



Review of deposit and doping methods in solar photocatalysis for the treatment of wastewater

G. P. Atheba*, I. C. M'bra, E. Loba, M. R. Sopoude, A. Trokourey

Laboratoire de Chimie Physique, UFR des Sciences des Structures de la Matière et de la Technologique (SSMT), Université Félix Houphouët Boigny Abidjan, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.

**Corresponding Author: Tel: (+225) 49713568; e-mail: grahpatrick.atheba@gmail.com*

This present work has focused on upgrading the knowledge of techniques of deposit and doping in solar photocatalysis for the treatment of wastewater. One of the challenges in solar photocatalysis is the recovery of the photocatalyst on suitable substrates after wastewater treatment. The immobilization of the photocatalyst avoids the ordinary recovery steps which cost dear. The other challenge is doping of these photocatalysts by chemical elements to react in the field of the visible. For example, impurities in the matrix of the photocatalyst would reduce the width of the bandgap and these energy states are responsible for the absorption of photons of lower energy than 3.2 eV. In the visible field, the Doped photocatalysts allow better a clean-up of wastewater. To achieve these two objectives (deposit and doping), impurities such as nitrogen, carbon, sulfur, phosphorus etc. are incorporated into the matrix of the photocatalyst. So doped photocatalyst is deposited on substrates that are chemically inert and non-toxic by filing techniques implemented. There are physical methods: sputtering and evaporation under vacuum and chemical methods: the deposit phase liquid (sol gel, spray pyrolysis method) and the deposit phase steam.

Received: 03 March 2017

Accepted: 22 May 2017

Available online: 10 Novembre 2017

Keys words :

Deposit

Doping

Photocatalysis

Wastewater

photocatalysts

1. Introduction

L'augmentation des déchets urbains et industriels dans l'environnement prend des proportions inquiétantes et donc affecte dangereusement la qualité de la vie. Dans l'optique de maintenir un cadre de vie acceptable, d'énormes efforts doivent être déployés en vue de l'élimination ou de la transformation en des produits utiles des déchets qui sont produits quotidiennement. La constitution des déchets est variable en fonction de la nature des produits transformés. En suivant leur cycle dans l'environnement, on les retrouve dans le sol, les eaux et dans l'atmosphère. Ils peuvent se retrouver alors chez l'homme à partir de la chaîne alimentaire ou par

exposition. Certains de ces produits comme les colorants et les pesticides peuvent être persistants et leur élimination dans les eaux demande suivant des techniques traditionnelles (ozonation, chloration, filtrations, adsorption sur charbon actif...) de gros moyens en amont et en aval [1].

Il faut trouver des systèmes efficaces et économiquement intéressants pour traiter les effluents avant leur rejet dans l'environnement. L'exploitation des travaux de Honda et Fujishima [2] publiés en 1970 a été depuis ce temps le centre d'intérêt de plusieurs auteurs dans le domaine de la photocatalyse. Les études ont souvent porté sur le dioxyde de titane (TiO₂). Le choix du TiO₂ est dû à sa facile accessibilité, son moindre coût, sa non toxicité et sa stabilité chimique [3, 4]. Selon des résultats déjà obtenus, la phase anatase est

considérée comme le meilleur catalyseur pour son activité photocatalytique.

Les premiers travaux concernant ce photocatalyseur ont porté sur les suspensions aqueuses. Pour une utilisation pratique, ce système présente des limites telles que l'effet d'écran et la récupération de TiO_2 à la fin de la réaction. La faible pénétration de la lumière dans le milieu réactionnelle due à l'effet d'écran empêche cette lumière d'activer les suspensions de TiO_2 plus profondes et atténue l'efficacité du système. L'introduction en aval de l'étape de filtration de l'eau traitée est nécessaire pour la récupération du catalyseur.

Dans le souci d'éviter ces difficultés, de nombreux travaux ont été effectués en vue de fixer ou de déposer le photocatalyseur sur un substrat adéquat [3]. Les méthodes de dépôts généralement utilisées sont le dépôt physique en phase vapeur (PVD), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et l'anodisation ou oxydation anodique. Ces méthodes nécessitent un dispositif lourd et donc coûteux [5]. Des méthodes plus simples et moins coûteuses sont mises au point. Il s'agit principalement de l'électrophorèse, de la méthode sol gel, de l'imprégnation ou encore de la sédimentation. Ces procédés de dépôts, quoique simples à mettre en œuvre, sont limités par la faiblesse de la tenue mécanique du dépôt et du phénomène de craquage mais un contrôle minutieux au cours du dépôt éliminerait ces problèmes. L'une des limites de la fixation du photocatalyseur est la réduction de la surface active néanmoins l'étape de filtration de l'eau traitée est contournée.

Seuls les rayonnements UV sont capables d'activer le photocatalyseur TiO_2 . A part la lumière artificielle, il est possible d'exploiter l'énergie solaire pour s'en servir en photocatalyse. Pour accroître ou étendre les possibilités pour le catalyseur d'absorber dans le visible et élargir le champ d'application du système, le dopage ou la modification de ce catalyseur s'avère indispensable. La modification du catalyseur peut entraîner une augmentation de l'activité photocatalytique. Cependant, le dopage avec l'azote, le charbon actif, le soufre voire le fluor a montré une bonne efficacité à accroître l'absorbance de TiO_2 dans le visible. Plusieurs travaux ont permis de conclure que le dopage avec les éléments non métalliques s'avèrent plus intéressants car les cations métalliques bien qu'ils favorisent une absorption de la lumière visible, constitueraient des centres de recombinaison pour les trous et les électrons photogénérés [6 ;7] entraînant la réduction de l'efficacité. Parmi les éléments anioniques, l'azote a fait l'objet de nombreuses études depuis la publication d'Asahi R. et al. [8]. Par la technique spectroscopique des rayons X ou ultra-violet et la résonance électromagnétique, il est prouvé que l'azote interstitiel ou substitutionnel est responsable d'un effet bathochrom c'est-à-dire déplacement de l'absorbance des UV vers le visible.

