

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé
(ICPEES), UMR 7515

THÈSE présentée par :

Armelle SENGELE PÉRARD

soutenue le : **08 décembre 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie-Physique

**Décontamination et dépollution par
photocatalyse : Réalisation d'un
dispositif d'élimination d'agents
chimiques toxiques et de polluants
dans l'air et dans l'eau**

THÈSE dirigée par :

Mme. KELLER Valérie
M. ROBERT Didier

Directeur de recherches, université de Strasbourg
Maître de conférences, université de Lorraine

RAPPORTEURS :

Mme. LACOMBE Sylvie
M. FARIA Joaquim

Directeur de recherches, université de Pau et des Pays de l'Adour
Professeur, facultade de engenharia da universidade do Porto

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. LAFONTAINE Éric

Responsable de Domaine Scientifique Adjoint Chimie/matériaux,
DGA

Membres du jury

Directeur de thèse : Mme. Valérie KELLER

Co-directeur : M. Didier ROBERT

Rapporteur : Mme. Sylvie LACOMBE

Rapporteur : M. Joaquim FARIA

Examineur : M. Éric LAFONTAINE

Invité : M. Christophe COLBEAU-JUSTIN

Remerciements

Je tiens à remercier ma directrice de thèse, Valérie Keller, qui m'a permis de réaliser cette thèse passionnante et de pouvoir m'épanouir dans ma recherche. Son suivi durant la thèse m'a appris la rigueur scientifique tout en me laissant une autonomie dans mes travaux.

Je remercie Didier Robert, mon co-directeur, qui m'a apporté un autre regard sur le sujet avec pédagogie et ouverture d'esprit. Il m'a permis de relativiser et de prendre du recul vis-à-vis de mes travaux.

Je remercie grandement la Direction Générale de l'Armement (DGA) pour avoir financé cette thèse ainsi que Éric Lafontaine, mon tuteur, qui a suivi mes travaux avec curiosité et bienveillance.

Je suis très touchée de l'honneur accordée par Sylvie Lacombe, directrice de recherche, et Joaquim Faria, professeur, d'être les rapporteurs de cet ouvrage. J'éprouve un profond respect pour leurs recherches et leurs parcours.

Je remercie chaleureusement Alain Rach, qui en plus de m'avoir aidé à mettre au point et réparer toutes sortes d'appareils, m'a apporté tout son soutien et sa sympathie au quotidien.

Je tiens aussi à féliciter les membres de l'équipe technique, en particulier Sécou Sall pour son aide sur l'ATG et l'OTP-MS et ces discussions philosophiques. Thierry Dintzer et Pierre Bernhardt pour les analyses XPS et par DRX ainsi que leurs conseils techniques. Thierry Roméro pour les séances de MEB ; et aussi Laurent Delsein, Chheng Ngov, Christophe Sutter, Michel Wolf pour leurs aides ponctuelles. Un grand merci à Ksenia Parkhomenko qui a réalisé la BET sous ultra-vide.

Je remercie Jung-Ho Hwang qui a réalisé son stage dans le cadre de ma thèse et qui a contribué à certains travaux.

Je remercie aussi Janina Siegert qui m'a encadré en stage et qui m'a permis de me familiariser avec la GC-MS et les techniques du laboratoire. Je remercie Nicolas Keller pour ses explications scientifiques et son sens critique qui m'ont fait avancer dans mes travaux.

Ces travaux n'auraient pas été possibles sans l'équipe administrative de l'ICPEES : Véronique Verkruysse, Francine Jacky, Nathalie Weber, Catherine Kientz et Agnès Orb ; ainsi que Maud Cordray du CNRS Normandie et Pascale Girault de la DGA.

Je n'oublie pas tous mes collègues qui m'ont apporté une aide précieuse, particulièrement Yan Yige et Pauline Barrois ; les autres doctorants : Quentin Minetti, Clément Marchal, Pierre-Alexandre Gross, Yas Yamin, Marvin Motay, Romain Masson, Sébastien Bozdech, Pablo Jimenez Calvo, Anis Fkiri, Prisca Ayekoe, Cédric Marien et Gaëlle Carré ; les post-doctorants : Christoforidis Konstantinos, Irène Gonzalez-Valls et Marisa Rico

Santacruz (qui m'ont aidé à améliorer mon anglais), ainsi que Fabrice Vigneron, assistant ingénieur et Claire Holtzinger, ingénieur de recherche ; Valérie Caps, Thomas Cottineau, chargés de recherches et Gwénaëlle Kérangueven, maître de conférence.

Je remercie les laboratoires extérieurs suivant pour leur collaboration : l'IPCMS de Strasbourg et Benoît Pichon, maître de conférences, pour les mesures de Zétamétrie ; l'IS2M de Mulhouse et Loïc Vidal, ingénieur, pour les mesures par MET ; l'IPHC de Strasbourg avec Anne Boss, maître de conférences, et Pascale Ronot, technicienne, pour les analyses ICP-AES ; le LCP d'Orsay avec Christophe Colbeau-Justin, professeur, et Alexandre Hérisson, doctorant, pour les mesures de TRMC.

Tout mon amour revient à mon époux qui m'a suivie et réconfortée durant ces trois années malgré sa charge de travail considérable. Il m'a apporté tout son soutien, du début à la fin de cette thèse. Je remercie affectueusement mes parents, mon frère et ma famille qui m'ont soutenue durant toutes mes études. Ils m'ont transmis leur passion pour les sciences et l'envie de comprendre le monde qui nous entoure.

Introduction générale

Malgré de nombreux efforts pour limiter la production et l'utilisation d'armes chimiques par la communauté internationale, elles restent toujours une menace potentielle à cause d'éventuelles attaques terroristes et des stocks restants qui peuvent difficilement être éliminés. L'incinération est une des techniques les plus utilisées pour détruire en grand nombre des agents chimiques, cependant les nombreux gaz toxiques produits lors de la combustion doivent aussi être traités. De plus, cette technologie ne peut être utilisée directement sur un terrain ou un site opérationnel. D'autres techniques consistent soit à hydrolyser, soit à neutraliser les molécules toxiques à l'aide d'oxydants puissants le plus souvent en milieu aqueux, créant des sous-produits qui doivent également être traités pour ne pas polluer l'environnement. Il est donc primordial de trouver des techniques efficaces de décontamination des agents chimiques qui limitent la production de molécules toxiques ou polluantes. Parmi les techniques d'oxydation avancées, la photocatalyse est un procédé prometteur pour cette application puisqu'elle peut minéraliser de nombreux composés organiques en utilisant simplement une source lumineuse et un catalyseur.

Comme les agents chimiques sont des molécules extrêmement toxiques, des simulants sont utilisés en laboratoire comme molécules cibles à dégrader. Ils doivent posséder des propriétés physico-chimiques proches des agents réels (sans toutefois avoir la même toxicité) ainsi que certains groupements fonctionnels similaires à oxyder pour neutraliser l'agent chimique. Dans cette thèse, le sulfure de diéthyle sera utilisé comme simulant de l'ypérite (appelé communément gaz moutarde). L'oxydation de l'atome de soufre sera la principale réaction visée et étudiée car elle permet d'éliminer son caractère nucléophile responsable de la grande toxicité de cette molécule (l'ypérite est un agent alkylant). La minéralisation du soufre conduit à la formation de dioxyde de soufre (SO_2) et d'ions sulfates (SO_4^{2-}). Or le dioxyde de soufre est un gaz irritant, il est donc préférable qu'il soit oxydé en ions sulfate. Cependant, en contrepartie ces ions sulfates se déposent et empoisonnent le catalyseur, entraînant sa désactivation à plus au moins long terme. Le photocatalyseur utilisé doit donc être développé de telle sorte que le soufre reste à sa surface tout en limitant au maximum sa désactivation.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur le plus répandu pour l'oxydation de composés organiques. Il possède une bonne activité photocatalytique, c'est un matériau résistant et peu coûteux. Ses deux principaux inconvénients vis-à-vis de la dégradation d'agents chimiques sont une désactivation rapide (en particulier avec les ions sulfates) et la nécessité d'un rayonnement UV-A pour l'activer, ce qui ne permet pas d'utiliser efficacement le soleil comme source lumineuse. Pour retarder la désactivation du catalyseur, l'une des stratégies est d'augmenter sa surface spécifique. Plusieurs solutions existent dans la littérature pour modifier la morphologie du TiO_2 . Les deux approches retenues dans cette thèse sont l'ajout d'un porogène lors de la synthèse du TiO_2 et la réalisation d'un dopage du TiO_2 en insérant des ions Ta^{5+} ou Sn^{4+} dans la maille cristalline du TiO_2 à la place du Ti^{4+} , ces cations étant de taille similaire. Par ailleurs, le dopage peut aussi permettre de diminuer l'énergie de la bande interdite si les éléments ajoutés forment des niveaux intermédiaires correctement positionnés dans la bande interdite du TiO_2 , ce qui est le cas pour le tantale et l'étain. De cette façon, en plus de l'augmentation de la surface spécifique, il sera possible

d'augmenter l'absorption de la lumière visible pour une utilisation plus efficace du rayonnement solaire.

Pour un développement industriel de ce procédé, il est indispensable que le photocatalyseur soit utilisé sur un support adéquat. Les mousses alvéolaires en β -SiC ont été choisies pour leur résistance à la corrosion, aux UV-A et à la chaleur. L'immobilisation du TiO_2 sur ce matériau est importante car le photocatalyseur ne doit pas se détacher du support, ce qui diminuerait son activité et pourrait polluer le milieu à décontaminer.

Comme la désactivation de ces catalyseurs est inéluctable, un protocole de régénération a été mis en place dans l'objectif de réutilisations et de durabilité de ces matériaux.

Cette thèse se divise en trois grandes parties :

La première partie A est une revue bibliographique composée de deux chapitres. Le premier relate l'état de l'art sur les agents chimiques et leur principaux modes de décontamination, en insistant sur les mécanismes publiés de photo-oxydations des « moutardes » au soufre et des organophosphorés. Le deuxième chapitre décrit le principe de la photocatalyse, ses avantages et inconvénients. Il se focalise ensuite sur la synthèse du TiO_2 , ses modifications et les supports possibles en photocatalyse pour améliorer son activité. Le dopage du TiO_2 sera étudié plus en détail puisqu'il constitue la principale modification apportée au TiO_2 dans cette thèse.

La deuxième partie B est une partie expérimentale qui décrit la synthèse et les caractérisations des photocatalyseurs. Elle est divisée en quatre chapitres. Le premier énumère les techniques de caractérisation utilisées dans la thèse. Le second chapitre s'intéresse au TiO_2 dopé au tantale et à l'étain, comparé au TiO_2 non dopé. Le troisième chapitre montre les changements induits par l'ajout d'un porogène lors de la synthèse du TiO_2 sur des catalyseurs dopés ou non. Enfin, le quatrième chapitre présente l'immobilisation des catalyseurs pulvérulents sur des supports en mousse de β -SiC.

La troisième partie C est une description des tests de photo-oxydation du sulfure de diéthyle (DES) par les catalyseurs synthétisés et caractérisés dans la deuxième partie. Elle est composée de trois chapitres. Le premier fait le point sur les tests de dégradation du DES par les catalyseurs pulvérulents et leurs caractérisations après test. Le second chapitre montre les résultats des tests de dégradation du DES par les catalyseurs les plus efficaces immobilisés sur des supports en β -SiC et leur régénération. Le troisième et dernier chapitre explique le mécanisme de photo-oxydation du DES d'après les résultats de cette thèse ainsi que l'influence du dopage au tantale et à l'étain et de l'ajout de porogène sur les propriétés photocatalytiques.

En conclusion générale, une synthèse des résultats marquants de cette thèse sera réalisée. En perspectives, nous donnerons les résultats préliminaires obtenus par l'insertion des média photocatalytiques (photocatalyseurs immobilisés sur des mousses alvéolaires de β -SiC) dans un prototype de traitement de l'air vis-à-vis de l'élimination du DES en recirculation dans une chambre de test de 2 m^3 . Pour finir, des pistes d'amélioration des matériaux et systèmes photocatalytiques seront évoquées.

Partie A - Revue bibliographique

Cette partie bibliographique passe en revue les principaux éléments permettant de cerner la problématique et les points clés de la thèse. Elle permet également de placer nos études par rapport à l'état de l'art existant sur les recherches effectuées sur la décontamination d'agents chimiques et la synthèse de photocatalyseurs à base de TiO_2 .

Cette partie se divise en deux chapitres, le premier présente les agents chimiques et leur décontamination par des procédés classiques et par photocatalyse, le second décrit le principe de la photocatalyse, la synthèse de photocatalyseurs modifiés pour augmenter leur activité et notamment le cas du dopage qui est la voie de synthèse retenue pour cette thèse.

CHAPITRE 1 : Décontamination d'agents chimiques par photocatalyse

Les armes chimiques avec leurs effets nocifs à court et long termes ont toujours inspiré l'effroi et indigné les populations. La lutte officielle contre ces armes a commencé dès 1907 avec la deuxième Conférence internationale de la paix qui interdisait aux signataires de « lancer des projectiles et des explosifs [...] ayant pour but unique de répandre des gaz asphyxiants ou délétères. » [1]. Mais malgré les nombreux traités, ces armes chimiques ont été produites en grande quantité et parfois utilisées lors de guerres ou par des groupes terroristes. Il a fallu attendre 1992 pour voir émerger le texte de la « Convention sur l'interdiction de la mise au point, de la fabrication, du stockage et de l'emploi des armes chimiques et sur leur destruction » abrégé en Convention sur l'interdiction des armes chimiques (CIAC), ratifié par 87 états et appliqué en 1997. Ce texte fixe la définition des armes chimiques dans l'article II, un contrôle très strict de ces armes et une destruction des stocks existants en respectant l'environnement [2]. Ces produits étant très toxiques, leur destruction sans danger et dommages collatéraux est devenue un enjeu important. La décontamination des sites de production, de stockage ou de victimes d'attaques sans intoxiquer d'autres personnes est aussi une problématique à résoudre. De nombreux procédés ont été mis au point : beaucoup nécessitent des moyens lourds et sont généralement peu respectueux de l'environnement. De nouvelles techniques complémentaires émergent comme la photo-oxydation des molécules ciblées par photocatalyse. Elle permet la décontamination de sites pollués, à la fois pour l'air et l'eau avec des moyens simples, transportables, écologiques et peu coûteux.

1. Présentation des agents chimiques et procédés de décontamination

Dans cette partie, les principaux agents chimiques seront présentés ainsi que les techniques de décontamination classiques, puis les dernières avancées sur les propriétés et caractéristiques des armes chimiques.

1.1. Les agents chimiques et leurs simulants

Les armes chimiques et leurs précurseurs ont été répertoriés dans la CIAC (annexe sur les produits chimiques B). Les produits sont listés en trois tableaux selon les applications possibles :

- Le tableau n°1 présente les produits chimiques et précurseurs étant ou pouvant être employés comme armes chimiques et très rarement susceptibles d'être employés à des fins pacifiques.
- Le tableau n°2 présente les produits chimiques qui sont des armes chimiques ou des précurseurs, produits en faible tonnage pour d'autres applications commerciales.
- Le tableau n°3 présente les produits chimiques qui sont des armes chimiques ou des précurseurs et utilisés à d'autres fins en fort tonnages.

¹ J. Dampierre, *L'Allemagne et le Droit des gens*, Berger-Levrault, 1915

² Site de l'OIAC : <http://www.opcw.org/fr/convention-sur-linterdiction-des-armes-chimiques/>

Le tableau n°1 comporte les armes chimiques les plus dangereuses comme les « moutardes » au soufre ou à l'azote (dont le gaz moutarde), les organophosphorés (dont le Sarin, Soman, Tabun, VX), des Lewisites et deux types de toxines : les Saxitoxines et la ricine. Ces composés sont les plus toxiques et sont donc les plus étudiés pour leur destruction. Le tableau 2 est composé de trois molécules : l'amiton, le perfluoroisobutène et le gaz BZ. Le tableau 3 présente de petites molécules comme le phosgène, des cyanures (CICN et HCN) et la chloropicrine.

Les effets physiologiques de ces produits et leur mode d'action principal sont exposés dans le Tableau 1. Ils peuvent être classés en 7 catégories :

- Les agents neurotoxiques modifient la transmission des impulsions nerveuses dans le système nerveux. Généralement incolores, inodores et insipides, ces agents sont les plus dangereux.
- Les agents vésicants provoquent des brûlures externes et lésions qui tuent par asphyxie.
- Les agents hémotoxiques bloquent l'échange d'oxygène entre les globules rouges et le tissu cellulaire.
- Les suffocants attaquent les yeux et le système respiratoire, asphyxient par encombrement des poumons.
- Les agents incapacitants n'entraînent pas de lésions ou la mort mais empêchent de conduire des activités normalement.
- Les toxines sont des substances toxiques d'origine biologique.
- Les agents neutralisants dits anti-émeute causent des troubles physiologiques temporels (vision, respiration). Ces derniers n'ont pas été interdits par l'OIAC.

Tableau 1 : Liste des produits répertoriés comme armes chimiques par l'OIAC et leurs effets.

Nom	Effet physiologique	Mode d'action principal
Tableau n°1		
Moutardes au soufre	Vésicants	Agents alkylants
Moutardes à l'azote	Vésicants	Agents alkylants
Lewisites	Vésicants	Bloquent certaines enzymes
Organophosphorés	Neurotoxiques (détresse respiratoire, paralysie)	Inhibiteurs de l'acétylcholine estérase
Toxines	Neurotoxiques	
Saxitoxines	(détresse respiratoire, paralysie)	Bloquent des canaux Na ⁺ dans les neurones
Ricine	(détresse respiratoire, gastro-entérite)	Bloquent la synthèse des protéines
Tableau n°2		
Amiton	Neurotoxique (détresse respiratoire, paralysie)	Inhibiteur de l'acétylcholine estérase
Perfluoroisobutène	Suffocant	Agent électrophile
BZ	Incapacitant (détresse mentale)	Inhibiteur de l'acétylcholine estérase

Nom	Effet physiologique	Mode d'action principal
Tableau n°3		
Phosgène	Suffocant	Agent acylant
Chlorure de cyanogène	Hémotoxique	Fixation sur l'hémoglobine
Cyanure d'hydrogène	Hémotoxique	Fixation sur l'hémoglobine
Chloropicrine	Suffocant	Agent acylant

Tous les produits listés sont contrôlés et leur utilisation demande des installations conformes aux exigences de la CIAC. Pour étudier leur dégradation dans des conditions optimales de sécurité, les molécules mortelles peuvent être remplacées par **des molécules appelées simulants** qui présentent des propriétés physico-chimiques similaires. Une suggestion de simulant est présenté dans le Tableau 2.

Pour les moutardes au soufre, les simulants ont soit des groupements chimiques identiques (1- 4), soit des propriétés d'adsorption ou plus généralement physico-chimiques se rapprochant de l'ypérite (5) [3]. Les moutardes à l'azote ont été utilisées comme anticancéreux. Ses simulants sont parfois des principes actifs moins nocifs utilisés en cancérologie (6-8) [4].

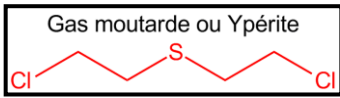
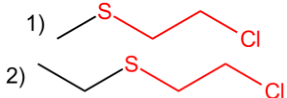
Les Lewisites peuvent être mimés par des simulants avec de l'arsenic sous une forme oxydée (9-10) [3].

Il existe de nombreux simulants pour les organophorés et l'amiton, avec pour point commun un groupement phosphonate (11-14), phosphate (15) ou phosphonothioate (16) [3]. La plupart de ces molécules sont utilisées comme pesticides.

Les Saxitoxines peuvent être simulées par une autre toxine, la tétrodoxine issue du fugu, elle-même toxique [5].

De même les simulants du perfluoroisobutène, du phosgène, des cyanures et de la chloropicrine ont des groupements similaires. Le BZ est remplacé par des médicaments aux mêmes effets moins nocifs. La liste des simulants n'est pas exhaustive, des programmes informatiques sont actuellement créés pour visualiser et sélectionner les meilleurs simulants selon l'application visée [6].

Tableau 2 : Visualisation des molécules répertoriées par l'OIAC et leurs simulants.

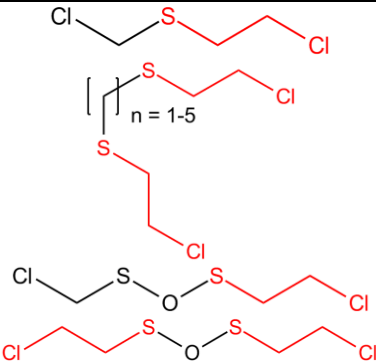
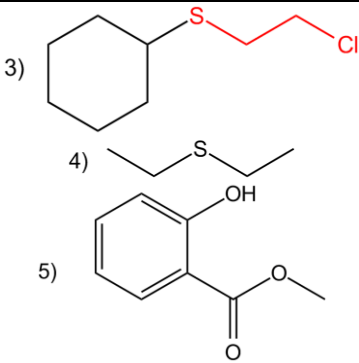
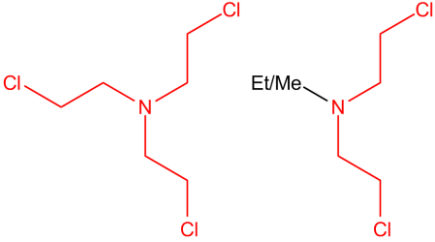
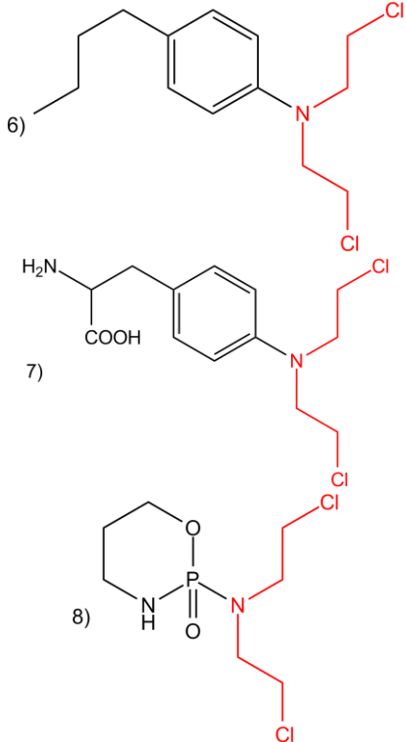
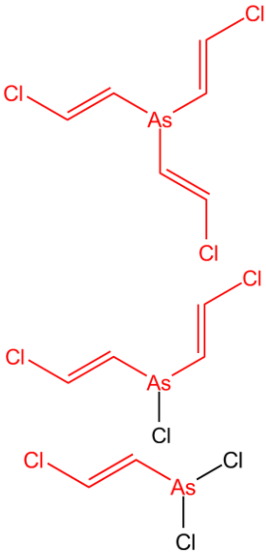
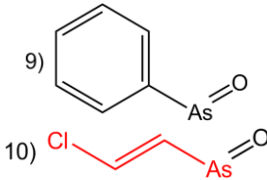
Nom	Molécule	Simulant
Moutardes au soufre		
1) Sulfure de 2-Chloroéthyl		

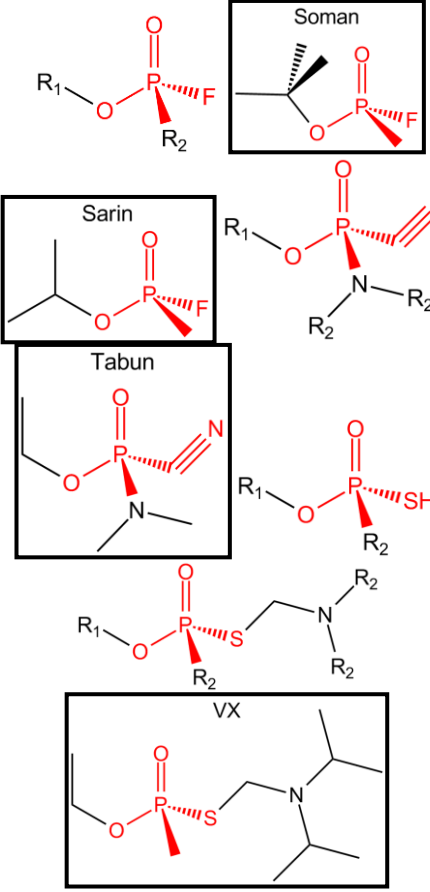
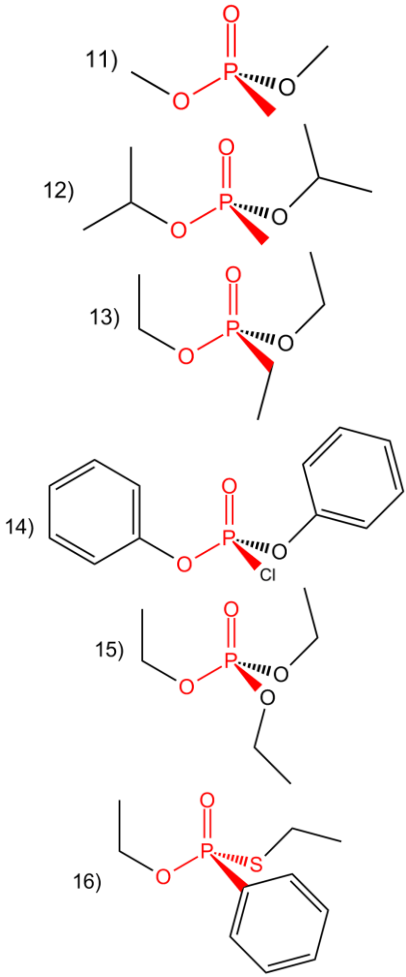
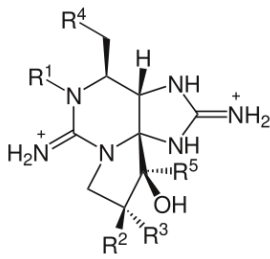
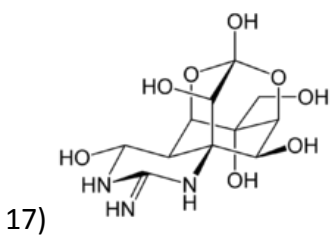
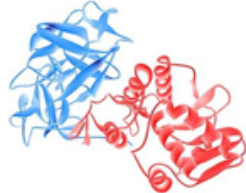
³ S. L. Bartelt-Hunt, D. R. U. Knappe, and M. a. Barlaz, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 38 (2008) 112

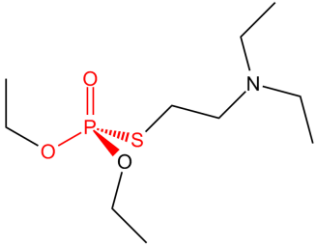
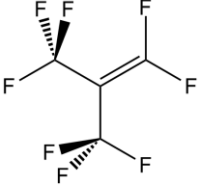
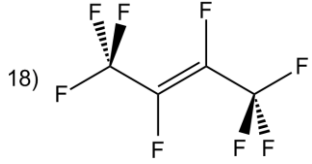
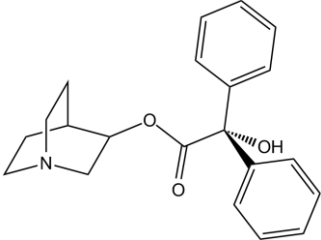
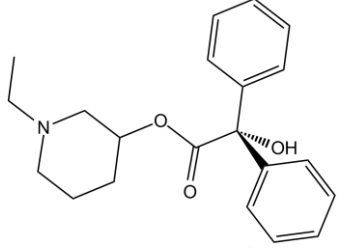
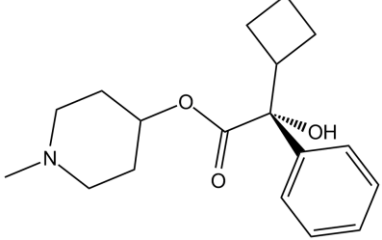
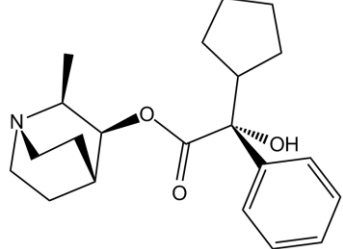
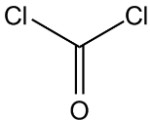
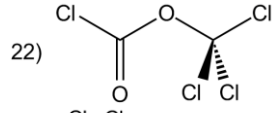
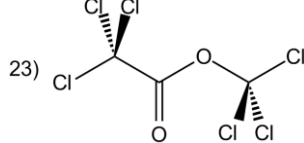
⁴ Jacques Legheand, *Mécanismes d'action des agents anticancéreux*, dans Lyon Pharmaceutique, 1979, p. 371-385

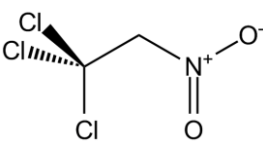
⁵ J. Cheymol et F. Bourillet, *ActualPharmacol (Paris)* 19 (1966) 1

⁶ J. Lavoie, S. Srinivasan, and R. Nagarajan, *J. Hazard. Mater.* 194 (2011) 85

Nom	Molécule	Simulant
<p>méthyle 2) Sulfure de 2-Chloroéthyl éthyle 3) Sulfure de Chloroéthyl phényle 4) Sulfure de diéthyle 5) Méthyl salicylate</p>		
<p>Moutardes à l'azote 6) Chlorambucil 7) Melphalan 8) Cyclophosphamide</p>		
<p>Lewisites 9) Oxyde de Lewisite 10) Oxyde de phénylarsine</p>		

Nom	Molécule	Simulant
<p>Organophosphorés</p> <p>11) Diméthyl méthylphosphonate 12) Diisopropyl methylphosphonate 13) Diéthyléthylphosphonate 14) Diphénylchlorophosphate 15) Triéthyl phosphate 16) O, S-diéthyl phénylphosphonothioate</p>	<p>Dans tous les cas, les deux énantiomères par rapport au phosphore sont répertoriés. R1 : alkyle, C < 11 R2 : Me, Et, n-Pr, i-Pr</p> 	
<p>Saxitoxines</p> <p>17) Tétrodoxine</p>		
<p>Ricine</p>		

Nom	Molécule	Simulant
Amiton		11) à 16)
Perfluoroisobutène 18) Octafluoro-2-butène		18) 
BZ 19) EA-3508 20) Car301,060 21) N-éthyl-3-piperidyl benzilate		19)  20)  21) 
Phosgène 22) Diphosgène 23) Triphosgène		22)  23) 
Chlorure de cyanogène 24) Cyanogène	$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$	24) $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$
Cyanure d'hydrogène	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	24)






Nom	Molécule	Simulant
Chloropicrine		22) 23)

Pour la suite, uniquement les moutardes au soufre et les organophosphorés seront étudiés car ils représentent la majorité des stocks d'armes chimiques et sont très stables. Leur décontamination présente donc un défi toujours d'actualité. Les caractéristiques de ces produits et de leurs simulants sont présentées dans le Tableau 3. Tous ces produits sont des liquides dont une fraction s'évapore à température ambiante. **Pour choisir un bon simulant, il faut savoir la propriété principale à étudier (adsorption, oxydation d'un groupement, minéralisation, diffusion, ...), si le milieu est aqueux (solubilité) ou gazeux (pression de vapeur saturante) et évaluer la dangerosité du produit.**

Pour l'ypérite, le sulfure de 2-chloroéthyléthyle (2) a le plus de groupements en commun mais est très toxique. Le sulfure de diéthyle (DES) (3) est dépourvu d'atome de chlore et est beaucoup plus volatil mais c'est le simulant le moins dangereux. Le méthyl salicylate ne possède ni soufre ni chlore mais a des propriétés physiques très similaires pour étudier, par exemple, l'adsorption ou la diffusion de l'ypérite.

Au niveau des organophosphorés, le diméthyl méthylphosphonate (DMMP) (11) qui ressemble au Sarin et au Soman est faiblement toxique. Le O,S-diéthylphénylphosphonothioate (16) simule le VX pour son groupement phosphonothioate. Les composés (12),(13) et (15) ont une faible pression de vapeur saturante comme le Soman et le Tabun. L'atome de fluor du diphenylchlorophosphate (15) peut mimer le chlore du Sarin et du Soman.

Tableau 3 : Propriétés physiques, chimiques et biologiques des agents les plus étudiés et leurs simulants. T_f et T_{éb} : température de fusion et d'ébullition, DL₅₀ : dose létale pour 50% de rats après ingestion, † : DL₅₀ chez l'homme, * : valeurs théoriques non mesurées expérimentalement, Ø : donnée non disponible.

Molécule	T _f et T _{éb} (°C)	Pression de vapeur saturante	Solubilité dans l'eau (mg/L)	Point éclair (°C)	Symboles de danger	DL ₅₀ (mg/kg)
Ypérite	13,5 216	0,11 mmHg(25 °C)	684 (25°C)	105		0,7 [†]
1) Sulfure de 2-Chloroéthyl méthyle	-61* 140	9 mmHg (25°C)*	Insoluble	42		Ø
2) Sulfure de 2-Chloroéthyl éthyl	-48,6* 156,5	3,4 mmHg(25°C)	1000 (25°C)*	52		252
3) Sulfure de Chloroéthylphényl	17* 245	0,019 mmHg(25°C) *	84 (25°C)*	104		Ø
4) Sulfure de diéthyle	-103,8 92	62,2mmHg(2 5°C)	Insoluble	-10		> 5000

Molécule	T _f et T _{éb} (°C)	Pression de vapeur saturante	Solubilité dans l'eau (mg/L)	Point éclair (°C)	Symboles de danger	DL ₅₀ (mg/kg)
5) Méthyl salicylate	-8 223	0,04 mmHg (25°C)	700 (30°C)	96		1110
Sarin	-57 147	2,9 mmHg (30°C)	Totale (25°C)	>280		0,55
Soman	-42 198	0,4 mmHg (25°C)	21000 (20°C)	121		0,4
Tabun	-50 240	0,07 mmHg (25°C)	98 000(25°C)	78		0,24
VX	-3,9 300	6,75 10 ⁻⁴ mmHg(25°C)	3 000 (25°C)	159		0,007
11) Diméthyl méthylphosphonate	-50 181	0,96 mmHg (25°C)	Totale (25°C)	69		8200
12) Diisopropyl méthylphosphonate	-23,8* 215	0,277 mmHg (25°C)	1 500 (25°C)	98		826
13) Diéthyléthylphospho nate	-13* 198	0,315 mmHg (25°C)	1 750 (25°C)	>200		785
14) Diphénylchlorophos phate	86* 362*	0,8 mmHg (25°C)*	Très réactif	256*		∅
15) Triéthyl phosphate	-56 215	0,39 mmHg (25°C)	500 000 (25°C)	116		1165
16) O,S-diéthyl phénylphosphono thioate	∅ 313	9,03 10 ⁻⁴ mmHg (25°C)*	1,4 (25°C)*	143	∅	∅

Après un aperçu des principales armes chimiques, leurs moyens de décontamination et de destruction vont être présentés dans la partie suivante.

1.2. Les techniques de décontamination

Les techniques pour se préserver des armes chimiques et organiser leur destruction n'ont pas cessé d'évoluer et de se perfectionner pour s'accorder avec les nouvelles normes environnementales.

Les premiers procédés étaient très sommaires et dangereux : incinération, explosion, enfouissement ou immersion sans protection. Depuis les années 1980, des progrès ont permis de confiner les armes pour limiter l'impact sur l'environnement. Pour les munitions, elles sont soit explosées dans une chambre de détonation étanche, soit l'explosif est extrait physiquement et l'agent chimique drainé est traité comme tel. Les procédés de destruction de ces agents sont divisés en procédés thermiques et chimiques [7].

⁷ Armand Lattes, L'actualité chimique, décembre 2014, n°391, p.XIX-XXII

Les traitements thermiques sont effectués dans des incinérateurs à 1400°C où tous les gaz et résidus sont traités séparément. Il existe aussi des traitements par torche à plasma pour les lewisites. Ces traitements permettent de traiter de grandes quantités de produits en même temps mais rejettent beaucoup de substances toxiques sous forme gazeuse, liquide et solide qui doivent être elles-mêmes décontaminées.

Les traitements chimiques permettent de neutraliser les agents de manière spécifique. Les deux méthodes les plus utilisées sont l'hydrolyse et l'oxydation. L'hydrolyse est réalisée en milieu basique pour neutraliser les organophosphorés. Des catalyseurs comme l'hypochlorite, des sels métalliques ou l'acide 2-iodosobenzoïque peuvent accélérer cette réaction [8]. Un exemple récent d'hydrolyse est la décontamination des réserves d'ypérite syriennes (1033 t) en 2014 sur le navire américain *Cape Ray*. L'oxydation des agents est pratiquée avec divers oxydants comme les hypochlorites de sodium et de calcium, peracides ou monoperoxyphthalate de magnésium. Ces méthodes sont sûres mais nécessitent de grandes quantités d'eau qui doivent être décontaminées à leur tour.

Toutes les techniques citées nécessitent de concentrer les agents dans un même endroit et un traitement des déchets est ensuite nécessaire. Elles ne peuvent pas s'appliquer à des sites où les agents chimiques sont dispersés et sont donc inefficaces pour protéger les populations. De plus, la minéralisation complète des molécules est très recherchée pour éviter des traitements en série. D'où l'émergence de nouvelles techniques complémentaires qui ne permettent de traiter que de plus faibles quantités mais sont plus sûres comme la biodégradation [9], l'oxydation par catalyse thermique [10], l'électrochimie [11] ou la photocatalyse [12].

La mise en place de la destruction des armes chimiques à grande échelle et l'évolution des moyens de décontamination ont permis d'éliminer une grande partie des stocks mondiaux déclarés. En septembre 2014, 190 états sur 197 ont ratifié la CIAC et l'OIAC a dénombré que 61 608 (soit 85%) des 72 524 tonnes des stocks mondiaux déclarés d'agents chimiques et 4,97 (soit 57%) des 8,67 millions de munitions et conteneurs chimiques ont été détruits sous vérification [13]. Ces résultats prometteurs lui ont valu le prix Nobel de la paix en 2013. Il resterait cependant des stocks non déclarés et certaines armes pourraient être détenues par des organisations terroristes. La vigilance reste donc de rigueur et les dispositifs de décontamination peuvent toujours être vitaux en cas d'attaque chimique avérée.

⁸ R. A. Mackay, F. R. Longo, B. L. Knier, and H. Dupont-Durst, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 861

⁹ W. E. Bentley, J. F. Bunnett, J. J. DeFranck, M. Von Fahnestock, M. V. Haley, S. P. Harvey, L. Issacson, J. J. Kilbane, J. E. Kolakowski, M. P. Labare, J. L. Ontiveros, J. R. Wild, *scientific conference on chemical defense research*, Aberdeen proving ground (1994) 1133

¹⁰ (a) A. Balboa, J. A. Rossin, E. Weller, *evaluation of catalytic materials for military air purification applications*, army internal paper (b) C. Yul Cha, B. Braunberger, J. Wander, C. Yu-Wu, *development of a low temperature catalytic oxidation system for destruction of chemical warfare agents*, army internal paper

¹¹ M. L. Hitchman, R. A. Spackman, F. J. Yusta, B. Morel, *Science and global security* 6 (1997) 205

¹² (a) C. K. Gratzel, M. Jirousek, M. Gratzel, *J. Mol. Catal.* 60 (1990) 375 (b) H. Harada, T. Hisanaga, K. Tanaka, *Water Res.* 24 (1990) 375

¹³ Site de l'OIAC : <http://www.opcw.org/fr/nos-activites/demilitarisation/>

1.3. Les mécanismes d'action des agents chimiques et leurs antidotes

Les nouvelles recherches sur les armes chimiques ont permis de mieux comprendre leur mécanisme d'action pour trouver des antidotes efficaces ou trouver de nouveaux médicaments basés sur les principes des agents chimiques sans leur toxicité mortelle. Connaître le mécanisme d'action des agents chimiques permet aussi de mieux cibler les atomes à oxyder ou éliminer pour les rendre moins nocifs. Ces recherches sont détaillées pour les moutardes et les organophosphorés.

Les moutardes au soufre ou à l'azote sont des agents alkylants dont le mécanisme est présenté dans la Figure 1 [14]. Le soufre ou l'azote sont de bons nucléophiles et le chlore est un groupe partant. Ces deux atomes permettent une réaction intramoléculaire donnant un ammonium ou sulfonium chargé positivement et très électrophile. Cette espèce réagit avec de nombreux nucléophiles présents dans les organismes vivants comme les protéines et acides nucléiques pour les alkylter. Comme les moutardes possèdent deux atomes de chlore, ces molécules peuvent attaquer deux sites nucléophiles et sont donc plus réactives que le sulfure de 2-chloroéthyl éthyle, utilisé comme simulant. L'oxydation du soufre permet de le rendre moins nucléophile et donc de neutraliser l'agent chimique. Des études ont montré que l'ADN était la principale cible de ces agents chimiques et qu'ils causent des dommages irréversibles d'où son classement en substances cancérigènes [15]. Cependant cette propriété est aussi utilisée pour élaborer des anti-cancéreux (Chlorambucil, Melphalan, Cyclophosphamide dans le Tableau 2) contre des lymphomes, des leucémies ou dans le cas de conditionnements de greffes. Les recherches se poursuivent pour que ces principes actifs ciblent spécifiquement les cellules cancéreuses [16].

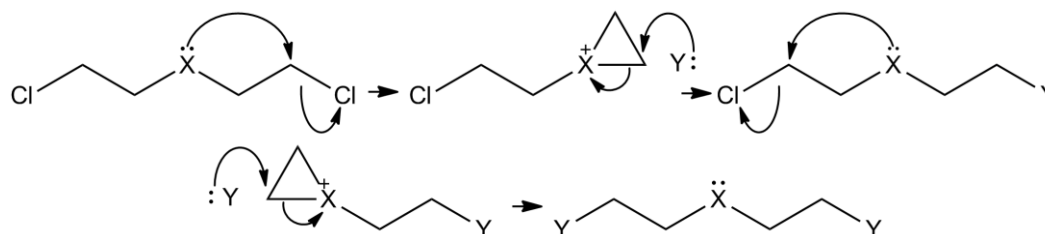


Figure 1 : Mécanisme de l'alkylation par des gaz moutardes (X: S ou N, Y: nucléophile)

Les agents organophosphorés servent traditionnellement d'insecticides. Ce sont des inhibiteurs de l'enzyme acétylcholinestérase (AChE) qui participe au mécanisme de transmission d'information dans les neurones. Le mécanisme chimique est un blocage du site actif par substitution du phosphore sur la sérine de l'enzyme (Figure 2). L'activité des organophosphorés est donc liée à leur groupe partant attaché au phosphore [17]. Pour les neutraliser il faut donc oxyder le phosphore en enlevant ce groupe partant. L'antidote chimique en cas d'intoxication est de couper la liaison O-P par des nucléophiles puissants comme des oximes ou hydrazines. L'enzyme peut aussi être protégée par des carbamates.

¹⁴ Andrée Marquet, *L'actualité chimique*, décembre 2014, n°391, p.XIII-XVIII

¹⁵ P. Fourquier, *Bull. Cancer*.98 (2011) 1237

¹⁶ P. Saha, C. Debnath, G. Bérubé, J. *Steroid Biochem. Mol. Biol.* 137 (2013) 271

¹⁷ M. B. Colovic, D. Z. Krstic, T. D. Lazarevic-Pasti, A. M. Bondzic, V. M. Vasic, *Current Neuropharmacology* 11 (2013) 315

Pour développer d'autres antidotes, il faut comprendre le mécanisme au niveau biologique. L'acétylcholine (ACh) est une molécule produite dans les terminaisons nerveuses. Lors d'un signal nerveux (déclenché par un ion calcium), l'ACh est libéré dans la fente synaptique et est captée par un récepteur spécifique de la membrane post-synaptique. Cela permet l'entrée d'ions sodium qui génèrent un potentiel d'action. Ce signal ne s'arrête que par l'hydrolyse de l'ACh catalysée par l'AChE. En l'absence de l'activité de AChE, inhibée par l'agent chimique, le signal n'est pas interrompu, le cycle de transmission de l'information est perturbé et entraîne les effets mortels connus (nausée, vomissement, déficience respiratoire, convulsions). Des antagonistes de l'acétylcholine comme l'atropine peuvent alors être utilisés pour créer une compétition avec l'acétylcholine sur les récepteurs spécifiques et limiter les signaux d'action du sujet contaminé.

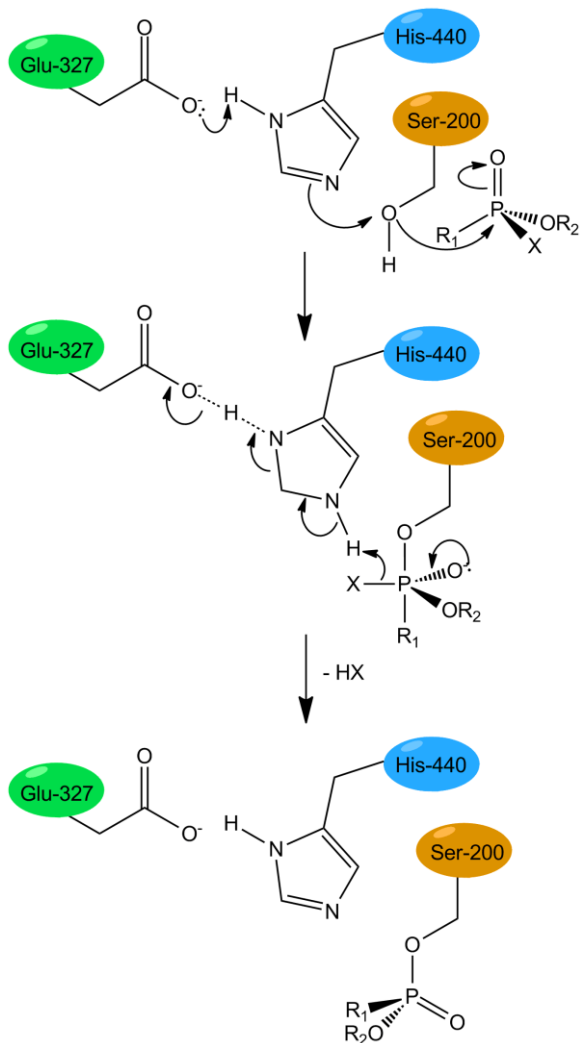


Figure 2 : Mécanisme de blocage du site actif de l'AChE par les organophosphorés (X : groupe partant, R1 et R2 : alkyles).

Dans le cas de la maladie d'Alzheimer, du glaucome ou des myasthénies, la concentration en ACh est trop faible chez les malades et entraîne un faible signal d'action. Des inhibiteurs de l'AChE sont alors administrés comme la tacrine, le donépézil, la galantamine et la rivastigmine pour limiter l'hydrolyse de l'ACh et donc augmenter sa concentration. Ces principes actifs, à la différence des agents chimiques, inhibe l'AChE de façon réversible et sont donc moins dangereux. Ils ont tout de même des effets secondaires indésirables et ne sont pas la solution parfaite contre ces maladies. La recherche a permis de transformer des armes mortelles en un médicament par la compréhension de leur mécanisme. Mais cela ne légitime en aucun cas l'emploi de ces molécules en tant qu'armes.

2. La décontamination d'agents chimiques par photocatalyse

La décontamination d'agents chimiques par photocatalyse date de l'essor de la photocatalyse dans les années 1990. Cette technique, décrite dans le chapitre suivant (page

31), permet à la fois de détruire les molécules toxiques mais aussi de s'en protéger en piégeant ces molécules par leur adsorption sur le photocatalyseur. Ce double avantage a permis à la photocatalyse de se démarquer dans ce domaine pour la décontamination ou la protection directe des populations. Cependant les travaux sur les agents chimiques réels sont rares car ils requièrent des installations spécifiques et peuvent être confidentiels, ils ne sont vulgarisés qu'à partir de 2005.

2.1. La photo-oxydation d'agents chimiques ou simulants

Pour la photocatalyse, un « bon » simulant doit avoir des groupements chimiques contenant le ou les atomes à oxyder identiques ou proches de ceux de l'agent réel. Ils doivent être de taille similaire et présenter des groupements de remplacement peu réactifs (comme des alkyles) pour ne pas modifier les propriétés d'adsorption à la surface du photocatalyseur et pour ne pas générer des réactions supplémentaires qui rendraient difficiles l'analyse du mécanisme.

2.1.1. En phase aqueuse

Les premières réactions photocatalytiques sur des agents chimiques ou simulants ont eu lieu en phase liquide car la mise en œuvre du protocole de test est plus simple. En effet, le liquide peut être facilement prélevé et analysé en dehors du réacteur sans perte de produits. Les organophosphorés sont les plus étudiés en phase aqueuse car ils ont une bonne solubilité (cf. Tableau 3).

Les premières études ont été réalisées sur des pesticides dont la structure est proche des agents organophosphorés [18]. Ensuite, des simulants d'agents d'organophosphorés ont été utilisés comme l'acide méthylphosphonique [19], le diméthylméthylphosphonate (DMMP) [20,21,22,23,24,25], le diéthyl-méthylphosphonate (DEMP) [20], le diisopropylaminoéthyl-4-méthylbenzenethiosulfonate (DAMT) [26], le diéthylphosphoramidate (DEPA) [23,24], le pinacolylméthylphosphonate (PMP) [23], le butylaminoéthanethiol (BAET) [23], le triméthyl phosphate (TMP) [24] ou le triéthyl phosphate (TEP) [24]. Des sulfures organiques en solution ont été étudiés pour simuler les moutardes au soufre [27].

¹⁸ (a) C.K. Gratzel, M. Jirousek, M. Gratzel, *J. Mol. Catal.* 60 (1990) 375 (b) H. Harada, T. Hisanaga, K. Tanaka, *Water Res.* 24 (1990) 375 (c) Krosley, D.M. Collard, J. Adamson, M.A. Fox, *J. Photochem. Photobiol. A* 69 (1993) 357 (d) M.C. Lu, G.D. Roam, J.N. Chen, C.P. Huang, *J. Photochem. Photobiol. A* 76 (1993) 103

¹⁹ M.L. Hitchman, R.A. Spackman, F.Y. Yusta, B. Morel, *Science & global security* 6 (1997) 205

²⁰ K.E. O'Shea, S. Beightol, I. Garcia, M. Aguilar, D.V. Kalen, W.J. Cooper, *J. Photochem. Photobiol. A* 107 (1997) 221

²¹ T.N. Obee, S. Satyapal, *J. Photochem. Photobiol. A* 118 (1998) 45

²² C.N. Rusu, J.T. Yates Jr, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 12292

²³ A.V. Vorontsov, L. Davydov, E.P. Reddy, C. Lion, E.N. Savinov, P.G. Smirniotis, *New J. Chem.* 26 (2002) 732

²⁴ E.A. Kozlova, P.G. Smirniotis, A.V. Vorontsov, *J. Photochem. Photobiol. A* 162 (2004) 503

²⁵ E.A. Kozlova, A.V. Vorontsov, *Appl. Catal. B* 63 (2005) 114

²⁶ A.V. Vorontsov, C. Charvy, C. Lion, *Topics in catalysis* 35 (2005) 245

²⁷ M.H. Habibi, H. Vosooghian, *J. Photochem. Photobiol. A* 174 (2005) 45

Les études sur des agents réels se font rarement en solution aqueuse car les agents chimiques s'hydrolysent lentement. Néanmoins, une étude est parue sur l'hydrolyse de l'ypérite, du Soman ou du VX en présence de TiO₂ [28]. La plupart des agents chimiques et quelques simulants comme le DMMP s'hydrolysent lentement en présence d'eau [29].

2.1.2. En phase gazeuse

Les agents chimiques sont des molécules volatiles (cf. Tableau 3) qui tuent aussi par inhalation. Il est donc primordial d'étudier leur destruction en phase gazeuse pour créer un dispositif opérationnel qui protège les populations. Tous les agents chimiques peuvent être étudiés en phase gazeuse même si les moutardes au soufre sont majoritaires grâce à leur pression de vapeur saturante plus élevée, ce qui évite leur condensation à température ambiante.

Le premier simulant de l'ypérite qui a été étudié est le sulfure de diéthyle (DES) [30,31,32,33], puis viennent le sulfure de 2-phénéthyl-2-chloroéthyl [34], le sulfure de 2-chloroéthyléthyle [31,35,36,37], le sulfure de diméthyle et le disulfure de diméthyle [38]. Les organophosphorés sont le plus généralement simulés par le DMMP [30,34,37,39,40,41,42] et le diisopropylfluorophosphate (DIFP) [39].

²⁸ G. W. Wagner, G. W. Peterson, J. J. Mahle, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 3598

²⁹ S. L. Bartelt-Hunt, D. R. U. Knappe, and M. a. Barlaz, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 38 (2008) 112

³⁰ A.V. Vorontsov, E.V. Savinov, L. Davydov, P.G. Smirniotis, *Appl. Catal. B* 32 (2001) 11

³¹ (a) D.V. Kozlov, A.V. Vorontsov, P.G. Smirniotis, E.N. Savinov, *Appl. Catal. B* 42 (2003) 77 (b) A.V. Vorontsov, E.N. Savinov, C. Lion, P.G. Smirniotis, *Appl. Catal. B* 44 (2003) 25 (c) A.V. Vorontsov, C. Lion, E.N. Savinov, P.G. Smirniotis, *J. Catal.* 220 (2003) 414 (d) Y.C. Chen, A.V. Vorontsov, P.G. Smirniotis, *Photochem. Photobiol. Sci.* 2 (2003) 694 (e) J. Zhou, K. Varazo, J.E. Reddic, M.L. Myrick, D.A. Chen, *Analytica Chimica Acta* 496 (2003) 289

³² (a) M. Grandcolas, M. Karkmaz-Le Du, F. Bosc, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, *Catal. Letters* 123(2008) 65 (b) M. Grandcolas, T. Cottineau, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, *Appl. Catal. B Environ.* 138-139 (2013) 128

³³ (a) G. Oksdath-Mansilla, A. B. Peñeñory, M. Albu, I. Barnes, P. Wiesen, M. A. Teruel, *Chem. Phys. Lett.* 477 (2009) 22 (b) G. Oksdath-Mansilla, A. B. Peñeñory, I. Barnes, P. Wiesen, M. A. Teruel, *Atmos. Environ.* 55 (2012) 263

³⁴ A.V. Vorontsov, A.A. Panchenko, E.N. Savinov, C. Lion, P.G. Smirniotis, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 5261

³⁵ D. Panayotov, P. Kondratyuk, J. Yates, *Langmuir* 20 (2004) 3674

³⁶ S. Tan, G. Zhang, H. Xi, D. Xu, X. Fu, X. Wang, *Catal. Lett.* 122 (2008) 106

³⁷ A. Mattsson, C. Lejon, V. Štengl, S. Bakardjieva, F. Opluštil, P. O. Andersson, L. Österlund, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 401

³⁸ C. Cantau, S. Larribau, T. Pigot, M. Simon, M.T. Maurette, S. Lacombe, *Catal. Today* 122 (2007) 27

³⁹ D.A. Trubitsyn, A.V. Vorontsov, *Mendeleev Commun.* (2004) 197

⁴⁰ D.A. Trubitsyn, A.V. Vorontsov, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 21884

⁴¹ J. A. Moss, S.H. Szczepankiewicz, E. Park, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19779

⁴² A. Kiselev, A. Mattson, M. Andersson, A.E.C. Palmqvist, L. Osterlund, *J. Photochem. Photobiol. A* 184 (2006) 125

2.1.3. Par dépôt liquide, suivi de la réaction en phase gazeuse pour les agents chimiques réels

Les agents chimiques les plus répandus ont été testés en photocatalyse comme l'ypérite [43,44,45,46,47,48,49], le Sarin [50], le Soman [42,43,45,47,51], le VX [43,45,47], le chlorure de cyanogène [42] et le perfluoroisobutène [42]. Ces tests sont généralement réalisés dans une enceinte hermétique où l'on disperse des gouttes de solution contenant l'agent à éliminer et les produits gazeux sont transportés par un flux d'air et analysés à la sortie de l'enceinte. Les réactions peuvent donc avoir lieu dans le solvant ou dans l'air selon la quantité de solvant évaporée et la diffusion de l'agent chimique.

2.2. Les propositions de mécanismes connus

Plusieurs auteurs ont proposé des mécanismes pour l'oxydation de l'ypérite en phase gazeuse ou des organophosphorés en phase aqueuse ou gazeuse. Une synthèse de ces propositions est présentée avec les principales étapes proposées dans chaque mécanisme.

2.2.1. Oxydation de l'ypérite et des moutardes soufrés

L'oxydation et la dégradation de l'ypérite s'opère principalement au niveau du soufre pour lui enlever son caractère nucléophile. Les études de mécanismes ont été réalisées sur l'ypérite elle-même [45,46] ou sur des simulants tels que le sulfure de diéthyle [30,32] en phase gazeuse. Les mécanismes publiés dans la littérature ne font pas intervenir le chlore dans la photo-oxydation de l'ypérite, à la place de l'ypérite, les molécules à oxyder seront donc schématisés par le sulfure de diéthyle (DES).

