–258.
- Andersson M, Österlund L, Ljungström S, Palmqvist A (2002) Preparation of nanosize anatase and rutile TiO<sub>2</sub> by hydrothermal treatment of microemulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol. *J Phys Chem B* 106:10674–10679.
- Anpo M, Shima T, Kodama S, Kubokawa Y (1987) Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates. *J Phys Chem* 91:4305–4310.
- Arain RA, Khatri Z, Memon MH, Kim I-S (2013) Antibacterial property and characterization of cotton fabric treated with chitosan/AgCl–TiO<sub>2</sub> colloid. *Carbohydr Polym* 96:326–331
- Arami H, Mazloumi M, Khalifehzadeh R, Sadrnezhaad S (2007) Sonochemical preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Mater Lett* 61: 4559–4561
- Asahi R, Morikawa T, Irie H, Ohwaki T (2014) Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects. *Chem Rev* 114:9824–9852.
- Ashraf MA, Wiener J, Farooq A, Saskova J, Noman MT (2018) Development of maghemite glass fibre nanocomposite for adsorptive removal of methylene blue. *Fibers Polym* 19:1735–1746.
- Bai J, Zhou B (2014) Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. *Chem Rev* 114:10131–10176 Bai Y, Mora-Sero I, De Angelis F, Bisquert J, Wang P (2014) Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications. *Chem Rev* 114:10095–10130.
- Banfield J (1998) Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J Mater Chem* 8:2073–2076.
- Barbé CJ, Arendse F, Comte P, Jirousek M, Lenzenmann F, Shklover V, Grätzel M(1997) Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. *J Am Ceram Soc* 80:3157–3171.
- Barnard A, Curtiss L (2005) Prediction of TiO<sub>2</sub> nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry. *Nano Lett* 5:1261–1266.
- Barnard AS, Zapol P (2004) Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO<sub>2</sub>. *PhysRev B* 70(1–13): 235403.
- BehnajadyMA, Eskandarloo H (2015) Preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by the sol-gel method under different pH conditions and modelling of photocatalytic activity by artificial neural network. *Res Chem Intermed* 41:2001–2017.

- Behnajady M, Eskandarloo H, Modirshahla N, Shokri M (2011a) Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalination* 278:10–17.
- Behnajady MA, Eskandarloo H, Modirshahla N, Shokri M (2011b) Solgel low-temperature synthesis of stable anatase-type TiO<sub>2</sub> nanoparticles under different conditions and its photocatalytic activity. *Photochem Photobiol* 87:1002–1008.
- Behzadnia A, Montazer M, Rashidi A, Mahmoudi RadM (2014a) Rapid sonosynthesis of N-doped nano TiO<sub>2</sub> on wool fabric at low temperature: introducing self-cleaning, hydrophilicity, antibacterial/ antifungal properties with low alkali solubility, yellowness and cytotoxicity. *Photochem Photobiol* 90:1224–1233.
- Behzadnia A, Montazer M, Rashidi A, Rad MM (2014b) Sonosynthesis of nano TiO<sub>2</sub> on wool using titanium isopropoxide or butoxide in acidic media producing multifunctional fabric. *Ultrason Sonochem* 21:1815–1826
- Berger T, Sterrer M, Diwald O, Knözinger E, Panayotov D, Thompson TL, Yates JT (2005) Light-induced charge separation in anatase TiO<sub>2</sub> particles. *J Phys Chem B* 109:6061–6068
- Bessekhouad Y, Robert D, Weber JV (2003) Synthesis of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *J Photochem Photobiol A Chem* 157:47–53.
- Blešić MD, Šaponjić Z, Nedeljković J, Uskoković D (2002) TiO<sub>2</sub> films prepared by ultrasonic spray pyrolysis of nanosize precursor. *Mater Lett* 54:298–302.
- Bourikas K, Kordulis C, Lycourghiotis A (2014) Titanium dioxide (anatase and rutile): surface chemistry, liquid–solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts. *Chem Rev* 114: 9754–9823.
- Braginsky L, Shklover V (1999) Light absorption in TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Eur Phys J D* 9:627–630.
- Cai H, Mu W, Liu W, Zhang X, Deng Y (2015) Sol-gel synthesis highly porous titanium dioxide microspheres with cellulose nanofibrilsbased aerogel templates. *Inorg Chem Commun* 51:71–74.
- Caratto V, Locardi F, Alberti S, Villa S, Sanguineti E, Martinelli A, Balbi T, Canesi L, Ferretti M (2016) Different sol-gel preparations of iron-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: characterization, photocatalytic activity and cytotoxicity. *J Sol-Gel Sci Technol* 80:152–159.
- Cargnello M, Gordon TR, Murray CB (2014) Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals. *Chem Rev* 114: 9319–9345.
- Chae SY, Park MK, Lee SK, Kim TY, Kim SK, Lee WI (2003) Preparation of size-controlled TiO<sub>2</sub> nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films. *Chem Mater* 15:3326–3331.
- Chemseddine A, Moritz T (1999) Nanostructuring titania: control over nanocrystal structure, size, shape, and organization. *Eur J Inorg Chem* 1999:235–245.
- Chen X, Mao SS (2007) Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev* 107:2891–2959.
- Chen H, Nanayakkara CE, Grassian VH (2012) Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry. *Chem Rev* 112:5919–5948.