Ce travail a pour objectif de mettre à jour les connaissances des techniques de dépôt et de dopage en photocatalyse solaire pour la dépollution des eaux usées vue sa sensibilité dans le

domaine visible. Ce travail s'articulera autour de trois axes principaux à savoir:

Définir la photocatalyse solaire et son application dans le traitement des eaux usées;

Connaître les propriétés des semi-conducteurs;

Connaître les différentes techniques de dépôt et de dopage en photocatalyse solaire.

2. Notions théoriques

2.1. Photocatalyse solaire dans le traitement des eaux usées

Depuis la crise énergétique des années 70, l'intérêt des économies pour la recherche et le développement de nouvelles sources d'énergie (autres que les combustibles fossiles) n'a cessé de croître. C'est dans ce contexte que la photochimie et le développement des applications subséquentes ont connu leur essor à partir des années 80, alors que l'effet thermochimique du soleil était déjà empiriquement observé dans la nature. Ces applications peuvent être scindées en deux groupes:

La thermochimie: De même qu'on peut brûler du pétrole pour réchauffer un corps, l'énergie calorifique du soleil peut être captée pour produire le même effet sur le même corps.

La photochimie: Les photons solaires sont captés par des substrats, ce qui entraîne la rupture des liaisons chimiques entre les différents atomes constitutifs de ces molécules.

Les techniques d'oxydation avancée sont des procédés de traitement de l'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques. La photocatalyse fait partie de ces techniques d'oxydations avancées.

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance, le photocatalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'action de la lumière, sans se dégrader lui-même. Son principe est simple : il réside dans la décomposition et la dégradation de la matière sous l'action des rayons lumineux principalement ultraviolets. Des réactions d'oxydation et de réduction peuvent ainsi se produire entre les électrons capturés et les substances chimiques absorbées. La photocatalyse trouve particulièrement ses lettres de noblesse dans la dépollution de notre environnement. En effet, la technologie photocatalytique s'insère au cœur de multiples applications:

Dépollution de l'eau: purification et potabilisation de l'eau, traitement des effluents industriels afin de limiter les rejets riches en composés toxiques;

Dépollution de l'air: destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain;

Surfaces auto-nettoyantes: augmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface chimique d'oxydation avancée.

2.2. Différents types de catalyseurs

Il existe deux groupes de catalyseurs:

✚ **Les catalyseurs homogènes** : Ceux qui constituent avec l'eau une seule phase (ex : Fe^{3+} , Fe^{2+} , H_2O_2 , ...).

✚ **Les catalyseurs hétérogènes** : Ceux qui forment avec l'eau deux phases (ex : TiO_2 , ZnO etc).

Mais nous nous intéresserons particulièrement aux catalyseurs hétérogènes. Ces catalyseurs sont des semi-conducteurs qui peuvent être dopés pour contribuer plus à la dépollution des eaux usées.

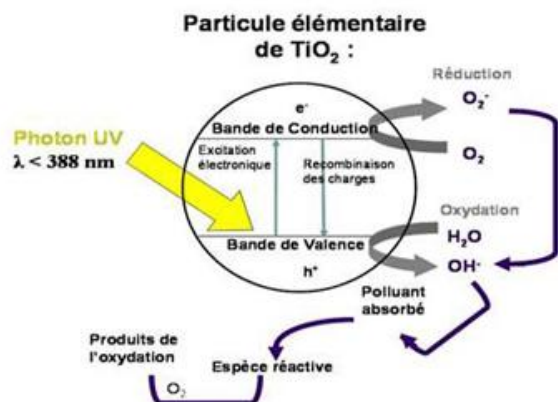


Fig. 1: Principe de la photocatalyse hétérogène

Le TiO_2 (dioxyde de titane) est le semi-conducteur le plus étudié (stabilité photochimique et activité photocatalytique dans un large domaine de pH).

2.3. Semi-conducteurs

2.3.1. Introduction

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides utilisés pour la fabrication des composants électroniques. Le matériau semi-conducteur le plus utilisé est le silicium (Si).

Autres matériaux semi-conducteurs: germanium (Ge), arséniure de gallium (AsGa), phosphore d'indium (InP) etc.

Ils sont caractérisés par leur résistivité qui peut varier de $10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ à $10^2 \Omega \cdot \text{m}$ en fonction de la température (ρ diminue lorsque T augmente) : ils se situent donc entre les conducteurs et les isolants. Les semi-conducteurs ont été découverts au XIX^{ème} siècle mais leurs applications pratiques ont commencé en 1947 avec la découverte du transistor qui a remplacé les tubes à vide, encombrants, peu fiables et grands consommateurs d'énergie.

Les semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 ont prouvé leur activité sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde appropriée et sont classés parmi les meilleurs photocatalyseurs. Toutefois, les recherches menées jusque-là ont toutes montré que le dioxyde de titane est le matériau le plus intéressant du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation, de la non toxicité

et son prix de revient relativement bas. Dans un premier temps, il nous apparaît utile de présenter les propriétés des semi-conducteurs.

2.3.2. Propriétés des semi-conducteurs

2.3.2.1. Semi-conducteurs purs

Les semi-conducteurs purs sont des solides cristallisés: les atomes sont régulièrement disposés dans l'espace, ils forment un cristal. Dans le cas du silicium par exemple, chaque atome possède quatre électrons périphériques qu'il met en commun avec les quatre atomes voisins → liaisons entre atomes assurant la rigidité du cristal.

Sous l'effet de la température ambiante, certains électrons peuvent acquérir une énergie suffisante pour quitter une liaison entre deux atomes → il y a alors création d'une paire électron/trou. L'atome de silicium correspondant devient alors un ion positif [9].

2.3.2.2. Nature de la conduction dans un semi-conducteur pur

Un semi-conducteur pur ou intrinsèque est un semi-conducteur dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs. Le courant électrique dans un semi-conducteur pur est constitué:

- d'électrons libres qui se déplacent entre les atomes de silicium ;
- d'électrons liés qui peuvent se déplacer de trou en trou : équivalent au déplacement d'un trou. Un trou est donc équivalent à une charge +e sautant d'atome en atome.