Il existe quatre chemins différents pour oxyder les moutardes soufrées :

1. Le clivage de la liaison C-S
2. L'oxydation du soufre
3. L'oxydation du carbone en position α
4. L'oxydation du carbone en position β

⁴³ V. Štengl, M. Maříková, S. Bakardjieva, J. Šubrt, F. Opluštil, M. Olšanská, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 754

⁴⁴ (a) S. Neațu, V. I. Pârvulescu, G. Epure, E. Preda, V. Somoghi, A. Damin, S. Bordiga, A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6562 (b) Ș. Neațu, V. I. Pârvulescu, G. Epure, N. Petrea, V. Șomoghi, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Zecchina, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 546

⁴⁵ B. Cojocaru, Ș. Neațu, V. I. Pârvulescu, V. Șomoghi, N. Petrea, G. Epure, M. Alvaro, H. Garcia, *ChemSusChem* 2 (2009) 427

⁴⁶ G. K. Prasad, P. V. R. K. Ramacharyulu, B. Singh, K. Batra, A. R. Srivastava, K. Ganesan, R. Vijayaraghavan, *J. Mol. Catal. A Chem.* 349 (2011) 55

⁴⁷ V. Štengl, T. M. Grygar, F. Opluštil, T. Němec, *J. Hazard. Mater.* 227-228 (2012) 62

⁴⁸ P. V. R. K. Ramacharyulu, G. K. Prasad, K. Ganesan, B. Singh, *J. Mol. Catal. A Chem.* 353-354 (2012) 132

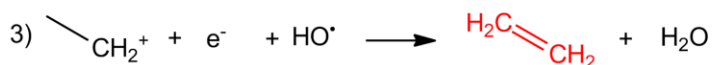
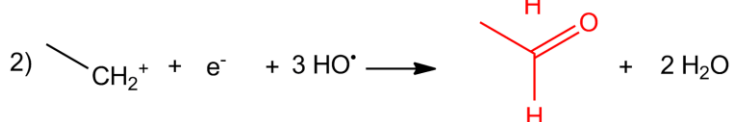
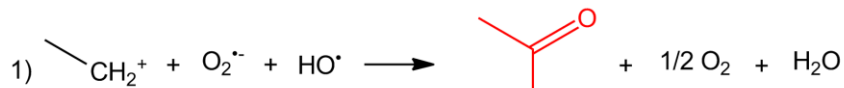
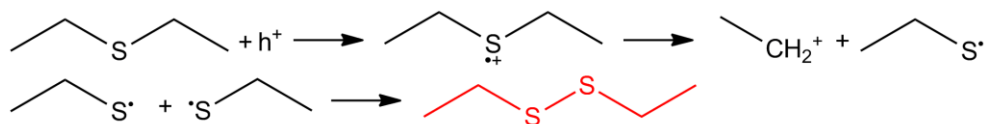
⁴⁹ M. T. Naseri, M. Sarabadani, D. Ashrafi, H. Saeidian, M. Babri, *Environ. Sci. Pollut. R.* 20 (2013) 907

⁵⁰ G-M. Zuo, Z-X. Cheng, G-W. Li, W-P. Shi, T. Miao, *Chem. Engin. J.* 128 (2007) 135

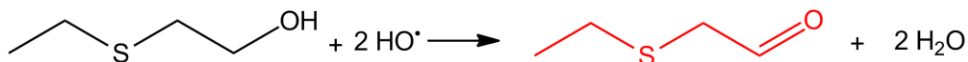
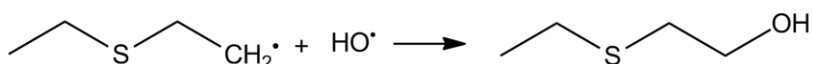
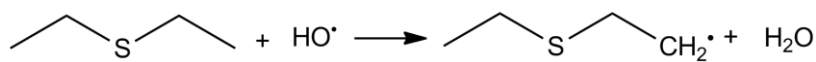
⁵¹ M. Alvaro, B. Cojocaru, A. A. Ismail, N. Petrea, B. Ferrer, F. A. Harraz, V. I. Parvulescu, H. Garcia, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 191

Les mécanismes aboutissant à l'un des chemins dépendent des paramètres de test (milieu, humidité, pression, oxygène, photocatalyseur, ...). Ces mécanismes sont triés selon les réactifs principaux qui sont les lacunes électroniques ou trous (h^+), les radicaux hydroxydes (HO^\bullet) ou les radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$). Une réduction avec des électrons (e^-) isolés ne semble pas avoir été observée dans la littérature.

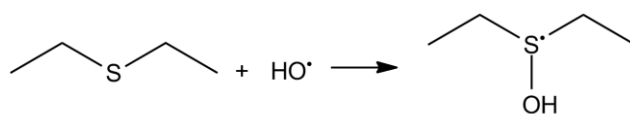
• **Clivage C-S par h^+ :**



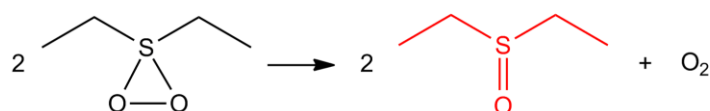
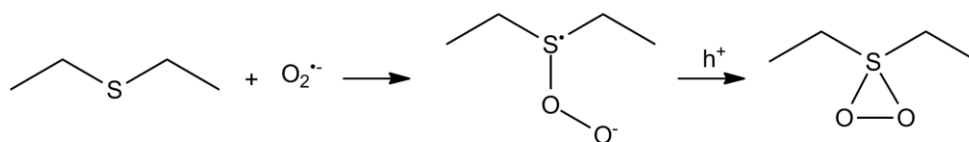
• **Oxydation du C en site β par HO^\bullet :**



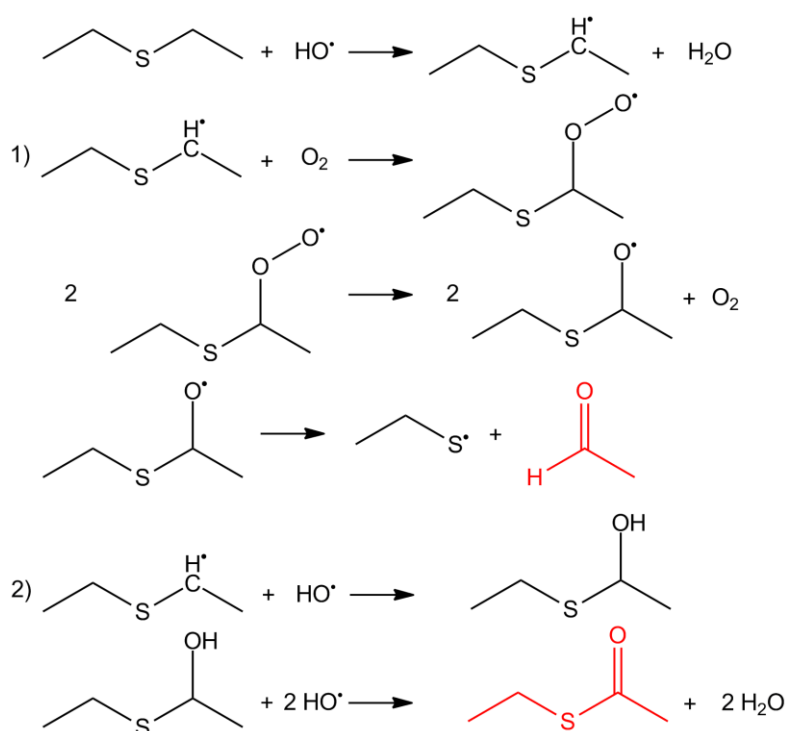
• **Oxydation de S par HO^\bullet :**



• **Oxydation de S par $O_2^{\bullet-}$:**



• Oxydation du C en site α par HO^\bullet :



Les produits intermédiaires en rouge peuvent être minéralisés en SO_2 , SO_4^{2-} , CO_2 et H_2O selon les conditions de test lorsqu'ils restent adsorbés sur le catalyseur.

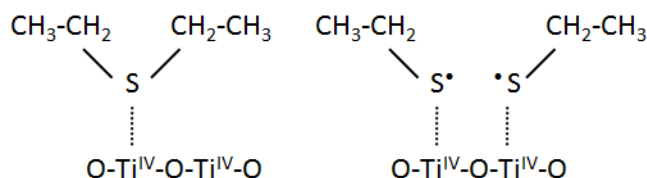


Figure 3 : Adsorption et position de réaction des composés issus de la photo-oxydation du DES sur du TiO_2 .

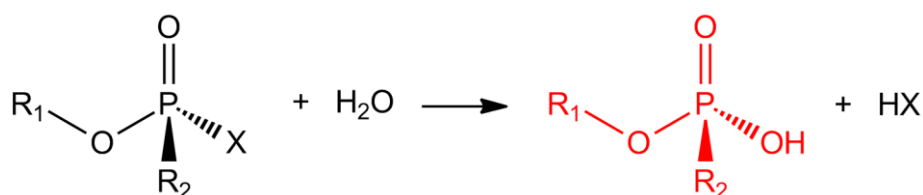
Au niveau de l'adsorption du DES (ou de l'ypérite ou autre simulant soufré) sur le TiO_2 , l'accroche se fait par le soufre sur un atome de Ti^{4+} . Pour que les réactions entre deux molécules adsorbées se produisent, les molécules doivent être sur un atome de titane voisin comme sur la Figure 3 [34,46].

2.2.2. Oxydation des organophosphorés

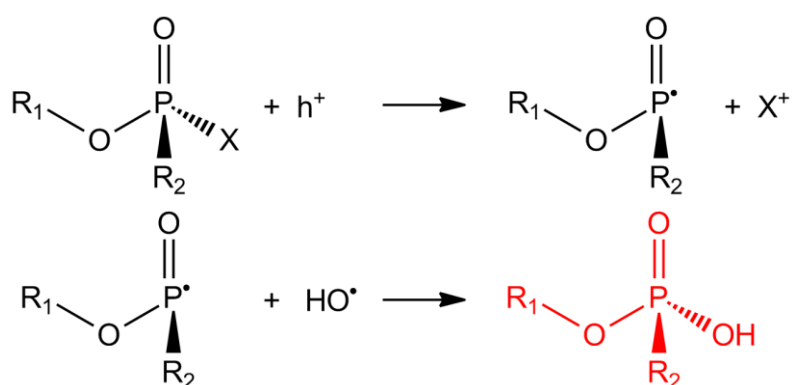
L'oxydation des organophosphorés consiste en premier lieu à retirer le groupe partant attaché au phosphore et à le remplacer par un groupement $-\text{OH}$. Le Tabun et le VX sont plus complexes car ils ont un atome d'azote ou d'azote et de soufre qui peuvent aussi réagir en compétition avec l'atome de phosphore. Trois types de mécanismes de substitution sont répertoriés dans la littérature : i) un mécanisme sans photo-activation, ii) un mécanisme impliquant des trous (h^+) et iii) un mécanisme impliquant des électrons (e^-). Ces trois mécanismes différents peuvent s'expliquer par la diversité des organophosphorés et des conditions de test. Selon la stabilité de la molécule à tester et la nature du groupe partant,

un mécanisme sera privilégié : le mécanisme i) est applicable lorsque la molécule est peu stable dans son environnement, les mécanismes i) et iii) sont observés pour des groupes partants sous forme anionique (comme F^- , CN^-), le mécanisme ii) pour des groupes partants cationiques (rares) ou en milieu alcalin avec des groupes partants neutres.

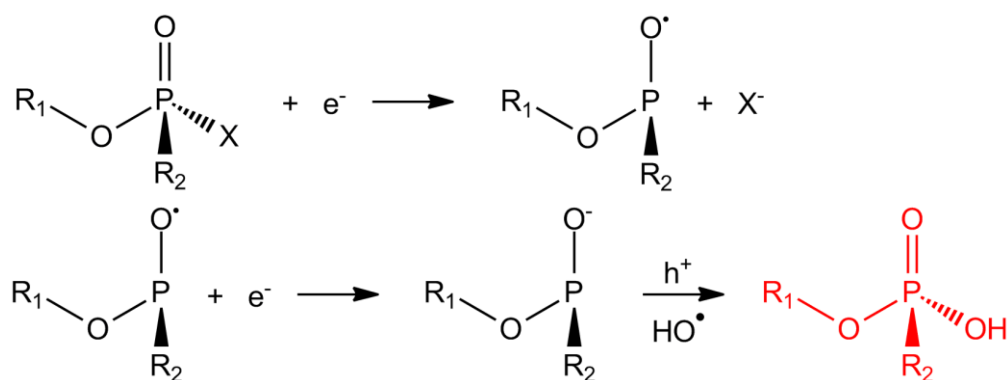
• **Substitution du groupe partant sans activation [52]:**



• **Substitution du groupe partant avec activation par h^+ [53] :**



• **Substitution du groupe partant avec activation par e^- [54] :**

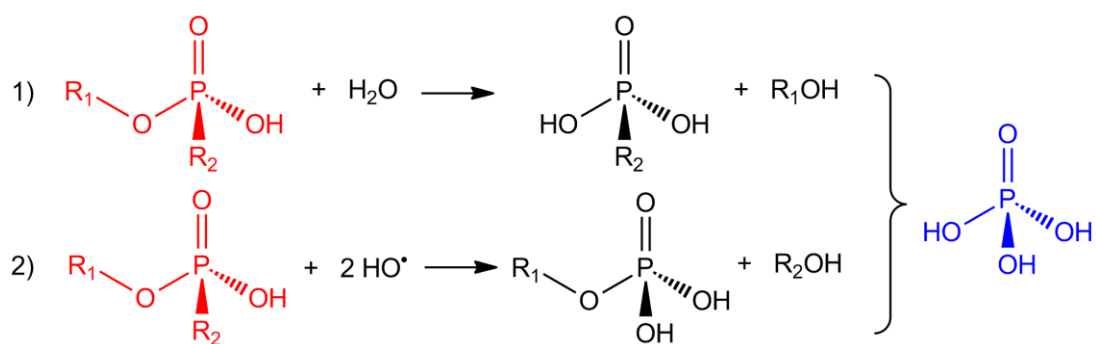


⁵² G. K. Prasad, P. V. R. K. Ramacharyulu, B. Singh, K. Batra, A. R. Srivastava, K. Ganesan, R. Vijayaraghavan, *J. Mol. Catal. A Chem.* 349 (2011) 55

⁵³ A. Komano, T. Hirakawa, K. Sato, S. Kishi, C. K. Nishimoto, N. Mera, M. Kugishima, T. Sano, N. Negishi, H. Ichinose, Y. Seto, and K. Takeuchi, *Appl. Catal. B Environ.* 19 (2013) 134

⁵⁴ M. Alvaro, B. Cojocar, A. A. Ismail, N. Petrea, B. Ferrer, F. A. Harraz, V. I. Parvulescu, H. Garcia, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 191

• Oxydation des autres liaisons du phosphore et hydrolyse :



La minéralisation complète du phosphore conduit à la formation de phosphate (en bleu). Les autres composés produits peuvent aussi se minéraliser en CO_2 et H_2O .

Après avoir décrit les mécanismes de photo-oxydation des agents chimiques, la photocatalyse est abordée plus en détail dans le chapitre suivant ainsi que la préparation des photocatalyseurs.

CHAPITRE 2 : La photocatalyse et la modification des photocatalyseurs

1. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse est définie comme «une augmentation de la vitesse d'une réaction chimique impliquant des réactifs adsorbés, sous l'action de la lumière en présence d'une substance appelée photocatalyseur qui absorbe un quanta de lumière. Le photocatalyseur est impliqué dans la transformation chimique des réactifs adsorbés mais en ressort inaltéré » [55]. Ce mot a été premièrement employé en allemand par le russe J. Plotnikow en 1910 [56] puis par M. Landau en 1913 [57]. A partir de 1923, la propriété d'agent blanchissant du TiO_2 était déjà connue mais pas ses propriétés photocatalytiques [58]. Ce type de catalyse a été observée en phase liquide homogène avec des colorants organiques par D. Binding et F. Steinbach [59] en 1970 mais la faible stabilité des catalyseurs n'ouvre que peu d'applications possibles. La photocatalyse a été réellement promue pour la production d'hydrogène en catalyse hétérogène par A. Fujishima et K. Honda en 1972 [60]. Depuis, de nombreuses études ont été menées sur les mécanismes et les multiples applications de la photocatalyse.

1.1. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse implique un mécanisme complexe qui est détaillé dans une récente revue de l'équipe de A. Fujishima [61]. Ce mécanisme est basé sur la génération de porteurs de charges et de leurs transferts du photocatalyseur aux réactifs, il peut être décomposé en cinq étapes schématisées sur la Figure 4 :

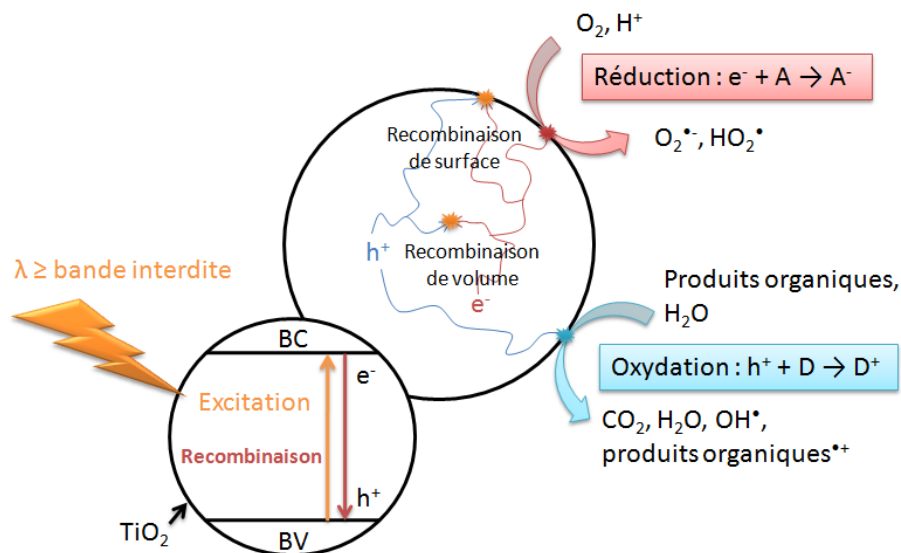


Figure 4 : Mécanisme de la photocatalyse avec du TiO_2 .

⁵⁵ Traduction de: N. Serpone, V. Emeline, *International J. Photoenergy* Vol. 4 (2002)

⁵⁶ J. Plotnikow, *Textbook of photochemistry*, Verlag von Willhelm Knapp, Berlin, 1910, p.72

⁵⁷ M. Landau, Le phénomène de la photocatalyse, *Compt. Rend.* 156 (1913) 1894

⁵⁸ N. Serpone, A. V. Emeline, S. Horikoshi, V. N. Kuznetsov, V. K. Ryabchuk, *Photochem. Photobiol. Sci.* 11 (2012) 1121

⁵⁹ D. Binding, F. Steinbach, *Nature* 227 (1970) 832

⁶⁰ A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37

⁶¹ A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515

1. L'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur. Le photocatalyseur doit posséder une bonne affinité avec les réactifs à adsorber et conduire à un taux de recouvrement adéquat.

2. L'absorption d'un photon permettant de promouvoir un électron de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-lacune positive (appelée trou et noté h^+) (Équation 1). Le photocatalyseur doit être un semi-conducteur (SC) et le photon doit avoir une énergie égale ou supérieure à l'énergie de sa bande interdite.



L'efficacité quantique interne, qui est le rapport entre le nombre de charges collectées et le nombre de photons incidents et absorbés à la surface du photocatalyseur, doit être élevée dans toutes les longueurs d'onde du spectre de la lumière absorbée par le SC pour un rendement optimal en photocatalyse.

3. Le déplacement des charges à l'intérieur et à la surface du catalyseur. Ces charges peuvent se recombiner en volume ou en surface lorsqu'elles se rejoignent. Elles produisent alors de la chaleur ou un photon (Équation 2). Ces réactions secondaires sont à éviter lors de la photocatalyse car elles annulent des charges mobiles qui ne peuvent donc pas réagir avec les réactifs en surface.



Le temps de vie des porteurs de charges dans le photocatalyseur doit être suffisamment long pour que les charges générées puissent migrer à la surface et réagir avec les produits adsorbés. Le temps de vie des paires e^-/h^+ dépend du nombre de paires présentes [62] : plus le nombre de paires est élevée, plus leur temps de vie sera court. Dans le cas du TiO_2 , le temps caractéristique pour des recombinaisons non radiatives (majoritaires) est de l'ordre de la μs [63].

4. L'oxydoréduction des réactifs adsorbés par l'intermédiaire des charges ayant accédées à la surface du catalyseur. Les électrons réduisent les espèces en surface comme le dioxygène en radical superoxyde qui peut également agir comme oxydant (Équation 3). Les trous oxydent les produits en surface comme l'eau en radical hydroxyde (Équation 4). Les trous peuvent aussi oxyder les molécules organiques adsorbées. Les mécanismes radicalaires spécifiques aux molécules étudiées dans la thèse sont détaillés page 24.



Les potentiels des bandes de valence (E_{BV}) et de conduction (E_{BC}) doivent être compatibles avec les potentiels d'oxydo-réduction des espèces à oxyder ou réduire. C'est-à-

⁶² G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, D. K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8054

⁶³ (a) A. M. Peiro, C. Colombo, G. Doyle, J. Nelson, A. Mills, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 23255 (b) T. Yoshihara, R. Katoh, A. Furube, Y. Tamaki, M. Murai, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa, M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3817

dire que E_{BV} doit être inférieur au potentiel des espèces à oxyder et E_{BC} doit être supérieur au potentiel des espèces à réduire (Figure 5).

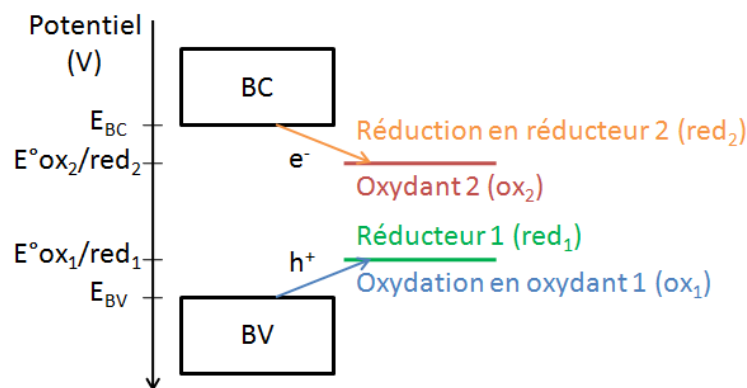


Figure 5: Mécanisme d'oxydo-réduction en photocatalyse et positionnement des potentiels d'oxydo-réduction.

5. La désorption des produits de réaction. Les produits de réaction formés ne doivent pas être adsorbés trop fortement, au risque d'empêcher leur désorption et de bloquer, voire d'empoisonner les sites réactionnels de surface.

1.2. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

La photocatalyse, comme tout procédé, a ses propres caractéristiques dont découlent avantages ou inconvénients.

Premièrement, ce procédé n'est pas sélectif et peut être utilisé pour oxyder une grande variété de composés organiques ou inorganiques. Par conséquent, il peut également conduire à l'oxydation des constituants organiques des micro-organismes et les détruire. Cette spécificité de non sélectivité conduisant souvent à une minéralisation totale des composés organiques est un avantage pour être utilisé dans la dépollution ou décontamination non spécifique, d'où l'utilisation de la photocatalyse comme purificateur d'air ou d'eau [64].

Deuxièmement, il est nécessaire d'apporter une énergie photonique assez élevée pour activer la réaction. Cela demande l'utilisation d'une source lumineuse appropriée. Pour le TiO_2 sous forme d'anatase, il faut une irradiation UV-A qui provient généralement d'une lampe consommant de l'électricité. Pour un bilan énergétique moins élevé ou une utilisation en autonomie à l'extérieur, l'utilisation des photons générés par le soleil (irradiation visible et 3% d'UV-A) est préférable. Il est alors nécessaire de modifier le TiO_2 pour diminuer la largeur de sa bande interdite et donc absorber de la lumière dans le domaine du visible ou d'utiliser un autre semi-conducteur à bande interdite plus faible.

Troisièmement, si l'adsorption des réactifs est très importante pour que la réaction ait lieu. Il faut vérifier que l'équilibre entre l'adsorption/désorption des réactifs et produits soit en faveur de l'adsorption des réactifs et de la désorption des produits. Si des produits

⁶⁴ S. Lacombe, T. Tran-thi, C. Guillard, J. Herrmann, V. Keller-spitzer, N. Keller, M. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, A. Rincon, D. Robert, *Actual. Chim.* 308-309 (2007) 79

restent adsorbés sur le catalyseur, celui-ci sera alors empoisonné et se désactivera progressivement car les réactifs ne pourront plus s'adsorber sur les sites actifs occupés. Une régénération du catalyseur est alors nécessaire pour réactiver le catalyseur. Dans certains cas, ce désavantage ne permet actuellement pas le traitement de quantités industrielles de polluants ou d'agents chimiques.

Quatrièmement, le transport des charges dans le catalyseur doit être optimisé de façon à éviter les recombinaisons et leur permettre d'atteindre la surface du catalyseur. Les monocristaux sont à privilégier, des pièges à électrons ou trous sont envisageables ainsi qu'une morphologie propice à la séparation des charges. Les centres de recombinaisons, comme les joints de grains ou certaines impuretés, sont à éviter.

Cinquièmement, la photocatalyse est un procédé respectueux de l'environnement - sous certaines conditions - car il ne nécessite qu'une énergie lumineuse peu coûteuse en énergie (voire gratuite dans le cas d'une utilisation de l'énergie solaire), aucun solvant organique, génère peu de rejet de matières toxiques. Il se déroule à température et pression ambiantes et sa mise en œuvre ne nécessite pas la construction de lourdes infrastructures.

Ainsi, le photocatalyseur idéal aurait comme propriétés :

- Une absorption des photons issus du spectre solaire
- Un rendement quantique élevé (c'est-à-dire que chaque photon absorbé est converti en une paire électron-trou)
- Une surface spécifique élevée
- Une forte adsorption des molécules à éliminer sur toute sa surface
- Un faible taux de recombinaison des charges photogénérées
- Une bonne mobilité et séparation des porteurs de charge
- Une stabilité aux rayonnements UV
- Une synthèse respectueuse des principes de la chimie verte

Il est très difficile de réunir toutes ses propriétés en même temps sur un même photocatalyseur. Ce photocatalyseur devra donc être conçu selon les propriétés les plus importantes pour l'application visée.

2. Les photocatalyseurs et TiO₂

Le « water splitting » - décomposition de l'eau en hydrogène et dioxygène - a été le premier cas historique de photocatalyse hétérogène [65]. Les premiers photocatalyseurs solides ont donc été choisis par rapport aux potentiels d'oxydo-réduction de l'eau (Figure 6). Parmi les semi-conducteurs utilisés en photocatalyse, le plus répandu est le dioxyde de titane (TiO₂) qui monopolise plus de 60% des publications sur le sujet (Figure 7). Arrivent ensuite l'oxyde de zinc, le sulfure de cadmium et l'oxyde d'étain. Beaucoup d'autres semi-conducteurs sont utilisés mais ces recherches restent plus rares. Cependant les combinaisons de plusieurs semi-conducteurs sont de plus en plus courantes pour former de nouveaux matériaux composites photoactifs d'où l'intérêt de s'intéresser à l'activité des autres semi-conducteurs existants. Les photocatalyseurs sont aussi constamment améliorés,

⁶⁵ A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37

par exemple en modifiant leur morphologie ou en ajoutant d'autres composants à fonctions spécifiques.

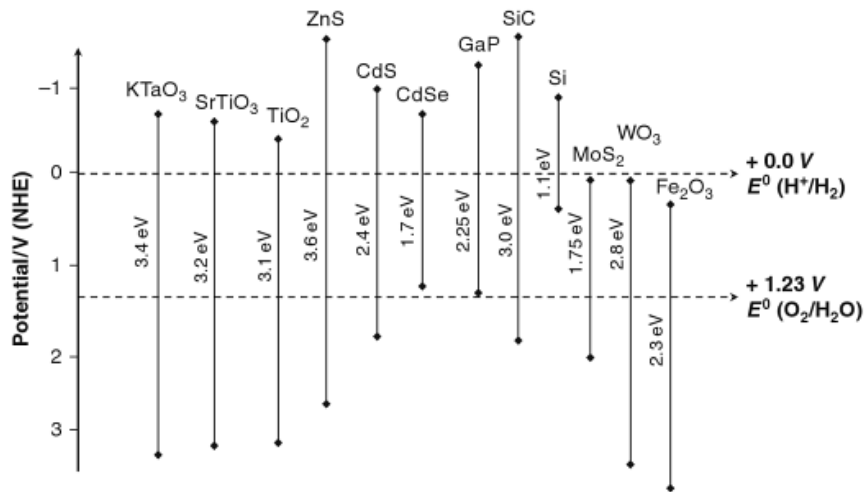


Figure 6 : Diagramme de potentiel de différents photocatalyseurs avec leur niveaux respectifs vis-à-vis des potentiels standards d'oxydation de l'eau et de réduction de H^+ [66]

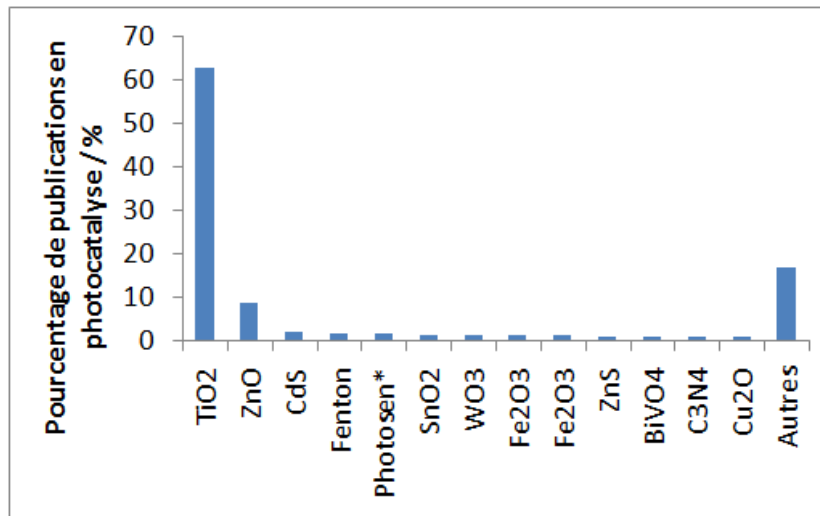


Figure 7 : Pourcentage du nombre de publications relatives à différents semi-conducteurs ou procédés par rapport aux nombres de publications traitant de la photocatalyse.

2.1. Le TiO₂, un photocatalyseur de référence

Le dioxyde de titane de par son abondance, sa photostabilité et ses nombreuses propriétés reste le catalyseur le plus utilisé en photocatalyse. Cet oxyde existe sous différentes formes cristallographiques qui possèdent leurs avantages et inconvénients pour la photocatalyse. Il peut aussi être modifié pour adapter ses propriétés à toutes sortes d'applications.

⁶⁶ R.M. Navarro et al., Advances in Chemical Engineering: Photocatalytic Technologies, Elsevier, 2009 p.124

2.1.1. Structures cristallines du TiO₂

Le TiO₂ est présent principalement dans la nature sous trois formes cristallographiques : anatase [fiche PDF⁶⁷ 00-021-1276], rutile [fiche 00-029-1360] et brookite [fiche 00-021-1272]. De nombreuses autres phases amorphes ou cristallines ont été synthétisées depuis et étudiées mais restent marginales. On peut citer le TiO₂ α [fiche 00-035-0088], TiO₂ β [fiche 00-002-1359], TiO₂ B [68], TiO₂ II [69] et des oxydes avec une stœchiométrie différente comme le hongquiite (TiO) [70] et la tistarite (Ti₂O₃) [71]. Les phases anatase et rutile qui sont les plus abondantes et les plus actives en photocatalyse sont détaillées ci-dessous.

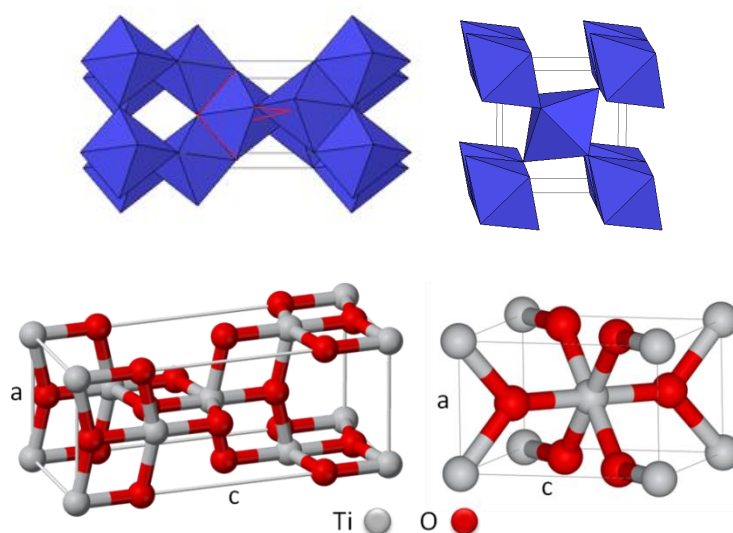


Figure 8 : Schéma des mailles du TiO₂ anatase (gauche) et rutile (droite).

L'anatase est une phase cristalline stable à basse température (inférieure à 600°C) à pression atmosphérique. Elle est composée d'octaèdres, formés par un atome de titane entouré d'atomes d'oxygène (TiO₆). Chaque octaèdre est relié à quatre autres de manière non symétrique par deux arêtes conjointes qui forment deux coudes orthogonaux opposés (en rouge sur la Figure 8). Chaque octaèdre est donc lié à 8 autres (4 par les arêtes et 4 par les sommets). Cette structure organisée mais moyennement rigide est déformable et peut former une autre phase comme du rutile. Sa maille, schématisée dans la Figure 8, est tétragonale avec les paramètres de maille $a = 3,785 \text{ \AA}$ et $c = 9,514 \text{ \AA}$ [72].

Le rutile est une phase cristalline stable à haute température à pression atmosphérique. Elle est composée d'octaèdres de TiO₆, comme l'anatase, assemblés en rangées ordonnées (Figure 8). Ces rangées sont constituées d'octaèdres liés deux par deux par une arête. Chaque rangée est orthogonale aux rangées adjacentes et elles sont reliées par les sommets isolés au niveau de la liaison entre deux octaèdres. Chaque octaèdre est

⁶⁷ Powder Diffraction File™, édité par l'ICDD (The International Center for Diffraction Data)

⁶⁸ S. Andersson, A.D. Wadsley, *Acta. Cryst.* 15 (1962) 201

⁶⁹ N.A. Bendeliani, S.V. Popova, L.F. Vereshchagin, *Geochem. Int.* 3 (1966) 387

⁷⁰ Wyckoff R.W.G., *Crystal Structures* 1 (1963) 85

⁷¹ Newnham R.E., de Haan Y.M., *Z. Kristallogr.* 117 (1962) 235

⁷² Wyckoff R.W.G., *Crystal Structures* 1 (1963) 253

donc relié à 10 autres (2 aux arêtes liés, 4+2x2 aux 6 sommets), ce qui rend cette structure très stable. Sa maille, schématisée dans la Figure 8, est tétragonale avec les paramètres de maille $a = 4,593 \text{ \AA}$ et $c = 2,959 \text{ \AA}$ [73].

Thermodynamiquement, l'anatase se transforme en rutile à partir de 600°C [74] par un réarrangement structural qui est irréversible. La température minimale pour activer la transition dépend de nombreux paramètres [75] comme la taille et la forme des particules, la présence d'impuretés, la cinétique de croissance des particules. D'après une étude réalisée sur des nanoparticules, on note que plus les particules sont petites, plus la température de transition est basse [76]. Cette transition serait facilitée par une température de fusion plus faible du TiO₂ [77] qui augmenterait les défauts de positions dans le cristal et les dislocations qui conduiraient à la formation de rutile. Cette transition doit donc être étudiée et contrôlée pour obtenir la phase cristalline souhaitée ou un mélange des deux phases.

2.1.2. Avantages et inconvénients du TiO₂ en photocatalyse

Le TiO₂ sous forme d'anatase ou de rutile possède des propriétés différentes pour la photocatalyse.

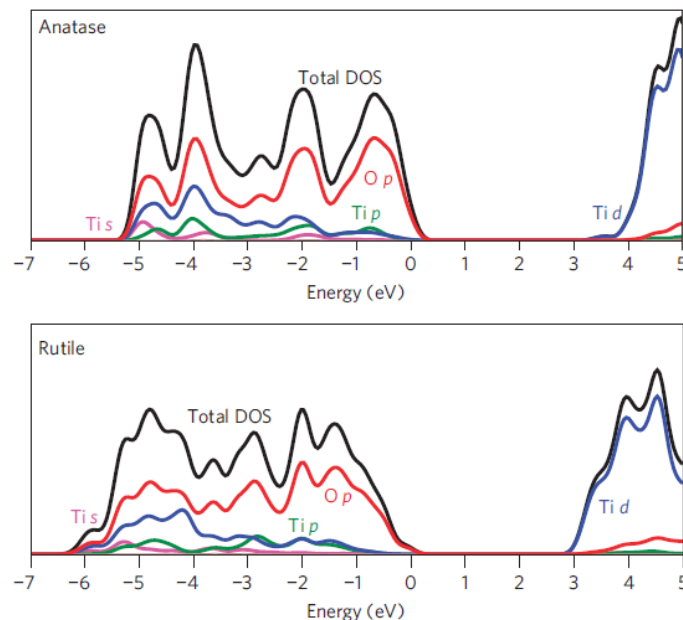


Figure 9 : Structure électronique de l'anatase et du rutile obtenue par la fonctionnelle de densité hybride HSE06 [78]

⁷³ Meagher E.P., George A.L., *Canad. Mineral.* 17 (1979) 77

⁷⁴ F. Dachille, P. Simons, R. Roy, *Am. Mineral.* 53 (1968) 1929

⁷⁵ L. Liu and X. Chen, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9890

⁷⁶ N. Satoh, T. Nakashima, K. Yamamoto, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1959

⁷⁷ G. Guisbiers, O. Van Overschelde, M. Wautelet, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 103121

⁷⁸ D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckridge, S. a Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. a Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, and A. a Sokol, *Nat. Mater.* 12 (2013) 798

Au niveau électronique, le TiO_2 est un semi-conducteur dont la bande de valence (BV) est principalement composée des orbitales 2p de l'oxygène et la bande de conduction (BC) des orbitales 4d du titane (Figure 9). **La bande interdite de l'anatase est de type indirect**, c'est-à-dire que l'énergie maximum de sa BV n'est pas dans la même position cristallographique (sur des vecteurs d'onde de valeurs différentes) que le minimum de sa BC (Figure 10), l'énergie de sa bande interdite est de 3,2 eV (soit 387 nm) [79]. Cette énergie ne permet qu'une activation dans le domaine des UV-A ($\lambda < 387$ nm). Cette bande interdite de type indirect induit une absorption plus difficile des photons mais moins de recombinaisons des porteurs de charges [80] car la quantité de mouvement ne se conserve pas : il faut créer un phonon supplémentaire pour effectuer une transition entre la BV et la BC et inversement.

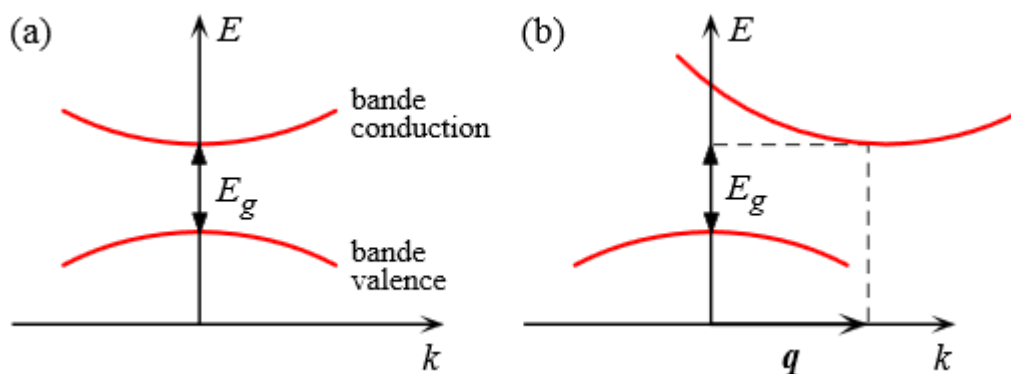


Figure 10 : Représentation schématique (a) d'un semi-conducteur à bande interdite (E_g) directe ou (b) d'un semi-conducteur à bande interdite (E_g) indirecte. L'énergie est tracée selon le vecteur d'onde k et q est un phonon nécessaire pour effectuer une transition entre les bandes de valence et de conduction [81].

Le rutile possède une bande interdite directe, c'est-à-dire que l'énergie maximum de sa BV est à la même position cristallographique (sur des vecteurs d'onde de valeurs proches) que le minimum de sa BC, l'énergie de sa bande interdite est de 3,06 eV (soit 405 nm). Ceci permet une activation dans le début du spectre visible ($\lambda < 405$ nm). La bande interdite de type directe facilite l'absorption des photons mais aussi les recombinaisons des porteurs de charges car la quantité de mouvement se conserve : il n'y a pas besoin de créer un phonon pour effectuer une transition entre la BV et la BC et inversement. La mobilité des porteurs de charge est meilleure pour l'anatase que pour le rutile, ce qui assure un meilleur transfert des charges vers la surface du catalyseur. L'anatase a donc une meilleure activité photocatalytique que le rutile car ses charges sont mobiles et se recombinaissent moins mais nécessite une source de rayonnement UV-A, contrairement au rutile qui peut s'activer dans le visible.

Au niveau de la morphologie, l'anatase cristallise à plus basse température que le rutile. La croissance des cristaux est donc lente et le frittage limité pour l'anatase. Sa surface spécifique est donc généralement plus importante que celle du rutile. La surface du TiO_2 possède des groupements $-\text{OH}$ qui permettent une bonne adsorption des molécules et peuvent aussi être oxydés par photocatalyse en se transformant en radicaux hydroxydes (HO^\bullet), que ce soit pour l'anatase ou le rutile.

⁷⁹ K.-H. Hellwege, O. Madelung, *Landolt-Börnstein Band, 17, Halbleiter*, 1984

⁸⁰ J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, 1971

⁸¹ http://lns.epfl.ch/files/content/sites/lns2/files/lectures/solid/cours/Chapitre_7.pdf

2.2. Modification du TiO₂

Pour améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂, de nombreuses modifications peuvent être effectuées. Premièrement, la structure et la morphologie du catalyseur jouent un rôle essentiel sur son activité. Il existe plusieurs stratégies visant à surmonter les principales limitations du TiO₂ et à augmenter les performances photocatalytiques [82,83,84] :

- Modifications morphologiques
- Couplage de TiO₂ avec un autre semi-conducteur
- Ajout de nanoparticules métalliques, formation d'une interface métal/semi-conducteur
- Dopage chimique (anionique, cationique, ...)
- Ajout de nanoparticules métalliques possédant des propriétés de résonance plasmonique [85].

Les cas des hétérojonctions avec d'autres semi-conducteurs et du dopage avec des hétéroatomes sont détaillés par la suite. L'effet plasmonique avec des nanoparticules métalliques n'est pas étudié dans cette thèse.

2.2.1. Modification morphologique

De nombreux procédés de synthèses existent pour l'élaboration de TiO₂ [86]. Dans le cas d'applications du TiO₂ en photocatalyse, la voie céramique est peu utilisée car elle ne permet pas d'obtenir une surface spécifique élevée. Des voies plus douces sont privilégiées comme la synthèse sol-gel et hydrothermale, l'oxydation anodique ou l'électrospinning.

Synthèse sol-gel

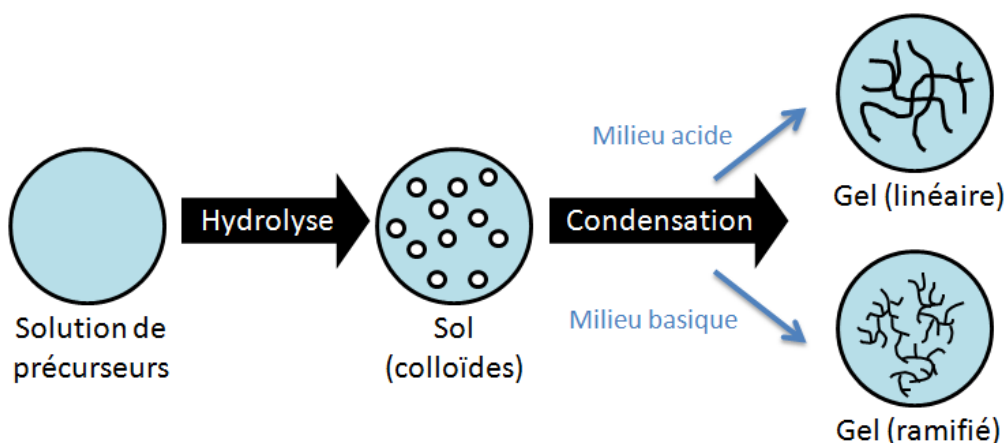


Figure 11 : Schéma de principe des étapes d'hydrolyse et de condensation lors du procédé Sol-gel

⁸² S. G. Kumar, L. G. Devi, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 13211

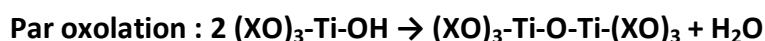
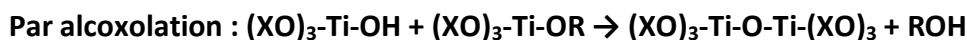
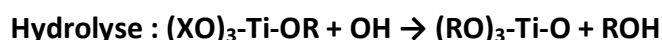
⁸³ X. Wang, Z. Li, J. Shi, Y. Yu, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9346

⁸⁴ D. Fattakhova-Rohlfing, A. Zaleska, T. Bein, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9487

⁸⁵ W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, *Nature* 424 (2003) 824

⁸⁶ X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891

Le procédé sol-gel permet la synthèse de nanoparticules de TiO₂ en partant d'un précurseur de titane qui est hydrolysé par ajout d'eau pour former une solution colloïdale de Ti(OH)₄, qui se condense ensuite en un gel en milieu acide ou basique d'après les réactions [87] :



Où R est un groupement alkyle et X est un groupement alkyle ou un atome d'H.

Le procédé est illustré dans la Figure 11, une condensation en milieu acide forme un gel avec des chaînes Ti-O-Ti plutôt linéaires alors qu'une condensation en milieu basique forme des chaînes Ti-O-Ti ramifiées [88]. Le séchage du gel est aussi important et va déterminer l'aspect macroscopique du TiO₂ : (i) un séchage par évaporation crée un xérogel qui formera un matériau pulvérulent s'il est broyé et calciné à faible température ou un matériau dense s'il est mis en forme et fritté à haute température ; (ii) un séchage dans des conditions supercritiques forme un aérogel.

Les propriétés du TiO₂ formé dépendent du précurseur, du solvant, de la quantité d'eau ajoutée, du catalyseur utilisé (acide ou base), du temps de maturation de la solution, de la technique d'extraction du gel, de la calcination du gel séché et des différents additifs ajoutés à la solution. Ces additifs doivent pouvoir s'éliminer après la synthèse pour que le TiO₂ reste « pur ». Certains additifs améliorent significativement l'activité du TiO₂, notamment les porogènes ou les moules rigides dits « templates » qui structurent la morphologie des nanoparticules.

La synthèse sol-gel présente plusieurs avantages. C'est tout d'abord une synthèse de chimie douce, plus respectueuse de l'environnement que les synthèses « classiques » avec des températures de calcination élevées. Elle est modulable et présente une grande souplesse pour obtenir les nanoparticules désirées. Un inconvénient de la synthèse sol-gel est une forte dépendance des conditions expérimentales (température, pression, humidité, ...) qui la rend un peu moins reproductible que d'autres synthèses effectuées en milieu clos et contrôlé.

Ajout de porogène

Un porogène est un composé qui permet de créer des pores dans une structure non ou peu poreuse. Dans le cas de la synthèse sol-gel du TiO₂, le porogène est ajouté dans la solution (avant ou après hydrolyse) pour introduire des pores dans le gel lorsque le porogène est éliminé. Le résultat peut être des pores dans une couche mince (Figure 12) mais aussi des particules plus petites car le porogène retarde la croissance des cristaux de TiO₂ en empêchant la diffusion du TiO₂ dans le gel. Les porogènes peuvent être des

⁸⁷ M. Cargnello, T. R. Gordon, C. B. Murray, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9319

⁸⁸ P. Audebert, F. Miomandre, « Procédé sol-gel de polymérisation », *Techniques de l'ingénieur*, AM3048, 2005

polymères solubles (polyéthylène glycol (PEG), polyvinylalcool (PVA), ...), des surfactants, des liquides ioniques, des ligands, des protéines [89]. Les plus utilisés sont les polymères puisque qu'ils sont inertes, facilement modulables et peu coûteux. La taille des pores est contrôlée par la concentration du porogène dans la solution et sa masse (Figure 12). Certains porogènes modifient la transition anatase-rutile du TiO₂ en la favorisant ou en diminuant le rapport anatase/rutile [90,91]. D'autres porogènes peuvent aussi servir de moules quand ils sont structurés ou solides.

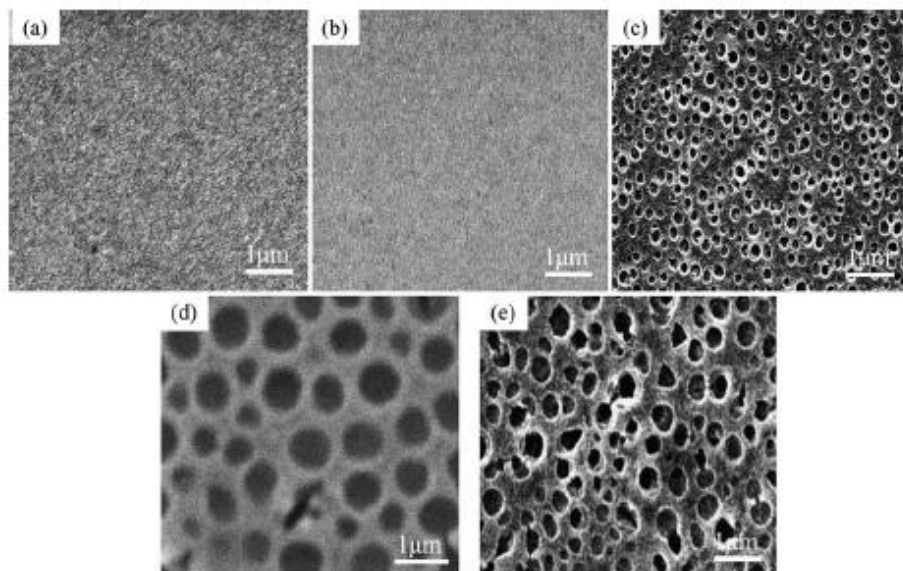


Figure 12 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de films de TiO₂ sans PEG (a), avec du PEG(1000) à 10g/L (b), 20 g/L (c), 40 g/L (d) et du PEG(2000) à 20 g/L (e) [92]

Les moules - espèces solides ou structurés - donnent une structure au TiO₂ qui s'assemble selon ces formes préétablies. Une revue présente les techniques les plus récentes pour synthétiser des structures tridimensionnelles de TiO₂ [93]. Sont cités des surfactants, des colloïdes de taille uniforme, des moulages à l'échelle nanométrique. Par exemple, des membranes poreuses ont été utilisées pour l'obtention de nanotubes ou nanofibres [94,95].

Synthèse hydrothermale ou solvothermale

Le TiO₂ peut aussi être synthétisé par voie hydrothermale ou solvothermale [87]. Dans ce cas, un seul solvant est utilisé (généralement l'eau) avec un catalyseur et parfois des additifs. Le principe de cette synthèse est de former des cristaux à partir de précurseurs ou de TiO₂ en augmentant la température et la pression dans une enceinte fermée. Ce procédé permet de synthétiser le TiO₂ par chauffage à reflux ou sous autoclave et permet de réaliser des nanoparticules avec des morphologies spécifiques. Ce procédé est plus reproductible

⁸⁹ M. Cargnello, T. R. Gordon, C. B. Murray, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9319

⁹⁰ M. Grandcolas, M. Karkmaz-Le Du, F. Bosc, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, *Catal. Letters* 123 (2008) 65

⁹¹ S. Šegota, L. Čurković, D. Ljubas, V. Svetličić, I. F. Houra, N. Tomašić, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1153

⁹² S. J. Bu, Z. G. Jin, X. X. Liu, L. R. Yang, and Z. J. Cheng, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 673

⁹³ D. Fattakhova-Rohlfing, A. Zaleska, T. Bein, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9487

⁹⁴ P. Hoyer, *Adv. Mater.* 8 (1996) 857

⁹⁵ B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C. R. Martin, *Chem. Mater* 9 (1997) 2544

que le procédé sol-gel car les conditions sont imposées, il permet de synthétiser des phases cristallines qui ne peuvent pas se former dans les conditions standard de pression et de température. Cependant, il est difficile de moduler les protocoles de synthèse car le moindre ajout peut changer complètement la croissance des cristaux et l'utilisation d'autoclaves est plus coûteuse et nécessite plus de sécurité qu'une synthèse à l'air libre.

Un procédé de synthèse hydrothermale a été découvert par T. Kasuga et son équipe [96] pour modifier la morphologie des particules de TiO_2 en nanotubes, nanobâtonnets ou nanofibres. Il consiste à disperser du TiO_2 dans de la soude concentrée (10 mol/L). Cette solution est placée dans un autoclave sous pression et chauffé de 100 à 200°C. Les particules de TiO_2 s'exfolient progressivement sous l'action des ions Na^+ pour former des feuillets de titanate de sodium de type $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Les feuillets sont lavés avec une solution d'acide chlorhydrique pour neutraliser la soude et échanger les ions Na^+ en ions H^+ . Sous l'effet des contraintes formées, les feuillets s'enroulent sur eux-mêmes pour former des structures linéaires en 1 dimension. Le TiO_2 formé est rincé à l'eau ultra pure pour enlever toutes les impuretés. Les conditions d'autoclave (température, temps, pression) et la calcination finale détermine la morphologie finale du TiO_2 [97] pour conduire soit à des nanotubes, nanofibres ou nanobâtonnets.

Synthèse par oxydation anodique

Cette synthèse consiste à réaliser une anodisation électrochimique d'un précurseur de Ti métallique dans un électrolyte fluoré sous l'action d'un potentiel électrique. Cette technique forme des nanotubes de TiO_2 [98] grâce à une compétition entre la réaction d'oxydation du Ti métallique sous l'action du potentiel appliqué et la réaction de dissolution de la couche de TiO_2 par l'action des ions fluorures. Les conditions expérimentales telles que le potentiel appliqué, la nature de l'électrolyte, sa composition et la température permettent de contrôler la longueur, le diamètre et la rugosité des tubes.

Synthèse par électrospinning

L'électrospinning est une technique assez récente pour la fabrication de fibres de TiO_2 . Une dispersion de précurseur de TiO_2 est placée à l'intérieur d'une pointe et chargée par un courant. Une plaque servant de collecteur est placée en dessous. La dispersion est attirée par le champ électrique vers le collecteur et passe par une aiguille, ce qui crée un jet de liquide de diamètre proche de celui de l'aiguille. Le liquide sèche avant d'arriver au collecteur où l'on récupère des fibres solides de TiO_2 . Un traitement supplémentaire est souvent nécessaire pour rigidifier et cristalliser les fibres [97].

Différentes méthodes ont été présentées qui modifient la morphologie du TiO_2 pour augmenter sa surface spécifique et faciliter le transport des charges. Les propriétés du TiO_2 peuvent aussi être améliorées ou complétées par l'ajout d'autres éléments.

⁹⁶ T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* 14 (1998) 3160

⁹⁷ X. Wang, Z. Li, J. Shi, and Y. Yu, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9346

⁹⁸ K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *Chem. Rev.* 114 (2014)9385

2.2.2. Formation d'hétérojonctions avec un autre semi-conducteur

Pour améliorer les propriétés du TiO₂ sous forme d'anatase, la phase cristalline la plus active, le couplage avec d'autres semi-conducteurs peut être envisagé. La principale motivation est d'associer TiO₂ avec un semi-conducteur de largeur de bande interdite plus faible que l'anatase, ce qui servira ainsi de photosensibilisateur pour que le matériau composite soit activé par une illumination visible.

Transfert de charges entre deux semi-conducteurs en contact intime

Dans le cas d'un contact intime entre deux semi-conducteurs, les charges générées peuvent être transférées entre les deux semi-conducteurs. Dans ce cas, les quantités et la répartition des deux semi-conducteurs sont déterminantes. La jonction et le contact le plus intime possible entre les deux semi-conducteurs sont essentiels et doivent permettre le transport des charges sans trop de résistance.

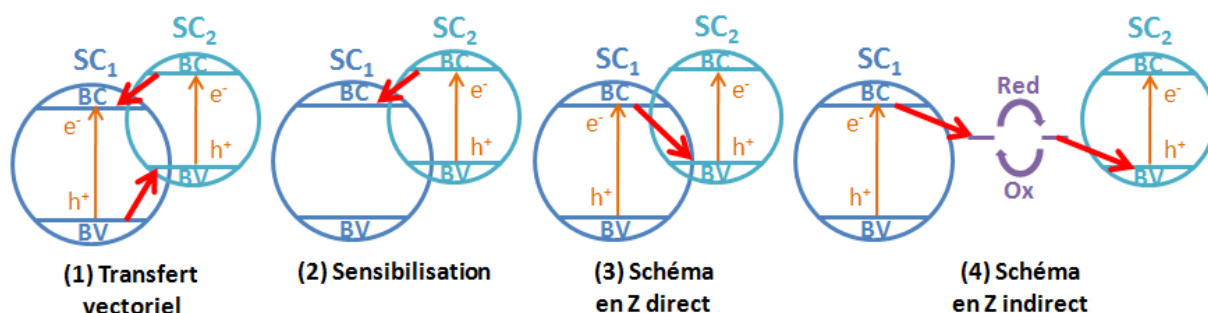


Figure 13 : Schéma des différents transferts de charges possibles entre deux semi-conducteurs.