- Chibac AL, Melinte V, Buruiana T, Mangalagiu I, Buruiana EC (2015) Preparation of photocrosslinked sol-gel composites based on urethane-acrylic matrix, silsesquioxane sequences, TiO<sub>2</sub>, and Ag/ Au nanoparticles for use in photocatalytic applications. *J Polym Sci A Polym Chem* 53:1189–1204.
- Choi W, Termin A, Hoffmann MR (1994) The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J Phys Chem* 98:13669–13679.
- Cölfen H, Antonietti M (2005) Mesocrystals: inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment. *Angew Chem Int Ed* 44:5576–5591.
- Coppens P, Chen Y, Trzop EB (2014) Crystallography and properties of polyoxotitanate nanoclusters. *Chem Rev* 114:9645–9661
- Cot F, Larbot A, Nabias G, Cot L (1998) Preparation and characterization of colloidal solution derived crystallized titania powder. *J Eur Ceram Soc* 18:2175–2181.
- Dahl M, Liu Y, Yin Y (2014) Composite titanium dioxide nanomaterials. *Chem Rev* 114:9853–9889
- De Angelis F, Di Valentin C, Fantacci S, Vittadini A, Selloni A (2014) Theoretical studies on anatase and less common TiO<sub>2</sub> phases: bulk, surfaces, and nanomaterials. *Chem Rev* 114:9708–9753.
- Diebold U (2003) The surface science of titanium dioxide. *Surf Sci Rep* 48:53–229
- Doakhan S, Montazer M, Rashidi A, Moniri R, Moghadam M (2013) Influence of sericin/TiO<sub>2</sub> nanocomposite on cotton fabric: part 1. Enhanced antibacterial effect. *Carbohydr Polym* 94:737–748.
- Dominguez R, Alarcón-Flores G, Aguilar-Frutis M, Sánchez-Alarcón R, Falcony C, Dorantes-Rosales H, González-Velázquez J, Rivas-López D (2016) Effect on the stabilization of the anatase phase and luminescent properties of samarium-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals prepared by microwave irradiation. *J Alloys Compd* 687:121–129.
- Dong R, Jiang S, Li Z, Chen Z, Zhang H, Jin C (2015) Superhydrophilic TiO<sub>2</sub> nanorod films with variable morphology grown on different substrates. *Mater Lett* 152:151–154.
- Dougna AA, Gombert B, Kodom T, Djaneye-Boundjou G, Boukari SO, Leitner NKV, Bawa LM (2015) Photocatalytic removal of phenol using titanium dioxide deposited on different substrates: effect of inorganic oxidants. *J Photochem Photobiol A Chem* 305:67–77.
- El-Roz M, Haidar Z, Lakiss L, Toufaily J, Thibault-Starzyk F (2013) Immobilization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on natural Luffa cylindrical fibers for photocatalytic applications. *RSC Adv* 3:3438–3445.
- El-Shafei A, ElShemy M, Abou-Okeil A (2015) Eco-friendly finishing agent for cotton fabrics to improve flame retardant and antibacterial properties. *Carbohydr Polym* 118:83–90.
- Eskandarloo H, Badiei A, Behnajady MA, Ziarani GM (2014) Minimization of electrical energy consumption in the photocatalytic reduction of Cr (VI) by using immobilized Mg, Ag co-impregnated TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *RSC Adv* 4:28587–28596.
- Eskandarloo H, Badiei A, Behnajady MA, Ziarani GM (2015) Ultrasonic-assisted sol-gel synthesis of samarium, cerium codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced sonocatalytic efficiency. *Ultrason Sonochem* 26:281–292.

- Eskandarloo H, Badiei A, Behnajady MA, Tavakoli A, Ziarani GM (2016) Ultrasonic-assisted synthesis of Ce doped cubic–hexagonal ZnTiO<sub>3</sub> with highly efficient sonocatalytic activity. *Ultrason Sonochem* 29:258–269.
- Eskandarloo H, Zaferani M, Kierulf A, Abbaspourrad A (2018) Shapecontrolled fabrication of TiO<sub>2</sub> hollow shells toward photocatalytic application. *Appl Catal B* 227:519–529.
- Fan Z, Meng F, Gong J, Li H, Ding Z, Ding B (2016) One-step hydrothermal synthesis of mesoporous Ce-doped anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *J Mater Sci Mater Electron* (11):11866–11872
- Fathy M, Hamad H, Kashyout AEH (2016) Influence of calcination temperatures on the formation of anatase TiO<sub>2</sub> nano rods with a polyolmediated solvothermal method. *RSC Adv* 6:7310–7316.
- Fattakhova-Rohlfing D, Zaleska A, Bein T (2014) Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials. *Chem Rev* 114:9487–9558.
- Feng X, Zhai J, Jiang L (2005) The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO<sub>2</sub> nanorod films. *Angew Chem Int Ed* 44:5115–5118.
- Ferber J, Luther J (1998) Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 54:265–275.
- Fujishima A, Rao TN, Tryk DA (2000) Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev* 1:1–21.
- Fujishima A, Zhang X, Tryk DA (2008) TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep* 63:515–582.
- Gaminian H, Montazer M (2015) Enhanced self-cleaning properties on polyester fabric under visible light through single-step synthesis of cuprous oxide doped nano-TiO<sub>2</sub>. *Photochem Photobiol* 91:1078–1087.
- Gedanken A (2004) Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrason Sonochem* 11:47–55.
- Ghanem A, Badawy A, Ismail N, Tian ZR, Rehim MA, Rabia A (2014) Photocatalytic activity of hyperbranched polyester/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Appl Catal A* 472:191–197.
- Gokilamani N, Muthukumarasamy N, Thambidurai M, Ranjitha A, Velauthapillai D (2014) Basella alba rubra spinach pigmentsensitized TiO<sub>2</sub> thin film-based solar cells. *Appl Nanosci* 5:297.
- Gomez M, Lu J, Olsson E, Hagfeldt A, Granqvist C (2000) High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on sputter deposited Ti oxide films. *Sol Energy Mater Sol Cells* 64:385–392.
- Grätzel M (2003) Dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev* 4:145–153.
- Grätzel M (2004) Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol A Chem* 164:3–14.
- Gu F, Huang W, Wang S, Cheng X, Hu Y, Li C (2014) Improved photoelectric conversion efficiency from titanium oxide-coupled tin oxide nanoparticles formed in flame. *J Power Sources* 268:922–927.