Dans un semi-conducteur pur, chaque électron libéré crée un trou → concentration de trous = concentration d'électrons libres ($\approx 10^9 \text{ e}^-/\text{cm}^3$ pour le silicium à 25 °C). Plus la température augmente, plus il y a création de paires électron/trou → augmentation de la conductivité d'un semi-conducteur avec la température [10].

2.3.2.3. Semi-conducteurs dopés

Dans un cristal de semi-conducteur pur, on ajoute des impuretés (atomes étrangers) possédant 5 électrons périphériques pour un type N, ex: arsenic, phosphore, antimoine. C'est le dopage. Parmi ces 5 électrons périphériques, 4 forment des liaisons avec des atomes de silicium, le cinquième devient un électron libre. Les atomes d'impuretés sont appelés donneurs (d'électrons). Ils deviennent des ions positifs fixes par rapport au cristal. Le nombre d'électrons libres augmente dans le cristal → concentration d'électrons libres > concentration de trous. Les électrons sont majoritaires et les trous sont minoritaires, le semi-conducteur est de type N.

De même, si on ajoute à un cristal de semi-conducteur pur des atomes d'impuretés possédant 3 électrons périphériques, il manque un électron pour assurer une liaison → création d'un trou qui peut accepter un électron: les impuretés sont des accepteurs (d'électrons), ex: bore, gallium, aluminium, indium.

Ils deviennent des ions négatifs fixes par rapport au cristal. Le nombre de trous augmente: concentration de trous > concentration d'électrons libres. Les trous sont majoritaires et les électrons minoritaires. Le semi-conducteur est de *type P* [10].

Tout dopage sert alors à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs.

2.4. Différentes techniques de dépôt

Les techniques de dépôt résultent des techniques d'élaboration des couches minces. Les techniques de dépôt se distinguent traditionnellement par deux grandes méthodes: les méthodes chimiques, qui sont basées sur des réactions chimiques entre précurseurs dans la phase liquide ou la phase vapeur et les méthodes physiques qui se repartie en deux grandes catégories: la pulvérisation cathodique et l'évaporation. L'expérience montre qu'il n'existe pas un procédé universel pour le dépôt des couches minces car chacune d'entre elles présente des avantages et des inconvénients. Plusieurs de ces procédés ont été développés pour améliorer les avantages et réduire les inconvénients afin d'améliorer la qualité des films élaborés et donc il apparaît plusieurs variantes. La Figure 2 résume les différents classements des méthodes d'élaboration des couches minces.

Les caractéristiques des films mince sont propres à chaque technique de dépôt. Le choix d'une technique de dépôt se fait en fonction de l'application voulue. Nous décrivons brièvement, dans le paragraphe suivant, les méthodes les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces.

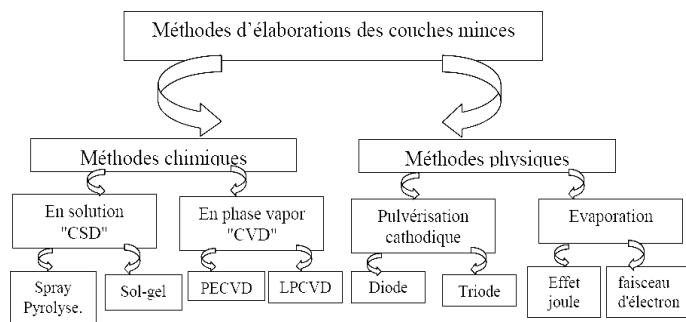


Fig. 2: Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces

2.4.1. Dépôt par la méthode physique

Les dépôts par les méthodes physiques sont des techniques qui permettent le transfert des atomes d'une source sur un substrat. Le dépôt est effectué dans une chambre sous vide secondaire.

Il y a deux procédés principaux:

✚ Dépôt par pulvérisation cathodique ;

✚ Évaporation sous vide.

2.4.1.1. Dépôt par pulvérisation cathodique

Dans cette technique le matériau à déposer, appelé cible se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte-substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres. Un gaz neutre ou réactif est introduit dans l'enceinte de dépôt, il est ionisé par l'application d'un champ électrique entre les deux électrodes (Figure 3). L'ionisation du gaz apparaît sous forme d'un nuage luminescent entre les deux électrodes (plasma) contenant des électrons qui seront attirés par l'anode et des ions positifs qui seront à leurs tours attirés par la cible (cathode).

Ainsi, ces derniers viendront la bombarder et des atomes du matériau seront éjectés et viendront se déposer sur le substrat [11].

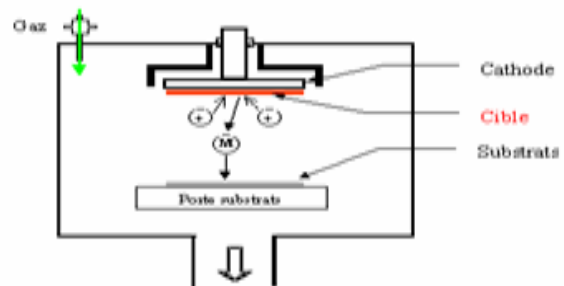


Fig. 3: Schéma du principe de la pulvérisation [11]

Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont: la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat.

2.4.1.2. Dépôt par évaporation sous vide

Cette méthode consiste à évaporer ou sublimer, sous vide secondaire, le matériau à déposer en le chauffant à une température suffisante. Les atomes du matériau sont évaporés et condensés sur le substrat. L'évaporation des couches minces nécessite l'existence de cache au départ qui protège les substrats jusqu'à l'obtention de la stabilité du régime d'évaporation. Les conditions expérimentales d'évaporation (le vide, la nature et la forme du creuset et la distance creuset substrat...) influent sur la qualité, l'uniformité et l'adhésion des couches minces.

L'évaporation reste, toutefois, une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [12]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. La littérature montre que ce

procédé est aussi bien adapté à l'élaboration des couches ZnO. En effet, différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [13 -14].