Une revue liste les principaux types et systèmes d'hétérojonctions entre deux semi-conducteurs existants selon le type de transfert de charges [99]. Ainsi, suivant les positions relatives des BV et des BC des deux semi-conducteurs et leurs énergies de bande interdite, différentes configurations (Figure 13) peuvent exister :

(1) Dans le cas où l'énergie de la BC du SC₂ est plus positive que celle du SC₁, où l'énergie de la BV du SC₂ est plus positive que celle du SC₁ et où les deux semi-conducteurs sont activés par la même activation lumineuse, il y aura des **transferts de charges vectoriels** des trous vers le semi-conducteur possédant la BV la plus positive et des électrons vers le semi-conducteur possédant la BC la plus négative. Exemples : anatase/rutile, CdS/TiO₂, PbS/TiO₂, Cr-dopé In₂O₃/Cr-dopé Ba₂In₂O₅, Co₃O₄/BiVO₄.

(2) Lorsque le SC₂ possède une largeur de bande interdite plus petite que celle du TiO₂ (SC₁), il peut ainsi être activé par des photons de longueurs d'onde du visible. Les électrons photogénérés sur le SC₂ peuvent ainsi être transférés vers la BC du TiO₂, si cette dernière est idéalement placée d'un point de vue énergétique. Ce phénomène est appelé **sensibilisation** du TiO₂. Il n'y a pas de transfert de trous. Exemples : N715/TiO₂, H₂PtCl₆/TiO₂, Cu₂O/TiO₂, CdSe/TiO₂.

(3) Un schéma en Z direct ou les électrons de la BC d'un semi-conducteur migrent vers la BV d'un autre et induisent une promotion d'un autre électron vers la BC de ce semi-conducteur. Exemples : WO₃/TiO₂, ZnO/CdS.

⁹⁹ G. Liu, L. Wang, H. G. Yang, H.-M. Cheng, G. Q. M. Lu, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 831

(4) Un schéma en Z indirect où l'électron ne passe pas directement dans la BV de l'autre semi-conducteur mais par une espèce intermédiaire qui se réduit au passage de l'électron puis s'oxyde par un trou venant de la BV de l'autre semi-conducteur. Exemples : RuO_2/WO_3 , $\text{Pt-WO}_3/\text{Pt-SrTiO}_3$, $\text{RuO}_2\text{-TaON}/\text{Pt-TaON}$, $\text{Pt-CaTaO}_2\text{N}/\text{WO}_3$, médiateurs redox : $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, I^-/IO_3^- , $\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$.

La jonction TiO_2 anatase/ TiO_2 rutile

L'exemple de la formation de l'hétérojonction entre TiO_2 anatase et TiO_2 rutile est parmi les plus utilisés et étudiés. Il suffit de calciner le TiO_2 sous forme anatase à une température où il y a coexistence de phases pour former un mélange anatase-rutile *a priori* avec une très bonne hétérojonction due à un contact très intime puisque le matériau de départ est le même. La proportion de phase rutile et anatase ainsi que leur cristallinité respectives sont déterminantes pour l'activité photocatalytique. L'exemple le plus connu est le produit commercial TiO_2 P25 (Evonik) qui comporte 25% de rutile et 75% d'anatase. (i) Le premier avantage de ce composite est qu'il peut être activé sous illumination visible mais uniquement dans le spectre bleu (<405 nm), qui ne représente qu'une faible proportion du spectre visible. (ii) Le deuxième avantage est la séparation des charges mobiles entre les deux phases, dans le cas de TiO_2 anatase et TiO_2 rutile, les électrons migrent vers l'anatase et les trous vers le rutile (Figure 14) [100,101]. Ceci entraîne une diminution du taux de recombinaison et améliore donc l'activité du catalyseur.

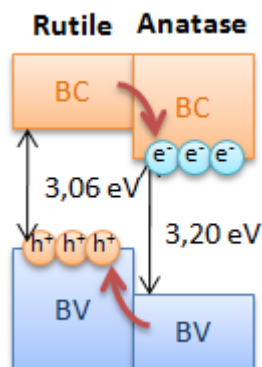


Figure 14 : Transfert de charges entre l'anatase et le rutile sous illumination UV-A selon des études récentes [100,101].

Les hétérojonctions sont une bonne solution pour sensibiliser le TiO_2 dans le visible et peuvent améliorer le transfert des charges mobiles selon leur structure électronique. La jonction entre les semi-conducteurs est néanmoins très limitante car elle peut être difficile à former et n'est souvent pas parfaite, voire inexistante.

Une autre idée est d'intégrer des hétéroatomes directement dans la structure cristalline du TiO_2 pour modifier sa structure électronique et réduire la largeur de sa bande interdite sans coexistence de phases, c'est le **dopage**.

¹⁰⁰ D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. a Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. a Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A. A. Sokol, *Nat. Mater.* 12(2013) 798

¹⁰¹ X. Sun, W. Dai, G. Wu, L. Li, N. Guan, M. Hunger, *Chem. Commun.* 51 (2015) 13779

3. Dopage du TiO₂

Le dopage, c'est-à-dire l'ajout d'hétéroatomes en faible quantité dans la structure d'un semi-conducteur, est principalement utilisé pour améliorer les propriétés électroniques d'un matériau comme sa conductivité en modifiant sa structure de bande. Cette technique a été reprise pour améliorer les propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane. Elle permet d'introduire des niveaux intermédiaires dans la bande interdite du TiO₂, qui peut alors absorber des photons à des longueurs d'onde plus élevées : proches ou dans le domaine du visible. L'ajout de dopant a aussi une influence sur de nombreux autres paramètres comme la morphologie des particules, la/les phase(s) cristalline(s) du TiO₂, le taux de recombinaison, la durée de vie des porteurs de charges, le point isoélectrique, la taille des cristallites ... Tous ces facteurs peuvent avoir un effet sur l'activité photocatalytique du TiO₂ dopé.

Les premières publications référencées sur le dopage du TiO₂ datent de 1976 et étudient les propriétés électroniques des semi-conducteurs avec comme dopants des cations métalliques [102]. L'essor du dopage du TiO₂ pour des applications photocatalytiques a commencé en 2001 avec Asahi et son équipe par le dopage à l'azote par pulvérisation cathodique qui présentait une meilleure activité dans le visible [103]. Ensuite, le dopage avec des atomes non-métalliques a été étudié comme N, F, C, S, P, B, I [104]. Enfin, de nombreuses études ont été réalisées sur du TiO₂ avec des cations d'éléments métalliques comme Fe, Co, Sb, Ge, Si, Pb, Nb, Ta, Sn, Hf, V, Cr, Ni, Zr, Ag, W, Zn, Cd, Ga, In, Mo, Al [105,106,107]. Le co-dopage du TiO₂ est plus récent, il permet de compenser les inconvénients d'un dopage simple en combinant le dopage avec deux hétéroatomes comme un anion et un cation, par exemple N/Pt [108], C/Ta, C/Hf, C/Fe, N/Hf, N/Fe [109], Ta/N [110], Sn/N [111], Sm/N [112] ou deux anions comme N/F [113] ou deux cations (Zn, Cd, Ga, In)/(Mo, Ta) [114]. Quelques recherches sont effectuées sur du tri-dopage avec trois hétéroatomes différents comme N/F/Ta [115].

3.1. Propriétés du TiO₂ dopé

Les hétéroatomes introduits dans la maille du TiO₂ ont une influence sur de nombreuses propriétés du TiO₂. Les différences entre particules de TiO₂ dopées ou pas sont

¹⁰² (a) C. H. Seager, *Bull. Am. Phys. Soc.* 21 (1976) 405 (b) C. H. Seager, *Solid State Commun.* 20 (1976) 539 (c) D. Zwingel, *Solid State Commun.* 20 (1976) 397 (d) G. Levin, C. J. Rosa, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) C272

¹⁰³ R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269

¹⁰⁴ R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269

¹⁰⁵ A. L. Castro, M. R. Nunes, M. D. Carvalho, L. P. Ferreira, J.-C. Jumas, F. M. Costa, M. H. Florêncio, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1838

¹⁰⁶ H. Ichinose, M. Taira, S. Furuta, H. Katsuki, *J. Am. Ceram. Soc.* 608 (2003) 1605

¹⁰⁷ K. Lee, N. H. Lee, S. H. Shin, H. G. Lee, S. J. Kim, *Mater. Sci. Eng. B* 129 (2006) 109

¹⁰⁸ L. H. Huang, C. Sun, Y. L. Liu, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7029

¹⁰⁹ R. Long, N. J. English, *Chem. Phys. Lett.* 478 (2009) 175

¹¹⁰ K. Obata, H. Irie, K. Hashimoto, *Chem. Phys.* 339 (2007) 124

¹¹¹ E. Wang, T. He, L. Zhao, Y. Chen, Y. Cao, *J. Mater. Chem.* 21 (2011), 144

¹¹² D. G. Huang, S. J. Liao, W. B. Zhou, S. Q. Quan, L. Liu, Z. J. He, J. B. Wan, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 853

¹¹³ D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2596

¹¹⁴ R. Long, N. J. English, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 155209

¹¹⁵ W. Wang, C. Lu, Y. Ni, M. Su, W. Huang, Z. Xu, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 8696

détaillées dans cette partie pour la structure de bande, la morphologie et la structure cristalline.

3.1.1. Structure de bande du TiO₂ dopé

Le but du dopage est d'insérer des niveaux électroniques intermédiaires dans la bande interdite du TiO₂ de structure anatase préférentiellement. Ces niveaux intermédiaires se localisent soit proches de la bande de valence (BV), soit proches de la bande de conduction (BC), soit vers le milieu de la bande interdite selon les hétéroatomes utilisés. Les cas du dopage anionique avec N³⁻, du dopage cationique avec Ta⁵⁺ ou Sn⁴⁺ et du co-dopage sont illustrés Figure 15 d'après des calculs effectués par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [109].

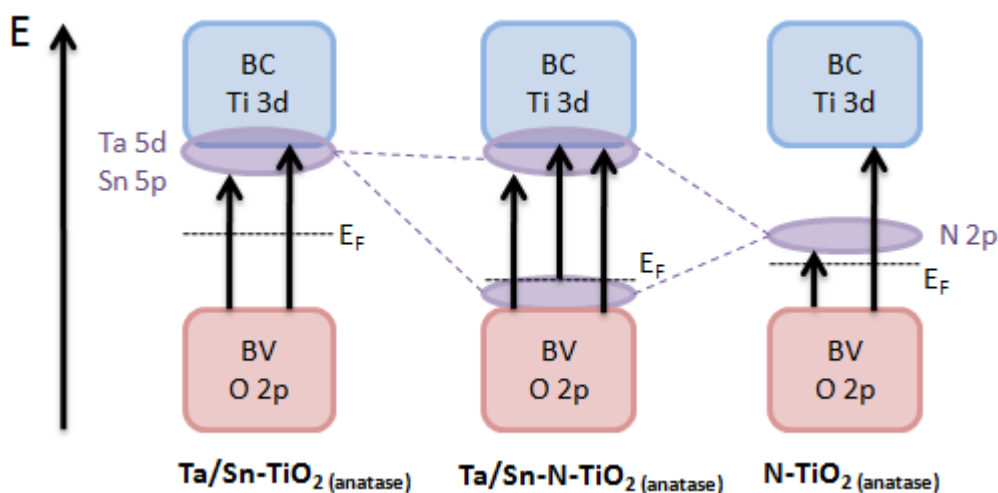


Figure 15 : Schéma de positionnement des niveaux électroniques du TiO₂ anatase dopé avec du Ta, Sn et N ainsi que l'hybridation qu'induit le co-dopage de Ta ou Sn avec N. E_F : énergie du niveau de Fermi.

Pour le dopage anionique à l'azote, les niveaux introduits provenant des orbitales intermédiaires 2p de l'azote se situent vers le milieu de la bande interdite, au-dessus du niveau de Fermi. La largeur de la bande interdite est donc considérablement réduite, ce qui explique son intérêt pour une activation dans le visible. Cependant, ces niveaux agissent comme des centres de recombinaisons de charges et diminuent considérablement l'activité photocatalytique de l'anatase. En effet, remplacer O²⁻ par N³⁻ conduit à des problèmes de compensation de charges qui induisent souvent des structures lacunaires en oxygène, qui agissent alors comme des centres de recombinaisons de charges. D'autres anions non métalliques ont un comportement similaire comme C⁴⁻, S²⁻, P³⁻ mais pas F⁻ car les niveaux énergétiques des orbitales F 2p sont à la même énergie que ceux des orbitales O 2p qui constituent la BV du TiO₂ anatase [116].

Pour le dopage cationique au tantale ou à l'étain consistant à remplacer Ti⁴⁺ par Ta⁵⁺ ou Sn⁴⁺, les niveaux intermédiaires 5d ou 5p forment un continuum avec la bande de conduction du TiO₂. Selon les calculs théoriques réalisées, il y a une faible diminution de la

¹¹⁶ D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiazhnyi, H. Haneda, J. Solid State Chem. 178 (2005) 3293

largeur de la bande interdite [114], voire aucun changement [117,118,119,120]. Les atomes de Ta et Sn agissent aussi comme des pièges à électrons et peuvent diminuer le taux de recombinaison et ainsi augmenter l'activité photocatalytique. Plusieurs cations possèdent les mêmes caractéristiques comme par exemple Ge⁴⁺, Si⁴⁺, Pb⁴⁺, Mo⁶⁺, Nb⁵⁺.

Le co-dopage avec un anion et un cation se résume souvent à une addition des deux niveaux formés. Cependant, dans le cas du co-dopage Ta-N et probablement Sn-N, les orbitales de l'azote et des cations s'hybrident pour former un niveau intermédiaire de N 2p en-dessous du niveau de Fermi qui peut former un continuum avec la bande de valence du TiO₂ anatase. Ainsi le contrôle du rapport Ta/N ou Sn/N permettra une bonne compensation des charges positives et négatives et une stabilité à terme de la structure. La largeur de la bande interdite est alors plus faible que pour un dopage cationique mais plus élevée que pour un dopage anionique. Ce défaut est largement compensé par le taux de recombinaison plus faible qui augmente l'activité photocatalytique.

Le dopage permet de diminuer la largeur de la bande interdite de l'anatase pour que le catalyseur soit actif dans le visible. Selon le résultat voulu, il faut choisir la bonne combinaison d'atomes à ajouter pour éviter d'augmenter le taux de recombinaison. Certains dopants pourraient augmenter le rendement quantique de l'anatase et/ou limiter les recombinaisons même dans l'UV-A en augmentant la conductivité du TiO₂ et en piégeant sélectivement les charges.

3.1.2. Modifications structurelles du TiO₂ dopé

Le dopage n'a pas qu'une influence sur la structure électronique du TiO₂, il insère un hétéroatome dans une maille cristalline ce qui provoque inévitablement des défauts de structure. Ces défauts se retrouvent à toutes les échelles et vont parfois modifier la structure des particules d'anatase ou même la phase cristalline du TiO₂.

Si l'on ajoute des dopants, **la taille et la forme** des nanoparticules peuvent changer :

- Selon l'élément ajouté [121,122].
- Selon le pourcentage de dopant [123,124] (Figure 16 et Figure 17).
- Selon le milieu réactionnel [125] (Figure 18).

¹¹⁷ R. Long, Y. Dai, G. Meng, B. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 8165

¹¹⁸ R. Long, Y. Dai, B. Huang, *J. Phys. Chem. C* 113 (2008) 650

¹¹⁹ A. Weibel, R. Bouchet, S. L. P. Savin, A. V. Chadwick, P. E. Lippens, M. Womes, P. Knauth, *Chemphyschem* 7 (2006) 2377

¹²⁰ G. Darriba, L. Errico, P. Eversheim, G. Fabricius, M. Rentería, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 115213

¹²¹ K. Lee, N.H. Lee, S.H. Shin, H.G. Lee, S.J. Kim, *Mater. Sci. Eng. B* 129 (2006) 109

¹²² A.L. Castro, M.R. Nunes, M.D. Carvalho, L.P. Ferreira, J.-C. Jumas, F.M. Costa, M.H. Florêncio, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1838

¹²³ H. Ichinose, M. Taira, S. Furuta, H. Katsuki, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1605

¹²⁴ E. Traversa, M.L. Di Vona, S. Licocchia, M. Sacerdoti, M.C. Carotta, M. Gallana, G. Martinelli, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19 (2000) 193

¹²⁵ M. Hiranow, K. Matsushima, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 110

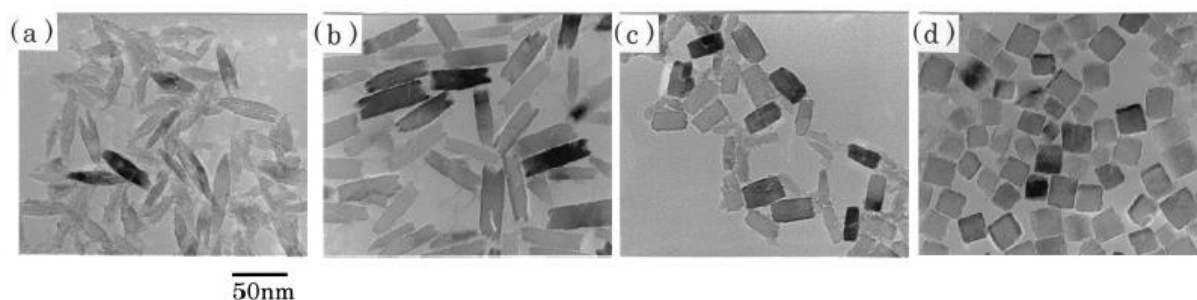


Figure 16 : image de microscopie à transmission (MET) de nanoparticules de TiO_2 (a) non dopées (b) dopées avec 2% de Nb (c) dopées avec 5% de Nb (d) dopées avec 10% de Nb [123].

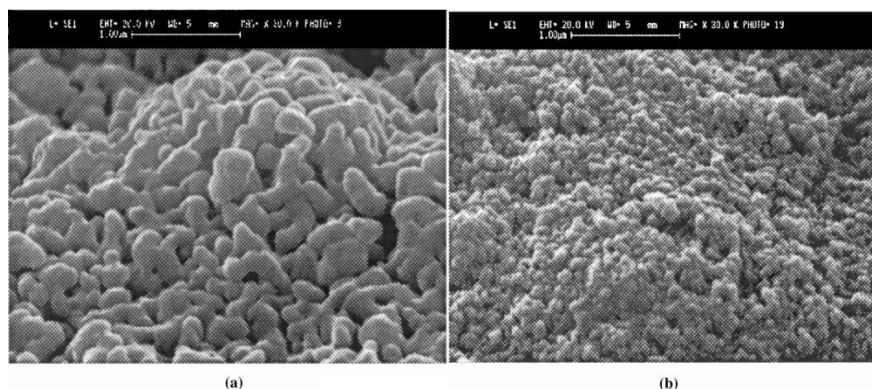


Figure 17 : images MEB d'un film de TiO_2 (rutile) (a) non dopé (b) dopé à 10%at. de Ta [124].

Le dopage peut donc modifier la forme des nanoparticules de TiO_2 en utilisant les mêmes conditions de synthèse. Le changement de forme et de taille du TiO_2 ne semble pas encore bien compris et dépend des conditions expérimentales. Le dopage pourrait ralentir la croissance des cristaux de TiO_2 [126] ou encore agir comme centre de nucléation ce qui augmenterait le nombre de particules par quantité de TiO_2 et donc diminuerait leur taille [127]. Si le cation a une valence plus importante que Ti^{4+} , le nombre de lacune d'oxygène diminuerait et limiterait la croissance des particules [124]. Le dopage pourrait privilégier une croissance d'un plan cristallin particulier et ainsi changer la forme des nanoparticules [128].

La maille du TiO_2 doit s'ajuster aux contraintes induites par l'insertion d'hétéroatomes de diamètre plus large ou plus petit que Ti^{4+} (dopage cationique) ou O^{2-} (dopage anionique). Cette insertion crée plus de défauts dans la maille (lacunes, atomes interstitiels) et peut modifier les paramètres de maille, comme par exemple le dopage au Ta qui augmente le volume de la maille [129].

Le dopage peut également changer la température de transition de phase anatase-rutile : par exemple elle augmenterait pour le Ta, Nb [130,131] et diminuerait pour Sn [132].

¹²⁶ J. Hays, A. Punnoose, R. Baldner, M. H. Engelhard, J. Peloquin, M. K. Reddy, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 075203

¹²⁷ H. Liang, J. M. Raitano, G. He, A. J. Akey, I. P. Herman, L. Zhang, S.-W. Chan, *J. Mater. Sci.* 47 (2011) 299

¹²⁸ G. Liu, H. G. Yang, J. Pan, Y. Q. Yang, G. Q. M. Lu, H.-M. Cheng, *Chem. Rev.* 11 (2014) 9559

¹²⁹ K. Kajihara, T. Yao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 1979

¹³⁰ M. Sacerdoti, M. C. Dalconi, M. C. Carotta, B. Cavicchi, M. Ferroni, S. Colonna, M. L. Di Vona, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1781

¹³¹ K. V. Baiju, P. Shajesh, W. Wunderlich, P. Mukundan, S. R. Kumar, K. G. K. Warriar, *J. Mol. Catal. A Chem.* 276 (2007) 41

D'après une publication, la transition de phase anatase rutile se ferait à plus basse température pour les ions métalliques dont les oxydes ont une température de fusion plus faible que le TiO₂ et à plus haute température pour une température de fusion plus haute [133].

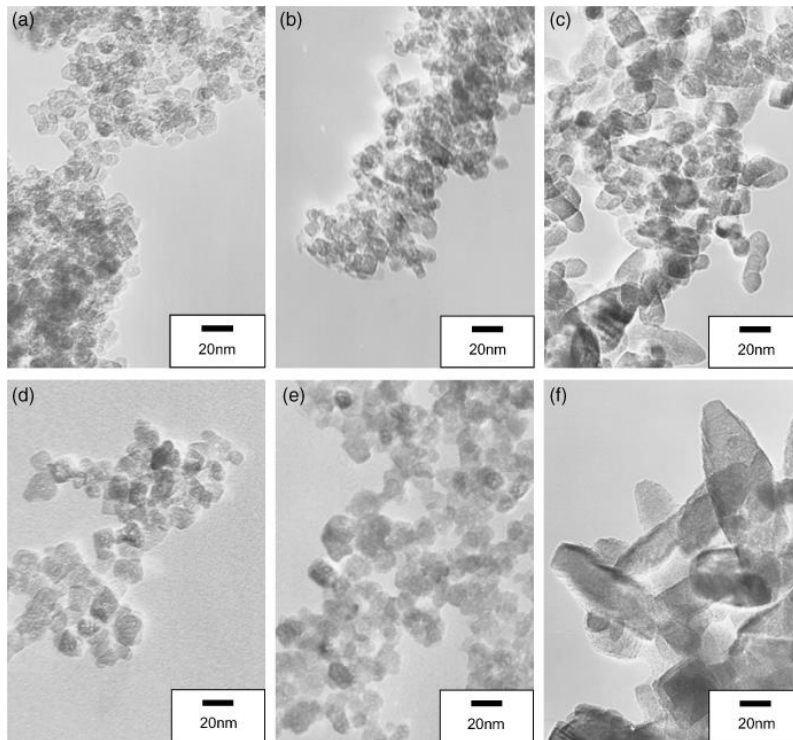


Figure 18 : image MET de nanoparticules de TiO₂ sans dopage (a) dans un milieu réactionnel neutre (b) avec de l'urée (c) avec de l'ammoniaque et de nanoparticules de TiO₂ dopées à 10% de Nb (d) dans un milieu réactionnel neutre (e) avec de l'urée (f) avec de l'ammoniaque [125].

4. Synthèse du TiO₂ dopé

Globalement, il existe des méthodes physiques et chimiques pour la synthèse de TiO₂ dopé. Les procédés physiques consistent à insérer les hétéroatomes directement dans le TiO₂ comme par implantation ionique [134] ou à synthétiser le TiO₂ par méthode physique en y ajoutant les hétéroatomes comme par pulvérisation cathodique (« sputtering ») [135], par plasma [136], par évaporation sous ultra-vide [137] ou assistée par un canon à électron [138]. Les procédés chimiques de synthèse pour insérer des hétéroatomes dans la structure de TiO₂ sont généralement identiques ou proches des procédés de synthèse du TiO₂ avec un ajout d'un précurseur de dopant au cours de la synthèse. Cet ajout peut être effectué en même temps que la formation du TiO₂ ou pendant l'étape de calcination. L'ajout après

¹³² Y. Cao, T. He, L. Zhao, E. Wang, W. Yang, Y. Cao, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 18121

¹³³ J. Sun, X. Wang, J. Sun, R. Sun, S. Sun, L. Qiao, *J. Mol. Catal. A Chem.* 260 (2006) 241

¹³⁴ A. L. Stepanov, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 30 (2012) 150

¹³⁵ W. Zhang, Y. Li, S. Zhu, F. Wang, *Surf. Coat. Technol.* 182 (2004) 192

¹³⁶ S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant, A. J. Kellock, N. Ruzycski, D. L. Ederer, U. Diebold, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3467

¹³⁷ J.-M. Wu, H. C. Shih, W.-T. Wu, *Chem. Phys. Lett.* 413 (2005) 490

¹³⁸ T.-S. Yang, M.-C. Yang, C.-B. Shiu, W.-K. Chang, M.-S. Wong, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 3729

synthèse est possible mais la distribution des hétéroatomes à la surface peut conduire à la formation de « clusters » d'oxydes métalliques [139]. Le but de la synthèse est de disperser les hétéroatomes de façon homogène dans la structure du TiO₂ sans former de nouvelles phases d'oxydes de l'élément dopant autre que l'anatase ou le rutile. Les différents modes de synthèses sont détaillés pour le dopage anionique à l'azote et le dopage cationique au tantale et à l'étain. Ces synthèses peuvent être transposées à d'autres hétéroatomes en modifiant le précurseur.

4.1. Dopage anionique

Le dopage anionique est assez complexe à effectuer car les éléments dopants sont légers et peuvent facilement se décomposer en gaz durant le traitement thermique, comme l'azote qui forme de l'ammoniaque ou du diazote. De plus ces atomes peuvent se placer à différentes positions dans la maille du TiO₂, comme en substitution d'un atome d'oxygène, en insertion dans la maille cristalline ou en adsorption à la surface du TiO₂ [140]. La méthode de synthèse doit donc correctement insérer les atomes pour que le dopage soit efficace. Les différentes voies de synthèses existantes dans la littérature sont exposées dans le Tableau 4. Deux méthodes se distinguent pour ajouter le précurseur :

- Soit directement dans la synthèse du TiO₂, que ce soit par voie sol-gel ou solvothermale. Dans ce cas les précurseurs sont variés : NEt₃, TiN, NH₃ aqueux, diéthanolamine, Urée, N₂H₄.H₂O, C₂H₄(NH₂)₂, NH₄OH, mélamine, EDTA, N(EtOH)₄, Thiourea, NH₄NO₃, N(C₂H₅)₃, N(CH₃)₄OH. La calcination est souvent faite sous air à des températures comprises entre 300 et 800°C ou avec une atmosphère inerte (N₂, Ar).
- Soit pendant le traitement thermique sous une atmosphère réactive. Pour les calcinations dans un four, seul NH₃ est utilisé, dilué dans un gaz inerte. Pour les traitements par pulvérisation cathodique (« sputtering ») ou plasma, du diazote est ionisé avec de l'argon ou de l'ammoniaque gazeux.

Tableau 4 : Différentes voies de synthèse du TiO₂ dopé à l'azote. TIP : isopropoxyde de titane, aq : solution aqueuse, DEA : diéthanolamine, EDTA : acide éthylène diamine tétraacétique, P25, UV100, ST01 : TiO₂ commerciaux. * Les références sont repertoriées dans le Tableau 8 en fin de partie pour plus de visibilité.

Ref*	Synthèse	Précurseur TiO ₂	Précurseur N	Calcination	Température calcination / °C
1	Micro-onde	P25	NH ₃ gaz	Ar,80%/NH ₃ ,20% 70 ml/min	500-700
2	Sol-gel	TIP	NEt ₃	Air	450
3	Solvothermale	TiN	TiN	?	?
4	Sol-gel	[CH ₃ CH ₂ OCOC H=C(CH ₃)O] ₂ Ti(OiPr) ₂	NH ₃ aq	Air	300 - 700
5	Calcination	P25	NH ₃ gaz	NH ₃	600

¹³⁹ G. Liu, L. Wang, H. G. Yang, H.-M. Cheng, G. Q. M. Lu, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 831(p.836-837)

¹⁴⁰ S. Lee, I.-S. Cho, D. K. Lee, D. W. Kim, T. H. Noh, C. H. Kwak, S. Park, K. S. Hong, J.-K. Lee, H. S. Jung, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 213 (2010) 129

Ref*	Synthèse	Précurseur TiO ₂	Précurseur N	Calcination	Température calcination / °C
6	Sol-gel	TIP	DEA, Urée, NEt ₃	N ₂	800
7	Sol-gel	TIP	NEt ₃	Air	550
8	Réduction H ₂	TiO ₂ anatase	NH ₃ gaz	1) NH ₃ 2) H ₂	1) 450 2) 450-550
9	Sputtering	TiO ₂ fritté	N ₂	Ar/N ₂ (75-130 W)	300
10	Sol-gel	TIP, TiCl ₄	NH ₃ aq	O ₂ , 30 ml/min	350
11	Calcination	P25, UV 100, TiCl ₄	Urée, NH ₃	1) Ar 2) NH ₃ 3) Ar	600
12	Sol-gel	TIP	NEt ₃ , N ₂ H ₄ .H ₂ O, C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂ , NH ₄ OH, Urée	Air	300
13	Calcination	TiO ₂ nanoparticules	NH ₃ gaz	1) Ar 2) NH ₃ 3) Ar	700
14	Sol-gel	TIP	Mélatamine	Air	400 - 700
15	Sol-gel	Ti(OBu) ₄	NH ₃ aq	Air	350
16	Sol-gel	TIP	Urée	Air	400
17	Sol-gel	Ti(C ₈ H ₁₇ O ₂) ₄	Na ₂ EDTA	Air	500
18	Sol-gel / Hydrothermale	Ti(OBu) ₄	N(EtOH) ₄	Air	300 - 500
19	Sputtering	TiO ₂	N ₂	N ₂ (40%)/Ar	550
20	Calcination	ST01	NH ₃ gaz	NH ₃	550 - 600
21	Sol-gel	TIP	NEt ₃	-	-
22	-	-	-	-	-
23	Sol-gel	TiCl ₃	NH ₃ aq	Air	400 - 600
24	Sol-gel	TIP	NEt ₃ / NH ₃ gaz	NH ₃ (80%)/Ar	550
25	Sol-gel	TIP	NH ₄ Cl	Air	500
26	Microémulsion hydrothermale	T(OBu) ₄	NEt ₃ / Urée / Thiocarbamide / N ₂ H ₄ .H ₂ O	-	-
27	Sol-gel	TiCl ₄	EDTA	Air	400
28	Sol-gel	Ti(OBu) ₄	NH ₃ aq	Air	400 - 800
29	Sol-gel	Ti(OBu) ₄	NH ₄ NO ₃ / NH ₃ aq	Air	400
30	Hydrothermale	TIP	NH ₃ gaz / NH ₄ OH aq	Air - NH ₃	450 - 400
31	Milling	P25	C ₆ H ₁₂ N ₄ / NH ₃ gaz	Air	500
32	Sol-gel	TIP	NH ₃ aq	Air ?	400
33	Sol-gel	TIP	N(C ₂ H ₅) ₃ / N(CH ₃) ₄ OH	Air ?	400 - 800
34	Sol-gel	TiCl ₄	Urée	Air ?	550

Ref*	Synthèse	Précurseur TiO ₂	Précurseur N	Calcination	Température calcination / °C
35	Plasma / Calcination	P25	NH ₃ /N ₂ plasma / NH ₃ gaz	NH ₃	500

La difficulté de la première méthode est de bien insérer l'azote dans la maille du TiO₂ pour ne pas qu'il se décompose lors du traitement thermique. Une calcination à basse température ou sous atmosphère inerte peut limiter ce phénomène. Pour la deuxième méthode, il faut que l'azote puisse être en interaction avec TiO₂ et diffuser dans tout le volume pour doper le TiO₂. Une température de calcination supérieure à 500°C est souvent nécessaire ou des conditions particulières comme un chauffage micro-onde, une atmosphère réductrice ou des purges avec de l'argon. La pulvérisation cathodique permet d'obtenir un dopage homogène mais ne permet que la création de couches minces, avec une faible quantité de catalyseur.

4.1.1. Dopage cationique

Le dopage cationique utilise les mêmes procédés que le dopage anionique sauf que le dopant ne peut pas être introduit en phase gazeuse lors d'une post-calcination dans un four. La quantité de dopant ajouté est plus facilement contrôlable dans le cas du dopage cationique car les ions métalliques ne peuvent pas former d'espèces volatiles. En effet, contrairement au dopage anionique, les hétéroatomes des cations métalliques sont lourds et ne forment pas de gaz dans les conditions de synthèse standard du TiO₂. Ils peuvent cependant former des oxydes s'ils ne s'insèrent pas correctement dans la maille du TiO₂. Dans ce cas, on peut observer l'obtention d'hétérojonctions entre TiO₂ et l'oxyde de métal de transition. Cependant cette voie n'est pas l'objectif de ce travail de thèse.

Les deux dopants choisis dans ce travail de thèse pour le dopage cationique sont le tantale (V) et l'étain (IV). Ces deux cations ont des masses différentes mais sont proches du titane (IV) quant à leur taille (Tableau 5) : cette similitude permet au Ta⁵⁺ et Sn⁴⁺ de se substituer au Ti⁴⁺. La substitution permet de conserver la maille cristalline du TiO₂ et ainsi d'éviter la présence de nombreux défauts qui interféreraient avec les propriétés attendues du dopage. Le but de la synthèse est donc d'éviter une insertion du dopant en-dehors des sites du Ti⁴⁺.

Tableau 5 : Rayon cristallin des cations¹⁴¹

Ion	Ti ⁴⁺	Ta ⁵⁺	Sn ⁴⁺
Coordination	VI	VI	VI
Rayon / Å	0,745	0,78	0,83

Pour le dopage au Ta, le Tableau 6 répertorie les différentes possibilités de synthèse sol-gel ou solvothermale du TiO₂ dopé par Ta⁵⁺ dans la littérature. Les synthèses ont été réalisées par voie sol-gel ou hydrothermale. Le précurseur utilisé est soit un alkoxyde de

¹⁴¹ R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* 32 (1976) 751

tantale ou le chlorure de tantale. Le pourcentage atomique de Ta est assez large de 0,05 à 10%. Après 10%, la teneur en Ta est trop importante et forme des agrégats de Ta₂O₅. Dans la littérature, les précurseurs de Ti sont classiques et la réaction de formation du TiO₂ se fait avec l'eau en catalyse acide ou basique, sauf une synthèse où du Ti³⁺ est oxydé par de l'eau oxygénée. Le TiO₂ forme des nanoparticules ou est déposé en couche mince et forme un film ou des nanotubes selon les applications.

Tableau 6 : Différentes voies de synthèse du TiO₂ dopé au tantale. * Les références sont répertoriées dans le Tableau 8 en fin de partie pour plus de visibilité.

Ref*	Méthode	Précurseur Ta	Quantité Ta/Ti	Précurseur Ti	Solvant	Catalyseur	Forme finale
36	Hydrothermale	Ta(OBu) ₅	1 at%	Ti(OBu) ₄	Butanol/ Acétone	acide acétique	Couche mince
37	Hydrothermale	TaCl ₅	0,83 at%	TiCl ₄	Toluène	HCl	Nanotubes
38	Sol-gel	Ta(OEt) ₅	5, 10 at%	Ti(OiPr) ₄	Éthanol	-	Couche mince
39	Sol-gel	TaCl ₅	0,05 - 5 at%	TiCl ₄	HNO ₃ /HCl /H ₂ O 40/10/50	NH ₃ (aq)	Nanoparticules
40	Sol-gel	Ta ₂ (C ₂ O ₄) ₅	1, 2, 5, 10 at%	TiOSO ₄	H ₂ O	NH ₃ (10%aq) puis HNO ₃ (10%)	Nanoparticules
41	Sol-gel	Ta(OEt) ₅	10, 20 wt%	Ti(OiPr) ₄	Ethanol/A cétylacéto ne	CH ₃ CH ₂ COOH	Couche mince
42	Sol-gel	Ta(OEt) ₅	10 at%	Ti(OiPr) ₄	Éthanol	-	Nanoparticules
43	Sol-gel	TaCl ₅	0,2 - 2,4 at%	Ti(OiPr) ₄	Éthanol	HCl/HNO ₃ / DEA	Couche mince
44	Sol-gel	TaCl ₅	0,07 - 1,79 at%	Ti(OiPr) ₄	Éthanol	HNO ₃	Couche mince
45	Sol-gel	TaCl ₅	1, 4, 7, 9 at%	TiCl ₃	H ₂ O / DBS + H ₂ O ₂	HCl	Nanoparticules

Pour le dopage à l'étain, le Tableau 7 répertorie les différentes possibilités de synthèse sol-gel ou solvothermale du TiO₂ dopé par Sn⁴⁺ dans la littérature. De nombreuses synthèses ont été expérimentées : des synthèses sol-gel et hydrothermales classiques sont retrouvées ainsi que des synthèses par dépôt en phase vapeur (CVD) où l'eau est introduite sous forme gazeuse ou une synthèse par chauffage micro-ondes. L'étain peut être sous deux degrés d'oxydation (2 ou 4) et les précurseurs sont toujours des alkoxydes ou des chlorures. A la différence du Ta, la formation du TiO₂ est parfois réalisée sans ajout d'eau : le précurseur réagit alors avec le solvant ou les contre-ions des précurseurs. Cela peut être expliqué par la forte réactivité des précurseurs d'étains non hydrolysés avec l'eau.

Tableau 7 : Différentes voies de synthèse du TiO₂ dopé à l'étain. * Les références sont répertoriées dans le Tableau 8 en fin de partie pour plus de visibilité.

Ref*	Méthode	Précurseur Sn	Quantité Sn/Ti	Précurseur Ti	Solvant	Réactif	Catalyseur
46	Sol-gel	Sn(OAc) ₄	5, 10, 20 at%	Ti(OiPr) ₄	Hexane	-	AcOH
47	Hydrothermale	SnCl ₄	5 at%	Ti(OiPr) ₄	n-propanol	H ₂ O	HCl
48	Hydrothermale	SnCl ₄	12,5 50 at%	Ti(OBu) ₄	H ₂ O	H ₂ O	HCl
49	Sol-gel	SnCl ₄	1, 1,5 3 at%	Ti(OBu) ₄	EtOH	EtOH	-
50	Sol-gel	SnBu ₃ Cl	15, 30 wt%	TiCl ₄	EtOH	H ₂ O	NH ₄ OH
51	Hydrothermale	SnCl ₄ , 5H ₂ O	0 - 10 at%	Ti(SO ₄) ₂	H ₂ O	H ₂ O/ H ₂ O ₂	NH ₃ (aq)
52	Sol-gel (micro-ondes)	SnCl ₄	0 - 18 at%	TiCl ₄	H ₂ O	H ₂ O	Urée
53	Solvothermale	SnCl ₄ , 5H ₂ O	10 at%	Ti(SO ₄) ₂	H ₂ O / H ₂ O- EtOH - BuOH	H ₂ O/ H ₂ O ₂	NH ₃ (aq)
54	CVD	SnCl ₄	3 - 13 at%	TiCl ₄	-	H ₂ O (gaz)	-
55	Sol-gel	SnCl ₂ , 2H ₂ O	1 - 30 at%	Ti(OBu) ₄	EtOH / EtAcAc	H ₂ O	HNO ₃
56	Hydrothermale	SnCl ₄	5 at%	Ti(OBu) ₄	H ₂ O	H ₂ O	HCl
57	Hydrothermale	SnCl ₄	5 at%	Ti(OiPr) ₄	n-propanol	H ₂ O	-
58	Sol-gel	SnCl ₄	2,5 at%	Ti(OBu) ₄	EtOH	H ₂ O	HNO ₃
59	Sol-gel	SnCl ₄	1, 2, 3, 4, 5 at%	Ti(OBu) ₄	EtOH	H ₂ O	-
60	Sol-gel	SnCl ₄	1, 3, 5 at%	Ti(OBu) ₄	EtOH	H ₂ O	HNO ₃
61	Hydrothermale	SnCl ₄	5 at%	Ti(OBu) ₄	H ₂ O	H ₂ O	HCl
62	Sol-gel	SnCl ₄	13 at%	Ti(OBu) ₄	EtOH	H ₂ O	HCl
63	CVD	SnCl ₂ , 2H ₂ O	1 at%	Ti(OBu) ₄	isoamyl acetate	H ₂ O (gaz)	-
64	Sol-gel	SnCl ₂ , 2H ₂ O	9 - 23 at%	Ti(OiPr) ₄	H ₂ O	H ₂ O	AcOH
65	Solvothermale	Ph ₃ SnOH	11 - 20 at%	TiCl ₄	CH ₂ Cl	Ph ₃ SnOH	-

4.1.2. Co-dopage

Le co-dopage s'effectue simplement en combinant une synthèse de dopage anionique avec une synthèse de dopage cationique. Les précurseurs peuvent être ajoutés en même temps, par exemple dans la solution initiale, ou séparément, par exemple le cation en solution et l'anion lors de la calcination. Un précurseur peut parfois apporter deux hétéroatomes comme le thiocarbamide qui possède deux atomes d'azote et un atome de soufre. La difficulté de ces synthèses est de trouver le bon dosage entre les deux

hétéroatomes et de les distribuer de façon homogène dans le TiO₂ pour que l'interaction voulue entre les deux ions se crée, comme l'hybridation des orbitales 2p de N et 5d du Ta.

4.2. Les applications du TiO₂ dopé

Dans la littérature, le dopage du TiO₂ a été essentiellement réalisé pour augmenter la conductivité du TiO₂ pour des applications en lien avec l'électronique et pour augmenter son activité photocatalytique dans le domaine du visible.

Le dopage a permis d'élargir les possibilités d'utilisation du TiO₂ en utilisant ses propriétés semi-conductrices pour l'électronique. Il peut être utilisé pour des détecteurs de gaz [142] avec comme avantages d'être stable à haute température (>400°C) et peu sensible à l'humidité. Il peut servir de cathode pour les cellules photovoltaïques et améliorer leur rendement [143], il est aussi présent dans les piles à combustibles [144].

Les premiers dopages à l'azote ont montré que l'absorption de la lumière visible était favorisée. Malheureusement ce gain d'activité dans le visible est souvent accompagné par une chute dans l'UV-A [145]. Depuis, l'ajout de nouveaux dopants permet d'utiliser le photocatalyseur sous lumière solaire [146], mais il modifie d'autres propriétés du catalyseur (cf. 3.1.2) et améliore l'activité catalytique, même sous UV-A [147]. Le dopage est donc maintenant aussi utilisé pour obtenir un meilleur rendement de photo-oxydation d'un composé.

4.3. Difficultés rencontrées lors du dopage

Malgré toutes ses qualités théoriques, le dopage du TiO₂ est souvent difficile à réaliser en pratique. Il faut souvent optimiser les paramètres de synthèse qui permettront un dopage homogène, avec une insertion en substitution et en limitant les défauts.

L'insertion du dopant dans la maille de TiO₂ est primordiale pour « coller » avec les modèles théoriques. La difficulté expérimentale à mettre en évidence la position de l'élément dopant dans la maille de TiO₂ constitue un problème majeur.

La diffraction des rayons X (DRX) permet de vérifier s'il n'y a pas d'autre(s) phase(s) cristalline(s) présente(s) à plus de 5% massique dans l'échantillon. Elle permet de mesurer la taille de la maille cristalline de l'anatase ou du rutile et ainsi de regarder globalement s'il y a une distorsion causée par le dopage mais cette méthode est peu précise et moyenne tout l'échantillon.

¹⁴² E. Traversa, M. L. Di Vona, S. Licocchia, M. Sacerdoti, M. C. Carotta, M. Gallana, G. Martinelli, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19 (2000) 193

¹⁴³ (a) X. Feng, K. Shankar, M. Paulose, C. A. Grimes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 48 (2009) 8095 (b) J. Liu, H. Yang, W. Tan, X. Zhou, Y. Lin, *Electrochim. Acta* 56 (2010) 396

¹⁴⁴ K.-W. Park, K.-S. Seol, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2256

¹⁴⁵ H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5483

¹⁴⁶ K. Lee, N. H. Lee, S. H. Shin, H. G. Lee, S. J. Kim, *Mater. Sci. Eng. B* 129 (2006) 109

¹⁴⁷ (a) Y. Cao, W. Yang, W. Zhang, G. Liu, P. Yue, C. W. Bay, H. Kong, *New J. Chem.* 28 (2004) 218 (b) M. Hirano, K. Matsushima, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 110

Les techniques qui permettent de mesurer les caractéristiques des liaisons chimiques sont aussi utilisées car les liaisons dopant-oxygène sont différentes selon l'insertion du dopant. On peut aussi essayer de trouver des liaisons dopant-titane. Dans ce cas la **spectrométrie photoélectronique X (XPS)** est souvent utilisée mais elle a une résolution généralement faible et reste une analyse de surface.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) ou la **résonance magnétique nucléaire (RMN)** en phase solide peuvent être de bonnes méthodes d'analyse de la position des hétéroatomes car elles sont très sensibles au micro-environnement des atomes (para)magnétiquement actifs étudiés [148].

La spectroscopie Mössbauer peut aussi être une alternative pour étudier la structure hyperfine du catalyseur avec une grande sensibilité. Ces trois techniques permettraient de déterminer si les hétéroatomes sont en position de substitution ou en position interstitielle ou non insérés dans la maille de TiO_2 . Cependant elles ne peuvent pas être réalisées avec tous les éléments et ne sont pas courantes dans le domaine des matériaux photocatalytiques.

La microscopie électronique en transmission permet l'observation des nanoparticules et peut détecter des phases différentes, même à de très petites concentrations (<5%). La microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) est assez précise pour observer les plans cristallographiques de l'anatase ou du rutile. Cette technique permettrait de localiser les hétéroatomes par une distorsion de ces plans.

L'insertion d'hétéroatomes induit de nombreux défauts dans le TiO_2 . Ces défauts sont souvent négligés dans les études théoriques et peuvent changer le comportement du catalyseur. Il y a des défauts ponctuels dans les mailles cristallines : insertions interstitielles, lacunes. Lorsque le degré d'oxydation de l'hétéroatome est différent de celui du Ti^{4+} ou de O^{2-} , ces défauts sont inévitables. Les lacunes ou insertions d'oxygène créent des niveaux intermédiaires dans la bande interdite du TiO_2 qui peuvent interagir avec les hétéroatomes et permettent une adsorption dans le visible en plus du dopage [149]. Les distorsions des mailles peuvent aussi conduire à l'apparition de nouvelles phases ou de joints de grains qui agissent comme centres de recombinaison et diminuent l'activité photocatalytique du catalyseur.

La mesure de la structure de bande du TiO_2 dopé et de la largeur de sa bande interdite de façon précise est aussi complexe. L'absorption de photons par spectrophotométrie UV-visible est une technique couramment utilisée mais qui reste peu précise (à 0,1 eV). Une sphère d'intégration peut être ajoutée pour l'analyse des poudres. Des techniques plus précises sont possibles mais peu exploitées comme la spectrométrie photoélectronique UV (UPS). Puisque ces analyses mesurent une moyenne sur toutes les mailles, dont certaines sont dopées et d'autres non, plus le pourcentage de dopant augmente, plus la largeur de la bande interdite diminue si le dopage induit des niveaux supplémentaires dans la bande interdite. Il est souvent difficile de savoir si cette diminution vient du dopage ou des défauts

¹⁴⁸ N. Kim, J. Stebbins, *Chem. Mater.* 23 (2011) 3460

¹⁴⁹ H. Kamisaka, T. Hitosugi, T. Suenaga, T. Hasegawa, K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 34702

ou d'une autre phase cristalline [150]. La Figure 19 répertorie l'énergie des bandes interdites de TiO_2 dopé à l'azote selon le pourcentage d'azote. Une grande disparité existe entre les différentes publications avec des énergies de 3,07 à 1,35 eV pour 3% d'azote, ce qui montre la difficulté d'établir une équation globale pour estimer l'effet du dopage sur la bande interdite.

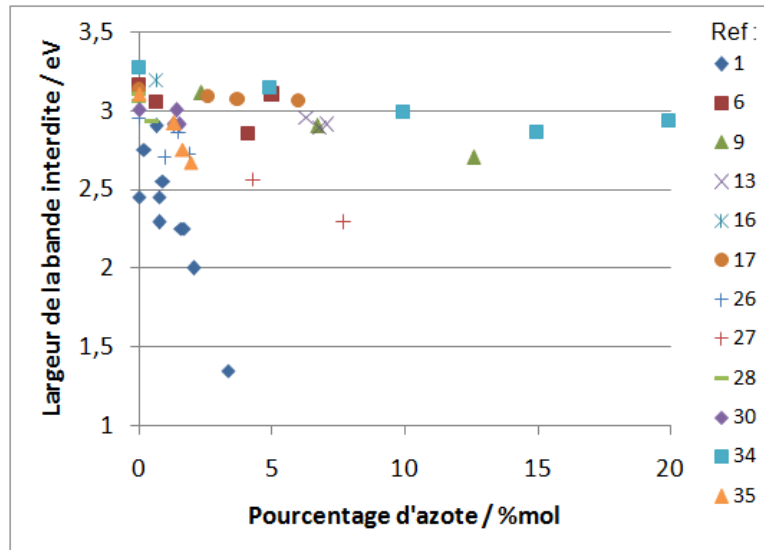


Figure 19 : Énergie de la largeur de la bande interdite du TiO_2 dopé à l'azote selon les publications et la concentration en azote. Les références se rapportent au Tableau 4. * Les références sont celles du Tableau 4 et sont répertoriées dans le Tableau 8 en fin de partie pour plus de visibilité.

Le dopage du TiO_2 a permis d'élargir les différentes possibilités de modifier le TiO_2 pour améliorer son activité photocatalytique. Il reste néanmoins des zones à éclaircir concernant son influence sur le TiO_2 : les protocoles de synthèses sont nombreux et ne conduisent pas au même résultat. Les études théoriques sur les structures de bande sont de plus en plus complètes et avec des mesures expérimentales précises en comparaison, elles pourraient éclaircir les différentes interrogations restantes comme pourquoi les propriétés du TiO_2 dopé changent selon la synthèse effectuée ?

5. Supports pour photocatalyseurs

Pour que les photocatalyseurs puissent être employés en dehors des laboratoires, ils doivent être immobilisés de manière solide et durable sur un support adéquat pour leurs applications.

5.1. Couches minces et méthodes de dépôt du catalyseur

Pour protéger une surface de toute contamination ou utiliser un support macroscopique, on peut les recouvrir d'une couche de photocatalyseur. Les méthodes de dépôts sont variées et dépendent de la surface à traiter et de son utilisation. Différents procédés sont mis en place dans le but de faire adhérer le dépôt sur la surface [151].

¹⁵⁰ N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24287

¹⁵¹ A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515

La méthode de dépôt la plus utilisée est **l'imprégnation** d'une solution contenant le catalyseur sur le support. Cette imprégnation peut se réaliser par dip-coating, spin-coating ou spray [152]. Il est parfois possible de réaliser la synthèse du catalyseur directement en présence du support. Le catalyseur adhère à la surface grâce à des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogènes (notamment avec les groupements hydroxyle des oxydes) ou des liaisons covalentes par l'intermédiaire de réactions acido-basiques par exemple. Un deuxième traitement est souvent nécessaire comme une calcination pour fixer le catalyseur.

Une autre méthode est d'utiliser soit un support quelconque qui permet de faire croître le catalyseur par épitaxie [153], soit un support de la même nature que le catalyseur et en le structurant et/ou l'oxydant par lithographie ou anodisation [154]. Ces méthodes sont principalement utilisées dans le domaine de l'énergie (photovoltaïque, water splitting) ou pour des détecteurs car le support, généralement conducteur, permet le passage d'un courant électrique.

Le catalyseur peut aussi être déposé sur un support **sous forme de vapeur**. Dans ce cas, les techniques possibles sont la pulvérisation cathodique (sputtering), le dépôt chimique en phase vapeur - assisté par plasma, le cas échéant - l'évaporation sous ultra-vide ou par canon à électron. Mais Tous les supports ne sont malheureusement pas compatibles avec ces techniques au demeurant très efficaces.

Une technique innovante pour déposer des couches minces de catalyseur « **couche par couche** » ou « **layer by layer** » a été mise au point par G. Decher [155]. Elle consiste à déposer respectivement une couche d'un électrolyte chargé positivement puis d'un électrolyte chargé négativement. Ces couches, assemblées par interactions électrostatiques sont très fines et homogènes. Une application de cette technique est la fabrication de tissus auto-décontaminants [156].

5.2. Supports pulvérulents à grande surface spécifique

Les supports sont des structures solides qui permettent de fixer le photocatalyseur afin de l'immobiliser. Plus la structure a une surface spécifique importante, plus la quantité de catalyseur déposé peut être importante. Les matériaux à haute surface spécifique comme le carbone ou la silice sont privilégiés. L'objectif visé par le dépôt du photocatalyseur sur un matériau pulvérulent à grande surface spécifique est d'associer des propriétés d'adsorption aux propriétés photocatalytiques.

Le charbon actif a une très grande surface spécifique (supérieure à 500 m²/g) et permet la diffusion des molécules à oxyder dans la porosité du support [157]. Plus récemment, du TiO₂ ou ZnO et des particules d'Or ou de Pt ont été dispersés entre des

¹⁵² S. M. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen, J. Ma, *J. Mater. Sci. Technol.* 18 (2002) 211

¹⁵³ B. Liu and E. S. Aydil, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3985

¹⁵⁴ G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C. A. Grimes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 2011

¹⁵⁵ G. Decher, *Science* 29 (1997) 1232

¹⁵⁶ M. Grandcolas, L. Sinault, F. Mosset, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, *Appl. Catal. A Gen.* 391 (2011) 455

¹⁵⁷ X. Wang, Y. Liu, Z. Hu, Y. Chen, W. Liu, G. Zhao, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 1061

feuillet de graphène qui peuvent être immobilisés sur une couche mince et utilisés pour la production d'énergie [158]. L'avantage du charbon actif et des autres produits carbonés est leur grande capacité d'adsorption qui permet de « piéger » les molécules à éliminer : son utilisation dans les masques à gaz est bien connue. Le carbone est inactif chimiquement, ce qui évite les réactions indésirables avec le catalyseur ou les réactifs. Ces supports tolèrent difficilement une température élevée et des conditions oxydantes avec une oxydation à partir de 220°C et une auto-inflammation vers 400°C [159].

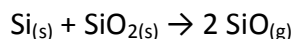
L'alumine sous sa forme $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est aussi utilisée comme support avec une surface spécifique élevée (plus de 200 m²/g) et une structure mésoporeuse [160]. Elle possède des groupements oxygénés qui interagissent avec le Ti de TiO₂ pour une bonne adhésion du catalyseur. Elle peut facilement être mise en forme en tant que support macroscopique, très stable mécaniquement et thermiquement. Cependant, l'alumine peut se dissoudre en milieu basique et est sensible aux milieux corrosifs. La présence de composé soufrés forme des sulfates et détruit l'alumine [161]. Ce support est donc contre-indiqué avec les agents chimiques qui sont corrosifs et peuvent contenir du soufre.

5.3. Supports monolithiques

Les supports monolithiques sont constitués d'un seul bloc pour être facilement manipulables sans dispersion du catalyseur. Ils ont une structure alvéolaire pour permettre la pénétration de la lumière à travers le support. Les principaux types de supports utilisés en photocatalyse sont les zéolithes, les mousses de carbure de silicium (SiC) et des structures monolithiques alvéolaires à base de céramiques ou de métaux.

Les zéolithes sont des structures alvéolaires composées de silice et d'alumine avec une surface spécifique élevée (100-800 m²/g). La taille et la forme des canaux ainsi que l'acidité de la surface dépendent des conditions de synthèse. Le photocatalyseur peut facilement se lier à la silice par ses groupement hydroxyles et des molécules photosensibles peuvent y être ajoutées [162]. Ces supports sont donc modulables et permettent tout type d'applications. Leur point faible est que ces petites structures peuvent difficilement former un monolithe de diamètre macroscopique, de l'ordre du cm (Figure 20).