- GuoW, Lin Z,Wang X, Song G (2003) Sonochemical synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> by hydrolysis of titanium alkoxides. *Microelectron Eng* 66:95–101.
- Guo X, Li Q, ZhangM, LongM, Kong L, Zhou Q, Shao H, HuW,Wei T (2015) Enhanced photocatalytic performance of Nnitrosodimethylamine on TiO<sub>2</sub> nanotube based on the role of singlet oxygen. *Chemosphere* 120:521–526.
- Gupta KK, Jassal M, Agrawal AK (2007) Functional finishing of cotton using titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles. *Res J Text Appar* 11:1–10.
- Harifi T, Montazer M (2014) Fe<sup>3+</sup>: Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV and visible light irradiation. *Appl Catal A* 473:104–115.
- He H-Y (2016) Facile synthesis of ultrafine CuS nanocrystalline/TiO<sub>2</sub>: Fe nanotubes hybrids and their photocatalytic and Fenton-like photocatalytic activities in the dye degradation. *Microporous Mesoporous Mater* 227:31–38.
- He H-Y (2017a) Efficient hydrogen evolution activity of 1T-MoS<sub>2</sub>/Si-doped TiO<sub>2</sub> nanotube hybrids. *Int J Hydrog Energy* 42:20739–20748.
- He H-Y (2017b) Facile synthesis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanocrystalline-modified TiO<sub>2</sub>: Fe nanotubes hybrids and their photocatalytic activities in dye degradation. *Part Sci Technol* 35:410–417.
- He H-Y, Chen P (2012) Recent advances in property enhancement of nano TiO<sub>2</sub> in photodegradation of organic pollutants. *Chem Eng Commun* 199:1543–1574
- He Z, He H (2011) Synthesis and photocatalytic property of N-doped TiO<sub>2</sub> nanorods and nanotubes with high nitrogen content. *Appl Surf Sci* 258:972–976.
- He H-Y, Tian C-Y (2016) Rapid photo- and photo-Fenton-like catalytic removals of malachite green in aqueous solution on undoped and doped TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Desalin Water Treat* 57:14622–14631.
- He H-Y, He Z, Shen Q (2018) TiO<sub>2</sub>: Si nanotube/1T-MoSe<sub>2</sub> nanosheet hybrids with highly efficient hydrogen evolution catalytic activity. *J Colloid Interface Sci* 522:136–143.
- Hebeish A, Abdelhady M, Youssef A (2013) TiO<sub>2</sub> nanowire and TiO<sub>2</sub> nanowire doped Ag-PVP nanocomposite for antimicrobial and selfcleaning cotton textile. *Carbohydr Polym* 91:549–559.
- Henderson MA, Lyubinetsky I (2013) Molecular-level insights into photocatalysis from scanning probe microscopy studies on TiO<sub>2</sub> (110). *Chem Rev* 113:4428–4455.
- Henglein A (1989) Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem Rev* 89:1861–1873.
- Hossain MK, Akhtar US, Koirala AR, Hwang IC, Yoon KB (2015) Steam-assisted synthesis of uniformly mesoporous anatase and its remarkably superior photocatalytic activities. *Catal Today* 243:228–234.
- Hurum DC, Gray KA, Rajh T, Thurnauer MC (2005) Recombination pathways in the Degussa P25 formulation of TiO<sub>2</sub>: surface versus lattice mechanisms. *J Phys Chem B* 109:977–980.
- Ito S, Murakami TN, Comte P, Liska P, Grätzel C, Nazeeruddin MK, Grätzel M (2008) Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films* 516:4613–4619.

- Jang I, Song K, Park J-H, Oh S-G (2013) Enhancement of dye adsorption on TiO<sub>2</sub> surface through hydroxylation process for dye-sensitized solar cells. *Bull Kor Chem Soc* 34:2883–2888.
- Jhuang Y-Y, Cheng W-T (2016) Fabrication and characterization of silver/titanium dioxide composite nanoparticles in ethylene glycol with alkaline solution through sonochemical process. *Ultrason Sonochem* 28:327–333.
- Jiu J, Isoda S, Adachi M, Wang F (2007) Preparation of TiO<sub>2</sub> nanocrystalline with 3–5 nm and application for dye-sensitized solar cell. *J Photochem Photobiol A Chem* 189:314–321.
- Kadam A, Dhabbe R, Kokate M, Gaikwad Y, Garadkar K (2014) Preparation of N doped TiO<sub>2</sub> via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for degradation of malathion. *Spectrochim Acta A* 133:669–676.
- Kale R, Meena CR (2012) Synthesis of titanium dioxide nanoparticles and application on nylon fabric using layer by layer technique for antimicrobial property. *Adv Appl Sci Res* 3:3073–3080.
- Kalpagam S, Kannadasan T (2014) Preparation of titanium dioxide nanoparticles and its application in wastewater treatment. *J Chem Biol Phy Sci* 4:1936.
- Kapilashrami M, Zhang Y, Liu Y-S, Hagfeldt A, Guo J (2014) Probing the optical property and electronic structure of TiO<sub>2</sub> nanomaterials for renewable energy applications. *Chem Rev* 114:9662–9707.
- Karahaliloglu Z, Hacker C, Demirbilek M, Seide G, Denkbaz EB, Gries T (2014) Photocatalytic performance of melt-electrospun polypropylene fabric decorated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J Nanopart Res* 16:1.
- Kobayashi M (2016) Synthesis and development of titania with controlled structures. *J Ceram Soc Jpn* 124:863–869.
- Kolen'ko YV, Maximov V, Burukhin A, Muhanov V, Churagulov B (2003) Synthesis of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanocrystalline powders by hydrothermal process. *Mater Sci Eng C* 23:1033–1038.
- Lee K, Mazare A, Schmuki P (2014) One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes. *Chem Rev* 114:9385–9454.
- Li M, Jiang Y, Ding R, Song D, Yu H, Chen Z (2013) Hydrothermal synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanoflowers on a nanobelt framework for photocatalytic applications. *J Electron Mater* 42:1290–1296.
- Li D, Wang H, Jing W, Fan Y, Xing W (2014) Fabrication of mesoporous TiO<sub>2</sub> membranes by a nanoparticle-modified polymeric sol process. *J Colloid Interface Sci* 433:43–48.
- Liu L, Chen X (2014) Titanium dioxide nanomaterials: self-structural modifications. *Chem Rev* 114:9890–9918.
- Liu G, Yang HG, Pan J, Yang YQ, Lu GQ, Cheng H-M (2014a) Titanium dioxide crystals with tailored facets. *Chem Rev* 114:9559–9612.
- Liu K, Cao M, Fujishima A, Jiang L (2014b) Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications. *Chem Rev* 114:10044–10094.