2.4.2. Dépôt par la méthode chimique

Le dépôt chimique des films est basé sur des réactions chimiques entre des précurseurs, liquides ou gazeux, pour former un dépôt solide sur un substrat. La température du substrat est un paramètre très important de ce type de dépôt qui assure l'énergie nécessaire pour activer les réactions chimiques. Les procédés chimiques sont les plus utilisés industriellement pour l'élaboration des couches minces en raison de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. On peut distinguer deux procédés: les dépôts en solution et les dépôts en phase vapeur.

2.4.2.1. Dépôt en phase liquide "CSD"

Le dépôt en phase liquide CSD, *Chemical Solution Deposition*, est une méthode dans laquelle les précurseurs liquides réagissent pour former un dépôt solide. L'intérêt principal de dépôt chimique en solution est sa simplicité et sa facilité de contrôler les conditions d'élaboration.

La réalisation des couches minces des semi-conducteurs par cette méthode se fait suivant trois étapes: préparation de la solution, nettoyage des substrats et dépôt sur le substrat. Il y a plusieurs variantes de dépôt en solution, on peut citer: sol-gel, spray pyrolyse.

2.4.2.1.1. Par la méthode sol-gel

Parmi les différentes variantes de dépôt chimique en solution, la méthode sol-gel est la plus intéressante et la plus économique pour réaliser les couches minces [15].

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 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 de matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. 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). La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel; elle se poursuit. Il existe deux voies de synthèses sol-gel:

➤ La voie inorganique ou colloïdale: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates...) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore peu utilisée.

➤ La voie métallo-organique [16] 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 permettant la formation de groupes

M-OH puis intervient dans la condensation permettant la formation des liaisons M-O-M.

Les matériaux préparés par cette méthode présentent une grande pureté chimique, une très bonne homogénéité, une haute densité, de grande surface spécifique. La taille de grain peut-être inférieure à 10 nm [17] et des températures d'élaboration faibles.

• Principe

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce » correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » vers un état colloïdal appelé « gel ». Le gel est le résultat d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement.

Diverses méthodes de séchage peuvent ensuite être employées [18]:

(a) Une application déjà un peu ancienne, mais important, du procédé sol - gel est la fabrication et l'enrobage de fibres de verre, pour réaliser par exemple des fibres optiques. Des xérogels peuvent être étirés sur des fibres, sous forme de dépôts : la fibre est simplement tirée lentement hors du sol, et la gélification se produit simultanément avec l'évaporation du solvant ;

(b) Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports différents: verres, céramiques, métaux, polymères. Lors de l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface pour former des films de xérogels en couches minces (par exemple en utilisant les techniques de spin-coating ou dip-coating) ;

(c) L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau ;

(d) , (f) Le gel peut être séché dans des conditions douces. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation de xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau ;

(e) Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante)

pour former un gel n'ayant subi aucune densification: c'est un aérogel.

- Les avantages et les inconvénients du procédé sol gel

De nombreux avantages sont apportés par cette méthode [19]:

- Obtention des poudres fines.
- Une meilleure homogénéité chimique du système.
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- Les pertes par évaporation sont minimisées, ainsi que la pollution de l'air
- Formation des films de verre et de céramiques utilisables en microélectronique
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- Facile à mettre en œuvre et les équipements nécessaires pour la synthèse sont disponibles
- Obtention des couches de grandes surface et possibilité d'effectuer des dépôts sur des substrats de géométrie complexe et permet de contrôler l'épaisseur et l'homogénéité d'épaisseur [20]
- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles de chaleur
- Possibilité des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

Malgré ses avantages, la technique sol-gel présente les inconvénients suivants:

- Maîtrise délicate du procédé ;
- La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours voire des mois ;
- Un très grand retrait du gel lors du traitement thermique ;
- La présence de fissures durant le séchage des gels dans le cas des dépôts de couches minces, et pour cette raison, un séchage hypercritique est recommandé ;
- Coût des précurseurs relativement élevé.

2.4.2.1.2. Spray pyrolyse

Le principe de ce procédé est basé sur la pulvérisation d'une solution de deux composés réactifs sur une surface chaude à l'aide d'un atomiseur. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire pour activer la réaction chimique entre les composés de la solution.

2.4.2.2. Dépôt en phase vapeur "CVD"

La méthode chimique de dépôt en phase vapeur CVD, *Chemical Vapor Deposition*, est parmi les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces car elle permet le dépôt de tous les matériaux en plus c'est une technique relativement facile à mettre en œuvre. Elle est basée sur une réaction chimique entre des précurseurs vapeurs sur une surface chaude, où la température est un paramètre nécessaire pour activer la réaction chimique comprise entre 500°C et 2000°C selon les matériaux déposés, pour former un composé solide défini et des produits volatiles [21].

Cette synthèse s'effectue directement au contact du substrat puis de la couche en cours de croissance. Il y a plusieurs paramètres qui influent sur l'uniformité du dépôt tels que: la pression, la température et la géométrie du réacteur, la nature chimique du précurseur gazeux, la nature et la température du substrat, le flux des gaz (réactive et dilution) etc.

La méthode CVD exige une température de dépôt élevée. Afin de satisfaire les besoins industriels nécessitant des températures de dépôt plus basses, cette technique subit de nombreuses améliorations pour diminuer l'énergie thermique qui mène à l'apparition des nouvelles méthodes

2.5. Techniques de dopage des catalyseurs: exemple du dopage du dioxyde de titane (TiO₂)

2.5.1. Structure cristalline de TiO₂

Le dioxyde de titane TiO₂ existe sous trois formes cristallographiques: le brookite, forme rhomboédrique, difficile à synthétiser en laboratoire, et deux formes tétraogonales, le rutile, forme stable d'un point de vue thermodynamique et l'anatase, forme métastable. La forme anatase est fréquemment citée comme étant la forme cristallographique la plus active mais certains auteurs ont avancé l'idée que l'activité photocatalytique du TiO₂ était directement liée à une synergie entre la forme anatase et la forme rutile ; autrement dit, les réactions de dégradation auraient lieu à l'interface anatase/rutile [22 ;23].