Le SiC est un solide thermodynamiquement stable et chimiquement inerte. Selon sa méthode de préparation, il peut prendre différentes formes macroscopiques, ce qui le rend très intéressant comme support. Un procédé utilisé par l'entreprise SICAT® à « mémoire de forme » consiste à traiter une mousse carbonée avec des vapeurs de SiO pour former des mousses de $\beta\text{-SiC}$ qui gardent leur forme de départ (Figure 20) [163], d'après les réactions chimiques suivantes :



¹⁵⁸ P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 520

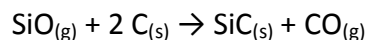
¹⁵⁹ (a) A. Bagreev, T. J. Bandosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 530 (b) Y. Suzin, L. C. Buettner, C. A. Le DuC, *Carbon* 37 (1999) 335

¹⁶⁰ J. Cejka, *Appl. Catal. A* 254 (2003) 327

¹⁶¹ T. A. Krieger, K. Vezetéknev, *React. Kinet. Catal. L.* 75 (2002) 141

¹⁶² S. Anandan, M. Yoon, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 4 (2003) 5

¹⁶³ M. J. Ledoux, J. Guille, S. Hantzer, D. Dubots, U.S. Pat No. 4914070 (1990)



Un autre procédé part de SiO_2 et introduit le carbone par réaction à l'interface entre le graphite et la silice qui forment le SiC [164]. Des microtubes de TiO_2 ont pu être synthétisés sur le SiC avec cette technique [165].

Le SiC possède une couche de SiO_2 en surface avec des groupements hydroxyles qui permettent l'accroche du TiO_2 par des liaisons hydrogènes. Il est stable thermiquement jusqu'à 800°C et résistant mécaniquement et à la corrosion. Sa surface spécifique étant plus faible que les supports pulvérulents (environ $20 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les supports alvéolaires), il peut ainsi adsorber des composés sur sa surface en plus faible quantité.

De nombreux autres supports monolithiques sont utilisés en recherche ou dans l'industrie. Ils sont généralement en forme de réseau de tubes ou en nid d'abeille (Figure 20). Ils sont composés de métaux, céramiques ou polymères [166]. Ces supports traditionnels ont souvent une faible surface spécifique (notamment les métaux et céramiques). Des recherches ont mis en valeur des supports polymériques innovants comme par exemple un film photoactif en forme de nids d'abeille à partir de Rose Bengale greffé sur du polystyrène [167].

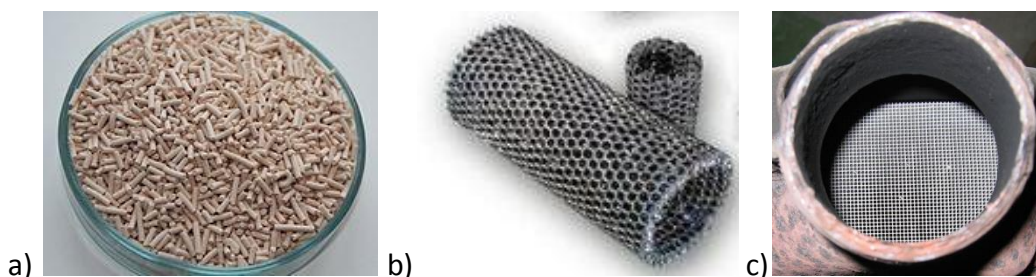


Figure 20 : Supports catalytiques en a) zéolithe¹⁶⁸, b) Mousse de $\beta\text{-SiC}$ ¹⁶⁹, c) céramique¹⁷⁰

Il existe donc de nombreux supports différents pour utiliser le TiO_2 dans des réacteurs opérationnels. Le support est choisi selon sa résistance, sa morphologie, sa compatibilité avec le système et bien sûr l'adhésion du catalyseur à ce support.

Les supports d'intérêt que nous avons choisis pour immobiliser nos photocatalyseurs pulvérulents sont des mousses alvéolaires tridimensionnelles fournies par la société SICAT©.

¹⁶⁴ C. Vix-Guterl, I. Alix, P. Ehrburger, *Acta Mater.* 52 (2004) 1639

¹⁶⁵ P. Gibot, C. Vix-Guterl, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2195

¹⁶⁶ J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, *Chem. Rev.* 95 (1995) 477

¹⁶⁷ L. Pessoni, S. Lacombe, L. Billon, R. Brown, M. Save, *Langmuir* 29 (2013) 10264

¹⁶⁸ Wikipedia, Zeolite, <http://en.wikipedia.org/wiki/Zeolite>

¹⁶⁹ Site de SICAT©, <http://www.sicatcatalyst.com/#!/products/cee5>

¹⁷⁰ Wikipedia, Catalyst support, http://en.wikipedia.org/wiki/Catalyst_support

Résumé de la partie bibliographique

Cette partie a présenté les divers agents chimiques toxiques, leurs simulants et les différentes techniques de décontamination. Le principe de la photocatalyse a été rappelé et ses avantages et inconvénients soulignés. Les principaux procédés de synthèse du TiO_2 ont été décrits ainsi que les modifications possibles du TiO_2 , notamment le dopage. Les techniques d'immobilisation du TiO_2 sur un support ont finalement été abordées.

L'objectif de cette thèse est d'optimiser la synthèse du TiO_2 , avec du dopage et l'ajout de porogène, pour la dégradation d'agents chimiques par photocatalyse sous illumination UV-A ou solaire. Le TiO_2 sera ensuite immobilisé sur un support constitué de mousses de β -SiC pour la fabrication d'un prototype de réacteur photocatalytique visant à éliminer par photo-oxydation les agents chimiques militaires en phase gazeuse.

Tableau 8 : Références des publications utilisées dans le Tableau 4, le Tableau 6, le Tableau 7 et dans la Figure 19.

Ref	Publication correspondante
Dopage à l'azote	
1	H.-H. Ou, S.L. Lo, C.-H. Liao, <i>The Journal of Physical Chemistry C</i> 115 (2011) 4000
2	C. Cantau, T. Pigot, J.-C. Dupin, S. Lacombe, <i>Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry</i> 216 (2010) 201
3	Q. Xiang, J. Yu, W. Wang, M. Jaroniec, <i>Chemical Communication</i> 47 (2011) 6906
4	W. Sirisaksoontorn, S. Thachepan, A. Songsasen, <i>Journal of Environmental Science and Health Part A</i> 44 (2009) 841
5	W. Wang, C. Feng, M. Zhang, J. Yang, Z. Zhang, <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> 100 (2010) 84
6	J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, S. Seraphin, <i>Journal of Hazardous Materials</i> 168 (2009) 253
7	J. Senthilnathan, L. Philip, <i>Chemical Engineering Journal</i> 161 (2010) 83
8	Z. Zhang, J. Long, X. Xie, H. Zhuang, Y. Zhou, H. Lin, R. Yuan, W. Dai, Z. Ding, X. Wang, X. Fu, <i>Applied Catalysis A: General</i> 425-426 (2012) 117
9	B. Liu, L. Wen, X. Zhao, <i>Solar Energy Materials & Solar Cells</i> 92 (2008) 1
10	S. Sato, R. Nakamura, S. Abe, <i>Applied Catalysis A: General</i> 284 (2005) 131
11	G. Halasi, I. Ugrai, F. Solymosi, <i>Journal of Catalysis</i> 281 (2011) 309
12	Y. Hu, H. Liu, Q. Rao, X. Kong, W. Sun, X. Guo, <i>Journal of Nanoscience and nanotechnology</i> 11 (2011) 3434
13	J. Du, G. Zhao, Y. Shi, H. Yang, Y. Li, G. Zhu, Y. Mao, R. Sa, W. Wang, <i>Applied Surface Science</i> 273 (2013) 278
14	M. Sathish, B. Viswanathan, R. P. Viswanath, <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> 74 (2007) 307
15	Y.Q. Wang, X.J. Yu, D.Z. Sun, <i>Journal of Hazardous Materials</i> 144 (2007) 328
16	R. Kun, S. Tarjan, A. Oszko, T. Seeman, V. Zollmer, M. Busse, I. Dekany, <i>Journal of Solide State Chemistry</i> 182 (2009) 3076
17	K. Elghniji, M. Ksibi, E. Elaloui, <i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry</i> 18 (2012) 178
18	H.T. Gao, J. Zhou, D.M. Dai, Y.D. Qu, <i>Chemical Engineering and Technology</i> 32 (2009) 867
19	R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, <i>Science</i> 293 (2001) 269
20	H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, <i>Journal of Physical Chemistry B</i> 107 (2003) 5483
21	C. Burda, Y.B. Lou, X.B. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, <i>Nano Letters</i> 3 (2003) 1049
22	X.B. Chen, C. Burda, <i>Journal of Physical Chemistry</i> 108 (2004) 15446
23	M. Sathish, B. Viswanathan, R. P. Viswanath, C. S. Gopinath, <i>Chemical Materials</i> 17 (2005) 6349
24	M. Mrowetz, W. Balcerski, A. J. Colussi, M. R. Hoffmann, <i>the Journal of Physical Chemistry B</i> 108 (2004) 17269
25	S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. Di Valentin, G. Pacchioni, <i>Journal of the American Chemical Society</i> 128 (2006) 15666
26	Y. Cong, J.L. Zhang, F. Chen, M. Anpo, <i>Journal of Physical Chemistry C</i> 111 (2007) 6976
27	D. Nassoko, Y.-F. Li, H. Wang, J.-L. Li, Y.-Z. Li, Y.Yu, <i>Journal of Alloys and Compounds</i> 540 (2012) 228
28	Z. Wang, W. Cai, X. Hong, X. Zhao, F. Xu, C. Cai, <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> 57 (2005) 223
29	M. Xing, J. Zhang, F. Chen, <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> 89 (2009) 563
30	S. Lee, I.-S. Choa, D. K. Lee, D. W. Kim, T. H. Noh, C. H. Kwak, S. Park, K. S.Hong, J.-K. Lee, H. S. Jung, <i>Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry</i> 213 (2010) 129

Ref	Publication correspondante
31	G. Liu, X. Wang, Z. Chen, H.-M. Cheng, G. Q. Lu, <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> 329 (2009) 331
32	Y. Liu, X. Chen, J. Li, C. Burda, <i>Chemosphere</i> 61 (2005) 11
33	N. Venkatachalam, A. Vinu, S. Anandan, B. Arabindoo, V. Murugesan, <i>Journal of Nanoscience and Nanotechnology</i> 6 (2006) 2499
34	L. G. Devi, K. E. Rajashekhar, <i>Journal of Molecular Catalysis A: Chemical</i> 334 (2011) 65
35	S. Hu, F. Li, Z. Fan, <i>Journal of Hazardous Materials</i> 196 (2011) 248
Dopage au tantale	
36	X. Feng, K. Shankar, M. Paulose, C.A. Grimes, <i>Angewandte Chemie</i> 48 (2009) 8095
37	E. Traversa, M. L. Di Vona, Licoccia, M. Sacerdoti, M. C. Carotta, M. Gallana, G. Martinelli, <i>Journal of Sol-Gel Science and Technology</i> 19 (2000) 193
38	S. V. Zaitsev, J. Moon, H. Takagi, M. Awano, <i>Advanced Powder Technology</i> 11 (2000) 211
39	R. Sui, J. L. Young, C. P. Berlinguette, <i>Journal of Materials Chemistry</i> 20 (2010) 498
40	K.V. Baiju, P. Shajesh, W. Wunderlich, P. Mukundan, S. Rajesh Kumar, K.G.K. Warriar, <i>Journal of Molecular Catalysis A: Chemical</i> 276 (2007) 41
41	I. Cimieri, H. Poelman, N. Avci, J. Geens, S. D. Lambert, B. Heinrichs, D. Poelman, <i>J. Sol-Gel Sci. Technol.</i> 63 (2012) 526
42	M. Sacerdoti, M. C. Dalconi, M. C. Carotta, B. Cavicchi, M. Ferroni, S. Colonna, M. L. Di Vona, <i>Journal of Solid State Chemistry</i> 177 (2004) 1781
43	H. Lin, S. Kumon, H. Kozuka, T. Yoko, <i>Thin Solid Films</i> 315 (1998) 266
44	K. Kajihara, T. Yao, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 1 (1999) 1979
45	H. Pan, N. Chen, S. Shen, J. Huang, <i>Journal of Sol-Gel Science and Technology</i> 34 (2005) 63
Dopage à l'étain	
46	F. Sayilkan, M. Asiltürk, P. Tatar, N. Kiraz, E. Arpaç, H. Sayilkan, <i>Journal of Hazardous Materials</i> 144 (2007) 140
47	M. Xu, P. Da, H. Wu, D. Zhao, G. Zheng, <i>Nano Letters</i> 12 (2012) 1503
48	R. Long, Y. Dai, G. Meng, B. Huang, <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> 11 (2009) 8165
49	G. P. Voga, M. G. Coelho, G. M. De Lima, J. C. Belchior, <i>The Journal of Physical Chemistry A</i> 115 (2011) 2719
50	Y. Zhao, J. Liu, S. Yuan, J. Fang, Z. Wang, M. Zhang, <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> 100 (2010) 68
51	M. Zhang, S. Ding, Z. Wang, Y. Zhang, <i>Science in China Ser. B Chemistry</i> 48 (2005) 436
52	J. Liu, Y. Zhao, L. Shi, S. Yuan, J. Fang, Z. Wang, M. Zhang, <i>Applied Materials and Surfaces</i> 3 (2011) 1261
53	L. Miao, S. Tanemura, R. Huang, C. Liu, C. M. Huang, G. Xu, <i>Journal of Nanoscience and Nanotechnology</i> 11 (2011) 9267
54	B. K. Kaleji, R. Sarraf-Mamoory, <i>Materials Research Bulletin</i> 47 (2012) 362
55	N. Kiraz, E. Burunkaya, O. Kesmez, H. E. Camurlu, M. Asiltürk, Z. Yesil, E. Arpaç, <i>Journal of Sol-Gel Science and Technology</i> 59 (2011) 381
56	F. Sayilkana, M. Asiltürka, N.Kirazb, E. Burunkayab, E. Arpac, H. Sayilkana, <i>Journal of Hazardous Materials</i> 162 (2009) 1309
57	J. Sun, X. Wang, J. Sunc, R. Suna, S. Suna, L. Qiao, <i>Journal of Molecular Catalysis A</i> 260 (2006) 241
58	X. Li, R. Xiong, G. Wei, <i>Journal of Hazardous Materials</i> 164 (2009) 587
59	J. Liqiang, F. Honggang, W. Baiqi, W. Dejun, X. Baifu, L. Shudan, S. Jiazhong, <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> 62 (2006) 282

Ref	Publication correspondante
60	E. Arpac, F. Sayilkan, M. Asilturk, P. Tatar, Nadir Kiraz, H. Sayilkan, <i>Journal of Hazardous Materials</i> 140 (2007) 69
61	Y. Cao, T. He, L. Zhao, E. Wang, W. Yang, Y. Cao, <i>Journal of Physical Chemistry C</i> 113 (2009) 18121
62	J.-M. Wu, <i>J. Phys. Chem. C</i> 112 (2008) 13192
63	S. Mahanty, S. Roy, S. Sen, <i>Journal of Crystal Growth</i> 261 (2004) 77
64	F. Fresno, C. Guillard, J. M. Coronado, J.-M. Chovelon, D. Tudela, J. Soria, J.-M. Herrmann, <i>Journal of Photochemistry and Photobiology A</i> 173 (2005) 13
65	F. Fresno, David Tudela, A. J. Maira, F. Rivera, J. M. Coronado, J. Soria, <i>Applied Organometallic Chemistry</i> 20 (2006) 220

Partie B - Préparation des catalyseurs et caractérisations avant tests photocatalytiques

Cette partie présente les synthèses des catalyseurs étudiés pendant la thèse ainsi qu'une description détaillée de leurs caractéristiques dans le but de comprendre leur influence sur la photo-oxydation de composés organiques et notamment du sulfure de diéthyle (DES).

Cette partie est composée de quatre chapitres. (1) Le premier présente un récapitulatif des techniques de caractérisations utilisées durant cette thèse. (2) Le second se focalise sur les synthèses et caractérisations des catalyseurs à base de TiO_2 dopé au tantale et à l'étain. (3) Le troisième ajoute une modification à ces catalyseurs, en insérant un porogène dans leur synthèse. (4) Le dernier détaille l'immobilisation des catalyseurs pulvérulents sur un support en β -SiC.

CHAPITRE 3 : Les techniques de caractérisation

Ce chapitre présente les différentes techniques qui ont été utilisées pour caractériser les échantillons obtenus durant la thèse. Ces techniques peuvent être divisées en plusieurs catégories :

- Des techniques de caractérisation de volume : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à transmission (MET), l'analyse élémentaire par spectrométrie par torche à plasma couplé à la spectrométrie d'émission optique (ICP-OES), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'oxydation en température programmée (OTP) et l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
- Des techniques de caractérisation de surface : la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse dispersive en énergie (EDX), la mesure de la surface spécifique et la mesure de la texture poreuse par une isotherme d'adsorption de diazote à 77K, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), la mesure du point isoélectrique par zétamétrie.
- Des techniques de caractérisation optique et électrique : la spectroscopie d'absorption UV-visible et l'analyse des porteurs de charges par « Time Resolved Microwave Conductivity » (TRMC).

1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet de connaître la structure cristallographique d'un cristal. Son principe est la diffraction d'une onde électromagnétique sur les plans cristallins d'un cristal d'après la loi de Bragg, où les interférences sont constructives lorsque :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda$$

Où d est la distance entre deux plans, θ l'angle de Bragg entre le faisceau incident et la surface du cristal, λ la longueur d'onde du faisceau incident, n un entier naturel.

Le diffractomètre utilisé est un appareil D8 Advance de Bruker avec une source de cuivre ($K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$, $K\alpha_2 = 1,54439$) activé par un filament de tungstène à 40 kV et 40 mA. Le détecteur est un scintillateur équipé d'un filtre pour les radiations $K\beta$ du cuivre. Deux méthodes d'acquisitions ont été utilisées : une méthode courte pour les nanoparticules bien cristallisées et/ou de taille supérieure à 10 nm et une méthode longue, plus précise, pour les nanoparticules peu cristallisées et/ou de taille inférieure à 10 nm (Tableau 9). Les diffractogrammes sont traités avec le logiciel EVA pour définir une ligne de base horizontale et éliminer la contribution correspondant à la radiation $K\alpha_2$ du cuivre.

Tableau 9 : Paramètres des deux méthodes d'acquisition des diffractogrammes

Méthode	Courte	Longue
Intervalle 2θ	20°-75,0242°	10°-64,9873°
Longueur d'un pas	0,04873714°	0,01448942°
Nombre de pas	1129	3795
Temps par pas	3 s	13 s
Rotation échantillon	15 tours/min	15 tours/min

Les diffractogrammes sont ensuite analysés par le logiciel FullProf [171]. Ce logiciel permet de déterminer les différents paramètres des phases cristallines présentes dans un échantillon comme les paramètres de maille, la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction et la concentration massique de chaque phase. La méthode utilisée est celle de Le Bail [172] dite de « profile matching ». Elle consiste à affiner les facteurs de structure $F(h,k,l)$ des phases cristallines pour correspondre au mieux au diffractogramme expérimental. Les raies de diffractions sont assimilées à une Pseudo-Voigt d'équation :

$$P_V = \mu L + (1-\mu)G \text{ où } 0 < \mu < 1, L \text{ est l'équation d'une lorentzienne et } G \text{ d'une gaussienne}$$

Les paramètres de mailles sont calculés à partir des sommets des raies et de leurs distances interplans associées. La largeur à mi-hauteur (H_w) des raies est calculée à partir d'autres paramètres U, V, W par la formule :

$$H_w^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W$$

La taille moyenne des domaines diffractant $\langle D \rangle$ est calculée par la formule de Scherrer en utilisant cette largeur à mi-hauteur, où K est un facteur de correction égal à 0,9 :

$$\langle D \rangle = \frac{K\lambda}{H_w \cos(\theta)}$$

La méthode de Rietveld [173], qui calcule les facteurs de structure à partir des positions des différents atomes de la maille, est utilisée pour connaître le rapport massique entre plusieurs phases cristallines présentes dans un échantillon.

2. Microscopie électronique

La microscopie électronique permet d'observer la morphologie des nanoparticules. Cette méthode consiste à focaliser un faisceau d'électrons sur l'échantillon et à détecter les électrons sortants qui diffèrent selon la surface sur laquelle ils ont été envoyés. La morphologie des nanoparticules peut ainsi être reconstituée après traitement par un logiciel.

2.1. À balayage

En microscopie électronique à balayage (MEB), le faisceau balaye la surface à analyser et les électrons éjectés par ce faisceau sont collectés : plus le signal est intense, plus la surface de l'échantillon est proche. La morphologie de la surface de l'échantillon est ainsi observée. Le MEB utilisé est un microscope JEOL 6700 FEG équipé d'un détecteur d'électrons secondaire (SEI), un détecteur d'électrons rétrodiffusés (LEI) et un détecteur BSE « Back Scattering Electron » (COMPO). Les échantillons sont préalablement recouverts de carbone par pulvérisation cathodique pour évacuer les charges apportées par le faisceau d'électrons.

¹⁷¹ J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* 55 (1993) 192

¹⁷² A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 447

¹⁷³ H. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 65 (1969) 2

Les paramètres du faisceau incident varient selon l'échantillon à analyser pour obtenir l'image la plus nette ainsi que le type de détecteur et sont indiqués sur les images. Pour l'obtention d'images, la tension est généralement de 3 kV et la distance de travail varie de 7 à 9 mm, la résolution maximale est d'environ 1 nm.

2.2. À transmission

En microscopie électronique à transmission (MET), le faisceau traverse une fine couche d'échantillon (moins de 1 μm) et le détecteur reçoit le signal transmis. Plus l'échantillon sera dense ou en grande quantité, moins les électrons seront transmis. Cette technique permet donc d'observer les contours des nanoparticules, leur porosité et aussi la cristallinité de l'échantillon. La MET a été effectuée à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), l'appareil utilisé est un microscope CM200 de Philips travaillant avec une tension de 200 kV, la résolution maximale est d'environ 0,1 nm. Les échantillons sont dispersés aux ultrasons dans une solution de chloroforme. Une goutte de cette solution est placée sur une grille en cuivre, couverte par une membrane poreuse de carbone pour l'observation.

3. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires permettent de connaître qualitativement et quantitativement la composition en éléments d'un échantillon. Deux types d'analyse ont été effectués : l'ICP-OES et l'EDX couplé au MEB.

3.1. Spectrométrie par torche à plasma couplée à la spectrométrie d'émission optique

La spectrométrie par torche à plasma (ICP) consiste à ioniser un échantillon dans un plasma. Une fois ionisés, les atomes de cet échantillon vont émettre des radiations caractéristiques de leur élément. Ces radiations vont être analysées par spectrométrie d'émission optique (OES) où les radiations de l'échantillon seront comparées avec une référence pour un élément donné. La concentration de cet élément dans l'échantillon sera déduite de la comparaison entre les deux spectres d'émissions.

Les mesures ont été effectuées par le département DSA de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC) à Strasbourg. L'appareil utilisé est un Varian 720-ES. Les échantillons sont d'abord minéralisés par chauffage dans une solution de H_2SO_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ avant leur analyse.

3.2. Analyse dispersive en énergie

L'analyse dispersive en énergie (EDX) consiste à utiliser le détecteur d'électrons rétrodiffusés du MEB (JEOL 6700 FEG) pour collecter ces électrons dont l'énergie est caractéristique des éléments présents dans l'échantillon. La tension du faisceau d'électrons est de 20 kV et le temps d'analyse de 100 s.

4. Analyses thermiques

Les analyses thermiques consistent à chauffer un échantillon et à analyser la désorption ou l'élimination des produits présents. Elles peuvent permettre d'identifier et de quantifier ces produits, de trouver la température de calcination optimale d'un échantillon, de tester sa résistance thermique.

4.1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la masse d'un échantillon durant son chauffage et peut donc déterminer la perte ou le gain de matière selon la température. L'appareil utilisé est un « thermo-analyser » TGA Q5000. Chaque échantillon est placé dans une nacelle en platine et chauffé de la température ambiante jusqu'à 800-1000°C (selon l'échantillon) avec une montée en température de 15°C/min sous un mélange O₂/N₂ de 20/80% en volume avec un débit de 25 mL/min.

4.2. Oxydation en température programmée

L'oxydation en température programmée (OTP) est couplée avec un spectromètre de masse qui identifie les produits d'oxydation formés ou de décomposition durant le chauffage d'un échantillon. L'appareil utilisé est un « Chemisorption Analyser » micromeritics AutoChem II est couplé à un spectromètre de masse Pfeiffer Vacuum OmniStar™. Les échantillons sont placés dans un tube en quartz, tenus avec de la laine de quartz et chauffés de la température ambiante jusqu'à 800-1000°C (selon l'échantillon) avec une montée en température de 5°C/min dans un mélange O₂/He de 1/99% en volume avec un débit de 25 mL/min.

5. Mesure de surface spécifique et porosimétrie

La surface spécifique et la porosité des échantillons ont été mesurées par une isotherme d'adsorption du diazote à 77 K. Les échantillons sont préalablement dégazés avec un « Sample Degas System » micromeritics VacPrep 061 à 200°C pendant au moins 6h. Ils sont ensuite analysés par un « Surface Area and Porosity Analyser » micromeritics TriStar. La surface spécifique est calculée avec l'isotherme d'adsorption d'après la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [174]. La texture poreuse est calculée par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) [175] utilisée sur l'isotherme de désorption.

6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) permet d'identifier les éléments de surface d'un échantillon et leur environnement chimique en mesurant l'énergie

¹⁷⁴ S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309

¹⁷⁵ E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373

des niveaux électroniques des orbitales de coeur des différents éléments présents en surface.

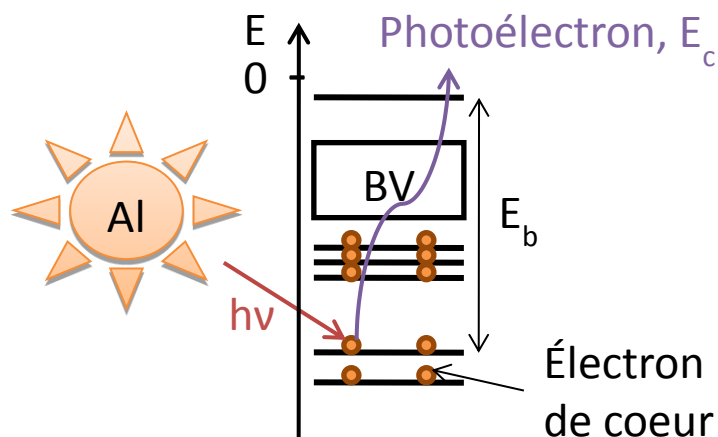


Figure 21 : Schéma du principe de fonctionnement de l'XPS avec une source d'Al.

L'XPS consiste à irradier un échantillon par un faisceau de rayons X pour émettre des photoélectrons qui seront détectés et analysés (Figure 21). L'énergie du faisceau incident $h\nu$ dépend de la source. Pour qu'un photoélectron soit émis, il faut appliquer une énergie supérieure à l'énergie de liaison E_b qui correspond à la différence d'énergie entre le niveau d'énergie de l'électron de coeur et le niveau du vide. L'énergie cinétique des photoélectrons E_c est donc reliée par :

$$E_b = h\nu - E_c$$

Les photoélectrons générés dans le volume de l'échantillon subissent des chocs inélastiques qui les empêchent d'atteindre la surface de l'échantillon, ces photoélectrons ont donc un libre parcours moyen d'environ 1 à 5 nm. Seuls les électrons de surface à une distance inférieure au libre parcours moyen peuvent sortir de l'échantillon et être analysés. L'XPS est donc une analyse de surface. Le détecteur mesure l'intensité du signal en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons émis. Lors de l'analyse, cette énergie est convertie en énergie de liaison par l'équation ci-dessus. L'énergie de liaison dépend de la nature des éléments présents dans l'échantillon ainsi que de leur environnement chimique. L'XPS permet donc de déterminer la composition chimique de surface d'un échantillon et de ses modifications environnementales. De plus, l'intensité des pics est relié au nombre d'atomes présents dans l'échantillon. L'XPS permet donc une analyse quantitative relative des éléments.

L'appareil utilisé est un spectromètre Multilab 2000 (Thermo) équipé avec une anode d'aluminium d'énergie $K\alpha$ égale à 1486,6 eV. Le décalage en énergie causé par les charges électrostatiques est soustrait en utilisant l'orbitale 1s du carbone de contamination à 284,6 eV comme référence. Les spectres sont déconvolués par des contributions avec une forme de Doniach-Sunjic [176] et une soustraction du bruit de fond selon Shirley [177]. Les

¹⁷⁶ S. Doniach, M. J. Sunjic, *Phys. C: Solid State Phys* 3 (1970) 285

¹⁷⁷ D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709

concentrations surfaciques spécifiques des atomes sont calculées pour deux éléments A et B par la relation :

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \cdot \left(\frac{E_{cB}}{E_{cA}} \right)^{1/2} \cdot \frac{D_B}{D_A}$$

I : surface des pics enregistrée, σ : section efficace d'ionisation, tabulée par Scofield [178], E_c : énergie cinétique, D : facteur de transmission de l'appareil dépendant de E_c . On considère que D_B/D_A vaut 1 pour des énergies cinétiques E_{cA} et E_{cB} voisines.

7. Zétamétrie

La zétamétrie permet de déterminer le point isoélectrique d'un échantillon en mesurant son potentiel Zeta à différents pH. Les mesures ont été effectuées à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), l'appareil utilisé est un Zétasizer 2000 de Malvern. Quelques milligrammes de l'échantillon sont dispersés dans une solution aqueuse de NH_4Cl à 5mg/L. Le pH est ajusté, si besoin, avec une solution de NaOH à 0,05 mol/L pour être en-dessous du point isoélectrique. Il est ensuite diminué progressivement avec deux solutions de HCl à 0,01 et 0,1 mol/L avec un pas de 0,5 jusqu'à un pH de 2. Trois points correspondant à une moyenne de 10 mesures sont effectués à un même pH.

8. Analyses infrarouge à transformée de Fourier

Les analyses infrarouges permettent d'identifier les groupements chimiques présents à la surface d'un échantillon par l'analyse de la fréquence de vibration des liaisons chimiques produites par un rayonnement infrarouge. Les analyses IRTF ont été effectuées avec un appareil Nicolet 205X en transmittance sur une pastille avec un rapport échantillon/KBr de 10/90 % massique.

9. Spectroscopie d'absorption UV-visible

L'absorption de la lumière UV et visible est mesurée grâce à un spectrophotomètre UV-visible Cary 100 Scan de Varian. Le spectrophotomètre est équipé de deux lampes, une lampe de 800 à 350 nm et une lampe UV de 350 à 200 nm. La ligne de base à soustraire des échantillons pour une absence d'absorption est mesurée avec une pastille de $BaSO_4$.

La valeur de la largeur de la bande interdite peut être déduite des spectres d'absorption par le traçage de la courbe de Tauc [179] :

$$[F(R).hv]^{0.5} = f(hv) \text{ pour un semi-conducteur à gap indirect}$$

$$[F(R).hv]^2 = f(hv) \text{ pour un semi-conducteur à gap direct}$$

¹⁷⁸ J. Scofield, *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* 8 (1976) 12

¹⁷⁹ J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanacu, *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 627

Où $F(R)$ est la fonction de Kubelka-Munk [180] déduite du spectre d'absorption et $h\nu$ est l'énergie des photons incidents. A partir de la courbe de Tauc, la tangente au point où la dérivée est la plus élevée est tracée. Elle coupe l'axe des abscisses au niveau de l'énergie de la bande interdite de l'échantillon.

10. « Time Resolved Microwave Conductivity »

Le temps de vie des porteurs de charge du TiO_2 , après une illumination UV ou visible, peut être déterminé par une méthode dite de « Time Resolved Microwave Conductivity » (TRMC) [181,182]. Cette technique mesure le changement de puissance d'un faisceau de micro-onde réfléchi par l'échantillon, $\Delta P(t)$, induit par une illumination laser pulsée. Le rapport $\Delta P(t)/P$ peut être corrélé, pour de faibles perturbations de conductivité, à la différence de conductivité $\Delta\sigma(t)$ par l'équation :

$$\frac{\Delta P(t)}{P} = A\Delta\sigma(t) = Ae \sum_i \Delta n_i(t)\mu_i$$

Où $\Delta n_i(t)$ est le nombre de porteurs de charge en excès i au temps t et μ_i leur mobilité. Le facteur de sensibilité A est indépendant du temps mais diffère par d'autres facteurs comme la fréquence micro-onde ou la constante diélectrique. La mobilité des espèces piégées est considérée comme faible et peut être négligée. $\Delta n_i(t)$ est alors réduit à la mobilité des électrons dans la bande de conduction et à celles des trous dans la bande de valence. Pour le cas du TiO_2 , le signal TRMC peut être attribué aux électrons car leur mobilité est bien plus élevée que celle des trous [183].

Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Physique à Orsay. Les micro-ondes incidentes sont générées par une diode Gunn de bande K_α à 30 GHz. La source de lumière pulsée est un laser OPO (EKSPLA, NT342B) ajustable de 225 à 2000 nm. Il délivre des pulses de 8 ns avec une fréquence de 10 Hz. La densité d'énergie reçue par l'échantillon est respectivement de 1,2, 6,9 et 7,0 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 355, 430 et 450 nm.

Les principales mesures fournies par TRMC sont :

- le signal maximum (I_{max}) qui indique le nombre de porteurs de charge en excès générés par le pulse.
- la décroissance du signal due aux excitations par le laser (10 ns) et à la diminution du nombre d'électrons en excès par recombinaison ou piégeage ($I(t)$). Pour le temps de vie des porteurs de charge, un temps court et un temps long sont généralement analysés. Une décroissance rapide, fixée arbitrairement à 40 ns après le pulse du laser, représentée par le rapport $I_{40\text{ns}}/I_{\text{max}}$, reflète principalement les recombinaisons de porteurs de charge : une valeur élevée indique une vitesse de recombinaison lente.

¹⁸⁰ P. Kubelka, F. Munk, *Zeits. f. tech. Physik* 12 (1931) 593

¹⁸¹ C. Colbeau-Justin, M. Kunst, D. Huguenin, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2429

¹⁸² O. Tahiri Alaoui, A. Herissan, C. Le Quoc, M.e.M. Zekri, S. Sorgues, H. Remita, C. Colbeau-Justin, *J. Photochem. Photobiol. A* 242 (2012) 34

¹⁸³ S.J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, Academic Press, New-york, London, 1981

CHAPITRE 4 : Synthèses et caractérisations des catalyseurs à base de TiO₂ dopé au tantale et à l'étain

L'objectif de la thèse est de modifier le dioxyde de titane afin d'obtenir une bonne activité pour la décontamination des agents chimiques et polluants sous illumination UV-A ou solaire. Le dopage du TiO_2 a été retenu car il pourrait permettre d'activer le TiO_2 dans le domaine du visible et présente de nouvelles propriétés à étudier qui peuvent améliorer son activité photocatalytique, même sous UV-A. Le tantale (Ta^{5+}) et l'étain (Sn^{4+}) ont été choisis pour effectuer ce dopage car ils peuvent facilement se substituer au titane (Ti^{4+}). De plus, ce dopage introduirait des niveaux intermédiaires qui forment un continuum avec la bande de conduction de l'anatase, ce qui limiterait les recombinaisons des charges (cf. page 48).

Une première partie décrit la synthèse des catalyseurs, puis une deuxième étudie l'insertion des hétéroatomes dans le TiO_2 selon la méthode d'ajout de dopants et enfin une troisième partie détaille les caractéristiques du TiO_2 dopé en les comparant au TiO_2 non dopé.

1. Synthèse des catalyseurs

Les catalyseurs sont synthétisés par voie sol-gel en milieu basique. Deux méthodes sont expérimentées pour ajouter le dopant : (1) une par voie directe en ajoutant le précurseur contenant le dopant durant la synthèse du TiO_2 et (2) une autre par imprégnation d'une solution de précurseur sur le gel de $\text{Ti}(\text{OH})_4$ avant calcination.

1.1. Synthèse du TiO_2 par voie sol-gel

La synthèse utilisée reprend un protocole publié pour obtenir des nanoparticules de TiO_2 avec une surface spécifique élevée en utilisant du charbon actif en additif [184]. Le même protocole est reproduit ici sans ajout de charbon actif.

Pour obtenir 5g de TiO_2 dans un bécher de 250 ml, 18,6 ml d'isopropoxyde de titane (TIP, Sigma-Aldrich, 97%) sont dispersés dans 40 ml d'éthanol absolu (Sigma-Aldrich, 99,8%) : la dispersion est limpide et transparente. Ensuite, 40 ml d'eau distillée sont ajoutés : un précipité blanc se forme. Le pH est ajusté à 9 par l'ajout goutte à goutte d'ammoniaque (Carlos Erba, 30% aqueux) et contrôlé par du papier pH. La solution est laissée sous agitation à température ambiante jusqu'à l'évaporation des solvants et l'obtention d'un gel solide constitué d'hydroxyde de titane $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Le gel est séché à l'étuve à 100°C pour éliminer le reste de solvant. Le résidu est broyé en poudre et calciné à deux températures différentes : **380°C** et **500°C**, avec une montée de 5°C/min sous air statique. Une poudre blanche est obtenue, composée de nanoparticule de TiO_2 .

1.2. Dopage par voie directe

La première méthode de dopage consiste à ajouter le précurseur de tantale, TaCl_5 (Sigma-Aldrich, 99,8%), ou d'étain SnCl_4 (Sigma-Aldrich, 99%), dans la dispersion de TIP pour que les ions Ta^{5+} ou Sn^{4+} soient dispersés de façon homogène avant la formation du gel et

¹⁸⁴ G. Colón, M. Hidalgo, J. Navio, *Catal. Today* 76 (2002) 91

restent, si possible, aussi dispersé dans le gel. Les chlorures de tantale ou d'étain sont solubles dans l'éthanol mais cette dissolution est exothermique. Ils sont ajoutés avant le TIP pour une meilleure dispersion et pour éviter de chauffer le TIP. Lors de l'ajout d'eau, le gel se fige quasiment instantanément : les hétéroatomes pourraient catalyser la condensation du Ti(OH)₄ en agissant comme centre de germination des cristaux. L'ajout d'ammoniaque permet de disperser le gel à nouveau dans la solution. Les chlorures peuvent former de l'acide chlorhydrique, la solution initiale est plus acide que sans dopage et une cinquantaine de gouttes (environ 2 ml) d'ammoniaque doivent être ajoutées pour obtenir un pH de 9. Les traitements thermiques sont inchangés. La poudre obtenue a une couleur allant du blanc au jaune canari selon les paramètres de la synthèse.

Plusieurs concentrations en dopants sont utilisées avec un rapport massique théorique Ta/TiO₂ ou Sn/TiO₂ de 0,5, 1, 4 et 8% : les différentes conversions sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Différentes concentrations théoriques en dopant utilisées et leur quantité de précurseur correspondante.

Échantillon	Rapport massique dopant/TiO ₂ (%)	Rapport massique dopant/Ti (%)	Rapport molaire dopant/Ti (%)	Quantité de précurseur ajoutée
0,5% Ta	0,5	0,83	0,22	0,0495 g
1% Ta	1	1,67	0,44	0,0990 g
4% Ta	4	6,67	1,77	0,3959 g
8% Ta	8	13,35	3,53	0,7919 g
0,5% Sn	0,5	0,83	0,34	0,0243 ml
1% Sn	1	1,67	0,67	0,0486 ml
4% Sn	4	6,67	2,69	0,1942 ml
8% Sn	8	13,35	5,38	0,3884 ml

Pour comparer les échantillons de TiO₂ avec les oxydes de tantale (Ta₂O₅) et d'étain (SnO₂), ces oxydes sont préparés selon le même protocole de synthèse du TiO₂ par voie sol-gel mais sans ajout de TIP. Le précurseur de Ta ou Sn est dissout dans de l'éthanol, le même volume d'eau distillée est ajouté ainsi que quelques gouttes d'ammoniaque. La solution est évaporée à température ambiante sous agitation. La poudre obtenue est séchée à l'étuve à 100°C puis calcinée à 500°C avec une montée de 5°C/min dans de l'air statique. Une poudre blanche est obtenue pour les deux oxydes.

1.3. Dopage par imprégnation

Le dopage par imprégnation consiste à imprégner le gel de Ti(OH)₄ séché en le dispersant dans une solution contenant le précurseur de dopant. Le solide utilisé est la poudre obtenue après séchage du gel très poreux mais sans calcination, avant cristallisation du TiO₂ afin que les hétéroatomes s'insèrent plus facilement dans la structure du TiO₂. Le dopage par imprégnation n'a été effectué qu'avec le tantale puis abandonné car les résultats n'étaient pas satisfaisants (cf. la partie 2 ci-dessous).

Pour réaliser l'imprégnation, 50 ml d'une solution de chlorure de tantale sont placés dans un cristalliseur de 80 mm de diamètre. Le gel non calciné est ajouté et la dispersion

agitée à température ambiante jusqu'à l'évaporation totale de l'éthanol. La poudre obtenue est séchée à l'étuve à 100°C et calcinée selon le protocole de la synthèse sol-gel. La quantité de précurseur présente en solution correspond à la quantité théorique pour la masse de TiO₂ mise en solution (par exemple pour 8% en masse de Ta et 1g de TiO₂, 0,1584g de TaCl₅ est ajouté soit 0,08 g de Ta).

Un schéma des différentes synthèses est représenté sur la Figure 22. Après leur calcination, les échantillons sont analysés pour déterminer si les hétéroatomes sont bien insérés et de façon homogène dans la maille du TiO₂.

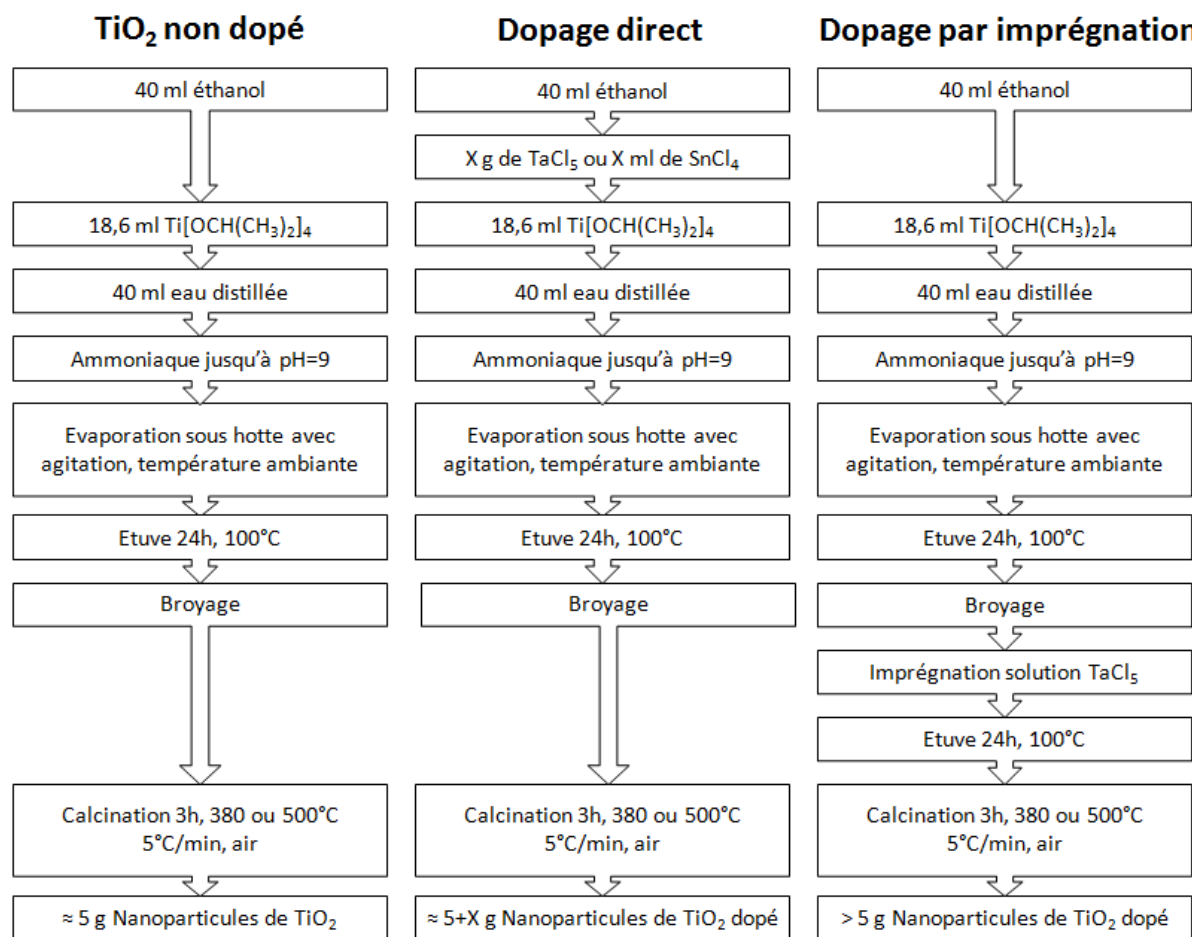


Figure 22 : Schéma des étapes des différentes synthèses par voie sol-gel de TiO₂ dopé ou non.

2. Insertion des hétéroatomes – Comparaison des méthodes de dopage par voie directe et par imprégnation

L'insertion des hétéroatomes de tantale ou d'étain en substitution du titane dans la maille d'anatase est essentielle pour obtenir les meilleures propriétés du catalyseur. Dans cette partie, cette insertion va être étudiée, selon les moyens disponibles au laboratoire, du point de vue quantitatif avec l'analyse élémentaire et qualitatif avec l'XPS et la DRX.

2.1. Analyse élémentaire des catalyseurs

La quantité de Ta ou Sn a été mesurée par ICP-OES et par EDX pour le dopage par voie directe et par EDX pour le dopage par imprégnation. L'EDX est une analyse de surface mais comme sa profondeur est de l'ordre du μm et que la taille des particules est de l'ordre de la dizaine de nm, tout le volume des particules est pris en compte. Ces techniques indiquent donc la quantité réellement présente dans tout le volume des nanoparticules. Les mesures ont été effectuées après calcination à 500°C (comme le matériau initial était le même avant calcination, les concentrations pour des températures de calcination de 380°C et 500°C sont supposées égales).

Tableau 11 : Concentrations molaires en dopants mesurées par ICP-AES et EDX comparées aux valeurs théoriques.

Échantillon	Rapport molaire dopant/Ti (%)		
	Théorique	ICP-OES	EDX
0,5% Ta direct	0,22	0,20 ± 0,03	-
1% Ta direct	0,44	0,35 ± 0,05	non détecté
4% Ta direct	1,77	1,6 ± 0,2	1,7 ± 0,5
8% Ta direct	3,53	3,2 ± 0,5	3,3 ± 0,5
8% Ta imprégnation	3,53	-	3,6 ± 0,6
0,5% Sn direct	0,34	-	-
1% Sn direct	0,67	0,61 ± 0,03	0,63 ± 0,02
4% Sn direct	2,69	2,47 ± 0,09	2,5 ± 0,2
8% Sn direct	5,38	5,8 ± 0,2	5,1 ± 0,4

Les résultats sont présentés dans le Tableau 11, les valeurs mesurées correspondent bien aux valeurs théoriques avec une légère différence de l'ordre de 9% pour le Ta et 8% pour Sn, due aux erreurs expérimentales. Cette bonne adéquation peut être expliquée par une absence d'étapes de filtration et/ou de rinçage qui éliminent souvent des précurseurs n'ayant pas réagi. Les hétéroatomes restent donc au contact du TiO₂ jusqu'à l'évaporation du solvant et ceux-ci sont trop lourds pour s'évaporer. Même s'il n'y a qu'une mesure pour l'imprégnation, la concentration réelle en Ta est aussi proche de la valeur théorique. La quantité de dopant est donc contrôlée lors de la synthèse sol-gel, que ce soit par voie directe ou par imprégnation.

Dans la suite de la thèse, pour les cas où les calculs ou graphiques nécessitent les concentrations réelles, les valeurs d'ICP-OES sont alors utilisées. Tandis que les notations des échantillons feront référence aux valeurs théoriques.

La quantité de dopants présente dans le TiO₂, qui est très voisine de celle calculée théoriquement étant contrôlée, il est maintenant important de savoir comment ces hétéroatomes sont répartis dans le catalyseur : sont-ils dans la maille du TiO₂ ou forment-ils des oxydes en hétérojonction avec le TiO₂ ?

2.2. Étude des états de surface par XPS

L’XPS peut être utilisé pour l’analyse élémentaire en surface d’un échantillon : sa profondeur est de quelques nanomètres et l’analyse ne traverse donc pas les nanoparticules dont la taille est d’une dizaine de nm. La comparaison entre la concentration mesurée par XPS et celle mesurée dans le volume donne une indication sur la répartition du dopage : plus cette valeur est élevée, plus les atomes de dopant seront répartis à la surface et non dans le volume des particules.

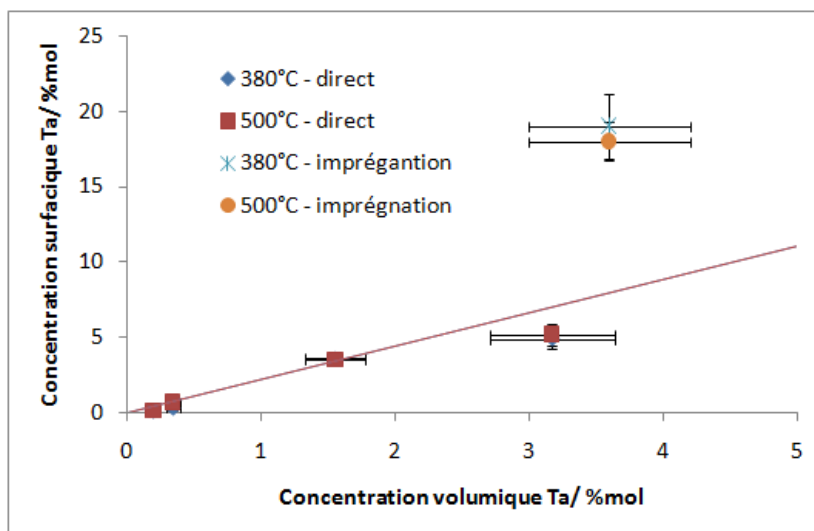


Figure 23 : Concentration surfacique du Ta en fonction de la concentration volumique selon la température de calcination et la méthode de dopage.

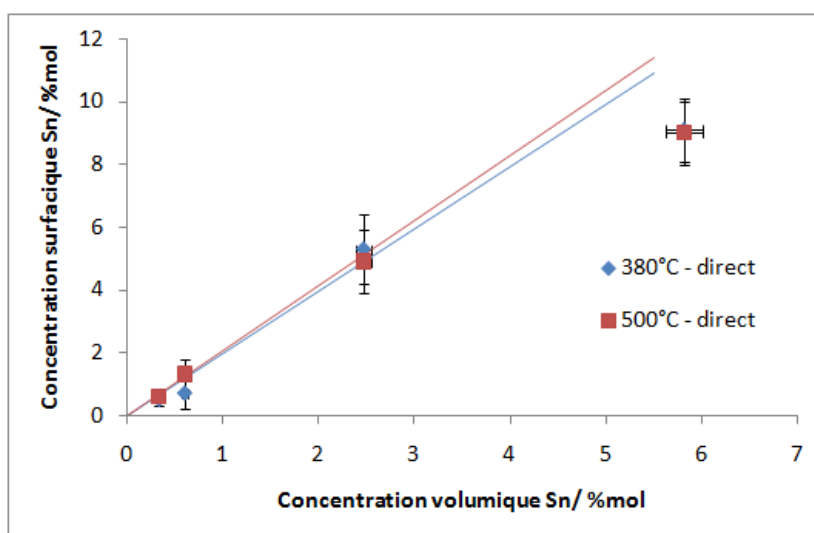


Figure 24 : Concentration surfacique de Sn en fonction de la concentration volumique selon la température de calcination pour le dopage direct.

La Figure 23 et la Figure 24 présentent les concentrations surfaciques mesurées par XPS en fonction de la concentration réelle dans le TiO_2 . La température de calcination ne semble pas avoir d’influence sur ces concentrations surfaciques, les échantillons sont donc stables jusqu’à au moins 500°C et il n’y a pas de diffusion des hétéroatomes de l’extérieur à l’intérieur des particules de TiO_2 ou réciproquement de l’intérieur à la surface des particules.

de TiO₂. L'hypothèse précédente de supposer les concentrations de dopants égales pour des températures de calcination de 380 et 500°C est donc vérifiée. Au niveau de la méthode, une très forte concentration surfacique est mesurée pour l'imprégnation alors que celle-ci est bien plus faible par la méthode directe. Les hétéroatomes se déposent donc à la surface lors de l'imprégnation et ne diffusent pas dans la maille de TiO₂, ce qui n'est pas souhaité pour un dopage chimique. Pour le dopage direct, le rapport entre la concentration surfacique et volumique est proportionnel et égal à 2 jusqu'à 2% molaire (Ta) ou 3% molaire (Sn). Lorsque l'on ajoute plus de dopant, la densité surfacique diminue. Cela peut être expliqué soit par une saturation en dopant de la surface, mais dans ce cas les valeurs d'imprégnation sont trop élevées, soit la distorsion de la maille permet un meilleur transport des hétéroatomes qui profitent des défauts créés et se répartissent de façon homogène. Dans ce cas, le rapport surface/volume doit se rapprocher de 1. **Le dopage direct permet donc une bonne répartition surface/volume des hétéroatomes avec un léger excès de dopage en surface.**

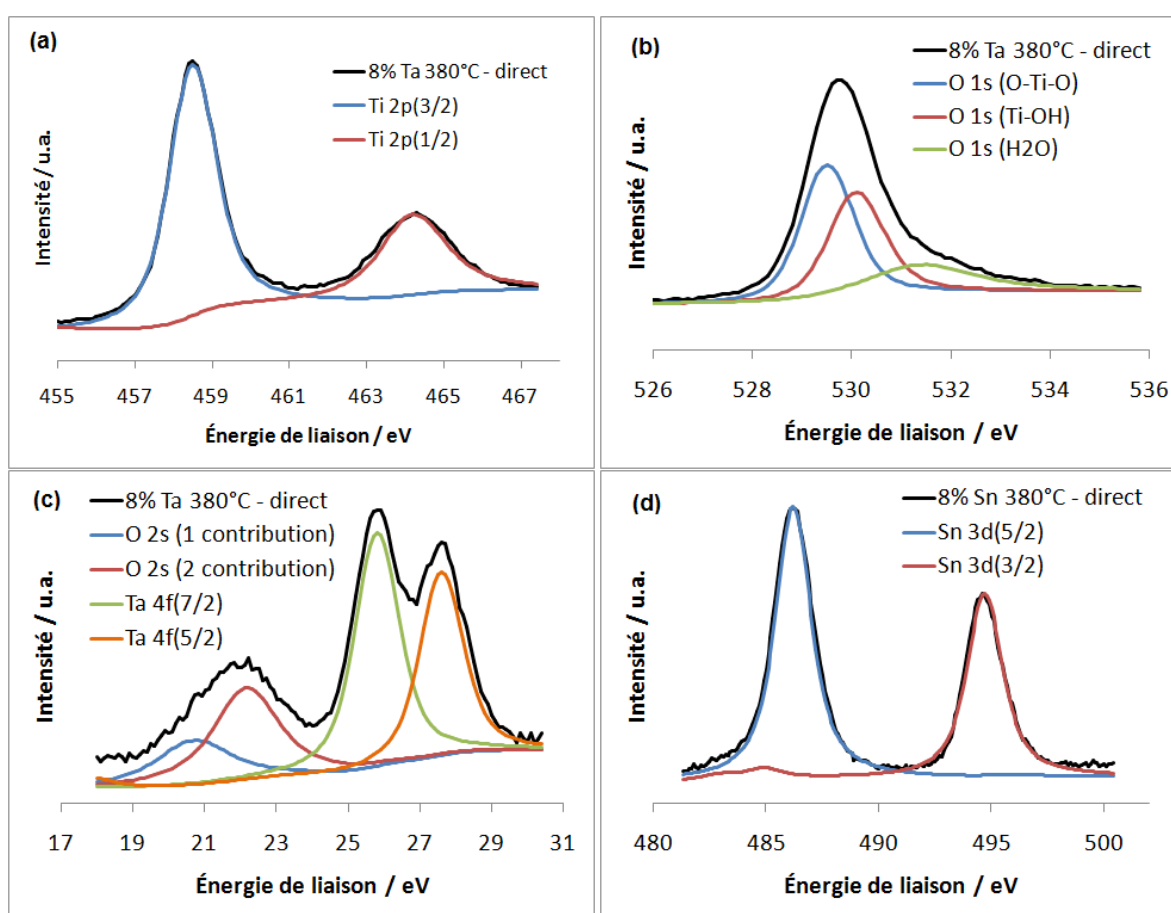


Figure 25 : Déconvolution des contributions des orbitales (a) du titane 2p, (b) de l'O 1s, (c) de l'O 2s et du Ta 4f, (d) de Sn 3d pour le TiO₂ dopé avec 8% massique de Ta ou Sn calciné à 380°C.