- Liu X, Fang J, Gao M, Wang H, Yang W, Lin T (2015) Improvement of light harvesting and device performance of dye-sensitized solar cells using rod-like nanocrystal TiO<sub>2</sub> overlay coating on TiO<sub>2</sub> nanoparticle working electrode. *Mater Chem Phys* 151:330–336.
- Look JL, Zukoski C (1995) Colloidal stability and titania precipitate morphology: influence of short-range repulsions. *J Am Ceram Soc* 78:21–32.
- Ma Y, Wang X, Jia Y, Chen X, Han H, Li C (2014) Titanium dioxide based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chem Rev* 114:9987–10043.
- Makwana NM, Tighe CJ, Gruar RI, McMillan PF, Darr JA (2016) Pilot plant scale continuous hydrothermal synthesis of nano-titania; effect of size on photocatalytic activity. *Mater Sci Semicond Process* 42:131–137.
- Mashreghi A, Ghasemi M (2015) Investigating the effect of molar ratio between TiO<sub>2</sub> nanoparticles and titanium alkoxide in Pechini based TiO<sub>2</sub> paste on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Renew Energy* 75:481–488.
- Meskin PE, Ivanov VK, Barantchikov AE, Churagulov BR, Tretyakov YD (2006) Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders. *Ultrason Sonochem* 13:47–53.
- Mohammadi M, Fray D, Mohammadi A (2008) Sol–gel nanostructured titanium dioxide: controlling the crystal structure, crystallite size, phase transformation, packing and ordering. *Microporous Mesoporous Mater* 112:392–402.
- Montazer M, Behzadnia A, Pakdel E, Rahimi MK, Moghadam MB (2011a) Photo induced silver on nano titanium dioxide as an enhanced antimicrobial agent for wool. *J Photochem Photobiol B Biol* 103:207–214
- Montazer M, Pakdel E, Behzadnia A (2011b) Novel feature of nanotitanium dioxide on textiles: antifelting and antibacterial wool. *J Appl Polym Sci* 121:3407–3413.
- Moritz T, Reiss J, Diesner K, Su D, Chemseddine A (1997) Nanostructured crystalline TiO<sub>2</sub> through growth control and stabilization of intermediate structural building units. *J Phys Chem B* 101: 8052–8053.
- Mutuma BK, Shao GN, Kim WD, Kim HT (2015) Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties. *J Colloid Interface Sci* 442:1–7.
- Nawaz M, Miran W, Jang J, Lee DS (2017) One-step hydrothermal synthesis of porous 3D reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> aerogel for carbamazepine photodegradation in aqueous solution. *Appl Catal B* 203: 85–95.
- Noman MT, Ashraf MA, Jamshaid H, Ali A (2018a) A novel green stabilization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles onto cotton. *Fibers Polym* 19: 2268–2277.
- Noman MT, Militky J, Wiener J, Saskova J, Ashraf MA, Jamshaid H, Azeem M (2018b) Sonochemical synthesis of highly crystalline photocatalyst for industrial applications. *Ultrasonics* 83:203–213.
- Noman MT, Wiener J, Saskova J, Ashraf MA, Vikova M, Jamshaid H, Kejzlar P (2018c) In-situ development of highly photocatalytic multifunctional nanocomposites by ultrasonic acoustic method. *Ultrason Sonochem* 40:41–56.

- O'regan B, Gratzel M (1991) A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature* 353:737–740.
- Oskam G, Nellore A, Penn RL, Searson PC (2003) The growth kinetics of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from titanium (IV) alkoxide at high water/titanium ratio. *J Phys Chem B* 107:1734–1738.
- Pang CL, Lindsay R, Thornton G (2013) Structure of clean and adsorbate-covered single-crystal rutile TiO<sub>2</sub> surfaces. *Chem Rev* 113:3887–3948.
- Perelshtein I, Applerot G, Perkas N, Grinblat J, Gedanken A (2012) A one-step process for the antimicrobial finishing of textiles with crystalline TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chem Eur J* 18:4575–4582.
- Perera V, Pitigala P, Senevirathne M, Tennakone K (2005) A solar cell sensitized with three different dyes. *Sol Energy Mater Sol Cells* 85: 91–98.
- Pierre AC, Pajonk GM (2002) Chemistry of aerogels and their applications. *Chem Rev* 102:4243–4266.
- Píšťková V, Tasbihi M, Vávrová M, Štangar UL (2015) Photocatalytic degradation of  $\beta$ -blockers by using immobilized titania/silica on glass slides. *J Photochem Photobiol A Chem* 305:19–28.
- Prasad K, Pinjari D, Pandit A, Mhaske S (2010) Synthesis of titanium dioxide by ultrasound assisted sol–gel technique: effect of amplitude (power density) variation. *Ultrason Sonochem* 17:697–703.
- Qi K, Daoud WA, Xin JH, Mak C, Tang W, Cheung W (2006) Selfcleaning cotton. *J Mater Chem* 16:4567–4574.
- Qiu S, Kalita SJ (2006) Synthesis, processing and characterization of nanocrystalline titanium dioxide. *Mater Sci Eng A* 435:327–332.
- Rajh T, Dimitrijevic NM, Bissonnette M, Koritarov T, Konda V (2014) Titanium dioxide in the service of the biomedical revolution. *Chem Rev* 114:10177–10216.
- Roy AS, Parveen A, Koppalkar AR, Prasad MA (2010) Effect of nanotitanium dioxide with different antibiotics against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *J Biomater Nanobiotechnol* 1:37–41.
- Sadr FA, Montazer M (2014) In situ sonosynthesis of nano TiO<sub>2</sub> on cotton fabric. *Ultrason Sonochem* 21:681–691.
- Sakai N, Ebina Y, Takada K, Sasaki T (2004) Electronic band structure of titania semiconductor nanosheets revealed by electrochemical and photoelectrochemical studies. *J Am Chem Soc* 126:5851–5858.
- Sang L, Zhao Y, Burda C (2014) TiO<sub>2</sub> nanoparticles as functional building blocks. *Chem Rev* 114:9283–9318.
- Sarkar D, Chattopadhyay KK (2014) Branch density-controlled synthesis of hierarchical TiO<sub>2</sub> nanobelt and tunable three-step electron transfer for enhanced photocatalytic property. *ACS Appl Mater Interfaces* 6: 10044–10059.
- Sato H, Ono K, Sasaki T, Yamagishi A (2003) First-principles study of two-dimensional titanium dioxides. *J Phys Chem B* 107:9824–9828.