2.5.2. Dopage du dioxyde de titane

De nombreux travaux ont été effectués concernant le dopage du TiO₂ avec de l'azote, du charbon actif (CA), du soufre, du phosphore ou de certains halogénures comme le fluor. Ces travaux de dopage catalytique sont récents. Ce dopage vise de façon globale à augmenter le rendement photocatalytique du dioxyde de titane. L'effet positif obtenu diffère selon les impuretés utilisées. Le dopage se distingue de la modification car dans le cas du dopage, l'impureté entre dans la structure du corps dopé et peut former des liaisons avec ses atomes.

2.5.2.1. Dopage du dioxyde de titane avec de l'azote.

Les travaux d'Asahi R. et al. en 2001 [8] ont donné un engouement sur la recherche de l'incorporation de l'azote dans la matrice de TiO₂. La formule TiO_{2-a}N_b représente la formule du complexe résultant du dopage avec l'azote pour lequel a et

b sont reliés par un facteur de 1, $3/2$, 2. Asahi R. et al. [8] ont montré que l'insertion des atomes d'azote de façon à avoir la stœchiométrie $\text{TiO}_{2-2x}\text{N}_x$ avec $x = 0,0075$ permettait un déplacement d'absorption dans le visible jusqu'à $\lambda = 500$ nm. Than et al. en 2017 [17] ont montré aussi que le dopage avec de l'azote par la méthode sol-gel peut déplacer la bande d'absorption de la zone UV vers le visible. Ils ont observé une activité photocatalytique pour la dégradation du bleu de méthylène en solution. L'insertion de l'azote dans le TiO_2 dépend de la méthode de dopage. Les différentes méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- la méthode sol gel en utilisant comme précurseur N_2 , HNO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , N_2H_4 , NH_3 [16], NH_4OH ;
- l'introduction d'un composé organique riche en azote comme hexa-méthylène-tétramine suivi d'une calcination à haute température [24] ;
- synthèse chimique à partir des précurseurs de TiO_2 et d'azote en même temps.
- l'oxydation du nitrure de titane ;
- la méthode physique : pulvérisation cathodique magnétron à partir d'un plasma constitué d' O_2 , N_2 et Ar.

Suivant la méthode de dopage et la source en azote, on a soit la substitution soit l'insertion dans les lacunes d'oxygène (position interstitielle). L'une des théories expliquant le déplacement de l'absorbance dans le visible est le mixage des orbitales 2p de l'azote et 2p de l'oxygène conduisant à un rétrécissement de la bande interdite de TiO_2 [8]. Cette théorie correspond au cas de la substitution des atomes d'oxygène par les atomes d'azote.

L'autre explication correspondant au dopage interstitiel suggère que les orbitales 2p de l'azote se localisent dans la bande gap de TiO_2 juste au-dessus de la bande de valence favorisant ainsi la formation des lacunes en O_2 . Xu et al. en 2006 [26], par la méthode des approximations de densités locales (LDA) ont montré qu'il n'y a pas de rétrécissement de la bande interdite mais plutôt l'absorption de la lumière visible est due au fait que les atomes d'azote créent une sous bande dans la bande interdite de TiO_2 .

Serpone N. et al., en 2006 [27] argumentent qu'il ne s'agit pas d'un rétrécissement de la bande interdite, mais ce sont les vacances en oxygène qui induisent l'absorbance du rayonnement visible, suite à la formation de centres colorés (ex. F , F^+ et Ti^{3+}) ; d'autres travaux consolident cette hypothèse [6].

Dans le cas de la substitution, l'atome d'azote est relié avec trois atomes de titane et remplace ainsi un atome d'oxygène dans le TiO_2 . L'état d'oxydation est négatif pour un tel atome d'azote. Dans le cas du dopage interstitiel, l'atome d'azote est relié avec deux atomes de titane et un atome d'oxygène. Il a un état d'oxydation positif car il forme une liaison π avec un autre atome de titane. En atmosphère pauvre en oxygène, la substitution d'un atome d'oxygène par un atome d'azote

stabilise le système alors qu'en condition riche en oxygène c'est l'occupation interstitielle qui donne un composé stable [24].

La **Figure 4** montre les positions et les différentes liaisons que peut avoir l'atome d'azote dans la structure d'anatase.

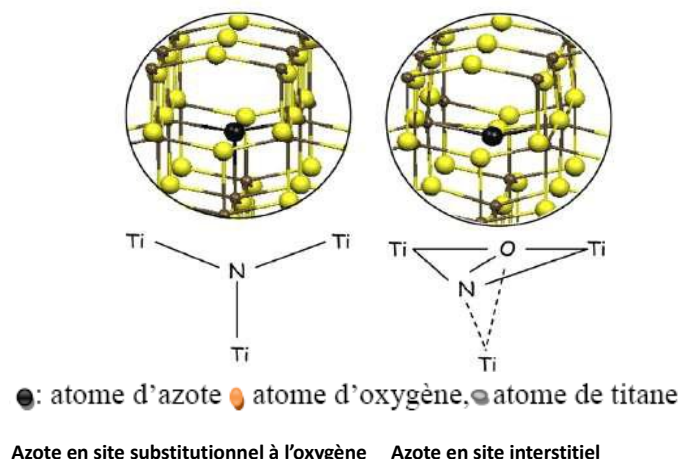


Fig. 4: Modèle des structures dans le cas du dopage à l'azote en substitution(s) et interstitielle (i) dans le TiO_2 anatase [26].

Les deux sortes d'azote N_i et N_s induisent la formation d'états énergétiques localisés dans la bande interdite comme le montre la figure 8.

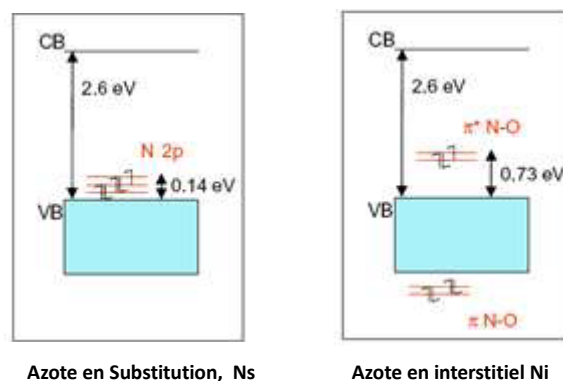


Fig. 5: Structure électronique calculée par la méthode de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) pour les modèles N_s et N_i de l'azote dans le TiO_2 [24].