Les analyses par XPS peuvent aussi être utilisées pour mesurer l'environnement chimique et le degré d'oxydation des éléments d'un échantillon. Les spectres du Ti 2p, de O 1s, de Ta 4f et de Sn 3d ont été déconvolués selon les contributions des orbitales présentes comme dans la Figure 25 (représentant les teneurs en dopants les plus importantes de 8% massique) pour déterminer les différentes énergies de liaison correspondantes, présentées dans le Tableau 12. Le spectre de O 2s est présenté avec celui de Ta 4f car il y a un léger

recouvrement entre les deux spectres. Pour le titane sans dopage, l'énergie de l'orbitale $2p_{3/2}$ est de 458 eV et correspond bien à du Ti^{4+} [185]. Cette énergie augmente légèrement à 458,1-458,4 eV avec le TiO_2 dopé à plus de 1% massique (le décalage est visible Figure 26), ce qui traduit un environnement chimique du Ti^{4+} perturbé par la présence de Ta^{5+} ou Sn^{4+} , c'est-à-dire dans la maille du TiO_2 . Pour les contributions du tantale ou de l'étain, l'énergie de liaison des oxydes purs est de 26,3 eV pour l'orbitale $4f_{7/2}$ de Ta^{5+} [186] et de 486,4 eV pour l'orbitale $3d_{5/2}$ de Sn^{4+} [187]. Elle diminue à 25,6-26 eV pour le dopage au Ta et à 485,6-486 eV pour le dopage à Sn (le décalage est visible sur la Figure 27). Ainsi, si les hétéroatomes sont bien insérés dans le TiO_2 , ils auront un environnement chimique différent de leur oxyde respectif, c'est-à-dire Ta_2O_5 ou SnO_2 . L'environnement du Ta et de Sn est différent des oxydes purs, le décalage des contributions pourrait provenir des liaisons Ti-O-Ta et Ti-O-Sn présentes dans l'anatase, c'est-à-dire que les hétéroatomes Ta^{5+} et Sn^{4+} se sont substitués au Ti^{4+} , en tout cas dans les couches superficielles analysées par XPS.

Tableau 12 : Énergie de liaison des orbitales Ti 2p, Ta 4f et Sn 3d du TiO_2 dopé ou non au Ta et à Sn.

Énergie de liaison Calcination	Ti $2p_{3/2}$ (eV)		Ta $4f_{7/2}$ (eV)		Sn $3d_{5/2}$ (eV)	
	380°C	500°C	380°C	500°C	380°C	500°C
TiO_2	458	457,9	-	-	-	-
Ta_2O_5	-	-	-	26,3	-	-
0,5% Ta - direct	457,9	457,8	-	-	-	-
1% Ta - direct	458,4	458,3	-	-	-	-
4% Ta - direct	458,4	458,4	26,1	26	-	-
8% Ta - direct	458,3	458,2	25,6	25,6	-	-
8% Ta - imprégnation	458,2	458,4	25,6	25,7	-	-
SnO_2	-	-	-	-	-	486,4
0,5% Sn - direct	457,9	457,9	-	-	485,7	485,6
1% Sn - direct	458,3	458,2	-	-	486	485,8
4% Sn - direct	458,3	458,3	-	-	486	486
8% Sn - direct	458,1	458,1	-	-	486	485,8

Les énergies des différentes contributions de l'oxygène (visibles sur la Figure 28) sont présentées dans le Tableau 13. La contribution attribuée aux liaisons Ti-O-Ti vers 529 eV [188] ne varie pas selon les échantillons. La seconde contribution, souvent attribuée aux liaisons Ti-O-H [189], est située à 529,5 eV pour le TiO_2 pur et décalée vers 530 eV pour le TiO_2 dopé. Ce décalage pourrait être expliqué par la présence d'une contribution supplémentaire due à des liaisons Ta-O ou Sn-O présentes à 530,4 eV dans la littérature [187,188] et difficile à déconvoluer en tant que tel. L'eau présente en surface est généralement assignée à plus de 531 eV. La présence de cette contribution est variable et

¹⁸⁵ G. Hopfengärtner, D. Borgmann, I. Rademacher, G. Wedler, E. Hums, G. W. Spitznagel, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 63 (1993) 91

¹⁸⁶ a) M. Khanujaa, H. Sharmab, B. R. Mehtaa, S. M. Shivaprasad, *J. of Electr. Spectr. and Related Phenomena* 169 (2009) 41 b) J. P. Chong, R. L. Opila, G. B. Alers, M. L. Steigerwald, H. C. Lu, E. Garfunkel, T. Gustafsson, *Solid State Technol.* 42 (1998) 43

¹⁸⁷ D. Briggs, M. P. Seah, *Practical surface analysis*, John WILLEY & SONS. Vol. 1, seconde édition 1993

¹⁸⁸ B. F. Dzhurinskii, D. Gati, N. P. Sergushin, V. I. Nefedov, YA. V. Salyn, *Russ. J. Inorg. Chem.* 20 (1975) 2307

¹⁸⁹ D. Costa, P. Marcus, W. P. Yang, *Journal Electrochem. Soc.* 10 (1994) 2669

son aire à tendance à augmenter lorsque l'on ajoute plus de dopant. Le TiO₂ dopé pourrait donc adsorber plus d'eau et être ainsi plus réactif que sans dopage.

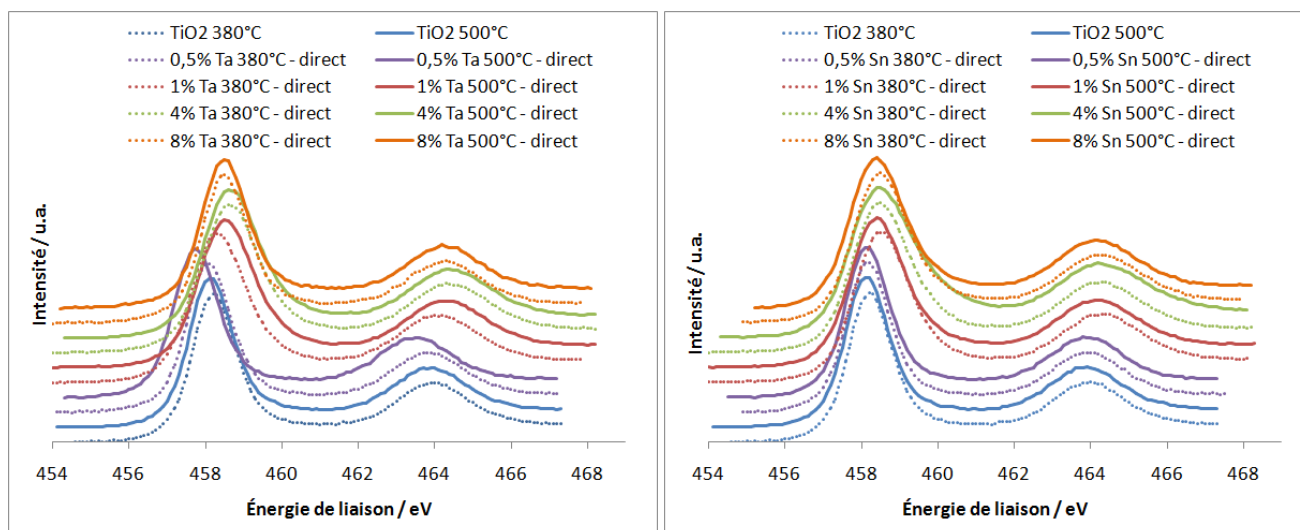


Figure 26 : Spectre XPS des orbitales Ti 2p des échantillons dopés au Ta (gauche) ou à Sn (droite). Les spectres ont été normalisés sur la contribution du Ti 2p_{3/2}.

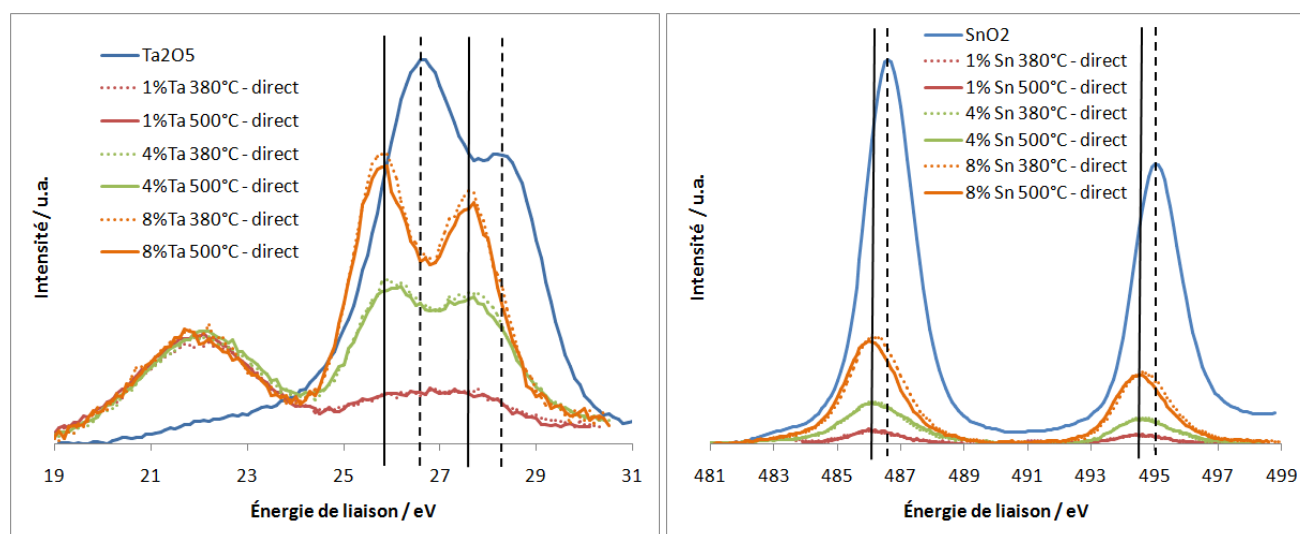


Figure 27 : Spectre XPS des orbitales O 2s et Ta 4f (gauche) et des orbitales Sn 3d (droite). Les lignes horizontales correspondent aux énergies de liaison du TiO₂ dopé (plein) ou des oxydes (pointillé). Le spectre du Ta a été normalisé sur la contribution de O 2s, le spectre de l'étain n'a pas été normalisé.

Tableau 13 : Énergie de liaison et aire des contributions de l'O 1s du TiO₂ dopé ou non au Ta et à Sn.

Calcination	Énergie de liaison – Aire de la contribution "Ti-O"		Énergie de liaison – Aire de la contribution "Ti-OH"		Énergie de liaison – Aire de la contribution "H ₂ O"	
	380°C	500°C	380°C	500°C	380°C	500°C
TiO₂	529 eV - 49%	529 eV - 49%	529,5 eV - 41%	529,4 eV - 42%	531,1 eV - 10%	531,1 eV - 9%
0,5% Ta - direct	528,9 eV - 59%	528,8 eV - 65%	529,4 eV - 34%	530,4 eV - 10%	531 eV - 7%	532,5 eV - 25%
1% Ta - direct	528,5 eV - 52%	529,2 eV - 42%	530,2 eV - 48%	529,9 eV - 43%	0%	531,1 eV - 15%

	Énergie de liaison – Aire de la contribution "Ti-O"		Énergie de liaison – Aire de la contribution "Ti-OH"		Énergie de liaison – Aire de la contribution "H ₂ O"	
4% Ta - direct	529,4 eV - 55%	529,5 eV - 50%	530,2 eV - 38%	530,3 eV - 50%	531,5 eV - 7%	0%
8% Ta - direct	529,3 eV - 45%	529,3 eV - 53%	529,9 eV - 18%	529,9 eV - 25%	531,5 eV - 37%	531,3 eV - 22%
8% Ta - imprégnation	529,3 eV - 41%	529,3 eV - 37%	530 eV - 17%	530 eV - 28%	531,4 eV - 42%	530,9 eV - 35%
0,5% Sn - direct	529 eV - 57%	529 eV - 56%	529,5 eV - 26%	529,5 eV - 29%	530,7 eV - 17%	530,7 eV - 15%
1% Sn - direct	529,2 eV - 53%	529,1 eV - 47%	530 eV - 29%	529,8 eV - 44%	531 eV - 18%	531,4 eV - 9%
4% Sn - direct	529,3 eV - 51%	529,3 eV - 51%	530 eV - 43%	530,2 eV - 42%	531,5 eV - 6%	531,6 eV - 7%
8% Sn - direct	529,2 eV - 44%	529,1 eV - 49%	529,9 eV - 35%	529,8 eV - 29%	531 eV - 20%	530,9 eV - 23%

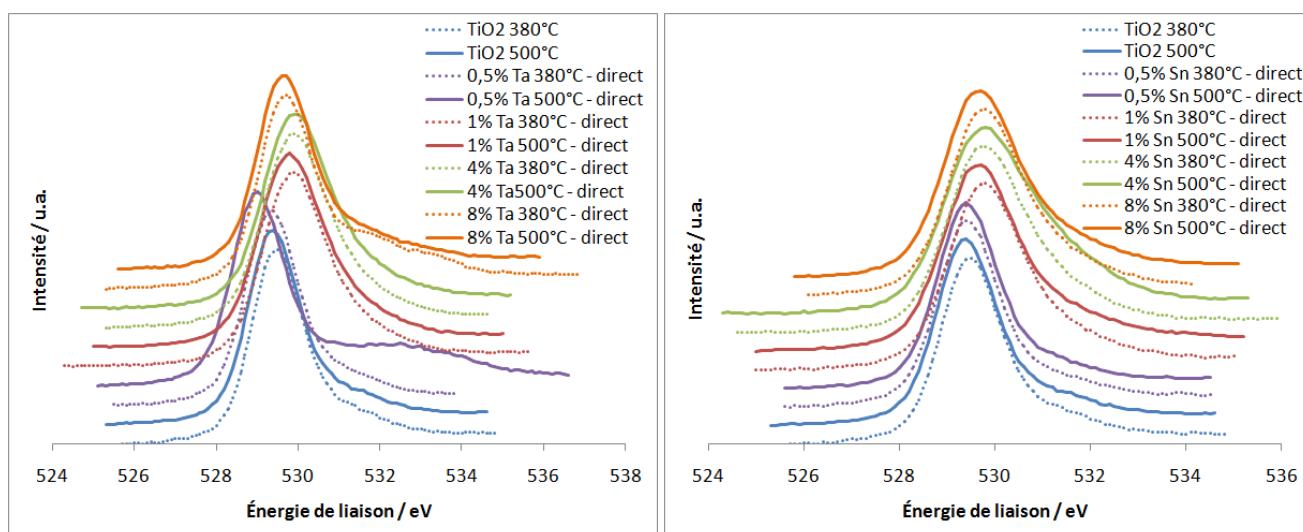


Figure 28 : Spectre XPS de l'orbitale O 1s des échantillons dopés au Ta (gauche) ou à Sn (droite). Les spectres ont été normalisés sur la contribution de O 1s.

Il semble donc que les hétéroatomes se soient insérés dans la maille de TiO₂ (en tout cas en surface) : ils perturbent légèrement l'environnement chimique du TiO₂ lorsque le dopage est à plus de 1% massique. Cependant, comme les écarts restent faibles (de l'ordre de 0,2 à 0,5 eV), ils ne devraient pas modifier la nature des liaisons Ti-O-Ti présentes et assurer ainsi une bonne activité photocatalytique.

2.3. Étude de la structure cristalline

La structure cristalline des catalyseurs permet en premier lieu de vérifier si l'anatase est la seule phase cristalline présente pour le TiO₂. Ensuite, le calcul des paramètres de maille de l'anatase donne des renseignements sur l'insertion des hétéroatomes dans la

maille. En effet le Ta⁵⁺ et le Sn⁴⁺ sont plus volumineux que le Ti⁴⁺, la maille sera plus grande si ces éléments sont insérés à l'intérieur (cf. page 54).

Les Figure 29, Figure 30 et Figure 31 présentent respectivement les diffractogrammes des catalyseurs non dopés et dopés au tantale et à l'étain. Tous les catalyseurs calcinés à 380 et 500°C présentent exclusivement l'anatase comme unique phase cristalline. Dans le cas des échantillons dopés, aucune autre phase cristalline (oxydes de tantale ou d'étain) n'a été détectée ; ce qui signifie qu'elles sont soit inexistantes, soit non cristallisées, soit en-dessous de la limite de détection.

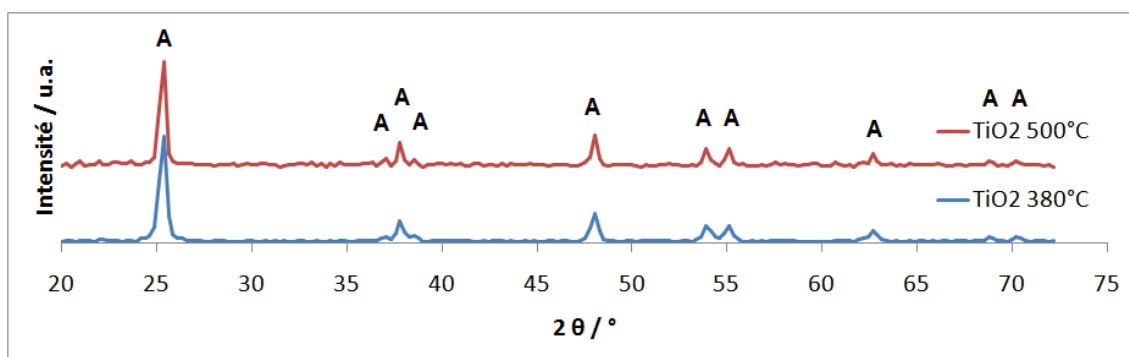


Figure 29 : Diffractogrammes des catalyseurs non dopés. Les phases cristallines associées aux raies sont A : TiO₂ anatase.

Cependant, **pour le tantale**, l'oxyde ne cristallise qu'à partir de 750°C [190]. Deux échantillons dopés au Ta sont alors calcinés à 800°C avec un dopage par méthode directe et un dopage par imprégnation. Le premier ne présente que de l'anatase, alors que le rutile devrait être présent à cette température de calcination. Le Ta doit ralentir la transition anatase-rutile comme cela a déjà été observé dans la littérature [191], ce qui devrait apporter une bonne activité aux catalyseurs dopés au Ta. De plus, aucune phase de Ta₂O₅ n'a été observée. L'échantillon obtenu par imprégnation présente plusieurs phases : de l'anatase, du rutile issu de la transition anatase-rutile du TiO₂ à haute température et du Ta₂O₅ (qui était donc certainement présent sous forme amorphe pour les températures de calcination de 350°C ou 500°C) sous forme de tantite [fiche JCPDS 01-089-2843]. Le tantale n'est donc pas bien inséré dans la maille de TiO₂ lors de l'imprégnation car il est présent sous forme d'oxyde et, par conséquent, il n'empêche pas la transition anatase-rutile de s'effectuer.

Pour l'étain, aucun échantillon ne présente de SnO₂ qui cristallise à basse température (avant 250°C), la méthode par voie directe insère donc bien les hétéroatomes dans la maille de TiO₂.

¹⁹⁰ S. Bertaux, P. Reynders, J.-M. Heintz, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 923

¹⁹¹ (a) M. Sacerdoti, M. C. Dalconi, M. C. Carotta, B. Cavicchi, M. Ferroni, S. Colonna, M. L. Di Vona, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1781 (b) K. V. Baiju, P. Shajesh, W. Wunderlich, P. Mukundan, S. R. Kumar, K. G. K. Warriar, *J. Mol. Catal. A Chem.* 276 (2007) 41

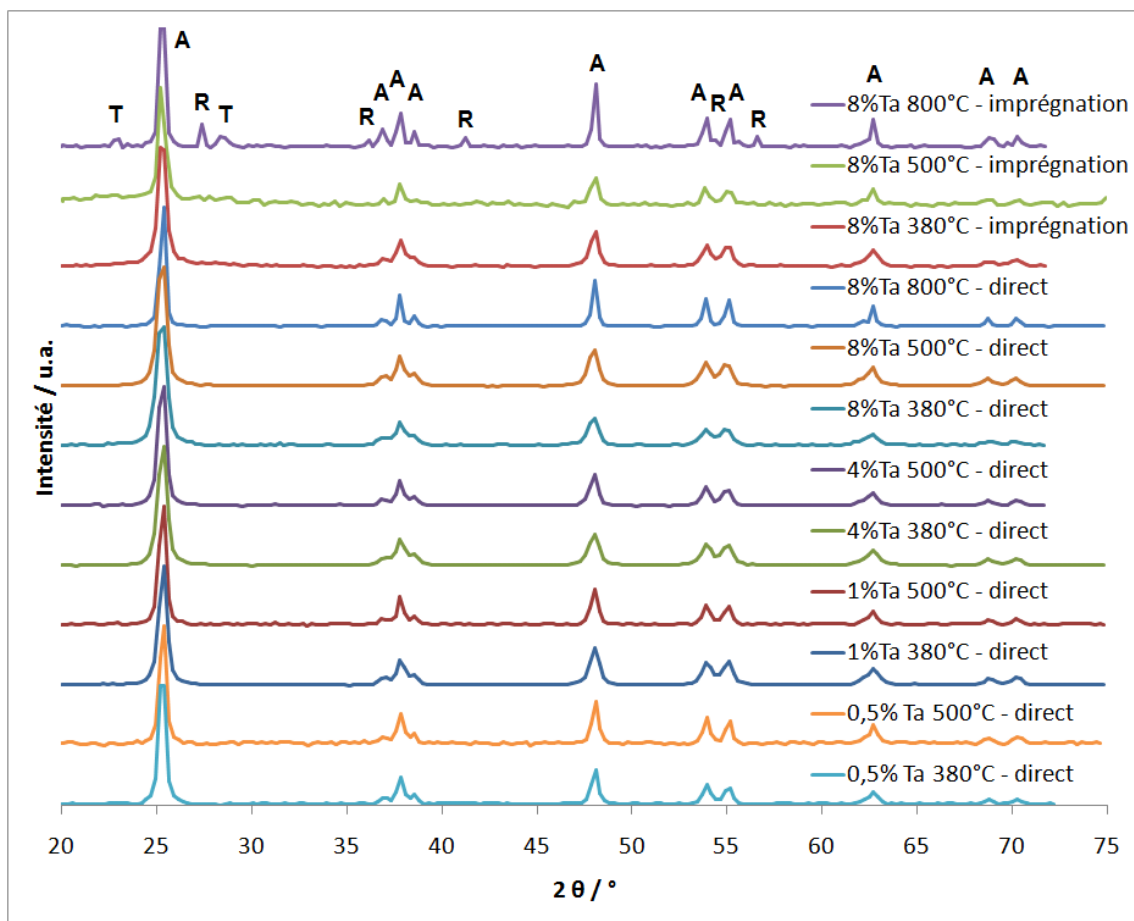


Figure 30 : Diffractionnogrammes des catalyseurs dopés au tantale. Les phases cristallines associées aux raies sont A : TiO₂ anatase, R : TiO₂ rutile, T : β-Ta₂O₅ tantite.

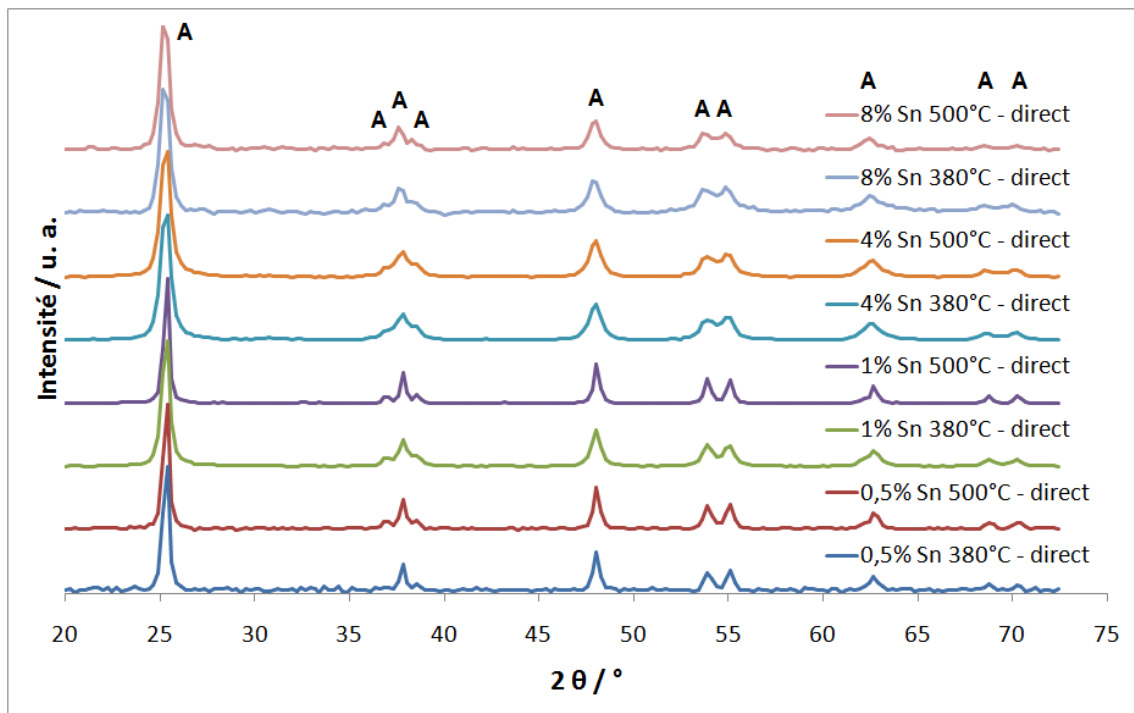


Figure 31 : Diffractionnogrammes des catalyseurs dopés à l'étain. Les phases cristallines associées aux raies sont A : TiO₂ anatase.

Étant donné que la méthode de dopage par voie directe semble être plus efficace pour l'insertion de dopant dans la maille, des études plus poussées ont été effectuées sur ces échantillons. La Figure 32 représente les paramètres et le volume de la maille de TiO₂ anatase calculés pour les échantillons dopés par voie directe en fonction de la concentration en dopant. Dans tous les cas, plus il y a de dopant, plus la taille de la maille augmente. Cette augmentation est linéaire, ce qui correspond à un comportement de solution solide. Les hétéroatomes sont donc répartis de façon homogène dans le TiO₂ en insertion dans l'anatase. L'augmentation de volume est plus importante pour Sn, ce qui s'explique par la taille plus importante de Sn⁴⁺ (0,83 Å) par rapport à Ta⁵⁺ (0,78 Å) qui déforme plus la maille de l'anatase, surtout dans la hauteur (paramètre c).

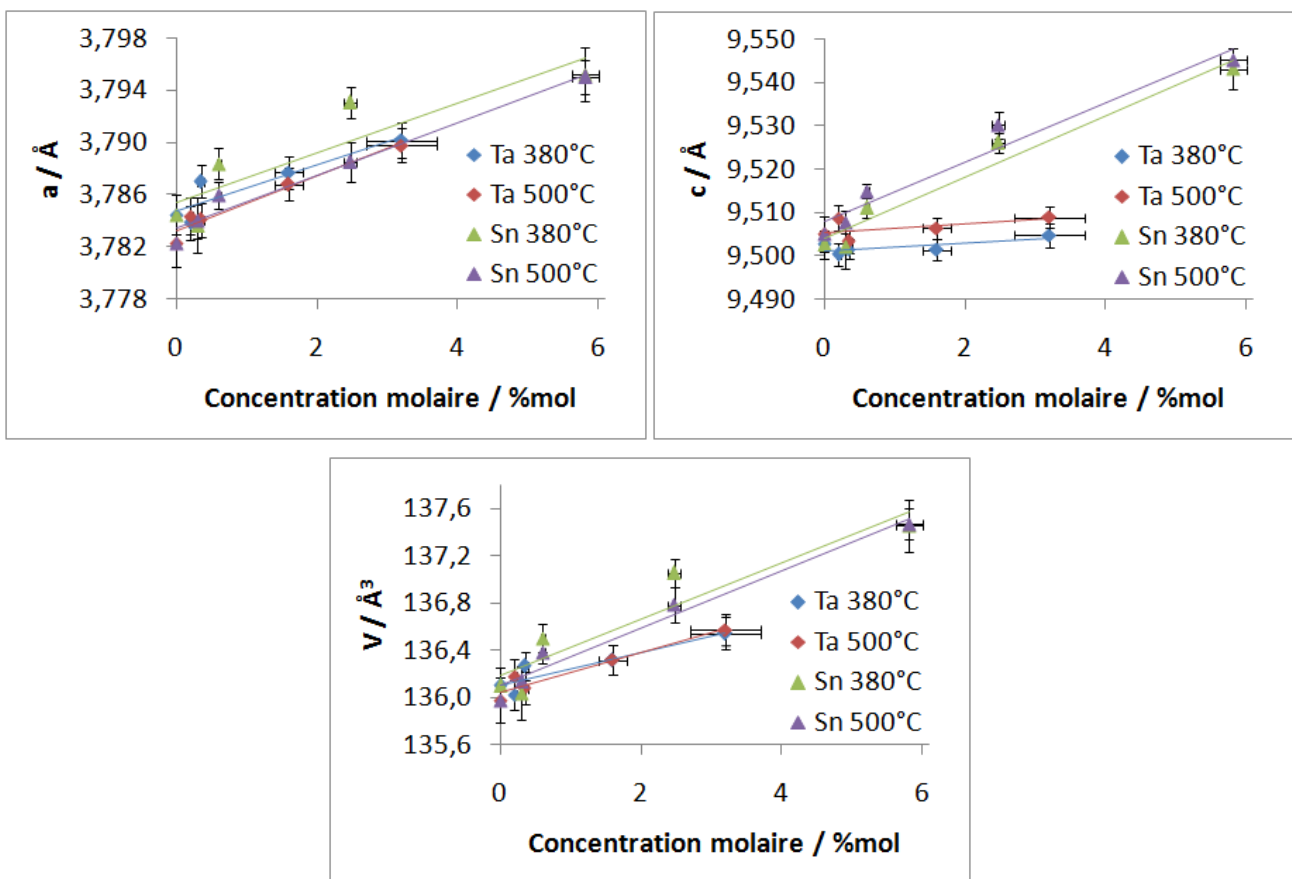


Figure 32 : Paramètre de maille du TiO₂ anatase des catalyseurs dopés par voie directe en fonction de la concentration en dopant.

2.4. Conclusion sur la méthode de synthèse retenue pour le dopage

D'après les caractérisations précédentes, les hétéroatomes sont bien présents sur le catalyseur quelle que soit la méthode de dopage. Dans le cas du dopage direct, les atomes de dopants sont bien insérés dans la maille du TiO₂ anatase, sans formation de phases d'oxyde de tantale détectable. Cependant, dans le cas du dopage au Ta par imprégnation les analyses XPS et DRX mettent en évidence une trop forte concentration de Ta en surface qui s'agglomère en oxyde de tantale. Ces amas de Ta₂O₅ peuvent être observés par MEB sur la Figure 33, ce qui confirme bien la présence de Ta₂O₅ amorphe révélé en DRX qui se transforme en Ta₂O₅ cristallisé en calcinant à 800°C.

Pour ces raisons, le dopage à l'étain, qui a été fait après le dopage au tantale, n'a été effectué que par la voie directe. Cette technique de dopage sera aussi utilisée pour toute la suite de la thèse et la méthode par imprégnation est abandonnée pour le dopage, mais elle pourrait servir pour modifier le TiO₂ avec une hétérojonction d'un autre oxyde. **Dans la suite, ce type de dopage ne sera donc plus spécifié et sera par défaut le dopage par voie directe.**

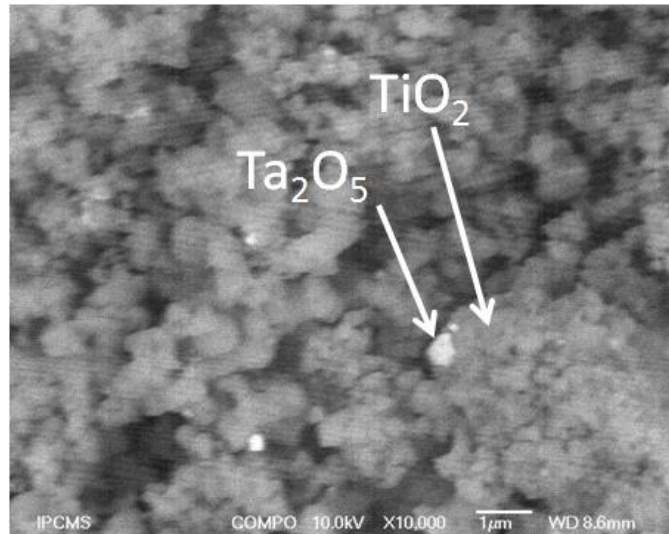


Figure 33 : Image MEB du catalyseur à 8%Ta 500°C obtenu par imprégnation en mode « COMPO » : plus l'image est claire, plus la densité électronique est forte.

3. Caractéristiques détaillées du TiO₂ dopé par voie directe

Le dopage, par voie directe, présente des arguments qui démontrent une bonne insertion du Ta ou de Sn dans la maille de TiO₂ uniquement présent sous forme d'anatase. Les caractérisations plus approfondies de ces catalyseurs, en plus de l'étude des états de surface et de la phase cristalline, sont présentées et comparées à celles du TiO₂ non dopé. La morphologie de surface et la taille des nanoparticules sont étudiées, puis différentes propriétés comme le point isoélectrique, l'absorption de la lumière visible et UV et la génération de porteurs de charges dans le semi-conducteur analysées et discutées.

3.1. Étude de la surface spécifique et de la structure poreuse

La surface spécifique des différents échantillons a été mesurée par la méthode BET avec des isothermes de N₂ à 77K. Ces isothermes sont représentés sur la Figure 34. Ce sont des isothermes de type IV, typique des structures mésoporeuses avec une hystérèse de type H2 ou H3 qui indique que les pores ne sont pas sphériques. En effet, le TiO₂ sous forme de nanoparticules n'a pas de porosité interne : les pores correspondent au volume libre entre les nanoparticules dans les agrégats. L'absence de cette porosité interne est vérifiée dans la partie suivante (page 98, partie 3.2.).

La surface spécifique correspondante aux isothermes d'adsorption de N₂ est montrée sur la Figure 35. Premièrement, la surface spécifique augmente de 30 à 80 m²/g lorsque la concentration en dopant augmente, que ce soit avec le tantale ou l'étain. Le dopage

augmente donc nettement la surface spécifique du TiO₂ avec la diminution de la taille des nanoparticules discutée à la page 98. Deuxièmement, une température de calcination plus élevée diminue la surface spécifique car les particules sont plus grosses et plus agglomérées en raison du frittage du TiO₂. Cependant, cet écart diminue lorsque l'on ajoute des hétéroatomes, surtout pour le tantale où il n'y a plus de différence de surface entre une calcination réalisée à 380°C ou à 500°C pour une teneur massique de 8%. **Cela permet de combiner une bonne cristallinité du TiO₂ obtenue à plus haute température avec une grande surface spécifique et devrait donc augmenter l'activité des catalyseurs dopés.**

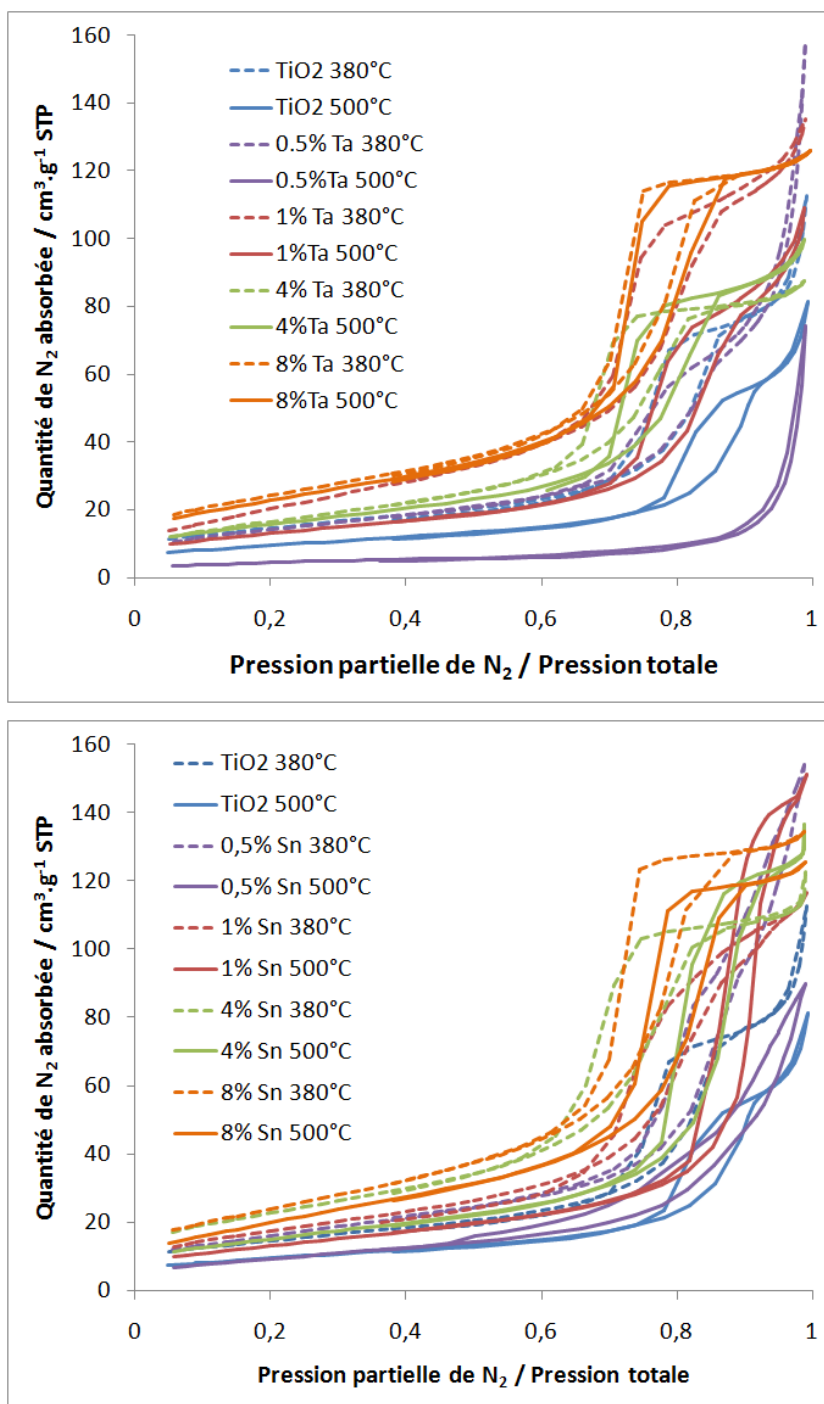


Figure 34 : Isothermes d'adsorption de N₂ à 77K pour les échantillons de TiO₂ dopé par voie directe au Ta (haut) et à Sn (bas).

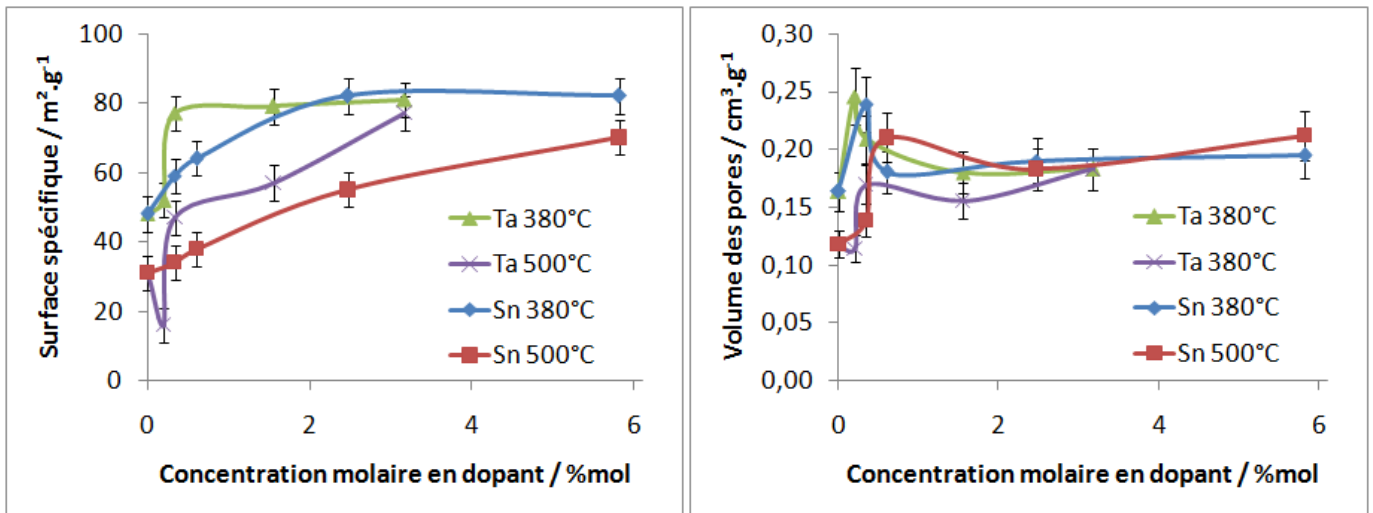


Figure 35 : Surface spécifique des échantillons et volume des pores de TiO₂ dopé par voie directe au Ta et à Sn en fonction de la teneur en dopant calculés respectivement d’après la méthode BET et BJH.

Le volume des pores visible sur la Figure 35 ne semble pas suivre de tendance particulière et présente peu de changement. La distribution de la taille des pores est présentée sur la Figure 36. Toutes les distributions sont monomodales et correspondent à des mésopores de 1 à 20 nm. Les pores sont un peu plus petits (de 1 à 3 nm) pour une calcination à 380°C par rapport à 500°C. Les particules doivent donc être plus « rapprochées », notamment si elles sont de plus petite taille lorsque la calcination est effectuée à 380°C. Le même phénomène est observé lorsque l’on ajoute des dopants à plus de 1% massique. Cette diminution de la taille des pores, combinée à l’augmentation de la surface spécifique suppose une diminution de la taille des particules qui est vérifiée par DRX et MET dans la partie suivante.

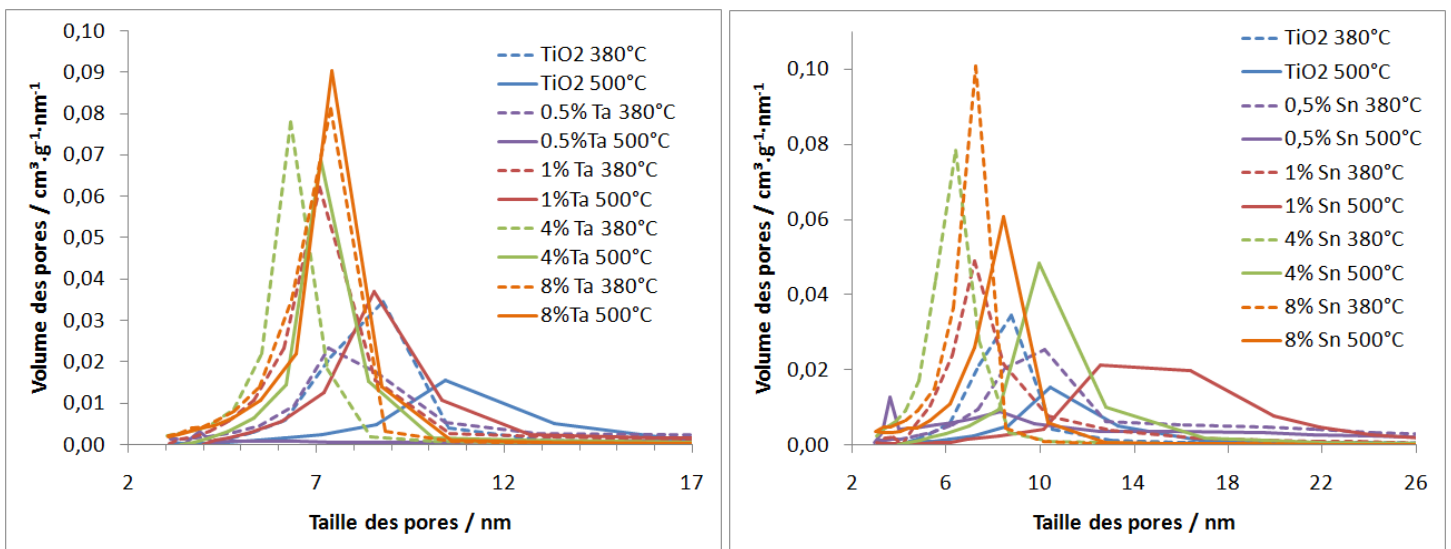


Figure 36 : Distribution de la taille des pores des échantillons de TiO₂ dopé par voie directe au Ta et à Sn calculée d’après la méthode BJH.

3.2. Étude de la taille des nanoparticules

La taille des nanoparticules dopées est mesurée par différentes méthodes qui fournissent plusieurs renseignements : la taille réellement observée par MET, la taille des domaines diffractants par DRX et la taille calculée théoriquement d'après la surface spécifique pour des particules sphériques :

$$d = \frac{6}{S_{\text{BET}}\rho}$$

Où d est le diamètre des particules, S_{BET} la surface spécifique et ρ la masse volumique de l'échantillon (3,893 g.cm⁻³ pour le TiO₂ sous forme anatase).

Les images prises par MET des nanoparticules dopées sont représentées sur la Figure 37 pour le tantale et sur la Figure 38 pour l'étain. D'après ces images, une température de calcination plus élevée augmente la taille des nanoparticules. En effet, la chaleur favorise le transport des atomes qui s'accumulent sur les particules existantes et les font croître. Au niveau du dopage, l'ajout d'hétéroatomes diminue significativement la taille des particules (de 30 à 11 nm pour les échantillons dopés au Ta et calcinés à 500°C). De plus, la température de calcination devient secondaire et change peu la morphologie des particules pour les échantillons à plus de 4% massique en dopant. Le dopage limite donc fortement la croissance des nanoparticules et diminue leur taille jusqu'à une dizaine de nanomètres, ce qui justifie la surface spécifique élevée trouvée précédemment. Plusieurs hypothèses détaillées dans la revue bibliographique (cf. page 50) peuvent expliquer ce phénomène. Les deux hypothèses les plus compatibles avec nos résultats seraient que :

- i) les hétéroatomes seraient des centres de germination des cristaux d'anatase, créant ainsi plus de cristaux lors de la synthèse du gel. Comme la quantité de TiO₂ est constante, les cristaux sont donc plus petits.
- ii) les hétéroatomes ralentiraient la croissance des cristaux d'anatase durant la calcination. Ces cristaux garderaient donc une taille restreinte, même à 500°C.

Les Figure 39 et Figure 40 confirment ces résultats avec les histogrammes de la répartition des différents diamètres mesurés sur les images TEM (comptage sur 100 à 300 particules). À la température de calcination de 380°C, la distribution est très resserrée sur la valeur moyenne du diamètre pour toutes les concentrations en dopant, avec cette valeur qui diminue légèrement lorsque la teneur en dopant augmente. À 500°C, la distribution est plus large lorsque la concentration en dopant est faible et elle se resserre pour être similaire aux échantillons calcinés à 380°C pour des concentrations supérieures à 4% massique. **Le dopage permet donc de contrôler la morphologie des nanoparticules en réduisant la dispersion en taille des particules.**

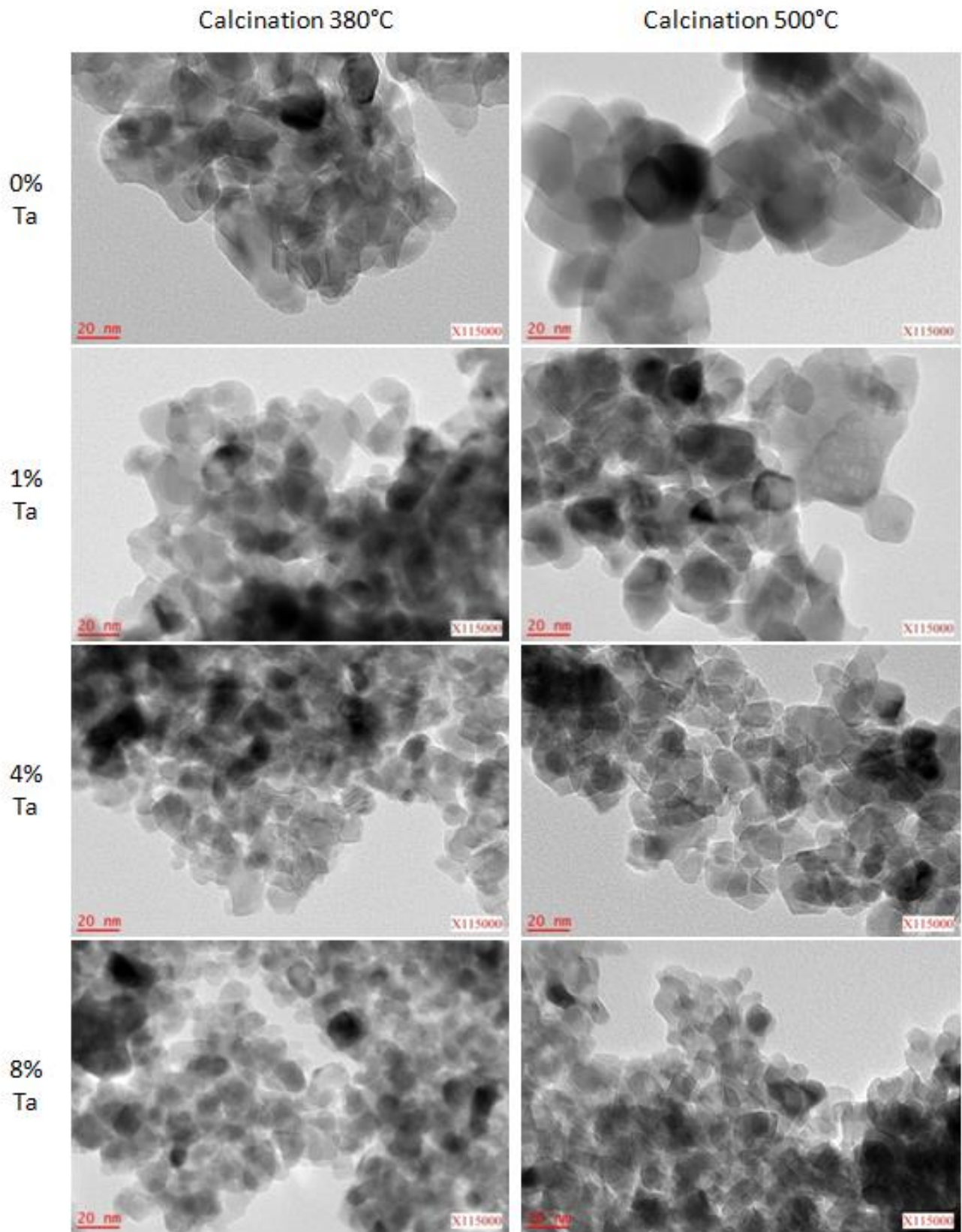


Figure 37 : images de MET des catalyseurs dopés par voie directe au Ta. Toutes les images sont à la même échelle.

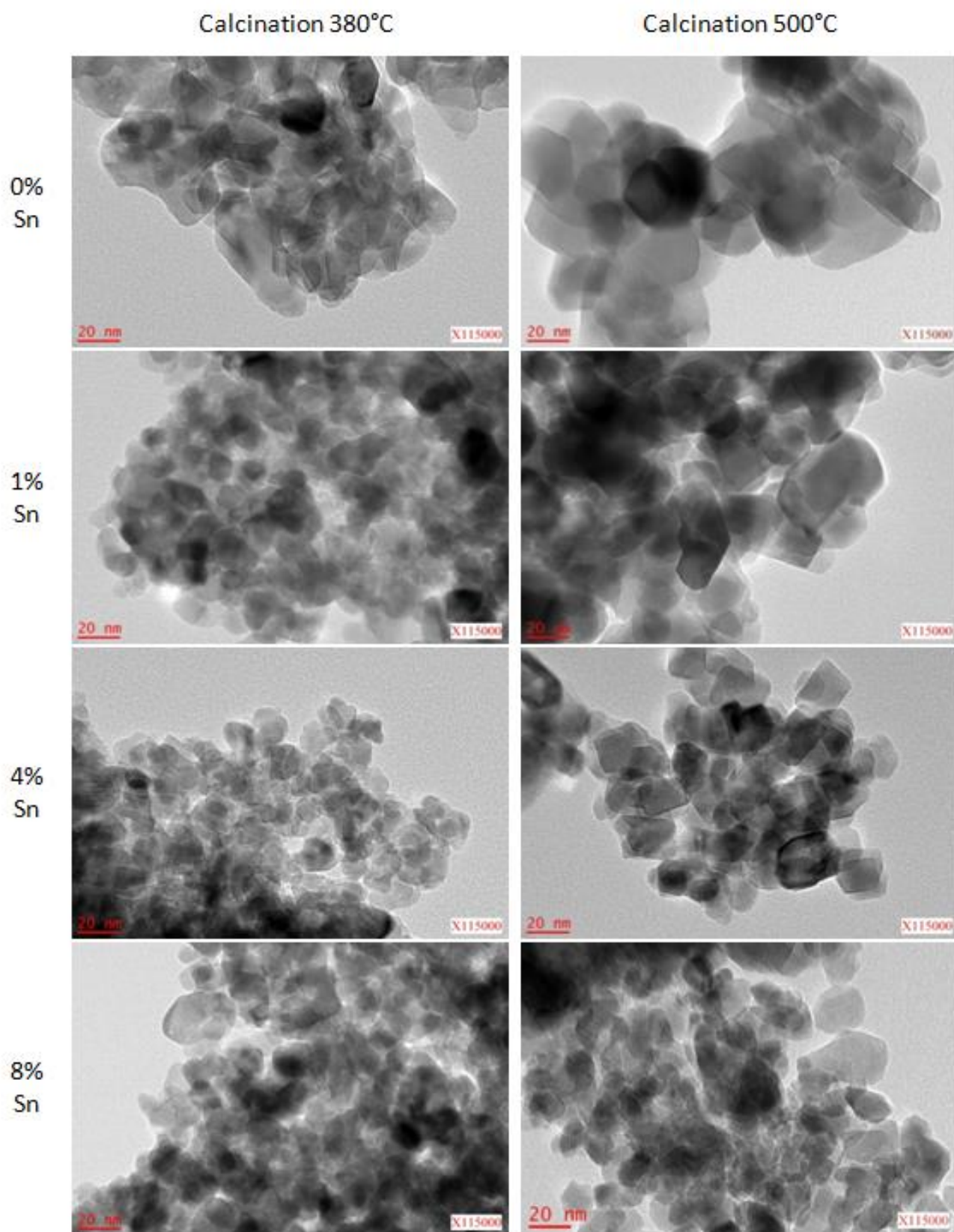


Figure 38 : images de MET des catalyseurs dopés à Sn. Toutes les images sont à la même échelle.

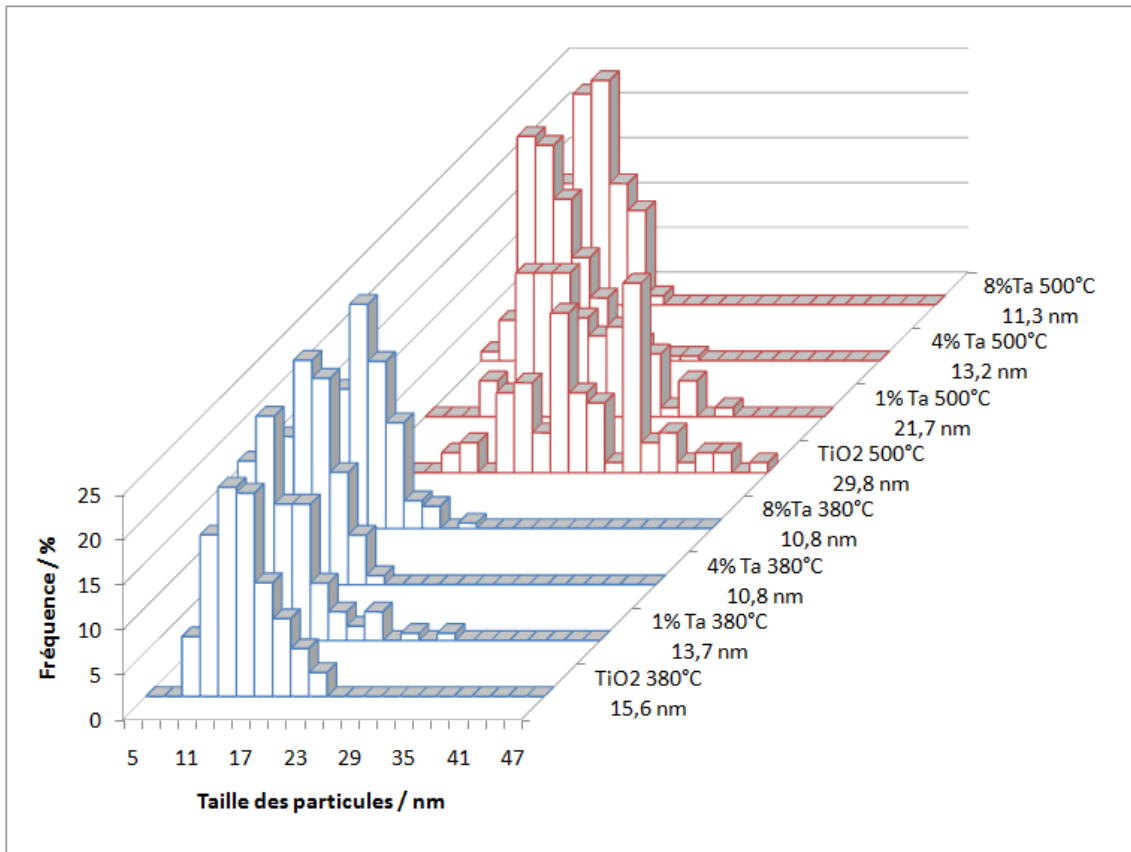


Figure 39 : Distribution de la taille des nanoparticules des catalyseurs dopés par voie directe au Ta.