- Sattarfard R, Behnajady MA, Eskandarloo H (2018) Hydrothermal synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanotubes and their adsorption affinity toward basic violet 2. *J Porous Mater* 25:359–371.
- Sayama K, Tsukagoshi S, Mori T, Hara K, Ohga Y, Shinpou A, Abe Y, Suga S, Arakawa H (2003) Efficient sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films with cyanine and merocyanine organic dyes. *Sol Energy Mater Sol Cells* 80:47–71.
- Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, Bahnemann DW (2014) Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem Rev* 114:9919–9986.
- Senić Ž, Bauk S, Vitorović-Todorović M, Pajić N, Samolov A, Rajić D (2011) Application of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for obtaining selfdecontaminating smart textiles. *Sci Technol Rev* 61:63–72.
- Subramanian A, Wang H-W (2014) Hierarchical multilayer-structured TiO<sub>2</sub> electrode for dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol A Chem* 279:32–37.
- Sugimoto T, Okada K, Itoh H (1997) Synthetic of uniform spindle-type titania particles by the gel-sol method. *J Colloid Interface Sci* 193: 140–143.
- Sugimoto T, Zhou X, Muramatsu A (2003a) Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by gel-sol method: 3. Formation process and size control. *J Colloid Interface Sci* 259:43–52.
- Sugimoto T, Zhou X, Muramatsu A (2003b) Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by gel-sol method: 4. Shape control. *J Colloid Interface Sci* 259:53–61.
- Suslick KS (1986) *Ultrasound in synthesis, modern synthetic methods* 1986. Springer, pp 1–60.
- Szczepankiewicz SH, Colussi A, Hoffmann MR (2000) Infrared spectra of photoinduced species on hydroxylated titania surfaces. *J Phys Chem B* 104:9842–9850.
- Teoh WY, Mädler L, Beydoun D, Pratsinis SE, Amal R (2005) Direct (one-step) synthesis of TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic mineralisation of sucrose. *Chem Eng Sci* 60:5852–5861.
- Teoh WY, Amal R, Mädler L, Pratsinis SE (2007) Flame sprayed visible light-active Fe-TiO<sub>2</sub> for photomineralisation of oxalic acid. *Catal Today* 120:203–213.
- Tesfmichael T, Will G, Bell J, Prince K, Dytlewski N (2003) Characterization of a commercial dye-sensitized titania solar cell electrode. *Sol Energy Mater Sol Cells* 76(1):25–35.
- Thompson TL, Yates JT (2006) Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub> new photochemical processes. *Chem Rev* 106:4428–4453.
- Uddin M, Cesano F, Bonino F, Bordiga S, Spoto G, Scarano D, Zecchina A (2007) Photoactive TiO<sub>2</sub> films on cellulose fibres: synthesis and characterization. *J Photochem Photobiol A Chem* 189:286–294.
- Ullattil SG, Periyat P (2015) Green microwave switching from oxygen rich yellow anatase to oxygen vacancy rich black anatase TiO<sub>2</sub> solar photocatalyst using Mn (ii) as ‘anatase phase purifier’. *Nanoscale* 7: 19184–19192.
- Ullattil SG, Periyat P (2016) A ‘one pot’ gel combustion strategy towards Ti<sup>3+</sup> self-doped ‘black’ anatase TiO<sub>2-x</sub> solar photocatalyst. *J Mater Chem A* 4:5854–5858.

- Ullattil SG, Narendranath SB, Pillai SC, Periyat P (2018) Black TiO<sub>2</sub> nanomaterials: a review of recent advances. *Chem Eng J* 343:708–736.
- Valencia S, Vargas X, Rios L, Restrepo G, Marín JM (2013) Sol-gel and low-temperature solvothermal synthesis of photoactive nanotitanium dioxide. *J Photochem Photobiol A Chem* 251:175–181.
- Velhal S, Kulakrni S, Jaybhaye R (2014) Titanium dioxide nanoparticles for control of microorganisms. *IJRCE* 4.
- Wang L, Sasaki T (2014) Titanium oxide nanosheets: graphene analogues with versatile functionalities. *Chem Rev* 114:9455–9486.
- Wang N, Li J, Zhu L, Dong Y, Tang H (2008a) Highly photocatalytic activity of metallic hydroxide/titanium dioxide nanoparticles prepared via a modified wet precipitation process. *J Photochem Photobiol A Chem* 198:282–287.
- Wang P, Xie T, Peng L, Li H, Wu T, Pang S, Wang D (2008b) Waterassisted synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals: mechanism and sensing properties to oxygen at room temperature. *J Phys Chem C* 112:6648–6652.
- Wang H, Guo Z, Wang S, Liu W (2014a) One-dimensional titania nanostructures: synthesis and applications in dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films* 558:1–19.
- Wang L, Cai Y, Song L, Nie W, Zhou Y, Chen P (2014b) High efficient photocatalyst of spherical TiO<sub>2</sub> particles synthesized by a sol-gel method modified with glycol. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 461:195–201.
- Wang X, Li Z, Shi J, Yu Y (2014c) One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanowires, nanorods, and nanobelts. *Chem Rev* 114: 9346–9384.
- Wang B, de Godoi FC, Sun Z, Zeng Q, Zheng S, Frost RL (2015a) Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: natural porous diatomite supported titania nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* 438:204–211.
- Wang D, Li Y, Puma GL, Wang C, Wang P, Zhang W, Wang Q (2015b) Dye-sensitized photoelectrochemical cell on plasmonic Ag/AgCl@chiral TiO<sub>2</sub> nanofibers for treatment of urban wastewater effluents, with simultaneous production of hydrogen and electricity. *Appl Catal B* 168:25–32.
- Wei X, Cai H, Feng Q, Liu Z, Ma D, Chen K, Huang Y (2018) Synthesis of co-existing phases Sn-TiO<sub>2</sub> aerogel by ultrasonic-assisted sol-gel method without calcination. *Mater Lett* 228:379–383.
- Wiener J, Shahidi S, Goba M (2013) Laser deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass fabric. *Opt Laser Technol* 45:147–153.
- Wight A, Davis M (2002) Design and preparation of organic–inorganic hybrid catalysts. *Chem Rev* 102:3589–3614.
- Wu D, Long M, Zhou J, Cai W, Zhu X, Chen C, Wu Y (2009) Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO<sub>2</sub> through a facile approach. *Surf Coat Technol* 203:3728–3733.
- Wu W-Q, Lei B-X, Rao H-S, Xu Y-F, Wang Y-F, Su C-Y, Kuang D-B (2013) Hydrothermal fabrication of hierarchically anatase TiO<sub>2</sub> nanowire arrays on FTO glass for dye-sensitized solar cells. *Sci Rep* 3.