Le dioxyde de titane dopé à l'azote a fait l'objet de nombreuses études en photoélectrochimie. Particulièrement la

spectroscopie d'action ou la détermination du rapport entre le nombre d'électrons générés et le nombre de photons incidents arrivant sur le matériau, l'IPCE (the incident photon-to-current efficiency) est l'une des techniques utilisées pour la détermination de l'influence sur l'absorption du matériau après dopage. Dans le cas du TiO_2 dopé avec de l'azote, le courant d'oxydation ou anodique apparaît jusqu'à environ 700 nm alors qu'il disparaît déjà à 400 nm pour le TiO_2 non dopé selon Beranek et Kisch [28]. Ce courant d'oxydation augmente significativement en présence de molécules organiques ou d'un réducteur dans la solution électrolytique en contact avec le matériau photocatalyseur. La figure 11 montre la simulation quantique du spectre d'absorption optique du semi-conducteur TiO_2 -anatase dopé par l'azote. Le déplacement vers les longueurs d'onde élevées ("décalage vers le rouge") révèle une absorption accrue de photons dans le visible permettant la création de la paire "trou (h^+) – électron (e^-)" et nécessaire à la photodissociation de l'eau (H_2O) et sa recombinaison en dihydrogène (H_2) et dioxygène (O_2).

Le dopage du dioxyde de titane avec de l'azote permet d'augmenter son efficacité à partir des radiations visibles. Yin et al. [29] ont préparé du dioxyde de titane dopé avec de l'azote avec l'hexaméthylène-tétramine (HMT) et leur étude a montré de nombreux avantages suivants:

- la rétention de la transformation de la phase anatase en rutile lors de la calcination quand on augmente le taux du précurseur d'azote ;
- le photocatalyseur de coloration jaunâtre a présenté deux pics d'absorption à des longueurs d'onde comprises entre 400 – 408 et 530 – 550 nm. Ces pics montrent la sensibilisation du photocatalyseur dans la zone du visible ;
- le photocatalyseur préparé à partir de TiO_2 (P25) Degussa avec 10% de HMT et calciné à 400 °C a montré la plus grande activité lors de la décomposition du monoxyde d'azote avec une lumière caractérisée par les longueurs d'ondes supérieures à 510 nm.

Malgré l'observation d'une amélioration de l'activité photocatalytique du TiO_2 dopé dans le visible, certains travaux montrent le contraire. Par exemple, l'élaboration par Yates et al. en 2006 [30] de films de N- TiO_2 par la méthode CVD, a montré que les dépôts ne présentent aucune activité photocatalytique apparente dans le visible ; ils ont constaté aussi, la diminution de celle-ci dans l'UV, malgré la présence d'azote en substitution.

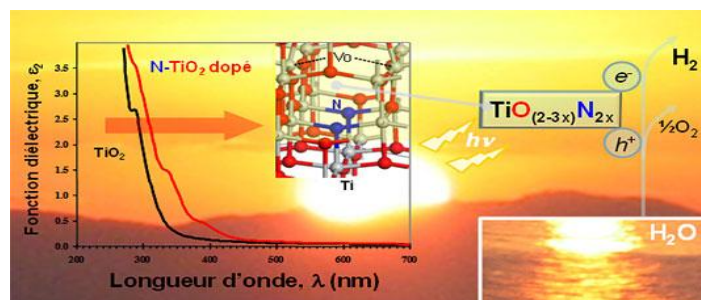


Fig. 6: Simulation quantique du spectre d'absorption optique du semi-conducteur TiO_2 -anatase dopé par l'azote correspondant à la structure atomique optimale: 2 atomes d'azote (N, en bleu) en substitution de 2 atomes d'oxygènes (O, en rouge) voisins d'un site lacunaire en oxygène (VO). [30]

Dans la même optique d'augmentation de l'absorbance dans le visible et de croissance de l'activité de TiO_2 vis-à-vis de la photodégradation de molécules organiques dans les eaux usées, le dopage avec le carbone, le phosphore, le soufre s'avèrent aussi intéressant.

2.5.2.2. Dopage du dioxyde de titane avec du carbone

Le dopage avec du carbone peut être fait à partir d'une poudre de charbon actif par exemple Darco KB (1400 m^2/g) que l'on incorpore dans un gel de TiO_2 pendant sa synthèse par sol gel [7 - 31 - 32] ou l'utilisation d'un précurseur de carbone comme l'hydroxyde de tétrabutylammonium [32] en calcinant le matériau résultant à des températures élevées (400 à 700 °C). La présence du charbon actif (CA) augmente la surface active par dispersion des nanoparticules de TiO_2 sur le CA. Il se forme par ailleurs des espèces carbonatées qui ont la propriété d'augmenter la vitesse d'adsorption de certaines molécules comme le bleu de méthylène à la surface de TiO_2 . Les études ont montré aussi que le dopage avec le carbone augmente l'absorption de la lumière visible [7]. Arana et al. [32] ont étudié la photoréactivité du dioxyde de titane dopé avec du carbone par la technique de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. Cette étude a montré que la présence du charbon actif modifiait non seulement la surface active, la propriété acido-basique, le spectre d'absorption (déplacé dans le visible) mais aussi le comportement photocatalytique du catalyseur.

En effet le rendement de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique et du p-aminophénol avoisine 100% avec un pourcentage de 7% et 13% en poids de CA dans le TiO_2 .

Dans l'optique d'obtenir un effet de synergie, le co-dopage du TiO_2 avec du carbone et de l'azote a été étudié. La présence de ces deux impuretés augmente largement la photoactivité du dioxyde de titane: absorption de la lumière visible et bonne photooxydation de molécules organiques par effet de synergie des deux impuretés [33]. Mohapatra et al. en 2007 [34] ont synthétisé des nanotubes du dioxyde de titane dopé avec du carbone en vue de leur utilisation pour la génération de l'hydrogène par décomposition de l'eau. La photoanode issue donne des densités de courant comprises entre 2,5 et 2,8 mA/cm^2 à -0,4 V/Ag/AgCl.