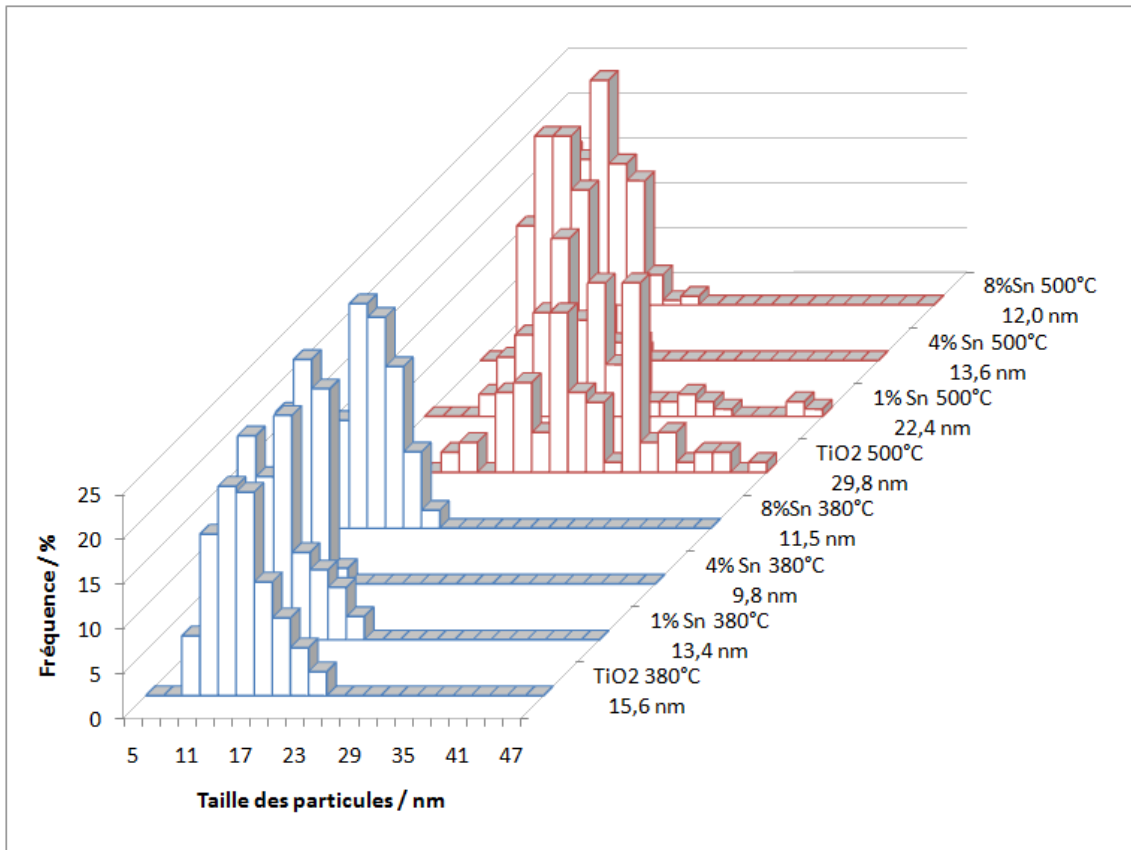


Figure 40 : Distribution de la taille des nanoparticules des catalyseurs dopés à Sn.

La Figure 41 représente la comparaison des tailles mesurées par MET, DRX et BET. Dans tous les cas, comme expliqué précédemment, la taille diminue lorsque la concentration en dopant augmente et les écarts causés par la température de calcination diminuent par l'ajout de dopants. Les diamètres obtenus par DRX et MET sont similaires : les domaines diffractants sont donc de la même taille que les nanoparticules **qui sont par conséquent monocristallines et non poreuses**. La porosité est donc créée par l'espacement entre les particules. Plus cet espacement est important, moins les particules sont agglomérées et plus la taille mesurée par BET est proche de la taille réelle. Les diamètres mesurés par BET sont de 1,5 à 2 fois plus importants que ceux mesurés par DRX ou TEM. Seul l'échantillon à 0,5% de Ta calciné à 500°C a une porosité très faible (taille estimée à 100 nm, hors graphique) car le Ta doit être présent en trop faible quantité pour limiter la croissance de l'anatase. Les particules sont donc légèrement agglomérées et peuvent laisser passer les gaz à éliminer par les mésopores présents entre les particules.

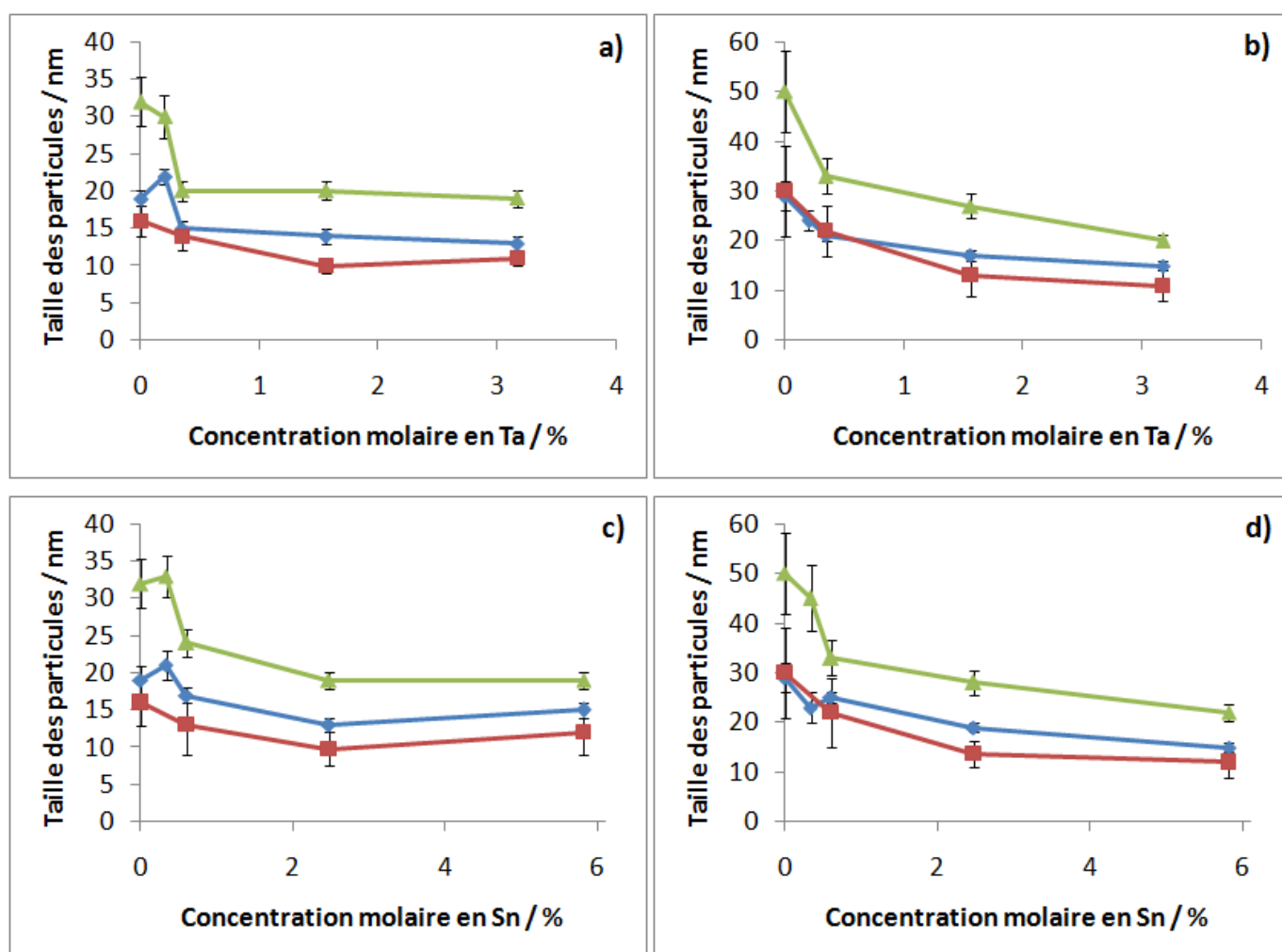


Figure 41 : Tailles des nanoparticules mesurées par MET (rouge), DRX (bleu) et estimées par BET (vert) pour les échantillons de TiO₂ a) dopé au Ta par voie directe et calciné à 380°C, b) dopé au Ta par voie directe et calciné à 500°C, c) dopé à Sn et calciné à 380°C, d) dopé à Sn et calciné à 500°C.

3.3. Étude du point isoélectrique

La mesure du point isoélectrique (PIE) par zétamétrie permet de savoir à quel pH les particules ne sont pas chargées en solution, dans le cas du TiO₂ - un oxyde amphotère - avec des groupements -OH en surface. Dans une solution où le pH < PIE, elles sont chargées positivement avec des groupements OH₂⁺ en surface. Dans une solution où le pH > PIE, elles sont chargées négativement avec des groupements O⁻ de surface. Pour obtenir une bonne dispersion des nanoparticules dans une solution, ce qui est nécessaire dans notre cas pour l'étape de mise en suspension et de dépôt du photocatalyseur sur la paroi du réacteur (cf. page 149), il faut que le pH soit le plus éloigné possible du PIE pour que les particules se repoussent grâce aux forces électrostatiques générées par les charges de même signe.

Les mesures de PIE sont présentées dans la Figure 42 et les valeurs associées sont répertoriées dans le Tableau 14 pour le TiO₂ non dopé et dopé à 8% massique de Ta et Sn calciné à 500°C. La teneur maximale en dopant a été choisie pour étudier le changement maximum du PIE possible selon le type de dopage. Le PIE du TiO₂ non dopé et calciné à 500°C est de 4,6, il diminue à 3,9 avec 8% massique de tantale et à 3,5 avec 8% massique d'étain. L'ajout de dopants modifie donc la surface du TiO₂ en la rendant plus acide avec un PIE plus faible. Cette modification de surface pourrait être expliquée par la création de défauts (lacunes) dans le cristal qui créent des charges ponctuelles compensées par des charges de surface. Par conséquent, la modification des propriétés acides de surface (due au dopage) pourrait aussi avoir un impact sur les propriétés d'adsorption des réactifs, notamment du DES.

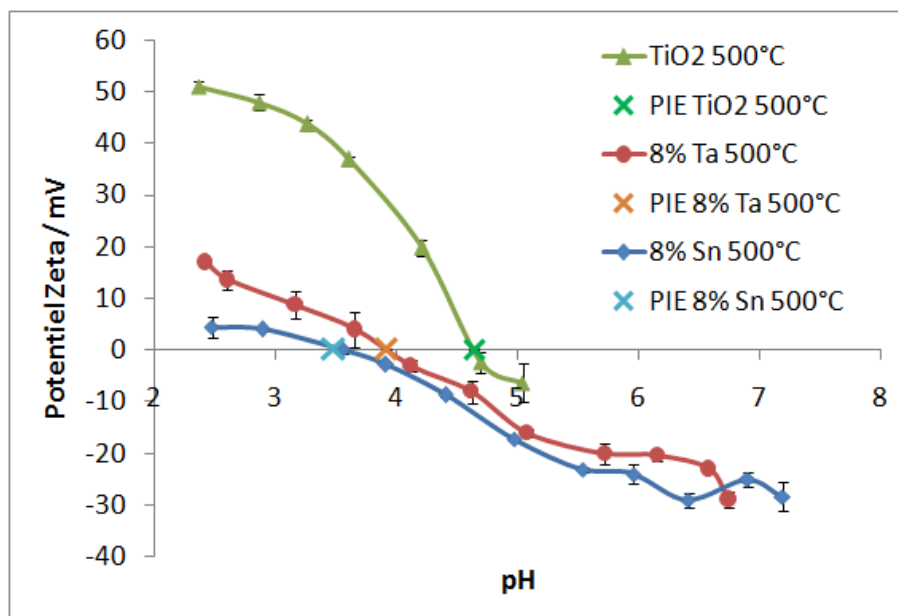


Figure 42 : Mesure de potentiel zêta de catalyseurs dopés par voie directe ou non.

Tableau 14 : Point isoélectrique de catalyseurs dopés ou non.

Échantillon	PIE (pH)
TiO ₂ 500°C	4,64 ± 0,09
8% Ta 500°C	3,92 ± 0,16
8% Sn 500°C	3,48 ± 0,08

3.4. Étude de l'absorption de la lumière visible et UV

L'absorption des rayonnements UV-A et visible des catalyseurs est représentée dans la Figure 43 pour le dopage au Ta et dans la Figure 44 pour le dopage à Sn entre 300 et 600 nm car il n'y a pas de contribution supplémentaire avant 300 nm ou après 600 nm. Deux contributions se distinguent : l'une vers 400 nm qui correspond à l'absorption des rayonnements UV-A par le TiO₂ sous forme d'anatase et l'une vers 500 nm atypique pour le TiO₂, donnant une couleur jaune aux échantillons.

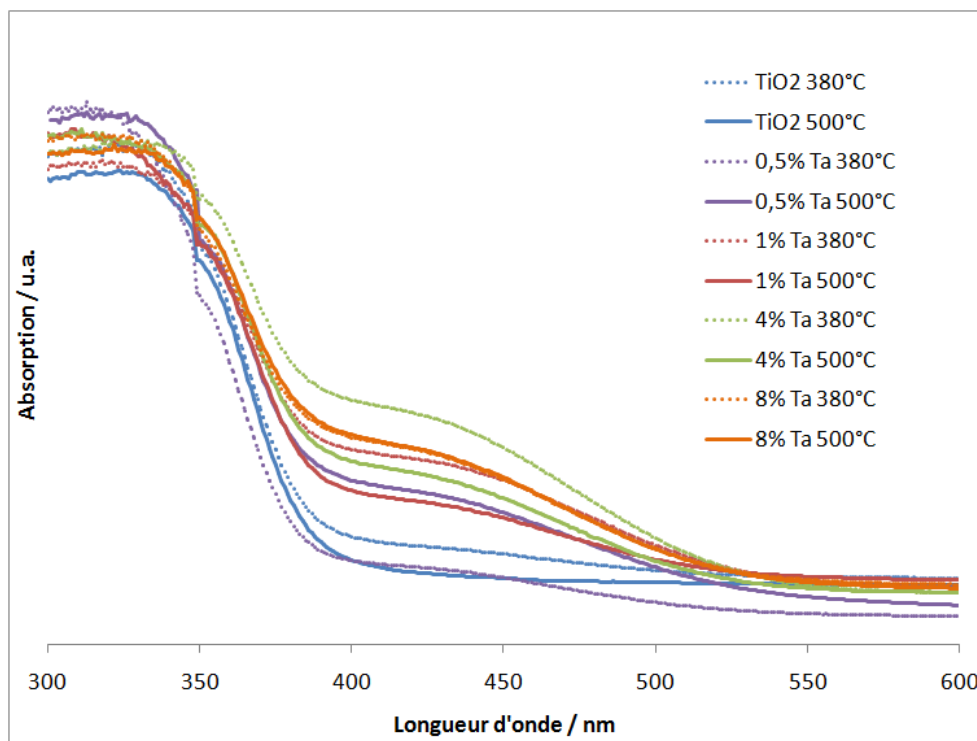


Figure 43 : Spectre d'absorption des rayonnements UV-visible des catalyseurs dopés au Ta par voie directe.

La deuxième absorption est proportionnellement plus importante lorsque la température de calcination est de 380°C et aussi lorsque la concentration en dopant augmente. Elle est présente sans dopage pour une température de calcination de 380°C. Ce n'est donc pas une contribution due uniquement au dopage du TiO₂, ni à la présence d'éventuels oxydes de Ta ou de Sn qui ont une bande interdite plus large que le TiO₂ (Ta₂O₅ : 3,8-5,3 eV [192] et SnO₂ : 3,6 eV [193]). Elle semble aussi être créée par les défauts de structure de l'anatase et pourrait provenir des lacunes d'oxygène qui génèrent des niveaux intermédiaires à 0,75-1,18 eV en dessous de la bande de conduction, soit une absorption entre 505 et 614 nm [194]. Ces lacunes ou défauts de structure seraient donc diminués en augmentant la température de calcination de 350°C à 500°C. En plus de cette nouvelle contribution, le dopage décale légèrement la contribution de l'anatase vers le visible. Ce

¹⁹² (a) K. Kukli, J. Aarik, A. Aidla, O. Kohan, T. Uustare, V. Sammelselg, *Thin Solid Films* 260 (1995) 135 (b) R. M. Fleming, D. V. Lang, C. D. W. Jones, M. L. Steigerwald, D. W. Murphy, G. B. Alers, Y.-H. Wong, R. B. van Dover, J. R. Kwo, A. M. Sergent, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 850 (c) P. A. Murawala, M. Sawai, T. Tatsuta, O. Tsuji, S. Fujita, S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 32 (1993) 368

¹⁹³ J. A. Berger, L. Reining, F. Sottile, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 041103

¹⁹⁴ G. Liu, L. Wang, H. G. Yang, H.-M. Cheng, G. Q. (Max) Lu, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 831 (p.838)

décalage viendrait de la création de niveaux intermédiaires dans la bande interdite du TiO₂ anatase, due au dopage au Ta ou Sn qui forment un continuum avec la bande de conduction de l'anatase et décale aussi la contribution du TiO₂ anatase vers le visible (cf. page 48).

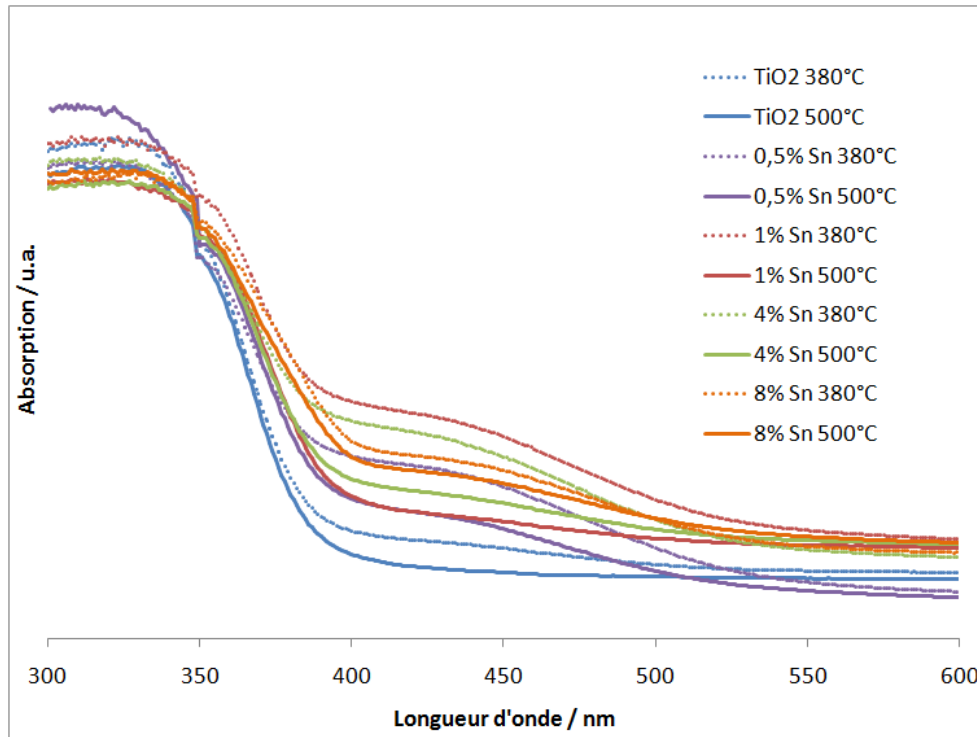


Figure 44 : Spectre d'absorption des rayonnements UV-visible des catalyseurs dopés à Sn.

L'énergie de la largeur des bandes interdites résultant de l'analyse de ces spectres est représentée dans la Figure 45 et est calculée grâce à la courbe de Tauc (cf. page 78). Les valeurs sont comprises entre 3,22 eV et 2,95 eV. Ces énergies diminuent lorsque la concentration en dopant augmente, ce qui prouve l'impact du dopage. La température de calcination a peu d'influence sur ces valeurs. Le dopage au Ta ne diminue que la bande interdite de 0,1 eV (soit 400 nm) ce qui est un peu faible pour obtenir une activité dans le visible. Le dopage à Sn diminue la bande interdite de 0,25 eV (soit 420 nm) ce qui peut permettre une activité du catalyseur dans le début du visible.

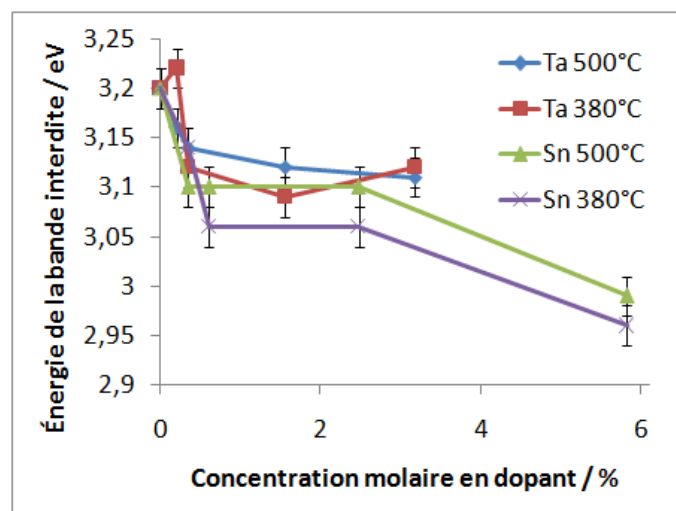


Figure 45 : Énergie de la largeur de la bande interdite des catalyseurs dopés au Ta ou à Sn par voie directe.

On peut se demander si la contribution supplémentaire à 500 nm due aux défauts de structure permet la création de paires électron-trous dans le visible et pourrait aussi améliorer l'activité du catalyseur ou si ces défauts sont plutôt des pièges à électrons qui favorisent les recombinaisons. Pour répondre à ces interrogations, des mesures sur les porteurs de charge générés sous illumination UV-A ou visible sont effectuées avec les différents catalyseurs.

3.5. Étude des porteurs de charge générés par une impulsion laser

Les mesures par TRMC permettent d'estimer le nombre de porteurs de charge générés par une impulsion laser et leurs recombinaisons dans le temps. Ces mesures permettent de comprendre pourquoi certains photocatalyseurs sont plus actifs que d'autres au niveau de la génération de charges et de leurs recombinaisons. Trois longueurs d'ondes ont été testées : une illumination UV-A à 355 nm et deux irradiations dans le bleu à 430 et 450 nm. Les résultats obtenus pour 430 nm sont similaires à ceux obtenus pour 450 nm, seules les longueurs d'onde de 355 et 450 nm sont donc présentées pour faire une comparaison entre le comportement sous UV-A et dans le visible (bleu).

Le signal obtenu par TRMC est représenté dans la Figure 46 pour le dopage au Ta et dans la Figure 47 pour le dopage à Sn. Ce signal est visible pour tous les échantillons à 355 nm et à 450 nm : il y a donc une génération de charges y compris dans le début du visible. Cette activité dans le visible peut être expliquée par l'absorption observée précédemment entre 400 et 500 nm (cf. page 104).

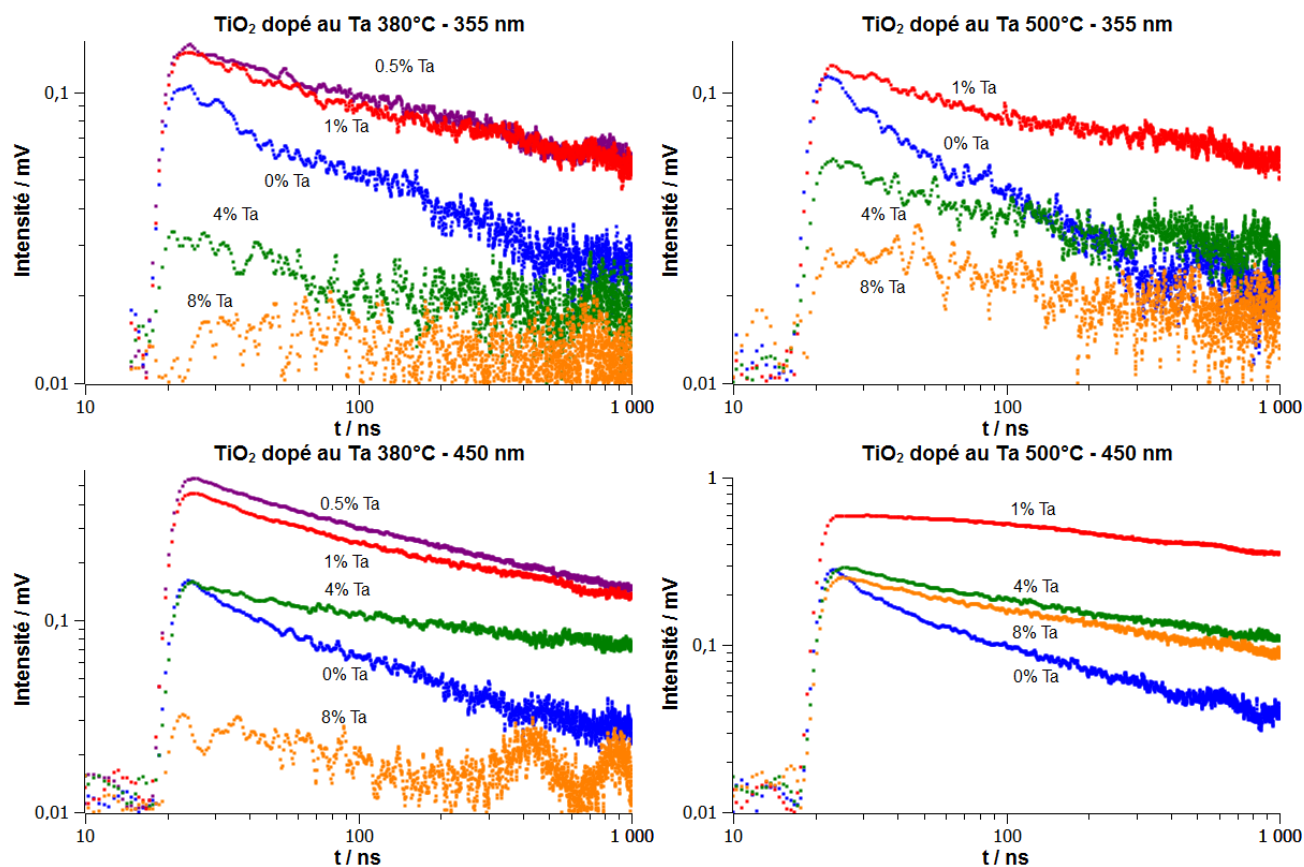


Figure 46 : Signal obtenu par TRMC pour les différents échantillons de TiO₂ dopé au Ta par voie directe selon la température de calcination et la longueur d'onde du laser (355 et 450 nm).

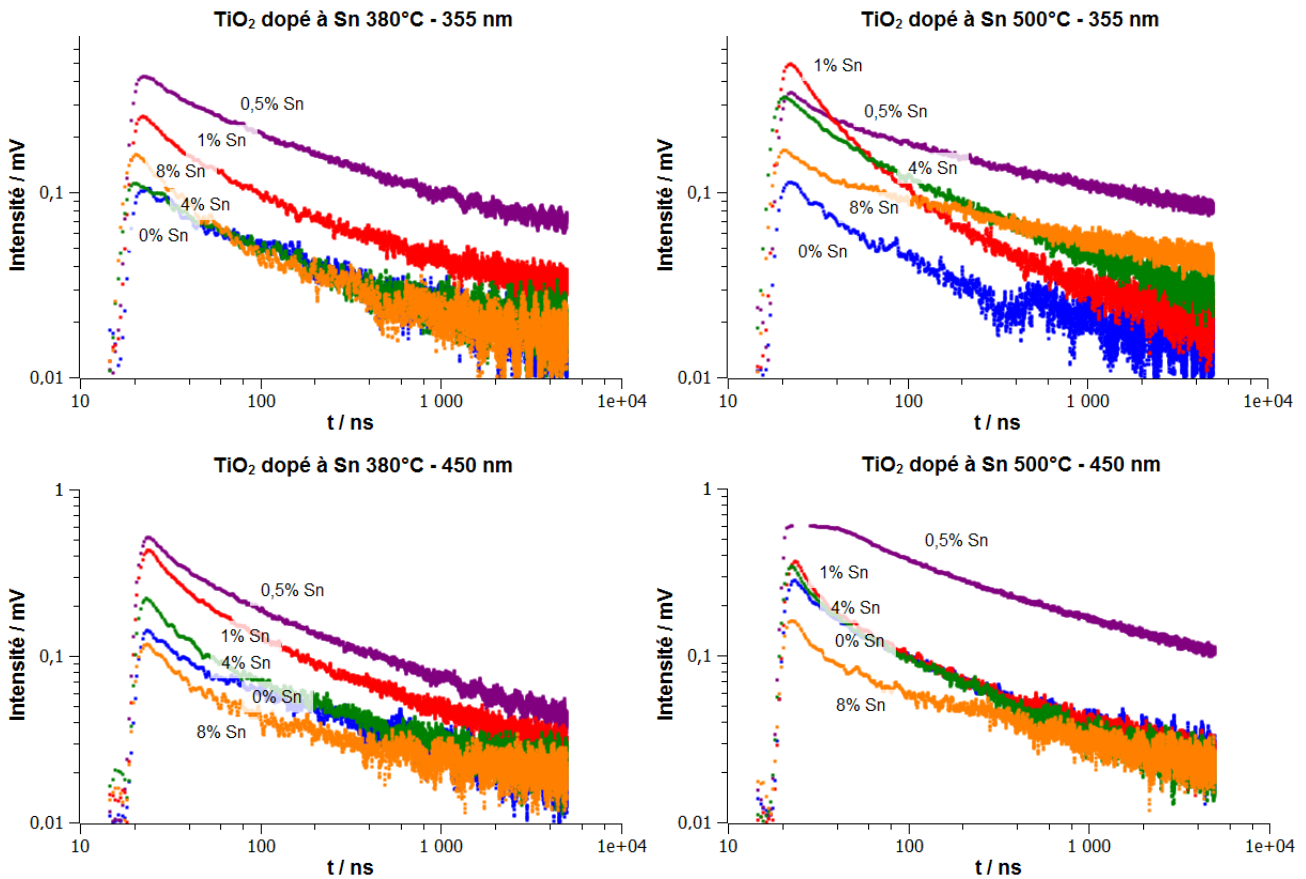


Figure 47 : Signal obtenu par TRMC pour les différents échantillons de TiO₂ dopé à Sn selon la température de calcination et la longueur d'onde du laser (355 et 450 nm).

L'intensité maximale du signal est présentée dans la Figure 48. Plus elle est élevée plus il y a de porteurs de charge créés par l'impulsion laser.

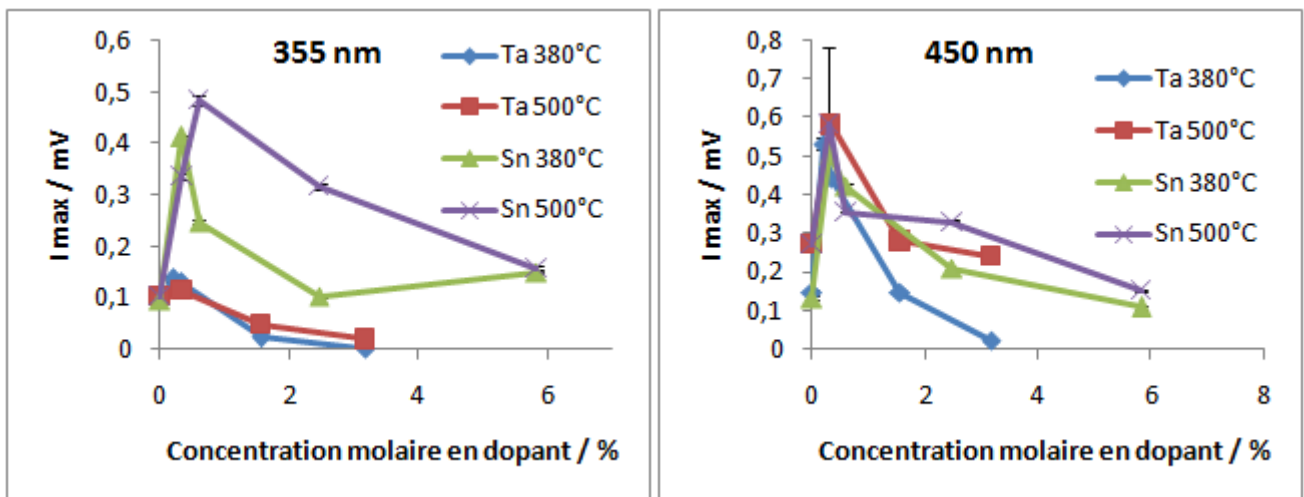


Figure 48 : Intensité maximale obtenue par TRMC en fonction de la concentration en Ta ou Sn pour deux longueurs d'ondes du laser (355 et 450 nm).

À 355 nm, une légère augmentation est observée pour le tantale à 0,5 et 1% massique puis une nette diminution pour 4 et 8%, où le signal est presque inexistant. Au contraire, pour l'étain l'intensité est bien plus importante (jusqu'à 5 fois plus importante pour 1% Sn calciné à 500°C) entre 0,5 et 4% massique et revient vers des valeurs proche du TiO₂ sans

dopage à 8% massique en Sn. **La présence d'étain améliore réellement la création de paires électron-trous dans le TiO₂.** Les raisons de ce phénomène sont encore inconnues. On peut faire l'hypothèse que l'étain modifie la bande interdite de l'anatase de telle sorte que la création des paires électron-trou soit plus favorable, comme changer d'une bande interdite indirecte à une bande interdite directe. Le tantale n'a pas le même effet, probablement à cause des défauts de structure liés à sa charge plus élevée (remplacement de Ti⁴⁺ par Ta⁵⁺). Les défauts engendrés à partir d'une teneur de 4% massique en dopant pourraient aussi limiter la création de charges dans le TiO₂ et induire une cristallinité plus faible à 380°C.

À 450 nm, l'intensité est plus élevée pour le TiO₂ dopé de 0,5 à 4% massique, que ce soit pour le Ta ou Sn, avec un maximum vers 0,5-1%, suivie d'une diminution jusqu'à revenir aux valeurs similaires au TiO₂ non dopé, à 8% massique. Contrairement à l'impulsion à 355 nm, le tantale et l'étain ont un comportement similaire. En effet, la modification de la bande interdite due à l'insertion d'hétéroatomes dans la structure de TiO₂ ne devrait pas avoir d'influence à plus de 420 nm. C'est donc une autre cause (comme la création de lacunes d'oxygènes) qui expliqueraient la création des porteurs de charge. La présence de dopage favorise cette contribution, par la création de défauts, et donc crée une meilleure génération de charges dans le visible. Cependant, si le nombre de défauts est trop élevé, cela peut au contraire empêcher la création de porteurs de charges comme à 4 et 8% massique. Il faut donc trouver la concentration optimale en dopant selon les applications souhaitées. La taille des particules pourrait aussi intervenir sur le signal obtenu par TRMC et semble le diminuer, des recherches supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

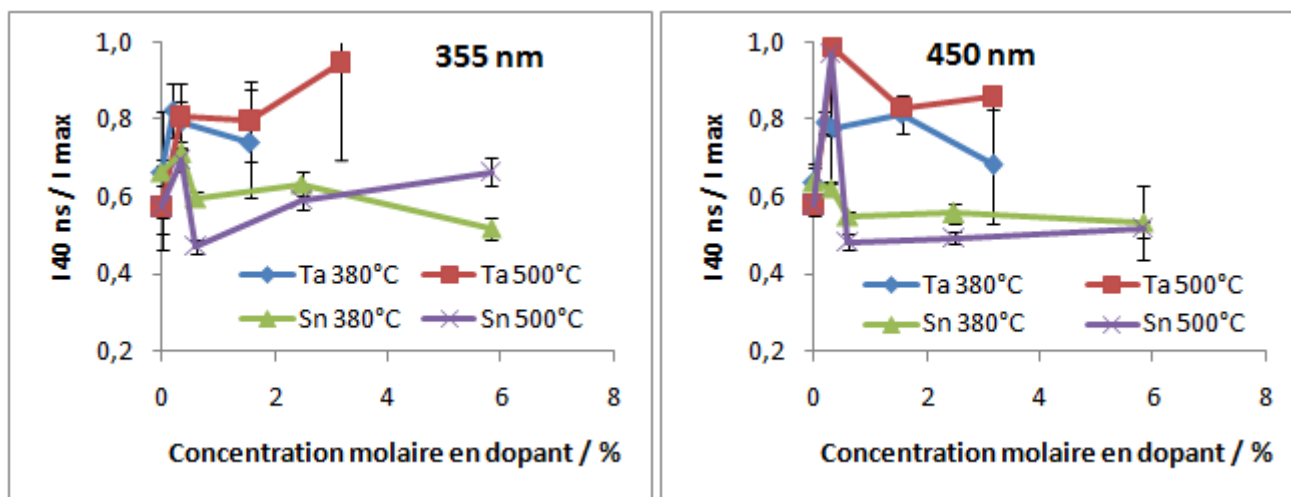


Figure 49 : Rapport entre l'intensité à 40 ns et l'intensité maximale obtenue par TRMC en fonction de la concentration en Ta ou Sn pour deux longueurs d'ondes du laser (355 et 450 nm).

Le rapport entre l'intensité mesurée à 40 ns et l'intensité maximale du signal est présenté sur la Figure 49. Plus il est proche de 1, moins il y a de recombinaisons de porteurs de charge (cf. page 79). Pour le tantale, il y a une augmentation du rapport de 0,6 à 0,8-1 entre le TiO₂ non dopé et dopé, quelle que soit la concentration, à 355 ou 450 nm. Le dopage au Ta diminue donc le taux de recombinaison. Le Ta agirait donc comme un piège sélectif à électron ou trous. Pour l'étain, ce rapport reste constant de l'ordre de 0,5 à 0,6.

L'étain ne semble donc pas intervenir sur le taux de recombinaisons. Étant donné qu'il a été montré que SnO₂ puisse être un piège à électron [195], cela confirmerait l'absence de SnO₂.

4. Conclusion sur le dopage du TiO₂ dopé au tantale ou à l'étain

Le dopage du TiO₂ par le tantale ou l'étain apporte de nouvelles caractéristiques au TiO₂ sous forme d'anatase, qui peuvent être bénéfiques à son activité photocatalytique sous irradiation UV-A ou visible. Le dopage par imprégnation ne conduit pas à une insertion des dopants dans la maille de TiO₂. La bonne intégration des hétéroatomes dans la maille de l'anatase durant la synthèse par voie directe devrait contribuer à ces propriétés plutôt avantageuses pour la photocatalyse.

Pour le dopage au tantale par voie directe, l'ajout de dopant à plus de 1% massique :

- Favorise grandement l'anatase comme phase cristalline, y compris pour une calcination à 800°C.
- Augmente légèrement le volume de la maille d'anatase de 136 à 136,5 Å³.
- Augmente la surface spécifique de 30 à 80 m²/g.
- Diminue la taille des particules de 30 à 11 nm.
- Diminue le pH du point isoélectrique de 4,6 à 3,9.
- Diminue légèrement la largeur de la bande interdite de l'anatase de 3,2 à 3,1 eV.
- Augmente l'absorption dans le visible par l'apparition d'une deuxième contribution liée aux défauts de structure jusqu'à 500 nm.
- Limite les recombinaisons des porteurs de charge.
- Génère plus de porteurs de charge dans le visible.

Pour le dopage à l'étain par voie directe, l'ajout de dopant à plus de 1% massique :

- Ne favorise pas spécialement l'anatase comme phase cristalline, même si c'est la seule phase présente à 500°C.
- Augmente significativement le volume de la maille d'anatase de 136 à 137,4 Å³.
- Augmente la surface spécifique de 30 à 80 m²/g.
- Diminue la taille des particules de 30 à 12 nm.
- Diminue le pH du point isoélectrique de 4,6 à 3,5.
- Diminue de manière significative la largeur de la bande interdite de l'anatase de 3,2 à 2,95 eV.
- Augmente l'absorption dans le visible par l'apparition d'une deuxième contribution jusqu'à 500 nm liée aux défauts de structure.
- Génère plus de porteurs de charges dans l'UV-A et le visible.

L'activité photocatalytique de ces photocatalyseurs sera détaillée dans la partie suivante (cf. Chapitre 7). Elle permettra de choisir le pourcentage optimum de dopant dans le TiO₂.

Le chapitre suivant présente une modification de ces catalyseurs en ajoutant un porogène lors de la synthèse.

¹⁹⁵ X. Li, R. Xiong, G. Wei, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 587

CHAPITRE 5 : Modification du TiO₂ dopé par ajout d'un porogène

D'après les résultats du chapitre précédent, le TiO_2 dopé au tantale ou à l'étain peuvent potentiellement présenter des propriétés intéressantes pour la photocatalyse. Cependant nous avons souhaité améliorer les performances de ces catalyseurs par l'ajout d'un porogène lors de la synthèse. La surface spécifique est un paramètre très important dans le cas de la photo-oxydation des composés organiques et en particulier du sulfure de diéthyle qui conduit à l'empoisonnement des sites actifs par dépôt de sulfates. Par conséquent, plus la surface sera élevée, moins le catalyseur se désactivera. Bien que le dopage augmente déjà la surface spécifique, des synthèses avec ajout d'un porogène, le polyéthylène glycol (PEG), ont été réalisées afin de l'augmenter d'avantage, ainsi que la porosité du catalyseur et donc d'optimiser le contact avec les réactifs.

1. Synthèse des catalyseurs

La synthèse des catalyseurs avec porogène reprend le procédé sol-gel utilisé pour le dopage par voie directe (cf. page 83), les quantités des réactifs et solvants sont inchangées (Figure 50). Le porogène utilisé est du PEG 4000 (Merck), il est ajouté en premier dans l'éthanol pour qu'il soit déjà dispersé dans le solvant, avant l'ajout des précurseurs de Ti ou de dopants. Le PEG est ajouté en grande quantité avec un rapport massique de 1, 2, 5 et 7 soit 5, 10, 25 et 35 g de PEG pour 5 g de TiO_2 . Les étapes de la formation du gel sont identiques. Lors du passage à l'étuve pour le séchage, le PEG se dégrade et le gel devient marron. Après séchage, l'étape de broyage a été supprimée car le PEG est au-dessus de sa température de transition vitreuse à température ambiante et il ne peut donc pas être broyé. La calcination se déroule ensuite dans un four en position verticale dans un réacteur en pyrex de 4,5 cm diamètre (Figure 51) pour que les résidus liquides du PEG puissent s'écouler en passant par un verre fritté. Ils sont ensuite récupérés dans un compartiment à part. Une poudre blanche très aérée est obtenue après calcination.

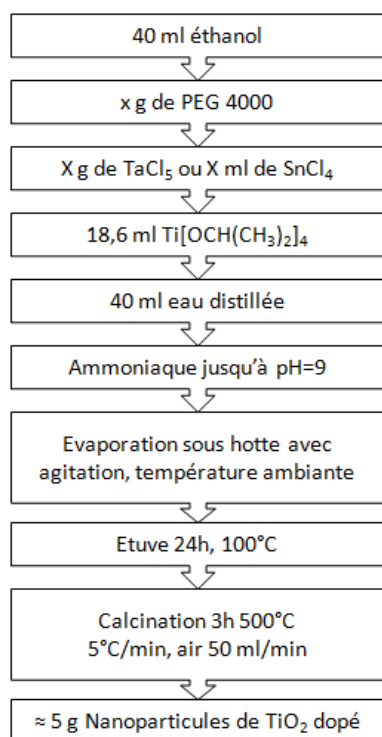


Figure 50 : Étapes de la synthèse du TiO_2 avec porogène.

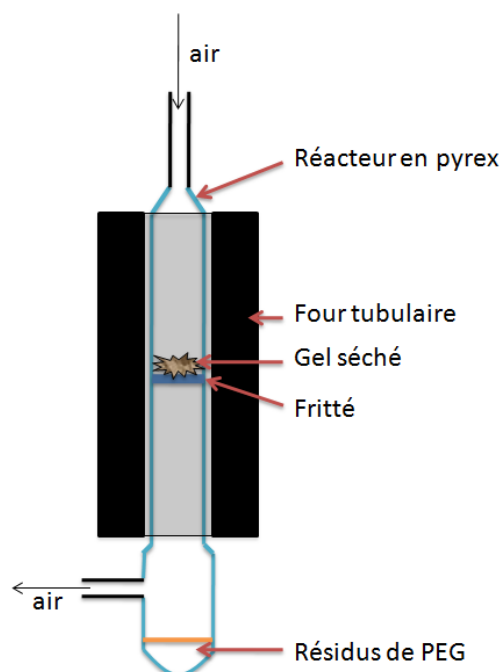


Figure 51 : Schéma du four « vertical » pour la calcination du TiO_2 avec le PEG

2. Caractéristiques du TiO₂ modifié par l'ajout d'un porogène

Les nanoparticules dopées synthétisées avec du PEG sont caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG), oxydation en température programmée (OTP), diffraction des rayons X (DRX), isotherme de diazote à 77K, microscopie électronique à transmission (MET), spectrométrie photoélectronique X (XPS) et spectrométrie UV-visible. Ces caractérisations sont comparées à celles des nanoparticules dopées sans PEG pour comprendre l'effet de l'ajout du PEG pendant la synthèse.

2.1. Étude de la dégradation du porogène

Le PEG génère de la porosité en se décomposant thermiquement. Il faut être sûr de son élimination lors de la calcination pour ne pas polluer le TiO₂ par du carbone ou des composés organiques résiduels. La dégradation du PEG est donc suivie par ATG et l'absence de carbone dans le TiO₂ est mesurée par OTP couplée à un spectromètre de masse.

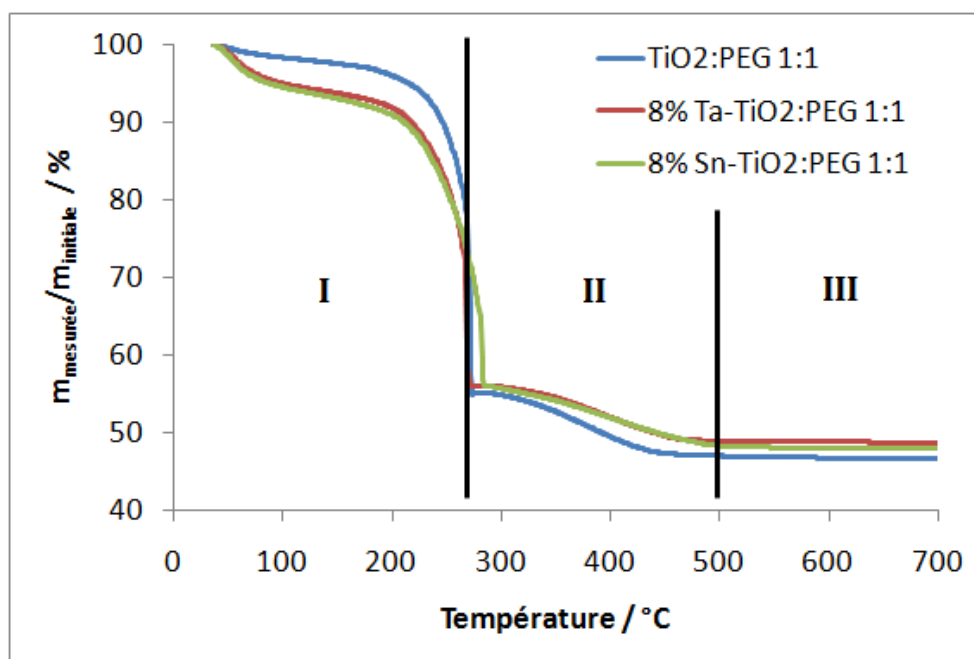


Figure 52 : Courbe d'ATG sous air du gel séché et non calciné pour un rapport 1:1 massique PEG:TiO₂.

La Figure 52 présente la perte de masse pour le TiO₂ modifié par du PEG non dopé et dopé au Ta et Sn. Trois zones peuvent être différenciées :

I- La première zone de 20 à 260°C avec la perte de masse due à l'eau et aux précurseurs du Ti, Ta et Sn de 20 à 200°C (5 à 10% de perte), puis la décomposition brutale du PEG à 260°C (35 à 40% de perte).

II- La deuxième zone de 260 à 500°C avec environ 10% de perte correspond à une élimination des produits de la décomposition du PEG.

III- Après 500°C, la perte de masse est négligeable, il n'y a plus de PEG ni de résidus organiques.

Pour éliminer tout le PEG 4000, il faut donc calciner les échantillons à 500°C. **Ainsi, seule cette température de calcination de 500°C sera retenue pour tous les échantillons synthétisés avec du PEG.**

Un échantillon déjà calciné à une température de 500°C a été caractérisé par OTP pour déterminer le carbone restant dans l'échantillon de TiO₂ (qui serait oxydé sous forme de CO₂). La Figure 53 présente l'évolution de l'eau, du CO₂, du CO qui peut être issu de la fragmentation du CO₂ dans le spectromètre de masse. Du CO et CO₂ sont générés entre 250 et 500°C, ce qui correspond aux restes de PEG mis en évidence par ATG. L'eau présente trois contributions : la première de 0 à 100°C correspond à l'évaporation standard de l'eau adsorbée sur le catalyseur, la seconde de 100 à 300°C correspond probablement à la déshydroxylation du TiO₂ et la troisième présente une petite contribution entre 300 et 500°C aux mêmes températures que le CO₂ et CO, ce qui traduit la présence de quelques composés organiques. La quantité de carbone a été calculée d'après l'aire de la courbe de CO₂, elle correspond à 0,1 mg soit 0,2 % du catalyseur, ce qui est négligeable compte tenu des autres impuretés présentes dans l'échantillon.

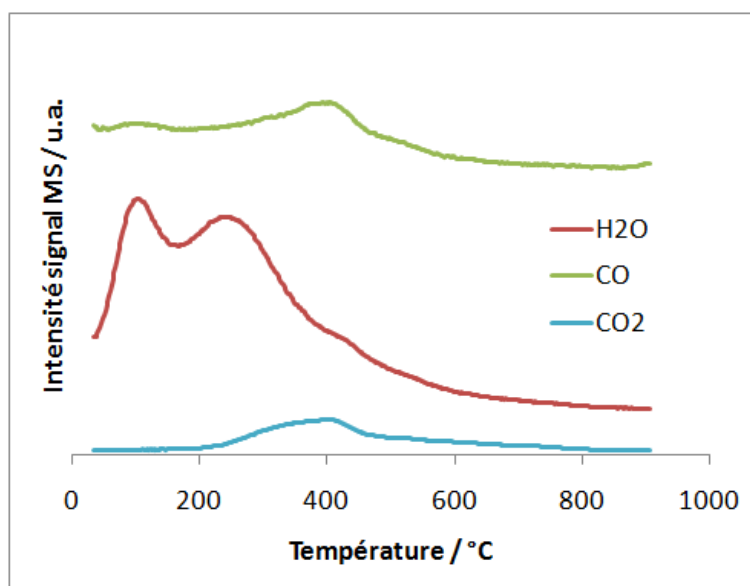


Figure 53 : Signal du spectromètre de masse de l'OTP de l'échantillon avec 8%Ta-TiO₂:PEG 1:1.

Une calcination à une température de 500°C permet donc d'éliminer le PEG 4000 et tous les autres produits organiques pour que le TiO₂ soit le plus pur possible.

2.2. Étude de la structure cristalline

Les diffractogrammes des échantillons de TiO₂ synthétisés avec du PEG sont présentés sur la Figure 54. Deux phases cristallines du TiO₂, l'anatase et le rutile sont présentes, contrairement aux échantillons sans PEG qui ne présentent que de l'anatase (cf. page 91). Le PEG favorise donc la transition anatase-rutile à basse température, ce qui a déjà été rapporté dans la littérature [196].

¹⁹⁶ F. Bosc, A. Ayrat, N. Keller, V. Keller, *Appl. Catal. B Environ.* 69 (2007) 133

La proportion de la phase rutile par rapport à l'anatase est présentée sur la Figure 55. Ce rapport diffère selon le dopage du TiO₂. Pour le **TiO₂ dopé au Ta**, la phase rutile est présente sous forme de traces (moins de 5%), ce qui conforte le fait que le Ta retarde la transition anatase-rutile. **Pour le TiO₂ non dopé**, la phase rutile n'est pas présente en grande quantité (moins de 10%) ce qui est normal pour une température de calcination de 500°C. **Pour le TiO₂ dopé à Sn**, la phase rutile est présente dans des proportions variant de 20 à 50% selon la quantité de PEG ajoutée, avec un maximum pour un rapport TiO₂:PEG de 1:5. L'étain favorise donc la transition anatase-rutile à basse température en présence de PEG, ce qui a déjà été observé pour du dopage à Sn sans PEG mais à plus haute température de calcination [197] (cf. page 50).

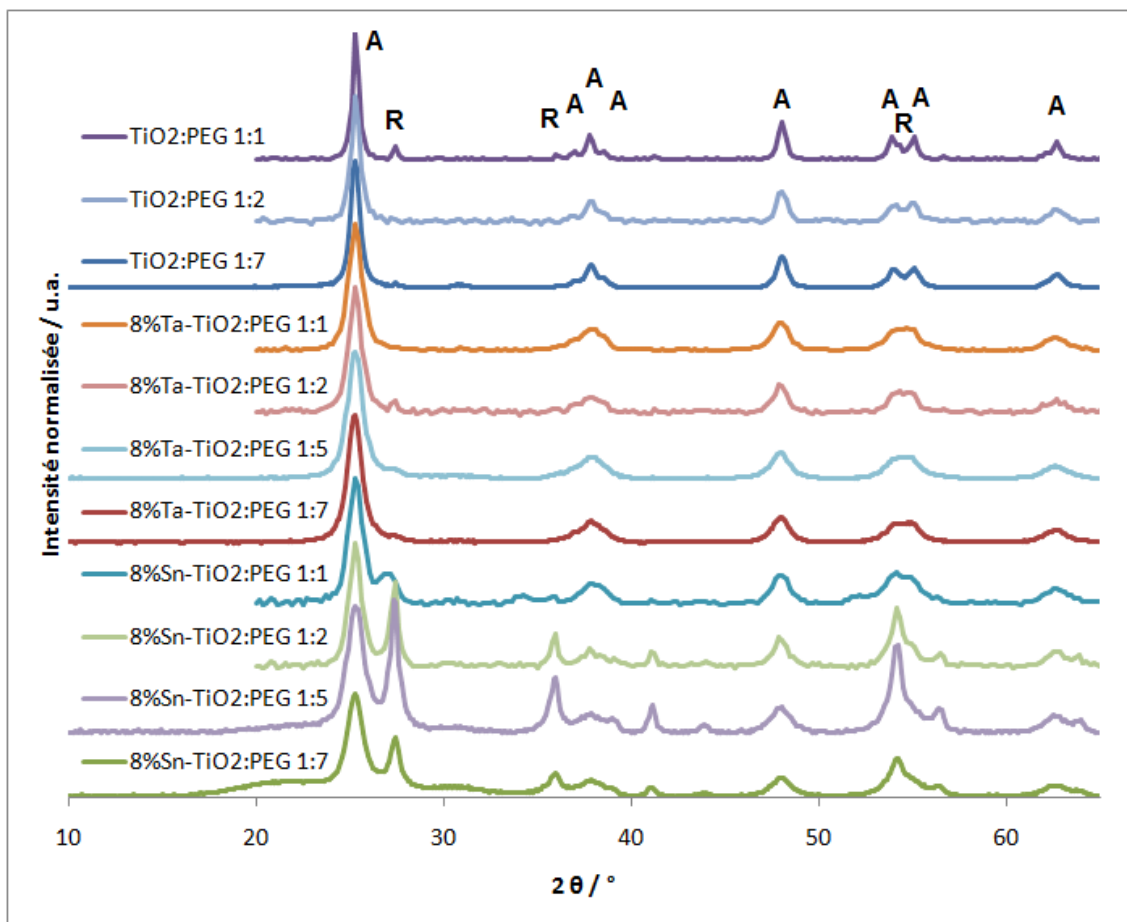


Figure 54 : Diffractogrammes du TiO₂ non dopé et dopé au Ta ou Sn synthétisé avec différents ratio de PEG. Les différentes phases cristallines sont A : TiO₂ anatase, R : TiO₂ rutile.

Les paramètres de la maille de la phase anatase pour les échantillons de TiO₂ non dopés et dopés au Ta synthétisés avec du PEG sont identiques à ceux des échantillons synthétisés sans PEG en considérant les erreurs expérimentales. Le PEG n'aurait donc pas d'influence sur la maille du TiO₂ car il ne diffuserait pas à l'intérieur de la maille durant la synthèse, contrairement au dopage. Il est donc normal de ne pas constater de changement au niveau des paramètres de maille. Pour le TiO₂ dopé à Sn, une diminution des paramètres de maille de l'anatase est observée lors de l'ajout de PEG, probablement à cause de la présence de la phase rutile.