- Wu D, Zhang S, Jiang S, He J, Jiang K (2015) Anatase TiO<sub>2</sub> hierarchical structures composed of ultra-thin nano-sheets exposing high percentage {0 0 1} facets and their application in quantum-dot sensitized solar cells. *J Alloys Compd* 624:94–99.
- Xiao X, Liu X, Cao G, Zhang C, Xia L, Xu W, Xiao S (2015) Atomic layer deposition TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolayer of dyed polyamide/aramid blend fabric for high intensity UV light protection. *Polym Eng Sci* 55:1296–1302
- Xie G, Lin J, Wu J, Lan Z, Li Q, Xiao Y, Yue G, Yue H, Huang M (2011) Application of upconversion luminescence in dye-sensitized solar cells. *Chin Sci Bull* 56:96–101.
- Xie Y, Xia C, Du H, Wang W (2015) Enhanced electrochemical performance of polyaniline/carbon/titanium nitride nanowire array for flexible supercapacitor. *J Power Sources* 286:561–570.
- Xue B, Sun T, J-kW, Mao F, Yang W (2015) AgI/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: ultrasound-assisted preparation, visible-light induced photocatalytic degradation of methyl orange and antibacterial activity. *Ultrason Sonochem* 22:1–6.
- Yang J, Mei S, Ferreira J (2001) Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanopowders from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols. *Mater Sci Eng C* 15:183–185.
- Yang J, Mei S, Ferreira JM (2003) In situ preparation of weakly flocculated aqueous anatase suspensions by a hydrothermal technique. *J Colloid Interface Sci* 260:82–88.
- Yang J, Mei S, Ferreira JM (2004a) Hydrothermal processing of nanocrystalline anatase films from tetraethylammonium hydroxide peptized titania sols. *J Eur Ceram Soc* 24:335–339.
- Yang J, Mei S, Ferreira JMF (2004b) Hydrothermal fabrication of rodlike rutile nano-particles. *Mater Sci Forum Trans Tech Publ* 455- 456:556–559.
- Yeung K, Lam Y (1983) A simple chemical vapour deposition method for depositing thin TiO<sub>2</sub> films. *Thin Solid Films* 109:169–178.
- Žabová H, Sobek J, Církva V, Šolcová O, Kment Š, Hájek M (2009) Efficient preparation of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> and V/TiO<sub>2</sub> thin layers using microwave drying and/or microwave calcination technique. *J Solid State Chem* 182:3387–3392.
- Zhang H, Banfield JF (2014) Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *Chem Rev* 114:9613–9644.
- Zhang Q, Gao L (2003) Preparation of oxide nanocrystals with tunable morphologies by the moderate hydrothermal method: insights from rutile TiO<sub>2</sub>. *Langmuir* 19:967–971.
- Zhang Z, Yates JT Jr (2012) Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chem Rev* 112:5520–5551.
- Zhang Y, Li G, Jin Y, Zhang Y, Zhang J, Zhang L (2002) Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO<sub>2</sub> nanowires. *Chem Phys Lett* 365:300–304.
- Zhang H, Zhu H, Sun R (2012) Fabrication of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticle film on PET fabric by hydrothermal method. *Text Res J* 82: 747–754.
- Zheng Y, Lv K, Wang Z, Deng K, Li M (2012) Microwave-assisted rapid synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with exposed {0 0 1} facets. *J Mol Catal A Chem* 356:137–143.

Zhou M, Yu J, Cheng B, Yu H (2005) Preparation and photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts. *Mater Chem Phys* 93:159–163.

Zhou W, Sun F, Pan K, Tian G, Jiang B, Ren Z, Tian C, Fu H (2011) Well ordered large-pore mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> with remarkably high thermal stability and improved crystallinity: preparation, characterization, and photocatalytic performance. *Adv Funct Mater* 21:1922–1930.

Zhao L, Lindner E, Mayer HA (2002) Applications of sol–gel-processed interphase catalysts. *Chem Rev* 102:3543–3578.

Znaidi L, Seraphimova R, Bocquet J, Colbeau-Justin C, Pommier C (2001) A semi-continuous process for the synthesis of nanosize TiO<sub>2</sub> powders and their use as photocatalysts. *Mater Res Bull* 36: 811–825.

# ***ANNEXE***

## **a- Principe de la synthèse par voie sol-gel (\*) :**

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ».

Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée «

sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

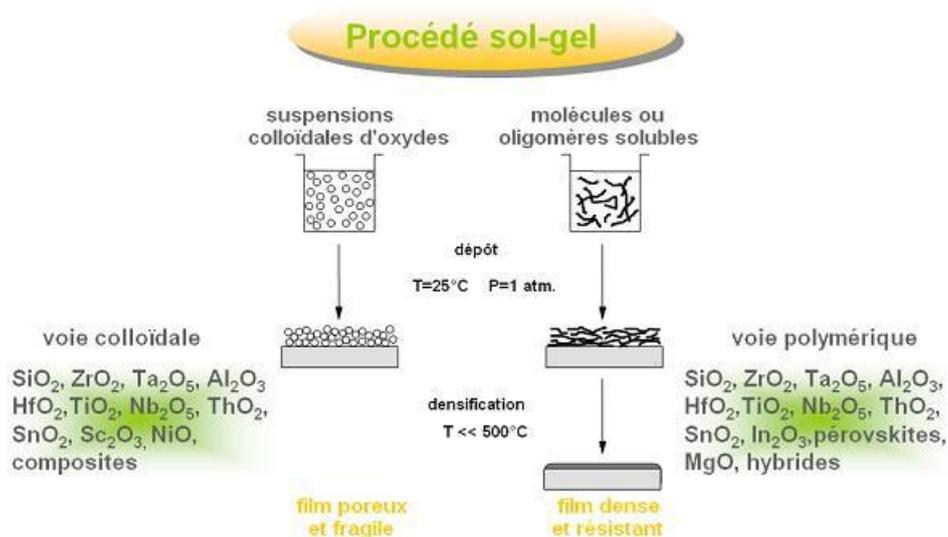
Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals.

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

□ **Voie inorganique ou colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures<) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

□ **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.



Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la

formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

(\*) Voir Dossier Technique : *Le Procédé Sol-Gel* (Rescoll, centre technologique).