Avec une quantité de nanotubes de carbone raisonnable, le dioxyde de titane se disperse correctement sans formation d'agrégats sur ces fibres de carbone qui sont d'excellentes conductrices d'électrons photogénérés vers le milieu extérieur dans le cas des applications photovoltaïques ou sont d'excellents lieux de transfert d'électrons à leurs accepteurs

comme l'oxygène limitant ainsi la recombinaison des paires électron-trou [35].

Dans le cas des nanoparticules de TiO_2 seul l'électron diffusant au hasard de particule en particule, a une grande probabilité de recombinaison avec un trou dans la bande de valence. Les nanotubes de carbone vont permettre d'acheminer ces électrons vers le support conducteur. Yao et al. [36] ont étudié le comportement de deux catégories de nanotubes et ont montré clairement que les particules de TiO_2 (100 nm) ont un grand contact, donc largement dispersées avec les SWCTN (nanotubes mono-feuillets) que les MWCTN (nanotubes multi-feuillets). Des travaux sur le comportement photocatalytique du dioxyde de titane supporté sur des nanotubes de carbone ont montré une bonne efficacité du composite [33 - 36 - 37].

2.5.2.3. Dopage du dioxyde de titane avec du soufre

Le soufre peut être incorporé sous forme de sulfate. L'augmentation de l'acidité des semi-conducteurs est une voie permettant d'accroître le phénomène d'adsorption de certaines molécules organiques à leur surface. Le dioxyde de titane sol gel dopé au soufre par sulfatation a une acidité supérieure à celle du photocatalyseur seul. Cette propriété augmente la vitesse d'adsorption des composés organiques électronégatifs à la surface de TiO_2 [38]. Toutefois les sulfates disparaissent vite lors de la calcination quand on dépasse 400 °C. Par ailleurs, on note la stabilisation de la phase anatase au cours de cette calcination et cette stabilisation est due au prétraitement en sulfates [39]. Colon et al. [38] dans leur étude de TiO_2 sol gel sulfaté conclurent qu'à 700 °C la décomposition des sulfates crée des défauts dans la structure de l'anatase et les ions oxygène qui en sont issus forment une barrière de Schottky à la surface des particules du photocatalyseur. Ces défauts et la barrière de Schottky constituent des pièges à électrons et par conséquent limitent le phénomène de recombinaison. Ainsi, l'activité photocatalytique du TiO_2 va augmenter car les trous sont plus nombreux pour oxyder les molécules organiques adsorbées à sa surface sous les radiations UV. Cet effet bénéfique des sulfates sur le TiO_2 sol-gel ne fut pas constaté avec du TiO_2 (P25) Degussa mais au contraire diminuait de façon drastique son activité photocatalytique [39].

Récemment Ni et al. en 2016, ont dopé des nanotubes de TiO_2 par du soufre. Le matériau a été calciné à 500°C pendant 3h et présente une bande interdite au-delà de 400 nm (dans le visible) [40]

Le co-dopage du dioxyde de titane au soufre et à l'azote a fait l'objet d'un travail d'An-Ning et al. [41] en utilisant la méthionine comme précurseur. Ces impuretés ont augmenté significativement l'activité photocatalytique du dioxyde de titane aussi bien dans la zone UV que visible. Les ions N^{2-} et S^{4+} substituant les O^{2-} et Ti^{4+} respectivement induisent une absorption lumineuse jusqu'à 700 nm.

A l'instar de l'azote, le carbone et le soufre, le phosphore a fait aussi l'objet de certaines études concluantes.

2.5.2.4. Dopage du dioxyde de titane avec du phosphore

Le dopage peut être réalisé au cours de la synthèse sol gel de TiO_2 [42] ou par saupoudrage du TiO_2 poudre dans une solution d'acide phosphorique. Le phosphore présent dans le dioxyde de titane retarde la transformation allotropique de la phase anatase en rutile lors de la calcination et augmente significativement la surface active du TiO_2 [42]. En fonction de son énergie de liaison, le phosphore s'incorpore en formant les liaisons de type T-O-P. Dans leurs travaux, Lin et al. [42] constatèrent que le dioxyde de titane dopé avec le phosphore et le dioxyde de titane dopé avec l'azote ont une bonne activité dans le visible mais celle du N- TiO_2 est limitée par rapport à celle de TiO_2 -P. Ces mêmes auteurs reportèrent aussi que la présence du phosphore entraîne une augmentation significative de la production des radicaux hydroxyles à la surface du dioxyde de titane.

Toutefois, le co-dopage avec les deux éléments à partir des précurseurs comme l'acide hypophosphorique et l'ammonium donne une grande réponse sous UV et visible probablement due à la formation des liaisons N-P-O dans la matrice TiO_2 où il s'en suit un rétrécissement de la bande gap du TiO_2 par mixage des orbitales 2p.

Le dioxyde de titane a de nombreux avantages. Cependant, sa faible réponse photocatalytique sous visible ou solaire a amené plusieurs chercheurs à penser à d'autres matériaux photocatalyseurs parmi lesquels nous pouvons citer: WO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO etc.

3. Conclusions et Perspectives

Dans ce travail, nous avons recensé les dernières techniques de dépôt et de dopage des photocatalyseurs pour la dépollution des eaux usées. Les photocatalyseurs sont dopés pendant leurs synthèses et déposés sur des substrats par diverses techniques à savoir des techniques physiques : dépôt par pulvérisation cathodique et l'évaporation sous vide ; et des techniques chimiques : dépôt en phase liquide "CSD" (méthode sol-gel et méthode spray pyrolyse) et dépôt en phase vapeur "CVD". Les photocatalyseurs utilisés sont : TiO_2 , ZnO , WO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 etc. L'un des photocatalyseurs les plus utilisés en photocatalyse solaire est le TiO_2 à cause de son accessibilité et de son moindre coût. Cependant il présente une faible réactivité sous le visible. C'est pourquoi, de récents travaux ont été effectués sur son dopage avec des impuretés telles que : N, P, S, C... Pour plus d'efficacité, on assiste au co-dopage du dioxyde de titane avec deux éléments non métalliques. La méthode sol-gel est beaucoup utilisée dans la réalisation du dopage catalytique car elle est simple et souple, pas d'utilisation de matériels lourds et l'incorporation d'ions actifs dans le sol pendant la gélification permet une interaction directe avec le support.