¹⁹⁷ Y. Cao, T. He, L. Zhao, E. Wang, W. Yang, Y. Cao, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 18121

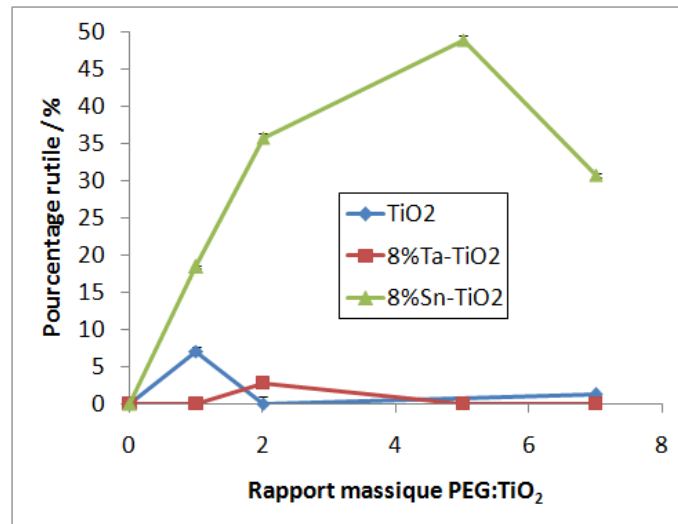


Figure 55 : Pourcentage massique de TiO₂ rutile par rapport au TiO₂ anatase pour du TiO₂ dopé ou non au Ta ou Sn synthétisé avec du PEG.

2.3. Étude de la surface spécifique et des pores

Le surface spécifique et la structure poreuse des échantillons de TiO₂ synthétisés avec du PEG ont été mesurées par une isotherme d'adsorption de N₂ à 77K.

Ces isothermes sont présentées dans la Figure 56, ce sont des isothermes de type IV typiques des structures mésoporeuses avec une hystérèse de type H2 ou H3 comme pour les échantillons synthétisés sans PEG (cf. page 95). Cependant, un changement dans la forme de l'hystérèse est observé lorsque l'on augmente la quantité de PEG avec une hystérèse de type H2 sans PEG et de type H3 en augmentant la quantité de PEG, ce qui pourrait traduire une porosité différente lorsque le porogène est ajouté.

La surface spécifique des échantillons de TiO₂ synthétisés avec du PEG est présentée dans la Figure 57. Pour **le TiO₂ non dopé**, une élévation de la surface spécifique de 31 à 55 m²/g est observée uniquement pour un rapport massique TiO₂:PEG de 7. Le PEG doit donc être présent en grande quantité pour bien disperser le Ti(OH)₄ présent en solution afin de limiter sa croissance et donc augmenter la surface spécifique. Pour **le TiO₂ dopé au Ta ou à Sn**, la surface spécifique augmente lorsque la quantité de PEG ajoutée augmente avec des valeurs allant de 77 à 125 m²/g pour le Ta et de 70 à 119 m²/g pour Sn. Le PEG semble compléter l'effet du dopage sur l'augmentation de la surface spécifique pour atteindre des valeurs très élevées de plus de 100 m²/g.

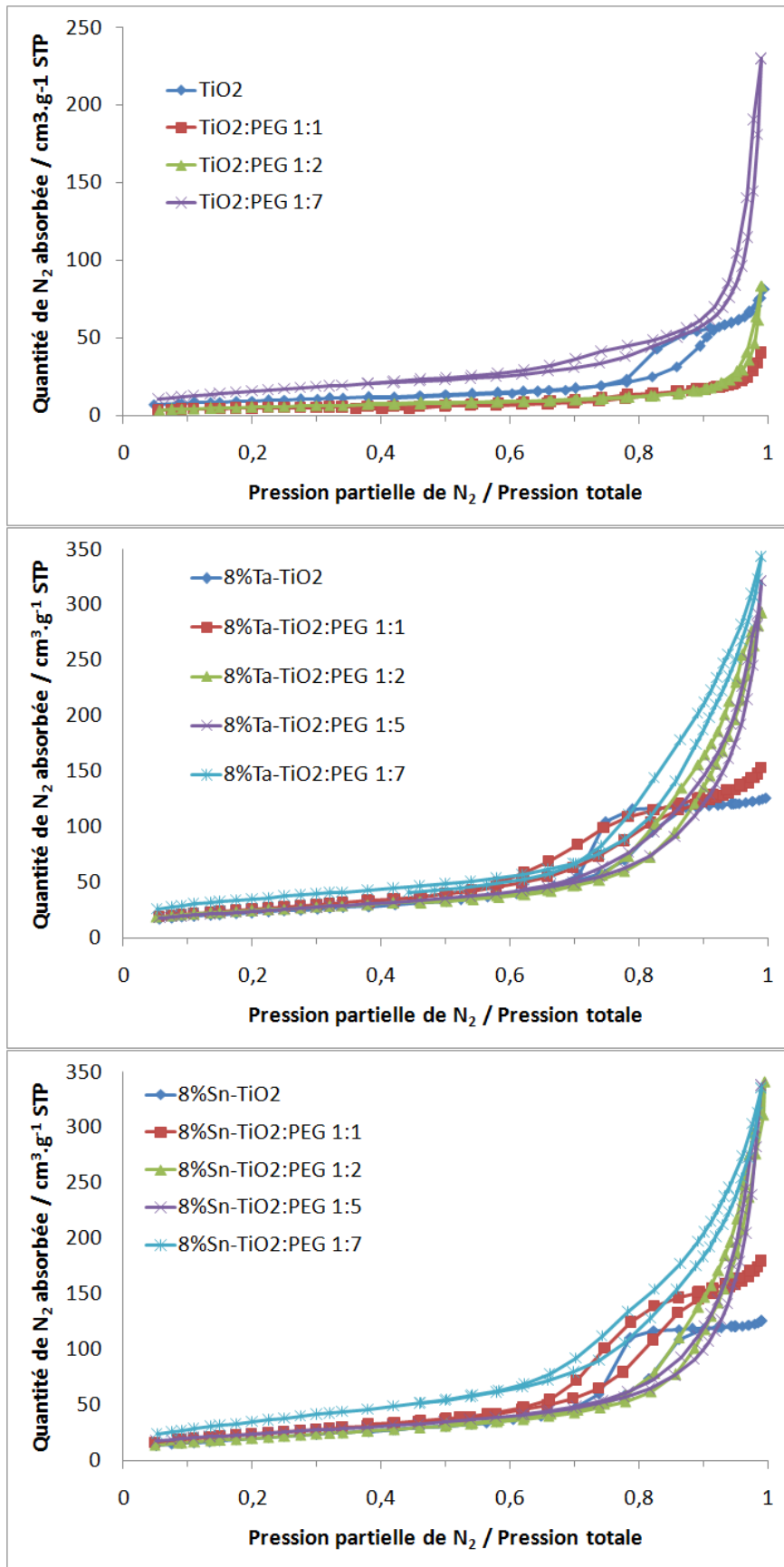


Figure 56 : Isothermes d'adsorption de N₂ à 77K du TiO₂ non dopé ou dopé au Ta ou Sn synthétisé avec du PEG.

Le volume des pores des échantillons de TiO₂ synthétisés avec du PEG est présenté dans la Figure 58. Pour le **TiO₂ non dopé**, une élévation de ce volume de 0,12 à 0,23 cm³/g est observée uniquement pour un rapport massique TiO₂:PEG de 7, comme pour la surface spécifique. Le PEG ne doit pas empêcher l'agglomération du TiO₂ lorsqu'il n'est pas en quantité suffisante. Pour le **TiO₂ dopé au Ta ou à Sn**, le volume des pores augmente pour un rapport massique PEG:TiO₂ augmentant de 0 à 2 avec des valeurs allant de 0,18 à 0,45 cm³/g pour le Ta et de 0,18 à 0,53 cm³/g pour Sn et reste constant lorsque l'on ajoute plus de PEG. Le PEG joue ici **un rôle de porogène externe** : il augmente la porosité des agglomérats de TiO₂ dopé en formant une matrice entre les particules de TiO₂ pour éviter leur frittage lors du traitement thermique.

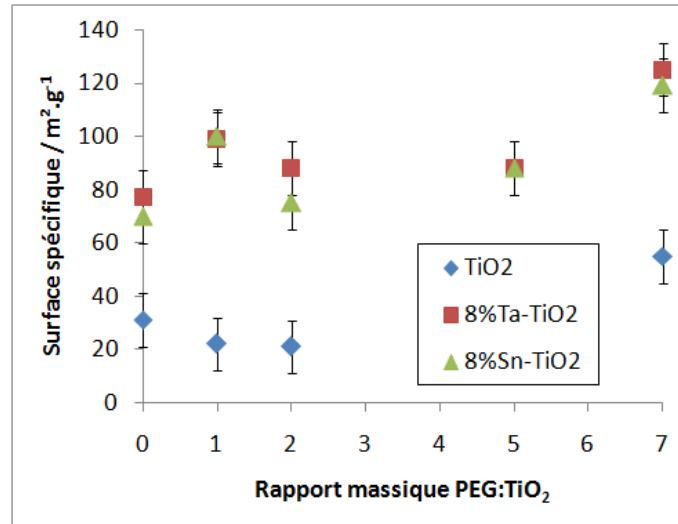


Figure 57 : Surface spécifique du TiO₂ non dopé ou dopé au Ta ou Sn synthétisé avec du PEG.

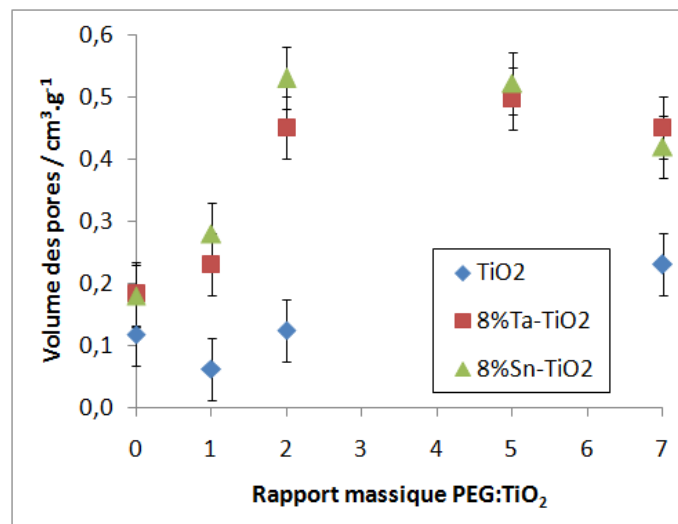


Figure 58 : Volume des pores du TiO₂ non dopé ou dopé au Ta ou Sn synthétisé avec du PEG.

La distribution de la taille des pores est présentée dans la Figure 59. Cette distribution est très étroite : de 3 à 20 nm pour tous les échantillons synthétisés sans PEG avec une valeur moyenne d'environ 10 nm (cf. page 98). Lorsque le PEG est ajouté, la distribution de la taille des pores devient plus large de 2 à 100 nm avec une valeur moyenne qui varie selon les échantillons de 5 à 20 nm. Le PEG agit donc comme un porogène en augmentant la porosité des agglomérats de nanoparticules de TiO₂ mais il ne joue pas le rôle de structurant.

Au contraire, il a tendance à créer une structure non ordonnée avec des pores de différentes tailles. Cependant ces pores restent des mésopores car les échantillons synthétisés avec PEG ne présentent pas de microporosités tout comme le TiO₂ synthétisé sans porogène.

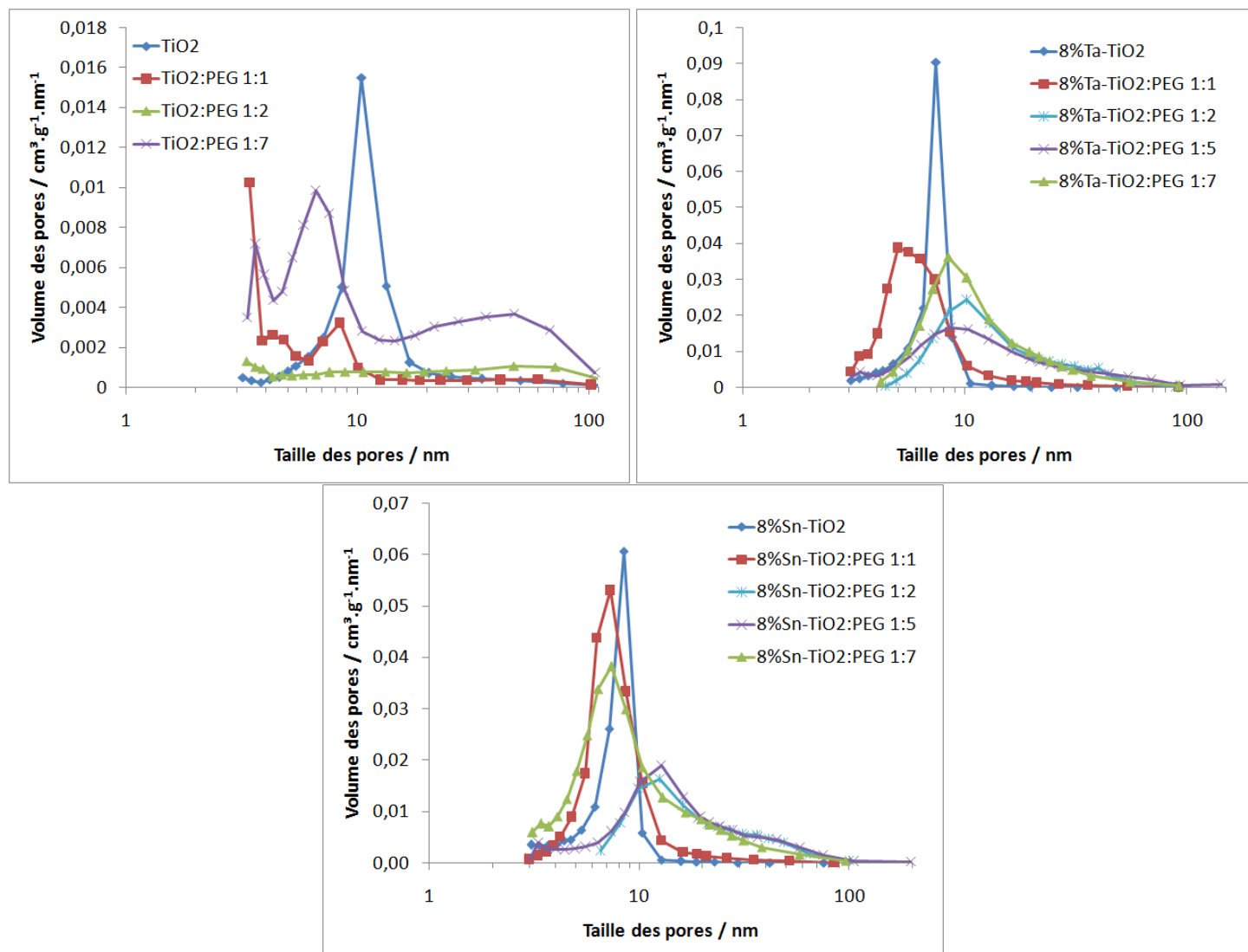


Figure 59 : Distribution de la taille des pores du TiO₂ non dopé ou dopé au Ta ou Sn synthétisé avec du PEG.

2.4. Étude de la taille des nanoparticules

La taille des nanoparticules de TiO₂ a été assimilée à la taille des domaines diffractants dans le chapitre précédent (cf. page 98). La taille des nanoparticules de TiO₂ synthétisées avec du PEG sera donc calculée d'après leurs diffractogrammes (cf. page 115). Un échantillon a été observé en MET pour vérifier la cohérence avec la taille des domaines diffractants.

Les tailles des domaines diffractants des échantillons de TiO₂ synthétisés avec du PEG sont présentés dans la Figure 60. Une diminution de la taille des particules est clairement marquée pour une augmentation des rapports PEG:TiO₂ de 0 à 2, puis une stagnation de la taille pour des rapports plus élevés, que ce soit sans dopage (de 30 à 14 nm), avec dopage au Ta (de 17 à 9 nm) ou avec dopage à Sn (de 16 à 8 nm). L'ajout de PEG permet donc de

diminuer de moitié la taille des nanoparticules de TiO₂, d'où la grande surface spécifique observée précédemment (page 117).

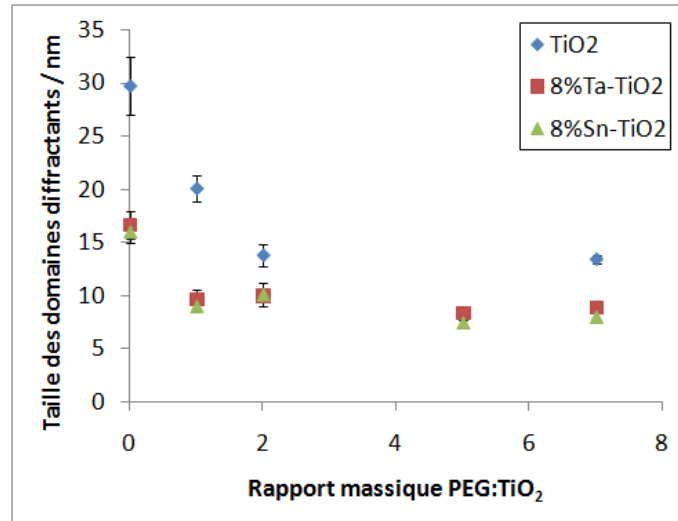


Figure 60 : Taille des domaines diffractants du TiO₂ non dopé ou dopé au Ta ou Sn synthétisé avec du PEG.

Un échantillon de TiO₂ dopé avec 8% de Ta synthétisé avec un rapport massique PEG:TiO₂ de 7 a été observé par MET pour confirmer cette diminution de taille. Sur la Figure 61, des particules de taille différente de $11,3 \pm 2,5$ nm sans PEG et de $6,3 \pm 1,3$ nm avec PEG sont visibles. Elles ont globalement la même forme et se façonnent en agrégats similaires. La réduction de moitié de la taille des particules est donc bien confirmée par MET. Au niveau de la distribution de la taille des particules visible sur la Figure 62, celle-ci est un peu plus étroite lorsque le PEG est ajouté et il n'y a aucune particule de plus de 10 nm. **Le PEG limite donc clairement la croissance et le frittage des particules, même à une température de calcination de 500°C.**

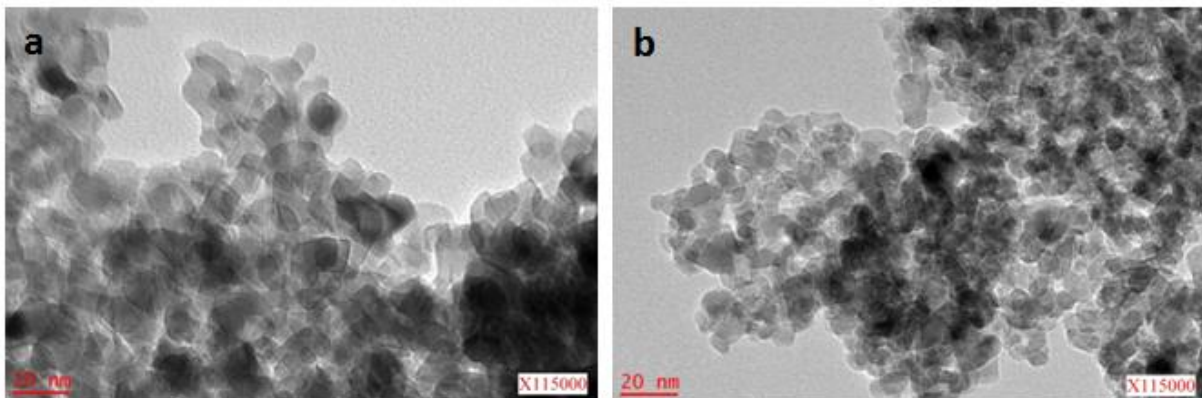


Figure 61 : Images MET des nanoparticules avec 8% de Ta synthétisées a) sans PEG et b) avec un ratio TiO₂:PEG de 1:7.

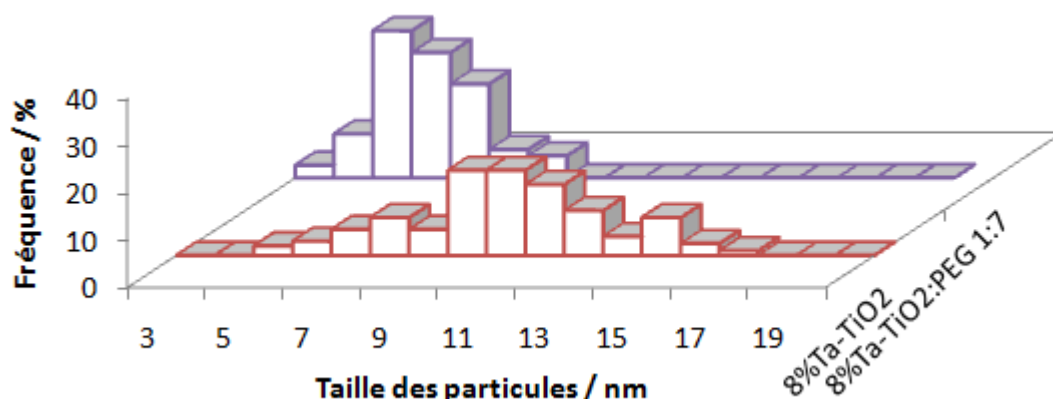


Figure 62 : Distribution de la taille des nanoparticules avec 8% de Ta synthétisées sans PEG et avec un ratio TiO₂:PEG de 1:7 d'après les images MET.

2.5. Étude des états de surface par XPS

Une étude des états de surface des échantillons de TiO₂ synthétisés avec du PEG ont été mesurées par XPS. Les spectres des différents éléments constituant les échantillons sont visibles sur la Figure 63 et les énergies de liaison associées sont synthétisées dans le Tableau 15 et le Tableau 16. Les assignations des liaisons selon leur énergie ont été discutées dans le chapitre précédent (page 87). Aucun changement significatif n'est remarqué quel que soit l'échantillon. Le PEG ne modifie donc pas la composition chimique superficielle du TiO₂, ce qui est attendu puisqu'il enrobe les nanoparticules de TiO₂ pendant la synthèse puis est éliminé lors de l'étape de calcination.

Tableau 15 : Valeurs des énergies de liaison du Ti, Ta ou Sn des échantillons de TiO₂ dopés ou non avec ou sans PEG et le rapport molaire Ta/TiO₂ ou Sn/TiO₂ calculée d'après l'XPS.

Énergie de liaison	Ti2p _{3/2} (eV)	Ta4f _{7/2} (eV)	Sn3d _{5/2} (eV)	Dopant/Ti (%mol.)
TiO ₂	457,9	-	-	-
TiO ₂ :PEG 1:7	458,1	-	-	-
Ta ₂ O ₅	-	26,3	-	-
8%Ta-TiO ₂	458,2	25,6	-	5,2
8%Ta-TiO ₂ :PEG 1:7	458,4	26,1	-	5,9
SnO ₂	-	-	486,4	-
8%Sn-TiO ₂	458,1	-	485,8	9,0
8%Sn-TiO ₂ :PEG 1:7	458,2	-	485,8	6,4

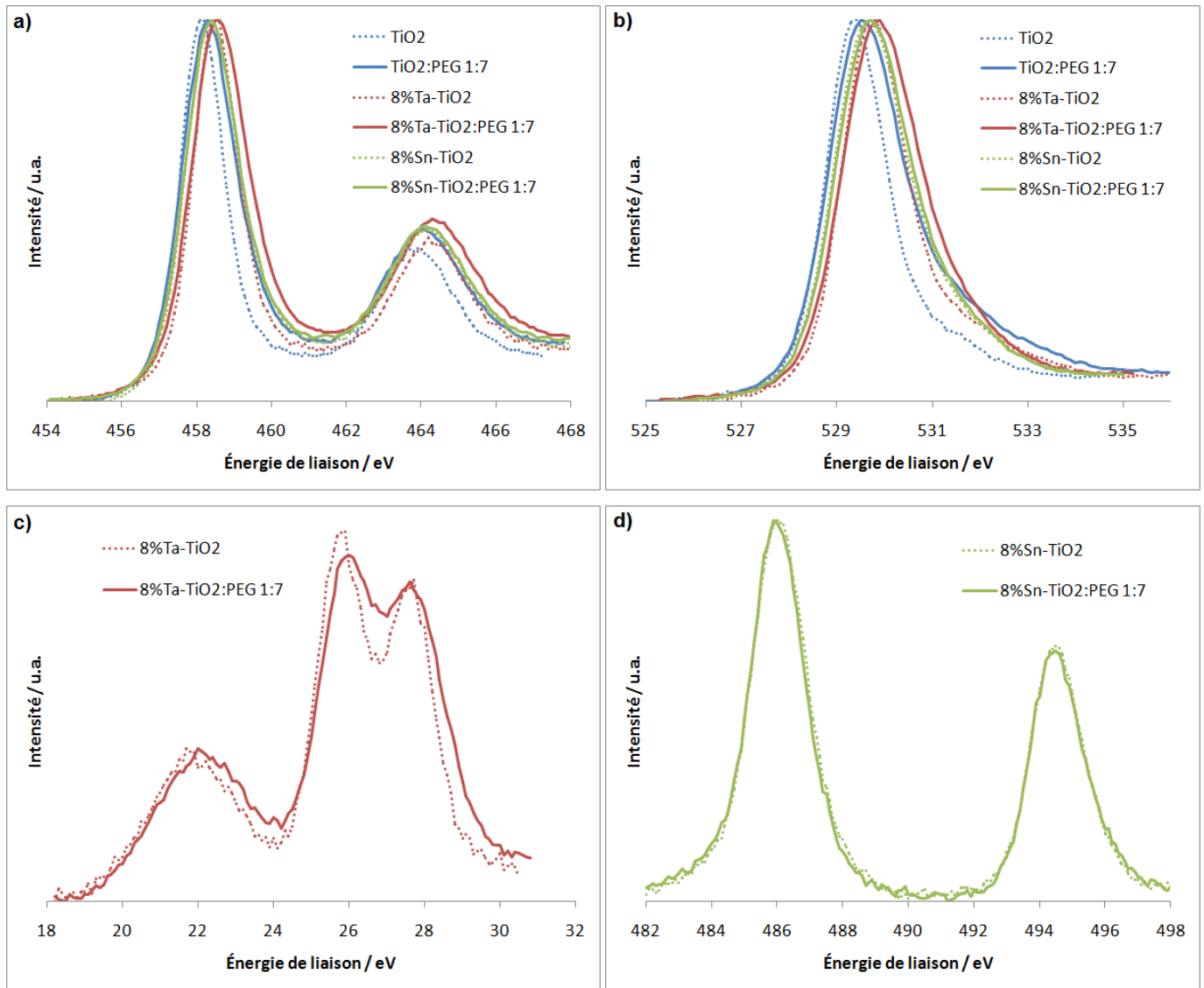


Figure 63 : Spectres XPS des échantillons de TiO₂ dopés on non avec ou sans PEG des orbitales a) Ti 2p, b) O 1s, c) Ta 4f Ta et O 2s, d) Sn 3d.

Tableau 16 : Valeurs des énergies de liaison et aire des contributions de l'O des échantillons de TiO₂ dopés on non avec ou sans PEG

Échantillon	Énergie de liaison de la contribution "Ti-O" (eV)	Aire de la contribution "Ti-O" (%)	Énergie de liaison de la contribution "Ti-OH" (eV)	Aire de la contribution "Ti-OH" (%)	Énergie de liaison de la contribution "H ₂ O" (eV)	Aire de la contribution "H ₂ O" (%)
TiO ₂	529	49	529,4	42	531,1	9
TiO ₂ :PEG 1:7	529	39	529,7	31	531	30
8%Ta-TiO ₂	529,3	53	529,9	25	531,3	22
8%Ta-TiO ₂ :PEG 1:7	529,2	27	530,1	29	531,5	44
8%Sn-TiO ₂	529,1	48	529,8	29	530,9	23
8%Sn-TiO ₂ :PEG 1:7	529,2	44	529,9	40	531,1	16

2.6. Étude de l'absorption de la lumière visible et UV

Le spectre d'absorption de la lumière des catalyseurs synthétisés avec du PEG a été mesurée par spectroscopie d'absorption UV-visible, ces spectres sont visibles sur la Figure 64. Ils sont caractéristiques du TiO₂ sous forme anatase avec une absorption dans l'UV qui débute vers 400 nm. Il n'y a pas de différence entre les échantillons issus d'un même type de dopage selon la quantité de PEG ajouté. L'épaulement dû à la présence de la phase rutile est très peu visible sur les spectres, même sur ceux du TiO₂ dopé à Sn avec plus de 40% de rutile. On peut avancer que la diminution de la largeur de la bande interdite induite par le dopage (cf. page 105) empêche la différenciation entre la contribution due à l'anatase et celle due au rutile.

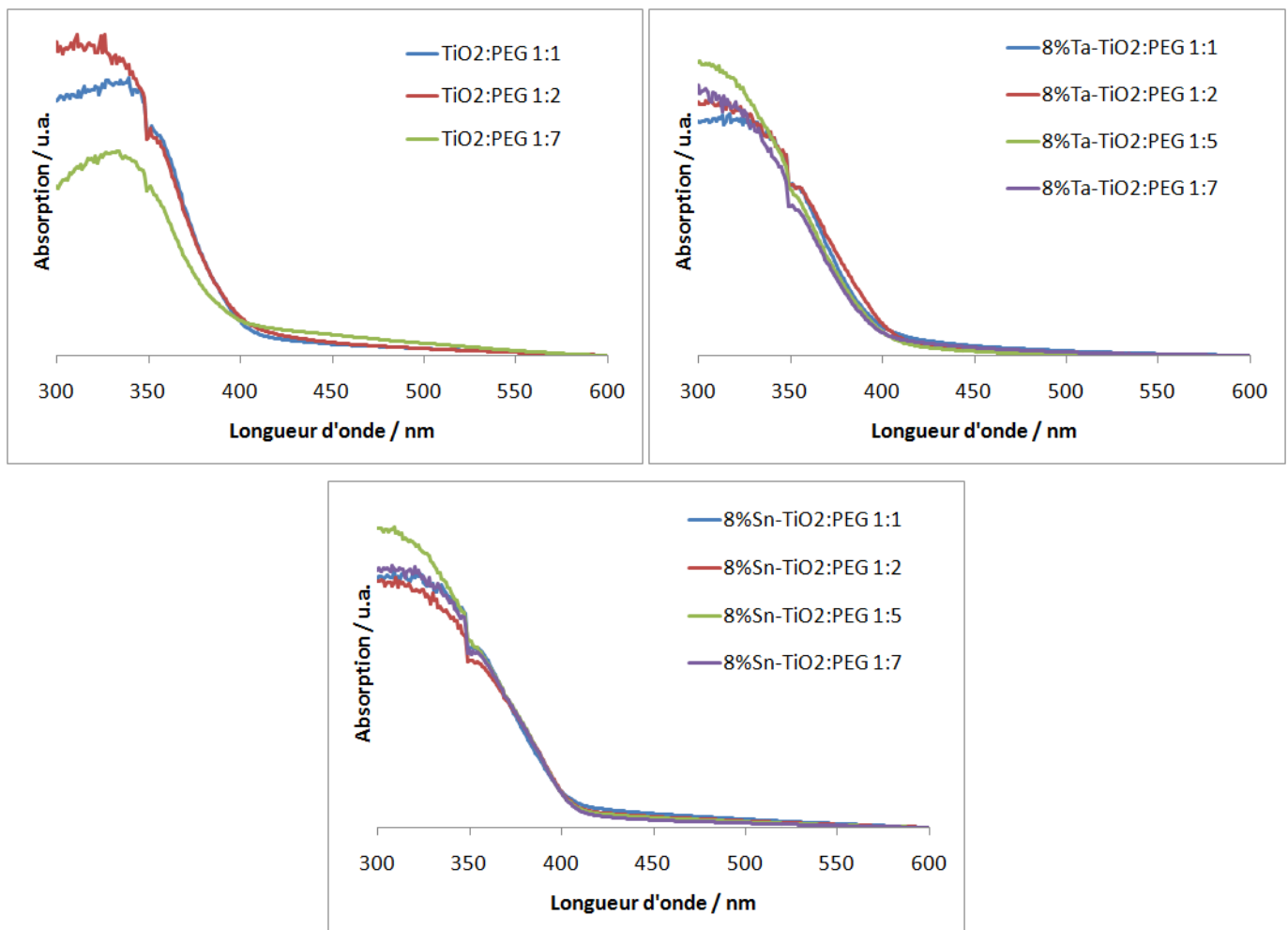


Figure 64 : Spectres UV-visible des catalyseurs synthétisés avec du PEG.

La largeur de la bande interdite des différents catalyseurs synthétisés avec du PEG est montrée sur la Figure 65. Celle-ci est de 3,18 pour le TiO₂, entre 3,1 et 3,16 après dopage au Ta et 3,06 après dopage à Sn. La quantité de PEG ajoutée ne modifie pas la largeur de la bande interdite du TiO₂, les valeurs sont similaires au TiO₂ non dopé (cf. page 105). Les variations, comme l'augmentation de cette valeur pour le dopage à Sn, pourraient être expliquées par la présence de la phase rutile, même sous forme de traces et aussi par des effets de taille quantique (red-shift), dus à la taille très limitée des nanoparticules (< 10 nm).

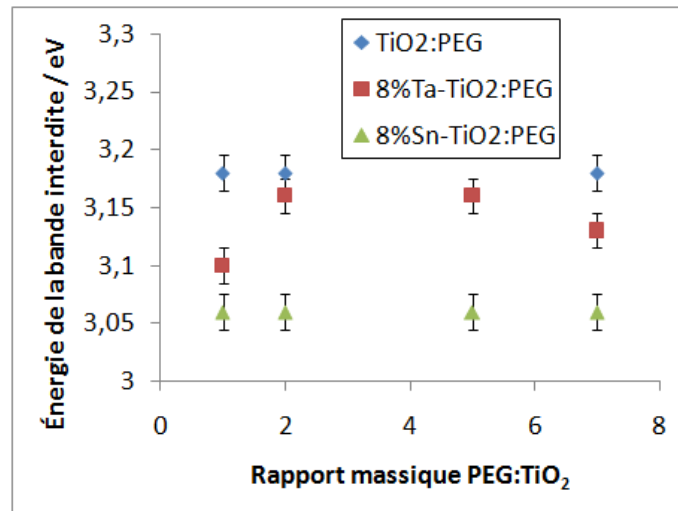


Figure 65 : Largeur de la bande interdite des catalyseurs synthétisés avec du PEG.

3. Conclusion sur l'ajout de porogène

L'ajout du polyéthylène glycol comme porogène dans la synthèse du TiO₂ permet de diminuer la taille des nanoparticules et d'augmenter le volume disponible entre les particules, ce qui augmente la surface spécifique du catalyseur. Combiné avec un dopage au Ta ou à Sn, cet effet est accentué avec des nanoparticules de moins de 10 nm et une surface spécifique de plus de 100 m²/g. Le PEG a aussi tendance à favoriser la transition anatase-rutile à basse température de calcination, ce qui peut favoriser l'activité du catalyseur illuminé dans le visible. Les caractéristiques du photocatalyseur ne semblent pas altérées car le PEG est éliminé lors de la calcination.

Le PEG, en quantité au moins deux fois plus importante que le catalyseur agit ici comme une matrice qui enrobe les molécules de Ti(OH)₄ dans le gel puis les nanoparticules de TiO₂ lors de la calcination pour mieux les « séparer » et ainsi limiter la croissance des particules et leur frittage. L'ajout de PEG semble aussi limiter l'agrégation des particules ou du moins, laisser plus de volume entre elles.

Le rapport massique PEG:TiO₂ de 7, qui sera choisi comme références est le plus important car il présente les surfaces spécifiques les plus élevées, même si tous les catalyseurs seront testés pour la photo-oxydation du sulfure de diéthyle. Dans la partie suivante, les photocatalyseurs de référence, synthétisés par voie sol-gel avec un rapport massique PEG:TiO₂ de 7, seront immobilisés sur un support en β-SiC pour la fabrication d'un prototype de réacteur photo-catalytique.

CHAPITRE 6 : Immobilisation des photocatalyseurs sur un support en mousses de β -SiC

Afin de réaliser un prototype fonctionnel d'élimination du sulfure de diéthyle en phase gazeuse, voire aqueuse, les nanoparticules de TiO₂ doivent être immobilisées sur un support adéquat. Le support choisi est le β-SiC sous forme de mousse alvéolaire tridimensionnelle produit par la société SICAT. Ces mousses sont résistantes thermiquement et chimiquement, elles ont déjà été utilisées pour l'immobilisation de TiO₂. Il a déjà été montré par ailleurs qu'elles présentaient de bonnes propriétés de transmission de la lumière qui peut ainsi passer à travers les alvéoles du matériau pour activer le photocatalyseur (cf. page 61). La technique d'immobilisation qui a été optimisée pendant la thèse sera détaillée par la suite et quelques caractérisations de la surface des mousses seront réalisées avec et sans catalyseur.

1. Imprégnation et adhésion du TiO₂ sur des mousses de β-SiC

L'immobilisation du TiO₂ sur des mousses de β-SiC a déjà été effectuée au laboratoire par Romain Masson [198] et Sébastien Josset [199]. Son protocole a été repris et ajusté selon les nouveaux supports et catalyseurs pour que le TiO₂ soit en quantité suffisante sur le support (soit environ 10% en masse) et qu'il soit bien immobilisé et de manière homogène, y compris pour des applications en phase liquide. L'optimisation du dépôt des photocatalyseurs sur les mousses macroscopiques de β-SiC a été menée dans un premier temps par imprégnation manuelle avec le photocatalyseur commercial de TiO₂ P25. Une fois les conditions expérimentales optimisées, la procédure de dépôt a été automatisée et transférée au dépôt des photocatalyseurs synthétisés et présentant les meilleures performances de photo-oxydation du DES (d'après les tests des poudres déposés sur un réacteur en verre dans la partie suivante page 151).

1.1. Tests préliminaires : imprégnation manuelle

Dans un premier temps, le protocole établi par R. Masson a été reproduit à la lettre pour les premiers tests d'immobilisation. Le protocole est le suivant :

- 1- Les mousses sont au préalable lavées avec un mélange eau/éthanol et séchées
- 2- Une mousse est trempée pendant 10 s dans une solution de catalyseur dispersé dans l'éthanol de concentration variable de 10 à 100 g/l.
- 3- La mousse est séchée par un décapeur thermique.
- 4- Étape optionnelle de lavage : la mousse est trempée pendant 10 s dans de l'eau ou de l'éthanol puis séchée avec un décapeur thermique.
- 5- Les étapes 2 à 4 sont répétées jusqu'à immobiliser la masse voulue sur le support.
- 6- Étape optionnelle de calcination selon le catalyseur et sa tenue sur le support.

Ce protocole comporte plusieurs paramètres variables ou optionnels :

- La concentration de la dispersion de catalyseur de 10 à 100 g/l est fixée à 10 g/l car, à l'échelle du laboratoire, il est impossible de produire suffisamment de catalyseur par

¹⁹⁸ Romain Masson, *Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de β-SiC : applications au traitement de l'air*, Thèse de doctorat, Strasbourg : Université de Strasbourg, 2012

¹⁹⁹ Sébastien Josset, *Décontamination photocatalytique d'un bioaérosol contaminé par Legionella pneumophila et autres agents biologiques : contribution à la conception de photoréacteurs de décontamination de l'air*, Thèse de doctorat, Strasbourg : Université Louis Pasteur, 2008

synthèse sol-gel pour arriver à 100 g/l (soit au moins 20 g pour 200 ml, c'est-à-dire 5 synthèses pour une mousse).

- L'étape 4 de lavage va être testée avec un lavage à l'eau pour certaines mousses et sans lavage pour d'autres.
- De même pour l'étape 5 où des mousses ne seront pas calcinées, d'autres seront calcinées à une température de 380°C ou 500°C (3h, 5°C/min, air).

Six tests sont effectués avec le catalyseur commercial TiO_2 P25 de manière à obtenir 10-15% massique en TiO_2 . Les numéros d'échantillon et les paramètres correspondants sont notés dans le Tableau 17. Après imprégnation et calcination le cas échéant, les mousses sont trempées dans une solution eau/éthanol de rapport 50/50 en volume et passées aux ultrasons pendant 30 min. Le rapport de masse des mousses avant et après le passage aux ultrasons permet d'estimer la tenue du TiO_2 sur le support. L'échantillon non lavé et non calciné présente une perte de masse du TiO_2 très importante de 83%. Sur l'échantillon lavé et non calciné on observe une perte plus modérée de 14%. **La calcination semble indispensable pour avoir une bonne adhésion du TiO_2 sur le support.** En effet, elle peut renforcer les interactions entre la fine couche de silice présente sur la surface du SiC et le TiO_2 . Le traitement thermique renforce aussi les interactions entre les différentes couches de TiO_2 . **Le lavage de la mousse diminue aussi la perte de TiO_2** : il permet d'éliminer les gros agglomérats qui ont mal adhéré au support lors de l'imprégnation et permet donc un dépôt plus homogène et tenace, et en ne maintenant que le TiO_2 bien fixé à chaque étape de trempage.

Tableau 17 : Résultats des tests d'imprégnation avec du P25, les pourcentages sont en masse par rapport à la masse de SiC sans catalyseur.

N° échantillon	1	2	3	4	5	6
Lavage	non	non	non	oui	oui	Oui
Calcination	non	380°C	500°C	non	380°C	500°C
%P25 après imprégnation	12,0	12,3	10,1	11,5	14,7	13,0
%P25 après lavage + ultrasons	2,1	11,9	9,7	9,9	14,5	13,0
%perte de P25	82,6	2,8	4,0	13,8	1,7	0,3

Les résultats précédents ont été confirmés par microscopie électronique à balayage (MEB) dont les images sont présentées sur la Figure 66. L'échantillon 1 (non lavé, non calciné) est constitué de plaques de TiO_2 fissurées qui peuvent donc facilement se détacher. L'échantillon 4 (lavé, non calciné) présente une structure rugueuse avec des agglomérats plus petits et des fissures moins profondes que le n°1. Il semble qu'il y a plus de cohésion entre le TiO_2 de surface et le TiO_2 en-dessous, d'où la perte de masse, mais moins importante. Les échantillons 2, 3, 5 et 6 (calcinés à différentes températures) ont une morphologie similaire avec une surface légèrement rugueuse sans plaques visibles. La calcination a probablement donné plus de cohésion aux plaques ou agglomérats entre eux, ce qui limite les pertes de TiO_2 du support, d'où la faible perte de masse correspondante.

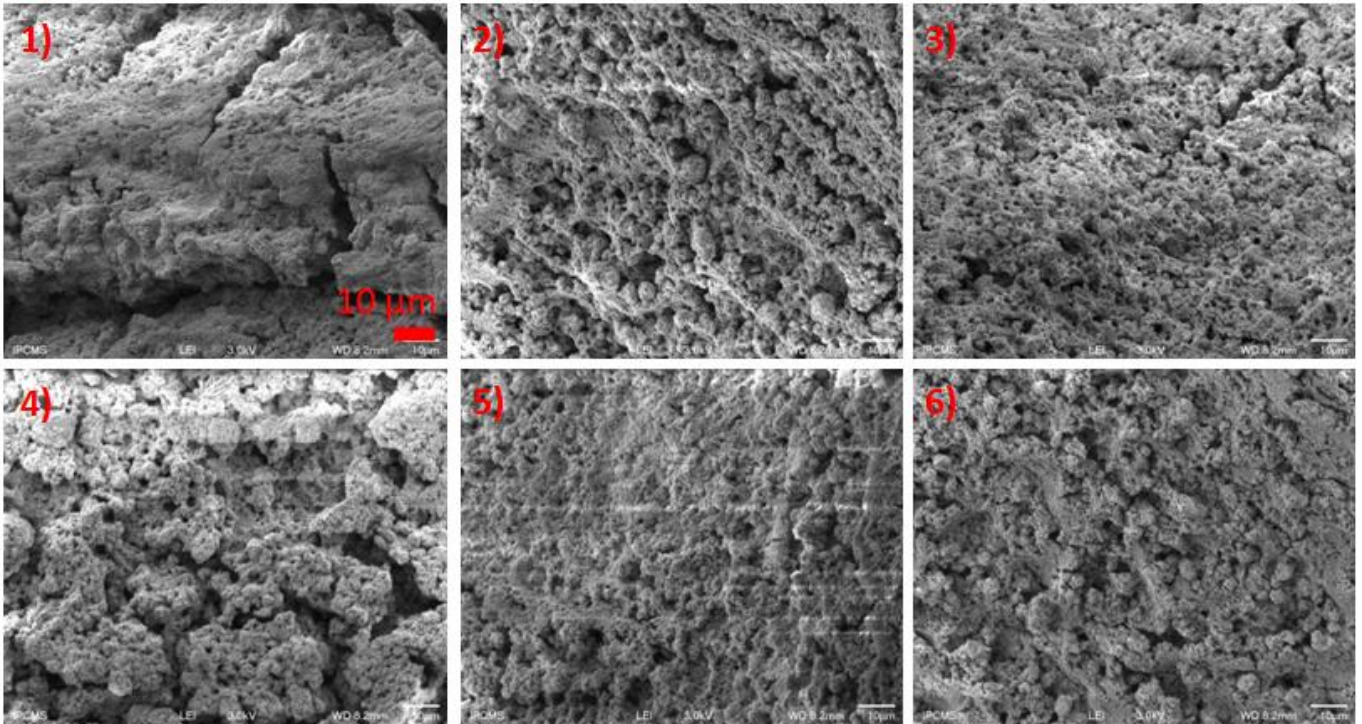


Figure 66 : Images MEB des dépôt de TiO₂ du P25 immobilisé sur la mousse de β-SiC pour les échantillons dont le numéro correspond aux notations du Tableau 17. L'échelle est identique pour toutes les images.

Suite à ces tests préliminaires avec le TiO₂ P25, les conditions expérimentales retenues sont **un lavage avec de l'eau ou de l'éthanol après chaque imprégnation et une calcination à 380°C**. Pour la calcination, même si l'accroche du TiO₂ est meilleure à 500°C, la température de 380°C a été retenue pour ne pas modifier le TiO₂ calciné à 380°C qui sera immobilisé ultérieurement.

Les conditions optimales de dépôt manuel ont ensuite été transférées au dépôt du TiO₂ dopé à 8% de Ta et avec un rapport massique PEG:TiO₂ de 7, la concentration en catalyseur est de 10 g/l dans l'éthanol et de l'ammoniaque est ajoutée jusqu'à un pH de 8 pour disperser la solution. Pour cette manipulation, la mousse a été pesée après chaque imprégnation et lavage à l'eau distillée : la courbe obtenue est montrée dans la Figure 67. La progression est linéaire. Le photocatalyseur se dépose donc par couches successives qui adhèrent les unes aux autres. Après calcination et un lavage aux ultrasons comme précédemment, la perte de masse du TiO₂ est de 3,4% ce qui est acceptable pour nos conditions de tests photocatalytiques en phase gazeuse. Cependant, la quantité de TiO₂ immobilisée lors de chaque imprégnation est très faible et il faut 45 cycles (imprégnation + lavage) soit 90 trempes pour obtenir 12% massique de TiO₂. Cela prend beaucoup de temps et le risque d'erreur expérimental est élevé, d'autant plus que les mousses de β-SiC sont fragiles et peuvent se casser durant une trempe. Pour cette raison, une automatisation de ce procédé a été effectuée avec la fabrication d'un système adapté aux conditions expérimentales optimisées précédemment.

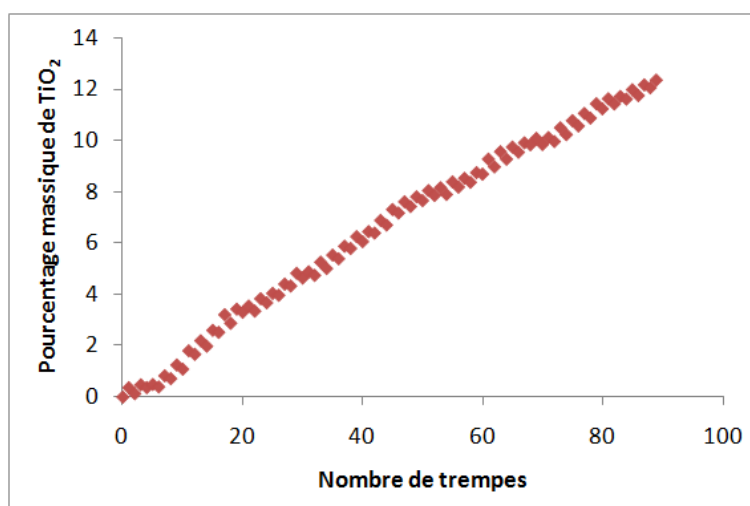


Figure 67 : Pourcentage massique de TiO_2 immobilisé sur une mousse de β -SiC par trempes dans une solution de [8%Ta- TiO_2 :PEG 1:7] dans de l'éthanol et d'un lavage avec de l'eau distillée.

1.2. Système automatisé d'imprégnation

Un système automatique pour l'imprégnation et le lavage des mousses a été réalisé par Alain Rach au laboratoire. Ce système permet d'effectuer les étapes (numérotés anciennement de 2 à 5) automatiquement soit :

- 1- Trempe de 10 s dans une solution de catalyseur dispersé dans l'éthanol de concentration 10 g/l, la solution est laissée sous agitation par un barreau aimanté.
- 2- Séchage par une lampe infrarouge (UCI, IR-300W-118-R7S) et un jet d'air comprimé modéré ; la mousse est maintenue en rotation par un moteur électrique.
- 3- Lavage par une trempe de 10 s dans de l'éthanol.
- 4- Séchage comme dans l'étape 2.
- 5- Les étapes 2 à 4 sont répétées jusqu'à un nombre de cycles (imprégnation + séchage) donné.

Le schéma du système automatisé est présenté dans la Figure 68. La trempe s'effectue par translation verticale à l'aide d'un vérin à air comprimé. Le changement de solution est assuré par un vérin à air comprimé placé verticalement. Tous les composants (vérin horizontal et vertical, moteur, agitateur, lampe, vanne pour jet d'air) sont contrôlés par un système électronique dirigé par un microcontrôleur qui peut être reprogrammé. **Toutes les immobilisations de catalyseur seront effectuées avec ce système automatisé.**

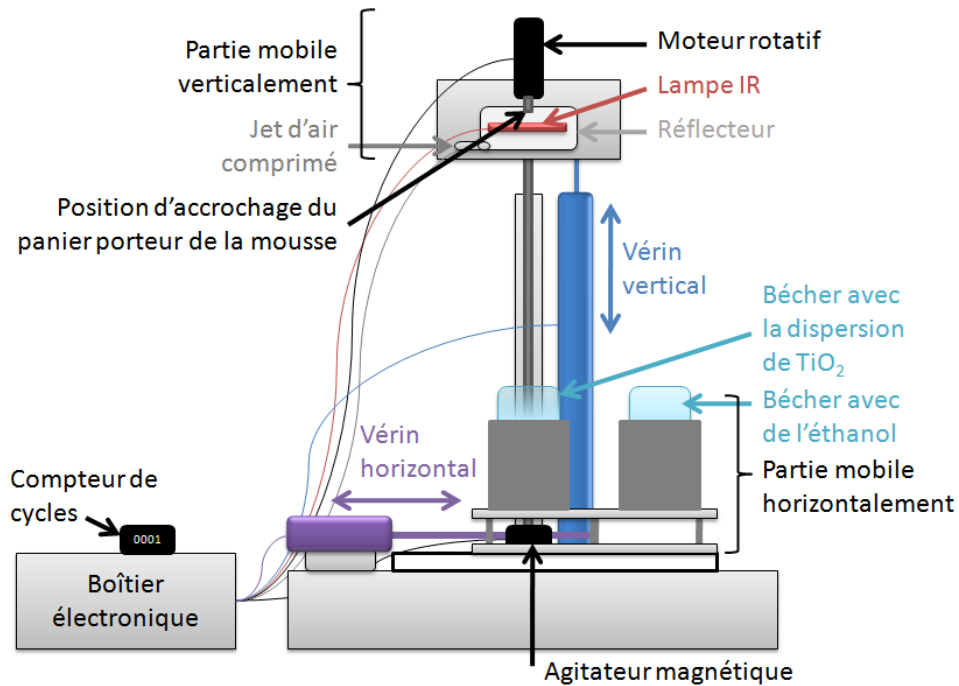


Figure 68 : Système automatisé d'imprégnation des mousses de β-SiC

1.3. Perçage des mousses de β-SiC

Les mousses de β-SiC commandées chez SICAT®, en forme de cylindre de 40 mm de diamètre et 22 mm d'épaisseur, comportent des pores de 8 PPI (4600 μm²). Comme elles n'ont pas été décarbonées, un traitement à 700°C pendant 3h avec une montée de 5°C/min est effectué sur chaque mousse sous air. Pour optimiser l'éclairage du photocatalyseur, la lampe est placée au centre de la mousse pour les tests, c'est-à-dire qu'un trou doit y être percé. Ce trou fait 20 mm de diamètre et épargne une épaisseur de 10 mm de mousse (Figure 69).

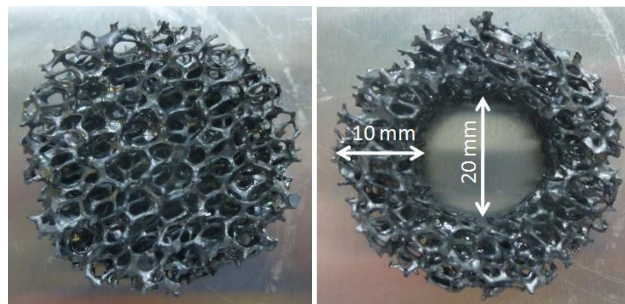


Figure 69 : Photographie d'une mousse de β-SiC avant (à gauche) et après (à droite) perçage.

Comme le β-SiC est un matériau dur et que la structure de la mousse est très fragile, le perçage a été optimisé en protégeant la mousse par enrobage dans de la paraffine pour ne pas qu'elle casse. Les étapes de ce procédé, illustrées en Figure 70, sont les suivantes :

- 1- La mousse est placée dans un récipient, servant de moule, et maintenue par une mousse de polyuréthane.
- 2- De la paraffine liquide (Granopen "P", Carl Roth), préalablement chauffée à 100°C, est versée dans le moule.

3- La paraffine se solidifie à température ambiante (sa température de fusion est de 52-54°C).

4- Une fois solidifiée, le perçage peut être réalisé à la perceuse. Un premier trou de centrage est fait avec un foret à pierre de 6 mm. Le second est percé avec un foret à bois plat de 20 mm. La paraffine empêche le SiC de bouger et donc de se casser. Elle sert aussi de lubrifiant et facilite ainsi le perçage.

5- Le moule est chauffé à 100°C, la paraffine se liquéfie. Elle est évacuée du moule et récupérée pour être réutilisée.

6- Après refroidissement, la mousse percée est enlevée délicatement de sa protection en polyuréthane.

7- Elle est placée dans de l'éther éthylique ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich) pendant 3h pour dissoudre la paraffine restée sur le SiC.

8- Après son retrait de l'éther, elle est séchée avec un jet d'air.

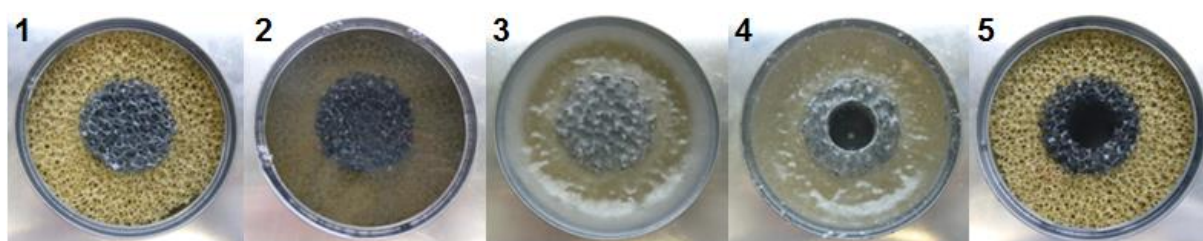


Figure 70 : Photographies des étapes du procédé de perçage de la mousse de β -SiC dans son moule.

L'absence de paraffine sur le SiC après le perçage a été vérifiée par analyse thermogravimétrique (ATG) représentée sur la Figure 71. La paraffine se dégrade à 200°C, elle est encore présente à 22% en masse après le perçage mais il n'y a plus de perte de masse à 200°C après le lavage à l'éther, ce qui confirme l'absence de paraffine. S'il restait encore des traces de paraffine gênante pour les tests photocatalytiques, elle serait éliminée par la calcination finale à une température de 380°C après l'immobilisation du catalyseur.

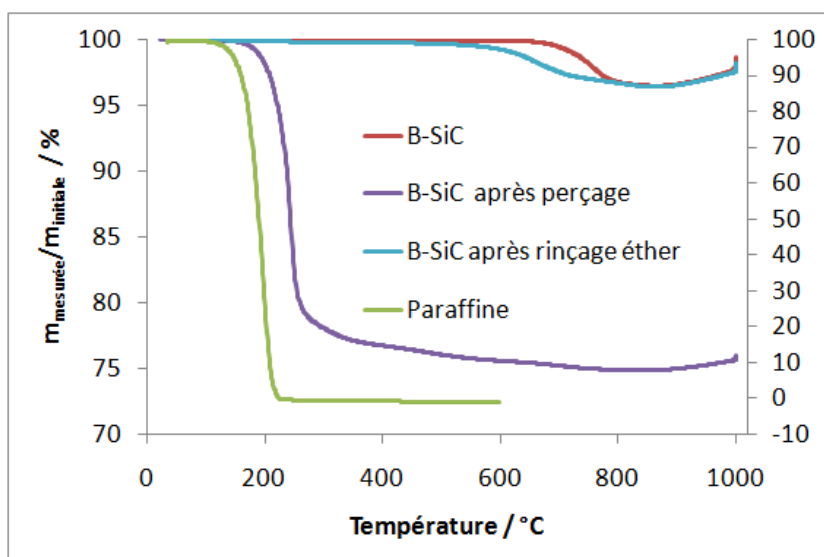


Figure 71 : Perte de masse par ATG des mousses de β -SiC avant perçage, après conditionnement avec la paraffine et après le rinçage à l'éther. La paraffine seule est présentée sur le deuxième axe à droite.