### **b- Principe de la synthèse hydrothermale (\*) :**

La synthèse hydrothermale comprend les diverses techniques de cristallisation de substances à partir de solutions aqueuses à haute température à des pressions de vapeur élevées ; également appelée «méthode hydrothermale». Le terme « hydrothermal » est d'origine géologique . Les géochimistes et les minéralogistes étudient les équilibres de phase hydrothermale depuis le début du XXe siècle. George W. Morey à la Carnegie Institution et plus tard, Percy W. Bridgman à l'Université Harvard a fait une grande partie du travail pour jeter les bases nécessaires au confinement des milieux réactifs dans la plage de température et de pression où la plupart des travaux hydrothermaux sont menés. La synthèse hydrothermale peut être définie comme une méthode de synthèse de monocristaux qui dépend de la solubilité des minéraux dans l'eau chaude sous haute pression. La croissance cristalline est effectuée dans un appareil constitué d'un récipient sous pression en acier appelé autoclave , dans lequel un nutriment est fourni avec de l' eau . Un gradient de température est maintenu entre les extrémités opposées de la chambre de croissance. À l'extrémité la plus chaude, le soluté nutritif se dissout, tandis qu'à l'extrémité la plus froide, il est déposé sur un cristal germe, faisant croître le cristal souhaité. Les avantages du procédé hydrothermal par rapport à d'autres types de croissance cristalline comprennent la capacité de créer des phases cristallines qui ne sont pas stables au point de fusion. De plus, des matériaux qui ont une pression de vapeur élevée près de leurs points de fusion peuvent être cultivés par le procédé hydrothermal. Le procédé est également particulièrement adapté à la croissance de gros cristaux de bonne qualité tout en gardant le contrôle de leur composition. Les inconvénients de la méthode comprennent la nécessité d'autoclaves coûteux et l'impossibilité d'observer le cristal au fur et à mesure de sa croissance si un tube en acier est utilisé. Il existe des autoclaves en verre à paroi épaisse, utilisables jusqu'à 300 ° C et 10 bars. Synthèse hydrothermale

(\*) Consulter : [https://fr.qaz.wiki/wiki/Hydrothermal\\_synthesis](https://fr.qaz.wiki/wiki/Hydrothermal_synthesis)

## Définitions :

- *Un autoclave* est une machine utilisée pour réaliser des processus industriels et scientifiques nécessitant une température et une pression élevées par rapport à la pression / température ambiante . Les autoclaves sont utilisés dans les applications médicales pour effectuer la stérilisation et dans l'industrie chimique pour durcir les revêtements et vulcaniser le caoutchouc et pour la synthèse hydrothermale . Les autoclaves industriels sont utilisés dans des applications industrielles, en particulier dans la fabrication de composites. Autoclave - <https://fr.qaz.wiki/wiki/Autoclave>



Autoclaves pour cuisinière , également connus sous le nom d' autocuiseur - le plus simple des autoclaves Autoclave - <https://fr.qaz.wiki/wiki/Autoclave>

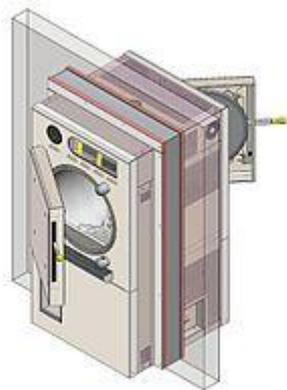
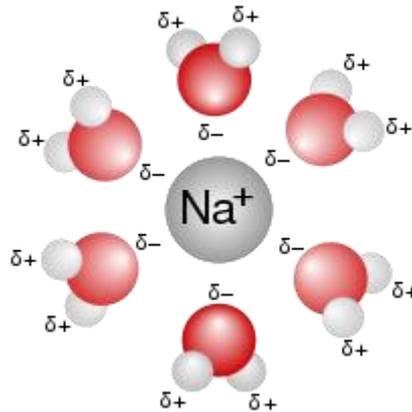


Illustration d'un autoclave traversant à chambre cylindrique Autoclave - <https://fr.qaz.wiki/wiki/Autoclave>

- *Une solution aqueuse* est une solution dans laquelle le solvant est l' eau . Il est principalement montré dans les équations chimiques en ajoutant (aq) à la formule chimique appropriée . Par exemple, une solution de sel de table ou de chlorure de sodium (NaCl) dans l'eau serait représentée par  $\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$ . Le mot aqueux (qui vient de aqua ) signifie se rapportant à, lié à, similaire ou dissous dans l'eau. L'eau étant un excellent solvant et naturellement abondante, c'est un solvant omniprésent en chimie . La solution aqueuse est de l'eau avec un pH de 7,0 où les ions hydrogène ( $\text{H}^+$  ) et les ions hydroxyde ( $\text{OH}^-$  ) sont en équilibre d' Arrhenius

(10 -7 ). Une solution non aqueuse est une solution dans laquelle le solvant est un liquide, mais pas de l'eau. (Voir aussi Solvant et Solvant inorganique non aqueux .) Solution aqueuse - [https://fr.qaz.wiki/wiki/Aqueous\\_solution](https://fr.qaz.wiki/wiki/Aqueous_solution)



La première coquille de solvation d'un ion sodium dissous dans l'eau. Solution aqueuse - [https://fr.qaz.wiki/wiki/Aqueous\\_solution](https://fr.qaz.wiki/wiki/Aqueous_solution)

### **c- Principe de la synthèse par la sonochimie (\*) :**

a) Définition et principe :

a-1) Définition :

On parle de sonochimie pour des réactions chimiques en solution qui utilisent l'énergie produite par des ultrasons qui traversent le solvant.

a-2) Principe :

Les ultrasons en se propageant dans un liquide produisent un phénomène physique appelé cavitation ; il s'agit de la formation, dans le liquide, de petites bulles de vapeur qui grossissent jusqu'à atteindre une taille critique où elles implosent d'une façon extrêmement violente. L'énergie ponctuelle ainsi libérée peut être utilisée par des réactifs présents dans le liquide qui joue le rôle de solvant et donner lieu à une réaction chimique, chaque bulle de cavitation se comportant comme un microréacteur. C'est le principe de la sonochimie.

b) Ultrasons et cavitation :

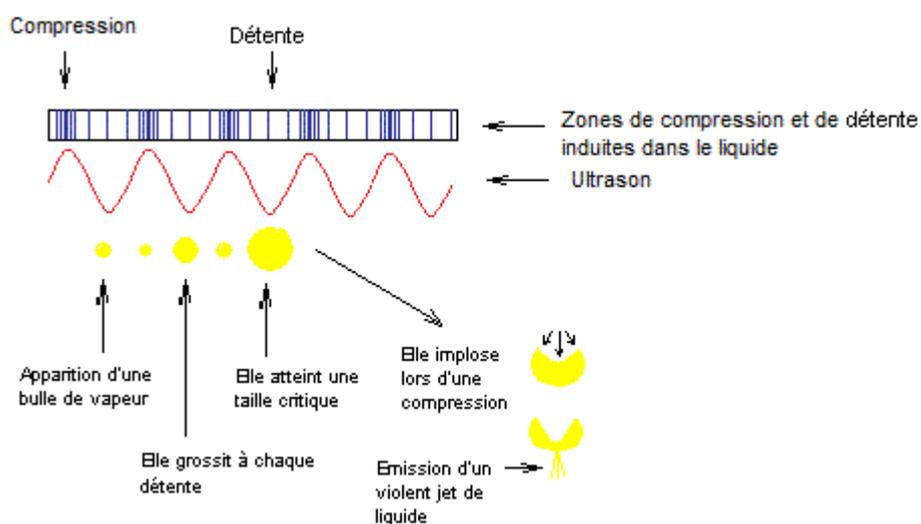
Une source sonore produit une vibration provoquant une déformation mécanique (série de compressions et de détentes) du milieu matériel dans laquelle elle se trouve, qui se transmet de proche en proche. Cette déformation qui se propage est appelée onde sonore.