Perspectives:

Les techniques de dopage nous permettent d'envisager d'étudier l'influence du taux de dopage des photocatalyseurs, l'émission dans l'UV et dans le visible.

4. References Bibliographiques

1. R. B.M. Bergamini, E. B. Azevedo, L. R. Araújo. *Chemical Engineering Journal*. **2009**, *149*, 215.
2. A. Fujishima, K. Honda. *Nature*. **1972**, *238*, 37.
3. X. Zhang, M. Zhou, L. Lei. *Materials Chemistry and Physics*. **2005**, *91*, 73.
4. M. I. Litter. *Applied Catalysis B : Environmental*. **1999**, *23*, 89.
5. L. Wang, Y. Chen, T. Chen, W. Que, Z. Sun. *Materials Letters*. **2007**, *61*, 1265.
6. G. R. Torres, T. Lindgren, J. Lu, C. G. Granqvist, S. E. Lindquist. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2004**, *108*, 5995.
7. J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. T. Rendón, C. G. I. Cabo, O. G. Diaz, J.A. H. Melián, J. P. Peña, G. B. Colón, J.A. Navio. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2003**, *44*, 161.
8. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. *Science*. **2001**, *293*, 269.
9. S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki. *Electrochemistry Communications*. **2006**, *8*, 1321.
10. J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. **2007**, *11*, 3.
11. L. Tomasini. *Metallurgical Research and Technology*, 2001, *98*, 411.
12. D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc. *Applied Physics Letters*. **1987**, *51*, 619.
13. D. Vaufrey. Réalisation d'OLED à émission par la surface : optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques. Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon (France), UMR CNRS 5512, **2003**.
14. A. Hafdallah. Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique. Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (Algérie) 2007.
15. P. Wu, J. Tang, Z. Dang. *Materials Chemistry and Physics*. **2007**, *103*, 264.
16. R. Silveyra, L. D. L. T. Saenz, W. A. Flores, V. C. Martinez, A. A. E. Zabal. *Catalysis Today*. **2005**, *107-108*, 602.
17. V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky. *Journal of Physics D : Applied Physics*. **1992**, *25*, 1258.
18. S. Sallard. Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels. Doctorat de thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan (France) 176p., **2004**.
19. J.D. Mackenzie. (Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites), edited by L.L. HENCH and ULRICH (Wiley, New York), **1984**.
20. C.R. Cho, M.S. Jang, S.Y. Jeong, Y.B. Kim. *Crystal Research Technology*. **1993**, *28*, 1085.
21. H. J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras. Traité des matériaux 4. Analyse et Technologie des surfaces : couches minces et tribologie, Presses polytechniques et universitaires romandes Lausanne, **2003**.
22. K. Y. Jung et S. B. Park. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*. **1999**, *127*, 117.
23. A. G. Agrios, K. A. Gray, E. Weitz. *Langmuir*. **2003**, *19*, 1402.
24. C. D. Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello. *Chemical Physics*. **2007**, *339*, 44.
25. C. D. Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2005**, *109*, 11414.
26. T. H. Xu, C. L. Song, Y. Liu, G. R. Han. *Journal of Zhejiang University - Science B*. **2006**, *7*, 299.
27. N. Serpone. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2006**, *110*, 24287.
28. R. Beranek, H. Kisch. *Electrochemistry Communications*. **2007**, *9*, 761.
29. S. Yin, H. Yamaki, M. Komatsu, Q. Zhang, J. Wang, Q. Tang, F. Saito, T. Sato. *Journal of Material Chemistry*. **2003**, *13*, 6.
30. H. M. Yates, M. G. Nolan, D. W. Sheel, M. E. Pemble. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*. **2006**, *179*, 213.
31. G. Colón, M.C. Hidalgo, M. Macias, J.A. Navio. *Applied Catalysis A: General*. **2004**, *259*, 235.
32. J. Araña, J.M. D. Rodríguez, E. T. Rendón, C. G. I. Cabo, O. G. Diaz, J.A. H. Melián, J. P. Peña, G. B. Colón, J.A. Navio. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2003**, *44*, 161.
33. T. Gao, Z. Liu, F. Cheng, K. Dai, C. Yang, H. Chen. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2017**, *17*, 1510.
34. S. K. Mohapatra, M. Misra, V. K. Mahajan, K. S. Raja. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2007**, *111*, 8677.
35. Y. Yao, G. Li, S. Ciston, A. M. Lueptow, K. A. Gray. *Environmental Science and Technology*. **2008**, *42*, 4952.
36. L. Géraldine, M. Léonard, B. Heinrichs. *Materialstoday : Proceedings*. **2016**, *3*, 434.
37. B. Gao, C. Peng, G. Z. Chen, P. G. Li. *Applied Catalysis B : Environmental*. **2008**, *85*, 17.
38. G. Colon, M.C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M.G. Cutrufello J.A. Navi'O. *Applied. Catalysis B: Environmental*. **2006**, *63*, 45.
39. G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navio. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2003**, *45*, 39.
40. J. Ni, S. Fu, C. Wu, J. Maier, Y. Yu, L. Li. *Advanced Materials*. **2016**, *28*, 2259.
41. Z. An-Ning, C. Y. Mei, Y. Z. Jiang. *Journal of Coal Science and Engineering (China)*. **2008**, *14*, 517.
42. L. Lin, R.Y. Zheng, J.L. Xie, Y.X. Zhu, Y.C. Xie. *Applied Catalysis B : Environmental*. **2007**, *76*, 196.