Si la fréquence de la vibration de la source se situe au-delà de 20 kHz on dit qu'il s'agit d'un ultrason. Lorsqu'une onde ultrasonore traverse un liquide, celui-ci subit donc une série de compressions et de détentes. Plus l'énergie délivrée par la source sonore est importante plus l'intensité de l'ultrason est grande et plus les compressions et détentes sont intenses. On sait qu'un liquide peut se transformer en vapeur à toute température et cela d'autant plus facilement que la pression est faible. Il peut donc bouillir à toute température à condition que la pression soit adaptée. Ainsi l'eau bout à 100°C sous une pression de 1.013 bar et à 50°C sous 0.13 bar.

Lorsqu'un ultrason traverse un liquide, il n'est donc pas étonnant que dans une zone à faible pression il y ait apparition d'une bulle de vapeur. Celle-ci va diminuer lorsqu'elle sera comprimée et va au contraire grossir lorsqu'elle sera "détendue". La bulle de vapeur va atteindre une taille critique (celle au-delà de laquelle elle ne pourra plus résister aux forces auxquelles elle est soumise de la part du liquide) et implosera à la compression suivante.

L'implosion est violente ; la pression locale peut atteindre plusieurs centaines de milliers de bars et des températures de plusieurs milliers de degrés. Elle s'accompagne d'une onde de choc et de la projection d'un jet de liquide très puissant (sa vitesse peut atteindre 280m/s). On donne à ce phénomène le nom de cavitation.

Le schéma ci-dessous résume les différentes phases que l'on vient de décrire :



- Si l'on augmente la température du liquide on favorise la cavitation

- Il en est de même si du gaz est dissous dans le liquide.
- Dans des conditions données de température, si l'on augmente la fréquence de l'ultrason, on s'aperçoit que les bulles de vapeur produites demeurent petites (elles n'ont pas le temps de grossir) et l'on réduit l'importance de la cavitation ; si la fréquence est trop élevée elle peut même ne pas avoir lieu.
- Si l'on augmente la viscosité du liquide on s'aperçoit que la cavitation se fait plus difficilement.

*Remarque 1 :* Lorsqu'une bulle implose il arrive qu'elle émette un éclair (flash lumineux court et intense) ; en un milliardième de seconde l'énergie lumineuse ainsi libérée peut être comprise entre 1 et 10 mW. Ce phénomène s'appelle la sonoluminescence.

*Remarque 2 :* La cavitation n'est pas l'apanage des ultrasons ; elle s'observe chaque fois qu'un liquide est soumis à une série de compressions et de détentes ; c'est le cas par exemple pour l'hélice d'un bateau qui dans sa rotation induit ce type de déformation mécanique. Dans ce cas les jets violents des implosions sur le métal de l'hélice créent des petites cavités qui usent le métal et donc endommagent l'hélice.

*Remarque 3 :* La cavitation a eu comme première application le nettoyage du matériel ; on plonge du matériel très sale (matière accrochée aux parois) dans un bain de détergent que l'on fait traverser par des ultrasons. Les jets dus aux implosions des bulles de vapeur vont décrocher la matière des parois. Cette méthode est particulièrement utile lorsque les surfaces à nettoyer possèdent des parties difficilement accessibles.

(\*) Consulter : <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/ORGANIQUO.htm>

في العقود الأخيرة، كان  $TiO_2$  النانومترى موضوع دراسات مكثفة. وقد جلب الابتكارات المستمرة في صناعة  $TiO_2$  النانومترى مع خواص مبتكرة في مجالات معينة مع تحسين الأداء. وفي هذه الدراسة التوثيقية الجامعة، نوقشت المزايا الرئيسية لاستخدام  $TiO_2$  النانومترى في التطبيقات التكنولوجية. ومع ذلك، يمكن التحكم في الخصائص الفريدة لـ  $TiO_2$  النانومترى عن طريق تغيير الحجم والبنية البلورية والشكل. ونعتقد أن اصطناع  $TiO_2$  النانومترى على نطاق واسع، ونوعية عالية وتكلفة منخفضة، يمكن تطويره بتطبيقات أكثر ابتكارا بالإضافة إلى الإنجازات الأساسية التي نوقشت في هذه الدراسة.

**Abstract :**

In recent decades, nano- $TiO_2$  has been intensively studied. Continuous innovations in the manufacture of nano- $TiO_2$  have brought innovative properties in given areas with improved performance. In this bibliographic synthesis, the main advantages of using nano- $TiO_2$  in technological applications were discussed. However, the unique properties of nano- $TiO_2$  can be controlled by changing the size, crystal structure and shape. We believe that the synthesis of nano- $TiO_2$  on a large scale, high quality and low cost, can be developed with more innovative applications in addition to the fundamental achievements discussed.

**Résumé :**

Au cours des dernières décennies, le nano- $TiO_2$  a fait l'objet d'études intensives. Les innovations continues dans la fabrication du nano- $TiO_2$  ont apporté des propriétés innovantes dans les domaines donnés avec des performances améliorées. Dans cette synthèse bibliographique, les principaux avantages de l'utilisation du nano- $TiO_2$  dans les applications technologiques ont été discutés. Cependant, les propriétés uniques du nano- $TiO_2$  peuvent être contrôlées par la modification de la taille, de la structure du cristal et de la forme. Nous pensons que la synthèse du nano- $TiO_2$  à grande échelle, de haute qualité et à faible coût, peut être développée avec des applications plus innovantes en plus des réalisations fondamentales discutées.