1.4. Traitements des mousses pour optimiser l'immobilisation du TiO₂

1.4.1. Les problématiques de l'immobilisation du TiO₂

Les premiers tests d'immobilisation avec le système automatisé ne permettaient pas de déposer une grande quantité de TiO₂ P25 sur les mousses de β-SiC par le même procédé d'imprégnation que précédemment.

Nous avons mis en œuvre différentes approches pour améliorer la quantité de P25 immobilisée par imprégnation :

- Le SiC est naturellement recouvert d'une fine couche de SiO₂ qui permet l'accroche du TiO₂ sur le support. Si cette couche n'est pas présente ou ne couvre pas toute la surface du SiC, l'adhésion du TiO₂ est faible. Pour renforcer cette couche d'adhésion, la solution serait alors de former de la silice en calcinant le SiC à haute température.
- La silice possède des groupements –OH qui permettent l'accroche du TiO₂ par des liaisons hydrogène, voire une liaison covalente par déshydratation. Si ces groupements sont peu nombreux, le TiO₂ n'adhérera que faiblement à la silice. La surface de SiO₂ du β-SiC peut être modifiée par un traitement acide pour former plus de groupements –OH. Le traitement par une base est à éviter car il corrode la couche de SiO₂ à la surface du β-SiC.

1.4.2. Traitement thermique à haute température

D'après l'ATG d'une mousse de β-SiC (Figure 71) un gain de masse correspondant à la formation d'une couche de silice est observé après traitement sous air à 850°C. Quatre traitements sont testés avec deux températures de calcination de 950 et 1000°C et deux durées de calcination 5 min et 2h, avec une montée de 5°C/min en air statique.

Dans ce cas, le volume de SiO₂ est plus important que celui du SiC (la densité du SiC est de 3,2 et celle de SiO₂ de 2,6), la formation de SiO₂ fragilise donc la structure du SiC qui se casse sous la contrainte. Même avec une température de calcination de 950°C pendant 5 min, l'échantillon est devenu très friable et cassant.

Ce traitement a donc été abandonné car les mousses percées sont inutilisables pour des applications où elles sont un minimum sollicitées mécaniquement. Les sollicitations de ce traitement semblent moins contraignantes pour des mousses non percées et donc non fragilisées, il pourrait convenir à d'autres études.

1.4.3. Traitement chimique à l'acide

Le β-SiC et la silice sont des matériaux résistants aux pH acides. Contrairement au traitement thermique, le traitement à l'acide a pour objectif de créer des groupements –OH ou –OH₂⁺ à la surface de la silice sans abîmer la structure du β-SiC.

Le choix de l'acide s'est orienté vers un acide fort pour obtenir le plus de groupements hydroxyles possibles. L'acide nitrique (HNO₃) a été choisi pour éviter les risques de contamination de la mousse avec des anions comme Cl⁻, SO₄²⁻ (produit secondaire de

l'oxydation du sulfure de diéthyle), l'adsorption de HNO_3 sur SiO_2 est réversible à température ambiante [200]. Deux concentrations ont été testées : 0,1 et 0,5 mol/l et deux temps d'immersion dans la solution acide : 1h et une nuit (environ 17h). Un essai a été effectué en ajoutant de l'ammoniaque dans la dispersion de TiO_2 pour étudier l'influence de la charge superficielle des nanoparticules de TiO_2 .

Tableau 18 : résultats des différentes imprégnations avec TiO_2 P25 suite aux différents traitements de mousses de β -SiC.

Mousse	$[\text{H}^+]$ (mol/L)	Temps (h)	Ajout NH_3	TiO_2 (% massique)	Aspect de la mousse
Échantillon	0,1	1	non	12,5	Partiellement recouverte
Échantillon	0,1	1	NHouï	5,4	Partiellement recouverte
Échantillon	0,5	1	non	9,3	Quelques zones grises
Échantillon	0,5	17	non	11,7	Bien recouverte
Percée	0,1	17	non	-	Bien recouverte
Percée	0,1	17	non	9,3	Bien recouverte
Percée	0,1	17	non	9,5	Bien recouverte

Les tests ont été réalisés avec une dispersion de TiO_2 P25 et des morceaux de mousses avec le système automatisé pour 70 imprégnations. Les résultats sont exposés dans le Tableau 18. Premièrement, l'ajout de NH_4OH n'améliore pas l'adhésion, la surface de la mousse ne développe peut-être pas forcément une charge positive qui attirerait le TiO_2 chargé négativement. Deuxièmement, la concentration en $[\text{H}^+]$ ne semble pas avoir d'influence sur l'adhésion du TiO_2 . Par contre, après une nuit d'immersion, le TiO_2 recouvre mieux le SiC qu'après seulement 1h. La cinétique du traitement acide pourrait être lente, de ce fait **une concentration de 0,1 mol/L est choisie avec un temps de traitement d'une nuit**. Trois tests sont effectués dans ces conditions avec des mousses percées (cf. page 133) pour tester la reproductibilité des imprégnations. Au niveau de l'aspect, les trois mousses sont bien recouvertes de TiO_2 de façon homogène comme représenté sur la Figure 72. Au niveau de la masse de TiO_2 ajoutée, elle semble être reproductible avec un peu plus de 9% massique de TiO_2 par rapport à la masse de SiC. Cependant cette valeur est une estimation car il y a quelques pertes de SiC durant l'imprégnation.



Figure 72 : Mousse mousses de β -SiC percée après imprégnation de TiO_2 et calcination à 380°C .

²⁰⁰ A. L. Goodman, E. T. Bernard, V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 6443

2. Propriétés des mousses de β -SiC

Les propriétés de surface ont été étudiées pour les catalyseurs supportés avec l'observation par MEB et la mesure de la surface spécifique et de la texture poreuse par isotherme d'adsorption de N_2 .

2.1. Étude de la morphologie de surface

La surface des mousses de β -SiC a été observée par MEB avant et après le dépôt de catalyseurs.

La structure de mousses β -SiC brutes et traitées à l'acide nitrique est montrée dans la Figure 73. La structure est similaire à celle des mousses non traitées. Quelques défauts sont observés mais ils peuvent provenir d'erreurs expérimentales. Le traitement à l'acide nitrique n'a donc pas visiblement abîmé la couche de SiO_2 présente en surface, ce qui était recherché.

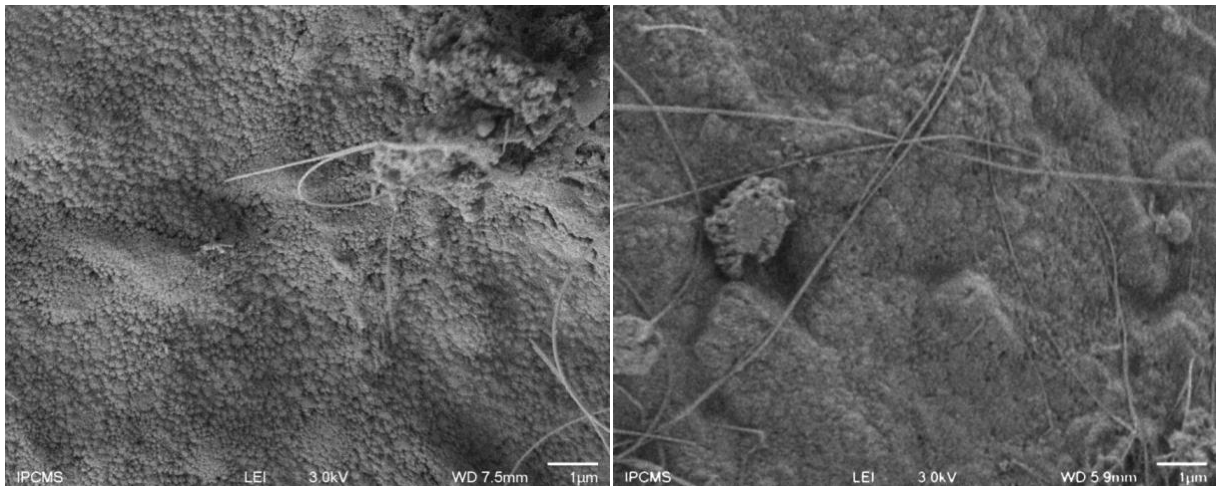


Figure 73 : images MEB d'une mousse de β -SiC (à gauche) et traitée par HNO_3 (à droite).

Le dépôt de TiO_2 P25 a été observé pour différents types de mousses et de prétraitements sur la Figure 74. Pour toutes les images, le catalyseur est bien réparti sur toute la surface de façon homogène. La porosité du catalyseur est conservée, ce qui permet la diffusion de molécules sur toute sa surface, voire sur la surface de SiO_2/SiC . Ainsi tout le catalyseur déposé devrait donc être actif durant les tests photocatalytiques. Cependant, ces images ne donnent aucun renseignement sur l'accroche du TiO_2 car l'interface TiO_2/SiO_2 n'est pas visible. Le constat est identique pour les immobilisations de catalyseurs dopés au Ta et Sn synthétisés par voie sol-gel avec PEG, visibles sur la Figure 75.

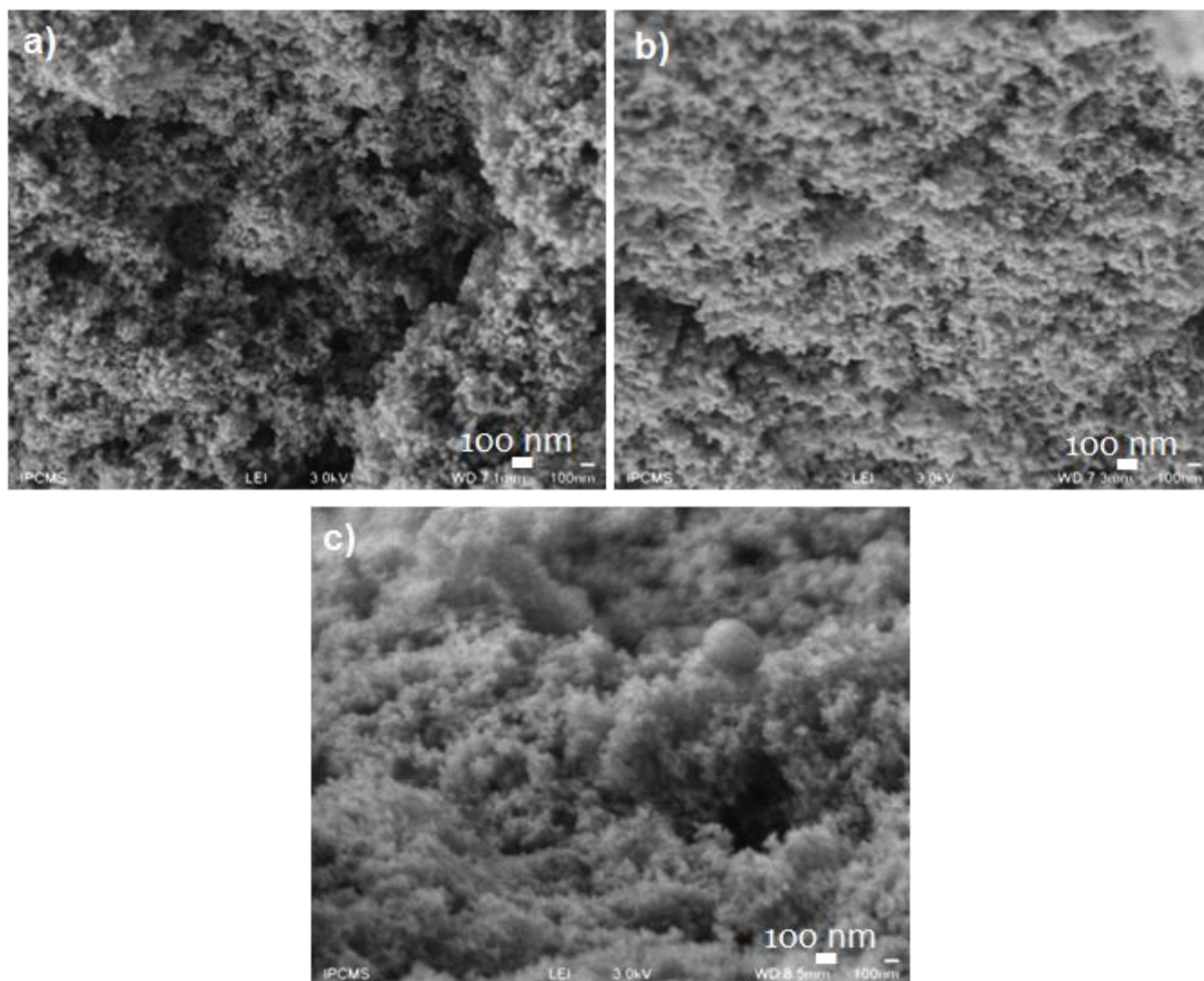


Figure 74 : images MEB de P25 immobilisé sur des mousses de β -SiC a) sans traitement, b) après traitement à HNO_3 , c) après traitement à HNO_3 calcinée à 380°C .

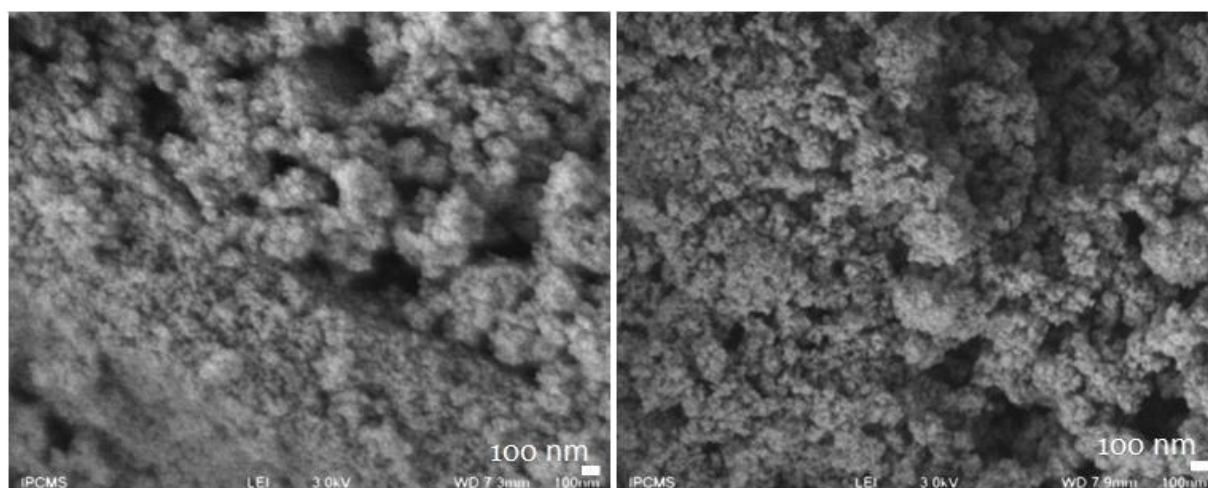


Figure 75 : images MEB de catalyseur immobilisé sur des mousses de β -SiC après traitement à HNO_3 calcinée à 380°C de 8%Ta-TiO₂:PEG 1:7 (à gauche) et 1%Sn-TiO₂:PEG 1:7 (à droite).

2.2. Étude de la surface spécifique et de la texture poreuse

La surface spécifique et la texture poreuse des mousses de β -SiC avant et après le dépôt de catalyseurs a été mesurée grâce aux isothermes d'adsorption du diazote à 77K. Pour chaque test, un « morceau » de moins de 100 mg est prélevé à l'aide d'une pince mais aucun broyage n'est effectué pour garder la structure macroscopique de la mousse.

Au niveau des mousses de β -SiC sans catalyseur, les isothermes sont exposées dans la Figure 76 et les valeurs des surfaces spécifiques associées ainsi que du volume des pores sont notées dans le Tableau 19. Les isothermes sont de type IV, avec une hystérèse de type H3 qui indique la présence de mésopores. La surface spécifique des mousses brutes est d'environ 26 m^2/g , elle ne change pas après le perçage et les différents traitements. Le volume des pores est de 0,09 cm^3/g , il augmente lorsque la mousse est percée à 0,12 cm^3/g . Cela peut être expliqué par la pose de paraffine et le lavage à l'éther qui nettoie la mousse et débouche certains pores ou alors par le perçage qui donne accès à une partie de la porosité interne de la mousse sur les parties coupées.

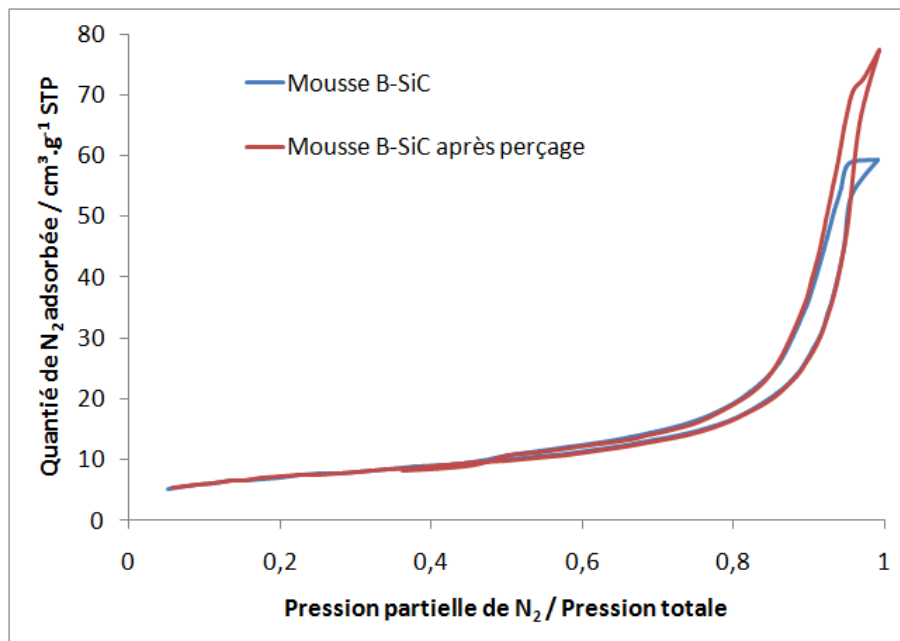


Figure 76 : Isotherme d'adsorption de N_2 à 77K pour différentes mousses de β -SiC.

Tableau 19 : Valeurs de la surface spécifique et du volume des pores de mousses de β -SiC avec ou sans catalyseur comparées aux catalyseurs non supportés.

Échantillon	Surface spécifique (m^2/g)	Volume des pores (cm^3/g)
8%Ta-TiO ₂ :PEG 1:7 (catalyseur)	116	0,43
1%Sn-TiO ₂ :PEG 1:7 (catalyseur)	68	0,48
β -SiC	25,8	0,09
β -SiC après perçage	25,7	0,12
β -SiC après perçage + 1%Sn-TiO ₂ :PEG 1:7	25,2	0,20
β -SiC après perçage + 8%Ta-TiO ₂ :PEG 1:7	28,1	0,23

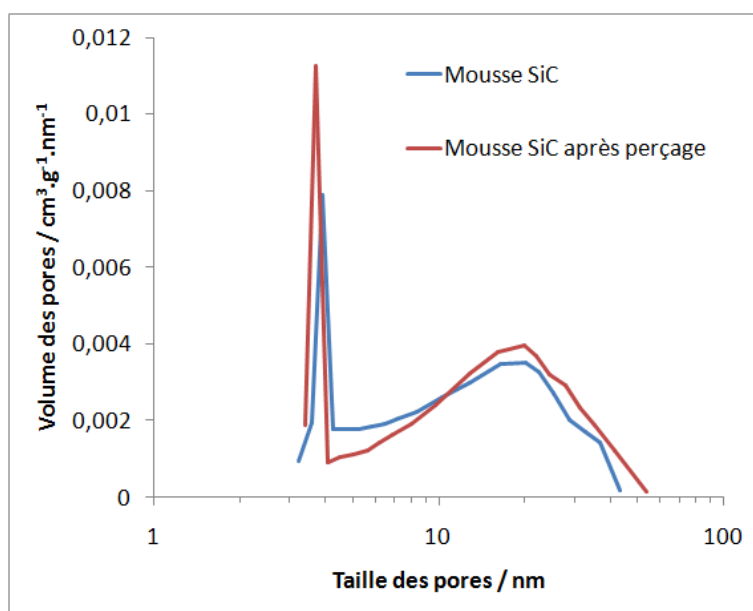


Figure 77 : Distribution poreuse pour différentes mousses de β -SiC.

La distribution des pores des mousses de β -SiC sans catalyseur est visualisée dans la Figure 77. Elle est bimodale avec des pores très étroits de 3-4 nm et des pores plus larges de 10-30 nm. Pour les mousses de β -SiC avec une immobilisation de TiO_2 , les isothermes sont présentés dans la Figure 78. Ces isothermes ont une forme similaire aux isothermes de mousses brutes. Au niveau de la surface spécifique et du volume des pores (Tableau 19), ils augmentent généralement avec l'ajout de TiO_2 . En effet, le TiO_2 a une surface spécifique et un volume poreux plus important que le β -SiC, la surface spécifique et le volume total des pores devrait donc augmenter proportionnellement à la quantité de TiO_2 immobilisée sur la mousse.

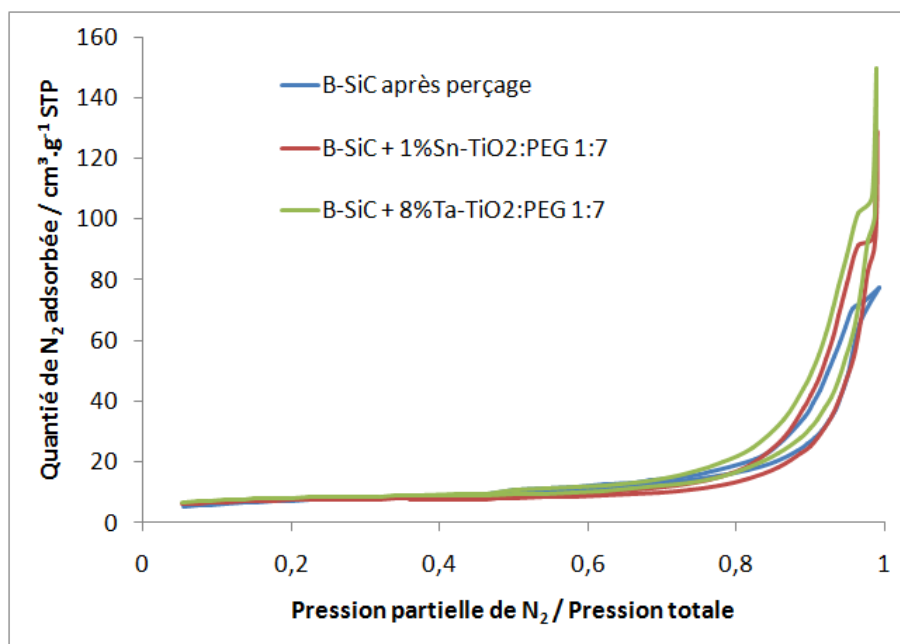


Figure 78: Isotherme d'adsorption de N_2 à 77K des mousses de β -SiC avec ou sans catalyseur.

Au niveau de la distribution de la taille des pores, présentée sur la Figure 79, elle est proche de celle de la mousse de β -SiC avec une contribution supplémentaire correspondant

au TiO₂. Cependant l'addition des deux contributions, comme si les deux matériaux étaient mélangés ensemble sans interaction, ne forme pas la courbe obtenue expérimentalement. Cela pourrait confirmer l'interaction forte entre le TiO₂ et la mousse de β-SiC qui modifierait la structure poreuse à leur interface.

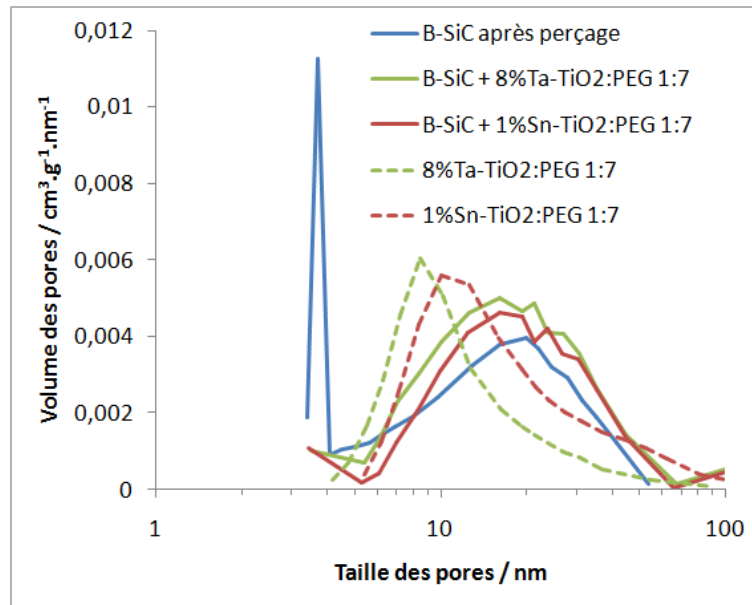


Figure 79 : Distribution poreuse des mousses de β-SiC avec ou sans catalyseur comparée aux catalyseurs seuls. L'échelle de [8%Ta-TiO₂:PEG 1:7] et [1%Sn-TiO₂:PEG 1:7] a été modifiée pour être similaire aux autres courbes.

3. Conclusion sur l'immobilisation du TiO₂ sur un support en β-SiC

L'immobilisation des photocatalyseurs sur des mousses en β-SiC a été maîtrisée avec environ 10 % en masse de catalyseur ajouté après un prétraitement des mousses à l'acide nitrique et une imprégnation automatisée. Les pertes de catalyseur sont quasiment nulles après la calcination à une température de 380°C lorsque la mousse est placée dans l'eau sous ultrasons. Les principales étapes du procédé optimisé sont les suivantes :

- Décarbonation à une température de 700°C, 5°C/min pendant 3h (si nécessaire)
- Perçage des mousses
- Traitement à HNO₃ (0,1 mol/l), une nuit
- Imprégnation avec automate (35 ou 70 cycles)
- Calcination à une température de 380°C, 5°C/min pendant 3h

Les mousses ainsi couvertes de catalyseur seront testées pour la photo-oxydation de DES sous flux continu et dans une chambre d'environnement de 2 m³.

Partie C - Tests photocatalytiques et caractérisations après tests

Après la synthèse et les caractérisations des photo-catalyseurs à base de TiO_2 dopé ou non avec du tantale ou de l'étain, avec ou sans ajout de porogène et pouvant être immobilisés sur des mousses de $\beta\text{-SiC}$, des tests photocatalytiques de ces poudres seules ou immobilisées sur des mousses sont effectués pour la dégradation du sulfure de diéthyle (DES), simulant de l'ypérite. Ces tests sont principalement réalisés en phase gazeuse, dans un réacteur fermé en flux continu avec une analyse du flux gazeux en sortie par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). Les produits issus de la dégradation du DES sont analysés en cours de tests photocatalytiques et les photocatalyseurs caractérisés après test. Ceci nous permettra d'avancer un mécanisme de photo-oxydation et de mieux comprendre l'influence des propriétés des différents photocatalyseurs sur ce mécanisme.

Cette partie se divise en trois chapitres, le premier traite des tests sous flux continu avec des matériaux pulvérulents, le second aborde les tests effectués sur les catalyseurs supportés sur des mousses de $\beta\text{-SiC}$. Le mécanisme de photo-oxydation du DES est finalement discuté dans un troisième chapitre.

CHAPITRE 7 : Photo-oxydation du sulfure de diéthyle sous flux en phase gazeuse avec les matériaux pulvérulents

Ce chapitre détaille les tests de photo-oxydation du DES sous flux en phase gazeuse pour tous les catalyseurs synthétisés sous forme de poudre (non supportés) que ce soit sans dopage, avec un dopage au tantale ou à l'étain et avec ou sans porogène. Le catalyseur commercial TiO_2 P25 (Evonik), constitué d'environ 25% de rutile et 75% d'anatase, est utilisé comme un photocatalyseur de référence pour tous les tests.

1. Présentation du dispositif de test en phase gazeuse

Le dispositif de test, illustré sur la Figure 80, peut être décomposé en deux parties : (1) une partie où s'opère la réaction photocatalytique, avec un système permettant de générer le mélange réactionnel sous flux, de l'amener vers le réacteur catalytique puis de le diriger vers (2) la deuxième partie, constituée d'un système chromatographique GC-MS, pour l'analyse de la composition de la phase gazeuse.

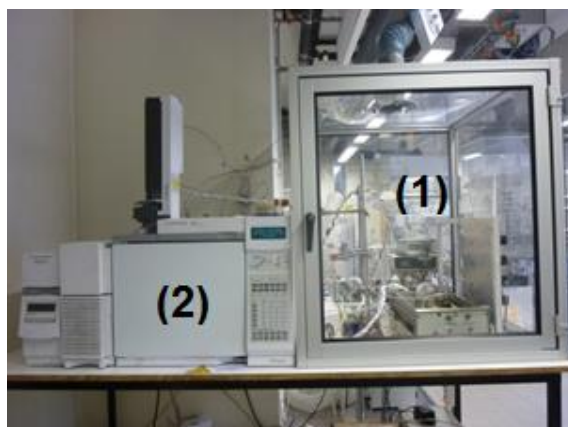


Figure 80 : Photographie du dispositif du test photocatalytique avec le pilote (1) et le système analytique (2).

2. Pilote de test en flux continu

Le pilote de test est constitué de deux éléments : un système de génération du flux réactionnel et un réacteur photocatalytique.

Génération du flux réactionnel

Le pilote utilisé pour les tests de photo-oxydation est schématisé sur la Figure 81. Un flux d'air passe à travers trois voies :

- Une voie d'air sec avec un débitmètre massique ($150 \text{ cm}^3/\text{min}$ de débit maximum).
- Une voie d'air humide. L'humidité est générée par passage d'un flux d'air sec dans un saturateur contenant de l'eau avec un débitmètre massique ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$ de débit maximum).
- Une voie d'air barbotant dans un saturateur contenant du sulfure de diéthyle (DES) (Sigma-Aldrich, 97%) avec un débitmètre massique ($5 \text{ cm}^3/\text{min}$ de débit maximum).

Les trois voies se rejoignent pour créer un flux d'air humide contenant du DES. Les conditions de tests sont différentes selon que l'on travaille sous une illumination UV-A ou solaire. Des conditions plus favorables sont utilisées en illumination solaire, avec une

concentration en DES plus faible et un débit moins important, pour observer une activité conséquente des catalyseurs, ce qui permettra de discriminer les activités des différents types de catalyseurs.

- **Pour une illumination UV-A**, la voie d'air est réglée à $120 \text{ cm}^3/\text{min}$, la voie humide à $25 \text{ cm}^3/\text{min}$, soit environ 20% d'humidité relative et la voie d'air avec le DES à $1,2 \text{ cm}^3/\text{min}$, soit un flux total d'environ $150 \text{ cm}^3/\text{min}$. La concentration en DES correspondante est de 1200 à 1400 ppm en volume soit environ $4 \text{ g}/\text{m}^3$, ce qui est très élevé pour un simulant d'agent chimique (les valeurs standards pour les tests en environnement contaminé sont de $1 \text{ g}/\text{m}^3$) [201].

- **Pour une illumination solaire**, la voie d'air est réglée à $70 \text{ cm}^3/\text{min}$, la voie humide à $15 \text{ cm}^3/\text{min}$, soit environ 20% d'humidité relative et la voie d'air avec le DES à $1 \text{ cm}^3/\text{min}$, soit un flux total d'environ $90 \text{ cm}^3/\text{min}$. La concentration en DES correspondante est de 600 à 700 ppm en volume soit environ $2 \text{ g}/\text{m}^3$, ce qui reste élevé pour un simulant d'agent chimique.

Le système est maintenu en surpression (de 1,2 à 1,8 bar) pour l'analyse par GC-MS qui ne dispose pas de système de pompage pour aspirer les gaz. Le flux de gaz généré par les débitmètres passe ensuite par une vanne 3 voies pour se diriger soit vers le by-pass, soit vers le réacteur où se produisent les réactions photocatalytiques.

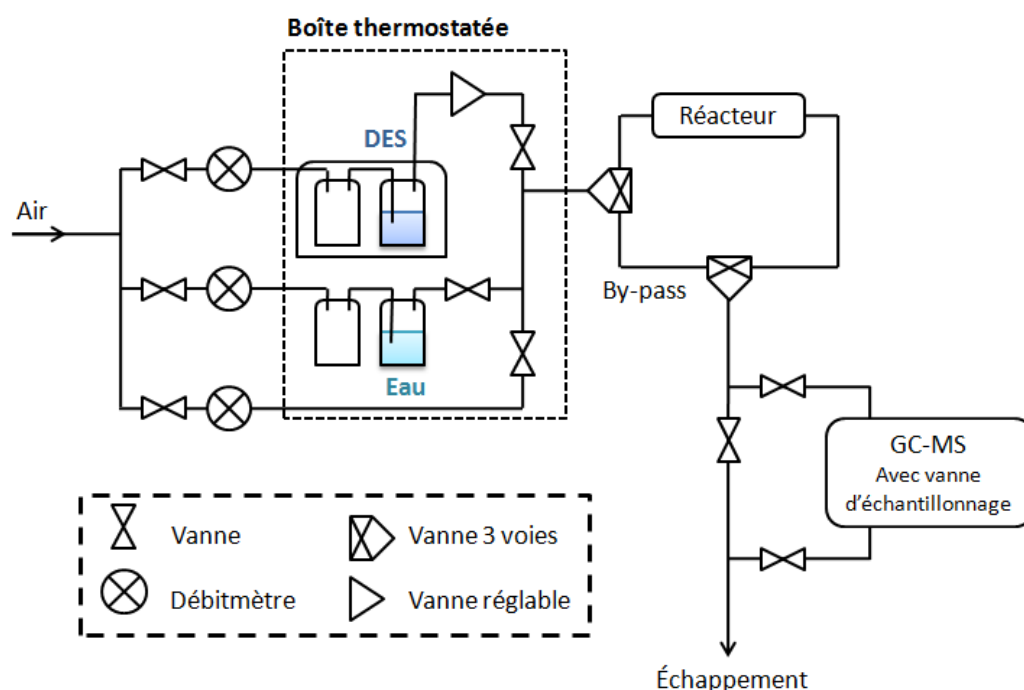


Figure 81 : Schéma du pilote de test en flux continu.

Réacteur photocatalytique

Le réacteur utilisé, schématisé dans la Figure 82, est de forme annulaire concentrique pour optimiser l'éclairage du dépôt photocatalytique et assurer un bon contact air/catalyseur puisque la distance entre le tube de verre protégeant la lampe et le dépôt est

²⁰¹ T. Capoun, J. Krykorkova, *Toxics* 2 (2014) 307

de 2 mm. Deux entrées et deux sorties d'air sont présentes aux extrémités du réacteur pour une meilleure distribution des gaz dans le réacteur.

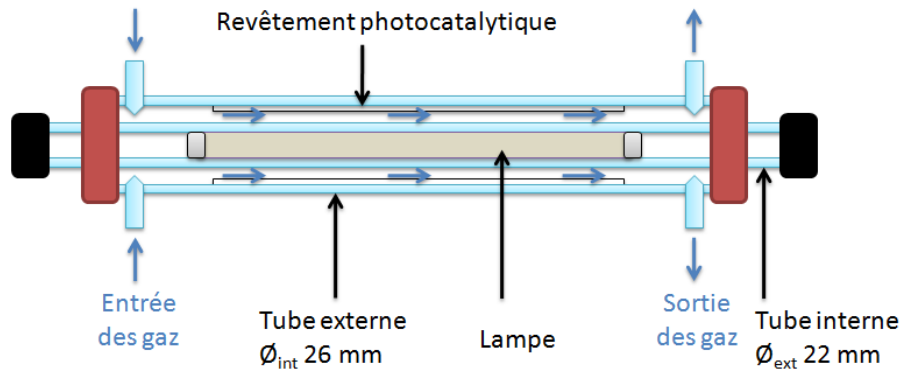


Figure 82 : Schéma du photoréacteur utilisé dans le pilote.

Les lampes utilisées sont soit une lampe UV-A (Philips, 8 W) avec une irradiance de $8,75 \text{ W/m}^2$, soit une lampe reproduisant le spectre solaire (Philips, 24 W) avec une irradiance totale de $32,7 \text{ W/m}^2$ et $0,13 \text{ W/m}^2$ en UV soit 0,4% d'UV. Leurs spectres d'émission sont représentés dans la Figure 83.

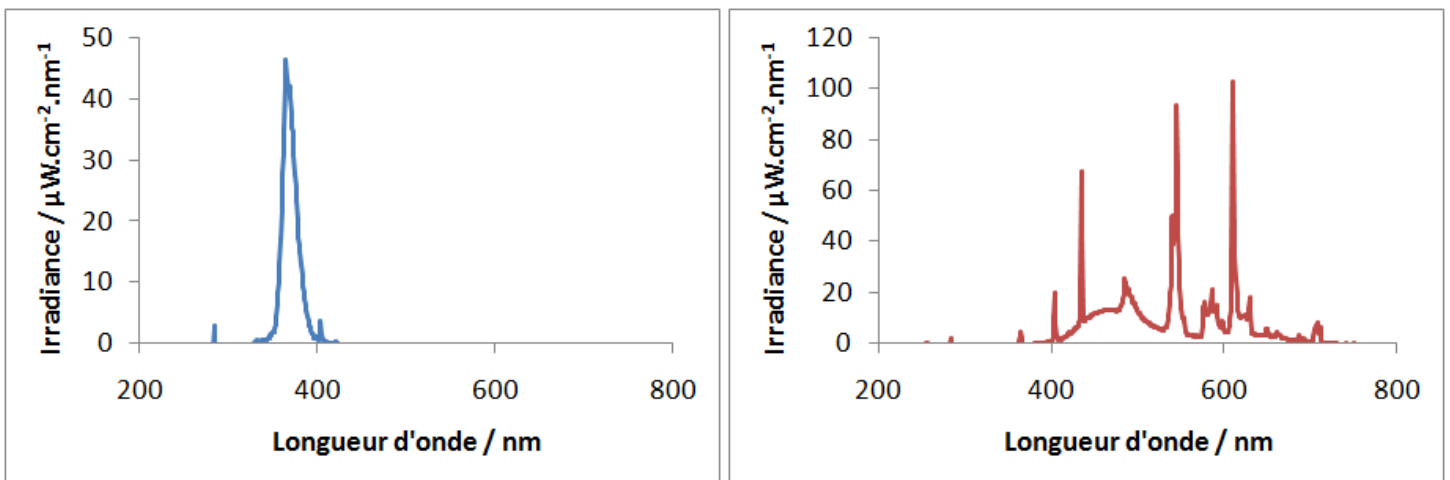


Figure 83 : Spectre des lampes UV-A (à gauche) et solaire (à droite).

2.1. Dépôt du catalyseur sur le réacteur photocatalytique

Pour préparer le dépôt du catalyseur sur la paroi du réacteur, il faut le disperser dans une solution d'éthanol. Dans un pilulier de 20 ml muni d'un barreau aimanté, 200 mg de catalyseur sont ajoutés puis de l'éthanol absolu (Sigma-Aldrich, 99,8%) jusqu'à remplir le pilulier. Pour tous les échantillons dopés au Ta ou à Sn, 5 gouttes d'ammoniaque (Carlos Erba, 30% aqueux) sont ajoutées pour augmenter le pH de la suspension et ainsi s'éloigner du point isoélectrique (cf. page 103). Cet écart avec le point isoélectrique permet de charger la surface des particules, créant ainsi des interactions répulsives entre elles. Cela permet de mieux disperser les nanoparticules et d'éviter leur agglomération en suspension. La solution est placée au bain à ultrasons pendant 45 min puis agitée pendant au moins 1h. Lorsque le catalyseur est bien dispersé, il peut être déposé sur les parois du réacteur.

Pour le dépôt, le réacteur est préalablement placé à 100°C dans une étuve. Il est ensuite chauffé à plus haute température par un décapeur thermique en déplaçant et en pivotant manuellement le réacteur de telle sorte que toute la surface où sera réalisé le dépôt soit chauffée. La solution est prélevée avec une pipette pasteur et déposée à l'intérieur du réacteur. L'éthanol s'évapore très rapidement pour laisser un dépôt de nanoparticules. Le réacteur est en constante rotation de telle sorte que le dépôt soit le plus homogène possible. Après avoir épuisé toute la suspension, le réacteur est replacé dans l'étuve à 100°C pendant une nuit pour éliminer toute trace d'éthanol et d'eau. Le réacteur refroidi est prêt à être placé dans le pilote. Les 200 mg de catalyseur sont déposés sur 25 cm de réacteur, ce qui correspond à une densité surfacique de **0,8 mg/cm²**.

2.2. Analyse des gaz par GC-MS

Les gaz sortants du pilote sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse simple quadripôle (Agilent 6890N-5973) avec une vanne d'échantillonnage. Les paramètres utilisés sont détaillés dans le Tableau 20. La gamme de mesure commence à 33 m/z pour exclure de la détection le dioxygène (de masse 32) et le diazote (de masse 28) contenus dans l'air qui forment un pic très large, englobant le CO₂ et le SO₂. La concentration en eau n'a malheureusement pas pu être mesurée précisément avec ces paramètres. Elle est déterminée par la connaissance de la température du saturateur contenant l'eau, du débit entraînant les vapeurs de DES et du débit total. Elle se situe aux alentours de 20% d'humidité relative pour tous les tests photocatalytiques.

Tableau 20 : Liste des différents paramètres utilisés pour l'analyse par GC-MS.

Élément	Paramètres
Colonne	HP-5MS (5%phényl)-méthylpolysiloxane Longueur : 30m Diamètre : 250 µm
Gaz vecteur	He (débit : 20 ml/min)
Injecteur	Split (ratio 0,1:50) à 220°C
Programmation en température	Isotherme de 40°C pendant 4,80 min
Masses mesurées	De 33 à 150 m/z
Température MS	Source : 230°C, quadripôle : 150°C

Tableau 21 : Temps de rétention des principaux produits présents sur le chromatogramme. * Le disulfure de diéthyle a un temps de rétention bien plus long que les autres produits, il est élué à 0,8 min après 3 autres injections soit à environ 20 min de temps de rétention réel.

Molécule	Temps de rétention (min)
Gaz présent initialement	
Sulfure de diéthyle	3,62
CO ₂	1,62
Produits de réaction	
Acétaldéhyde	1,7
SO ₂	1,65
Disulfure de diéthyle	20 (0,8)*

Les principaux gaz détectés (cf. page 163) ont été calibrés avec une bouteille de référence pour les composés gazeux à température ambiante (CO₂ et SO₂) ou par différentes dilutions en entraînant le composé liquide dans un saturateur (DES, acétaldéhyde, disulfure de diéthyle). Les principaux temps de rétention sont indiqués dans le Tableau 21.

3. Résultats des tests de dégradation du DES sous flux sous illumination UV-A

Des tests de dégradation par photo-oxydation du DES sous flux ont été réalisés sous illumination UV-A pour tous les catalyseurs synthétisés et pour certains d'entre eux sous illumination solaire. Le catalyseur commercial TiO₂ P25 (Evonik) est choisi comme référence pour tous les tests, il servira à décrire le fonctionnement et l'analyse effectuée sur tous les autres catalyseurs. Les tests sous illumination UV-A ont été réalisés dans les conditions suivantes : 1200-1400 ppm de DES, 150 cm³/min, 20% d'humidité relative.

3.1. Photo-oxydation du DES avec TiO₂ P25 – description du déroulement d'un test type de photo-oxydation

La photo-oxydation du DES avec TiO₂ P25 est décrite ici pour expliquer les différentes étapes effectuées et souligner les observations générales communes avec les autres tests.

Un test se déroule en quatre phases :

- 1- La stabilisation du flux de DES dans l'obscurité en terme de concentration dans le by-pass.
- 2- La dérivation du flux sur le réacteur, marqué par une phase d'adsorption du DES sur le catalyseur puis une stabilisation de la concentration en DES correspondant à un équilibre adsorption/désorption sans illumination.
- 3- La photo-oxydation activée par l'allumage de la lampe, en général seuls les résultats de cette étape sont présentés.
- 4- Après arrêt de l'activation lumineuse, la stabilisation du flux de DES dans le réacteur après le test pour vérifier la stabilité de la concentration initiale en DES.

Les phases 2 et 4 permettent de connaître précisément la concentration de DES sans illumination qui correspond à la concentration de DES à l'entrée du réacteur lorsque celui-ci sera en fonctionnement. Lors du test, l'évolution éventuelle de cette concentration est calculée par une régression linéaire entre la concentration mesurée dans les phases 2 et 4, notée C_{in}. Cette approche permet de tenir compte d'éventuelles variations de la concentration initiale du DES au cours du temps (due à des variations de température). La concentration en DES mesurée lors de la phase 3 est la concentration à la sortie du réacteur en fonctionnement, elle est notée C_{out}. L'activité photocatalytique du catalyseur est calculée d'après le **taux de conversion du DES** donnée par l'équation :

$$\frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100$$

L'erreur sur le taux de conversion de cette équation est calculée par la méthode des dérivées partielles :

$$\text{Soit } A \text{ le taux de conversion : } A = f(C_{in}, C_{out}) = 1 - \frac{C_{out}}{C_{in}}$$

$$\text{L'erreur sur } A \text{ est donnée par : } \Delta A = \left| \frac{\partial A(C_{in}, C_{out})}{\partial C_{out}} \right| \Delta C_{out} + \left| \frac{\partial A(C_{in}, C_{out})}{\partial C_{in}} \right| \Delta C_{in}$$

$$\text{Soit : } \Delta A = \frac{1}{C_{in}} \Delta C_{out} + \frac{C_{out}}{C_{in}^2} \Delta C_{in}$$

D'après les mesures de calibrations, $\Delta C_{out} = 0,07 \times C_{out}$ et ΔC_{in} est l'écart-type (σ) calculé par rapport à la régression linéaire permettant de déterminer C_{in} .

$$\text{D'où l'erreur sur le taux de conversion en \% : } \Delta A = \left(\frac{0,07}{C_{in}} C_{out} + \frac{C_{out}}{C_{in}^2} \sigma \right) \cdot 100$$

3.1.1. Test préliminaire sans photocatalyseur

Un test sans catalyseur a été effectué pour vérifier l'absence de dégradation du DES sous une illumination UV-A par photolyse, il est présenté dans la Figure 84. Lors du passage du by-pass au réacteur, il y a une nette diminution de la concentration de DES due au remplissage progressif du réacteur qui remplace l'air par le flux contenant le DES et à son adsorption sur le lit photocatalytique. Ce temps est assez court, de 10 min environ. **Par défaut, la lampe est ensuite allumée au temps t = 0 min.** Aucun changement ni diminution de la concentration en DES n'est observé lorsque la lampe est allumée, les légères variations peuvent être causées par le chauffage de la lampe et la variation de température dans le pilote. **Le DES ne se dégrade donc pas dans l'air en présence d'UV-A sans catalyseur, il n'y a pas de phénomène de photolyse du DES.**

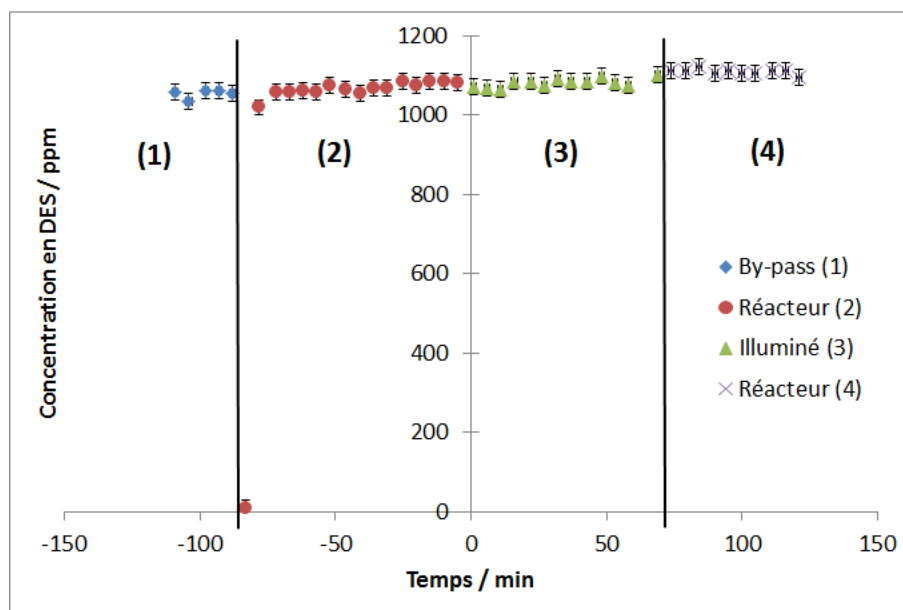


Figure 84 : Test de dégradation du DES sans catalyseur, sous illumination UV-A.

3.1.2. Activité de TiO_2 P25

Dans la suite du manuscrit, seuls les résultats observés après l'allumage de la lampe ($t=0$) seront représentés. Les résultats de la photo-oxydation du DES par le catalyseur TiO_2 P25 sont présentés dans la Figure 85. Une dégradation du DES est clairement observée avec un taux de conversion de plus de 50% en fin de test. Cette dégradation semble se diviser en trois phases :

(1) Une conversion totale avec une absence totale de DES en sortie de réacteur de 0 à 30 min ; elle peut être expliquée par une adsorption du DES sur le catalyseur augmentée par son activation (modification de l'équilibre d'adsorption induite par l'activation lumineuse en raison de modification de la chimie de surface du TiO_2) et par une activité maximale du photo-catalyseur.

(2) Une diminution rapide de la conversion entre 30 et 100 min ; la surface du catalyseur semble saturée et commence à se désactiver par empoisonnement des sites actifs. Il y a une compétition d'adsorption/désorption sur le catalyseur entre les différents gaz (réactifs ou produits), les moins fortement adsorbés se désorbant en priorité d'où l'augmentation de la concentration en DES et en autres produits de réaction (cf. page 163).

(3) Une diminution plus lente de la conversion après 100 min, pouvant aller vers une pseudo-stabilisation de l'activité. Les gaz sont maintenant en quasi équilibre, le catalyseur continue à se désactiver progressivement mais très lentement par empoisonnement. **Cette étape, la moins soumise aux différents aléas des tests, servira de référence pour comparer les catalyseurs entre eux.**

Les différents photocatalyseurs étudiés seront comparés selon les trois indicateurs successifs dans chaque phase :

- La durée à taux de conversion totale (100%) si elle est atteinte
- La désactivation (rapide, lente)
- La conversion au bout de 150 min ou 200 min sous flux continu de DES.

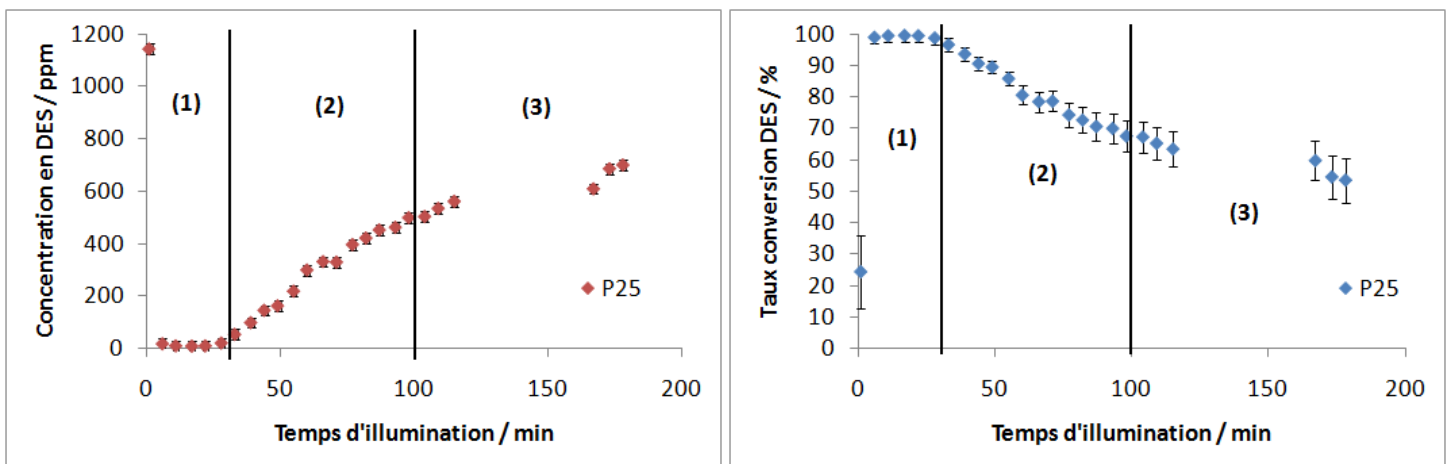


Figure 85 : Test de dégradation du DES avec TiO_2 P25, sous illumination UV-A avec un parallèle entre les concentrations en DES (à gauche) et le taux de conversion associé (à droite).

3.1.3. Reproductibilité des tests

Un deuxième test a été effectué dans les mêmes conditions que le premier avec TiO_2 P25 et est présenté dans la Figure 86. Quelques légers décalages sont visibles sur les deux premières phases du test. Cependant les deux courbes se rejoignent après 75 min de tests. Chaque début de test dépend fortement de l'humidité et des conditions extérieures (température, pression) qui peuvent modifier l'adsorption des gaz, ce qui pourrait expliquer le léger décalage. Le test est parfaitement reproductible après 75-100 min, lorsque le pseudo-équilibre est atteint, aux erreurs expérimentales près.

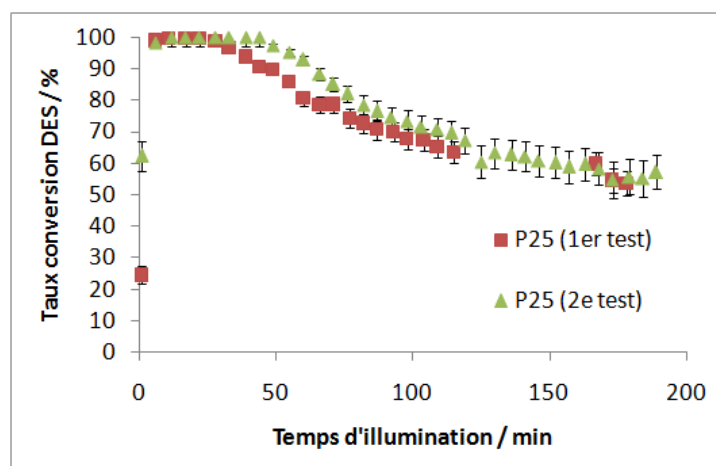


Figure 86 : Tests de dégradation du DES sous illumination UV-A avec une comparaison de deux tests effectués avec TiO_2 P25 dans les mêmes conditions expérimentales.

3.2. Photo-oxydation du DES avec TiO_2 dopés au Ta ou Sn

Après avoir étudié la dégradation du DES avec le catalyseur TiO_2 P25, les activités des différents catalyseurs synthétisés par voie sol-gel avec ou sans dopage direct sont comparées pour la photo-oxydation du DES.

3.2.1. TiO_2 dopé au Ta

Le taux de conversion du DES pour les catalyseurs dopés au Ta est présenté dans la Figure 87 pour les catalyseurs calcinés à une température de 380°C et dans la Figure 88 pour une température de calcination de 500°C . Pour tous les catalyseurs, une dégradation du DES est observée suivant les mêmes phases que lors du test avec TiO_2 P25. Cependant, tous les catalyseurs n'ont pas la même activité : les catalyseurs non dopés ou dopés avec 0,5 % massique de Ta sont moins actifs que TiO_2 P25, ceux dopés à au moins 1% massique de Ta ont une activité comparable, toujours supérieure à TiO_2 P25. Pour les catalyseurs les plus actifs avec une température de calcination de 380°C , le taux de conversion est d'environ 70% après 150 min, alors qu'il est de 80% pour une température de calcination de 500°C , avec une désactivation plus lente.

Le dopage (à une teneur d'au moins 1% massique) et pour une température de calcination plus élevée améliore donc l'activité des photocatalyseurs pour atteindre un taux de conversion de 80% après 3h de test (comparé à 60% pour le TiO_2 P25). Cette activité importante peut être expliquée par l'augmentation de la surface spécifique du TiO_2 (cf. page

95). En effet, un plus grand nombre de sites actifs permet de retarder la désactivation du catalyseur par empoisonnement. De plus, le dopage au Ta semble limiter les recombinaisons de charges dans le catalyseur (cf. page 106), ce qui peut améliorer l'activité car il y a plus de porteurs de charge disponibles pour oxyder les réactifs. La plus forte activité des catalyseurs calcinés à une température de 500°C renforce ces hypothèses car les nanoparticules sont mieux cristallisées à cette température. Cela permet donc un meilleur transport des porteurs de charge. De plus, le dopage limite la croissance des nanoparticules et permet donc de conserver une surface spécifique élevée.

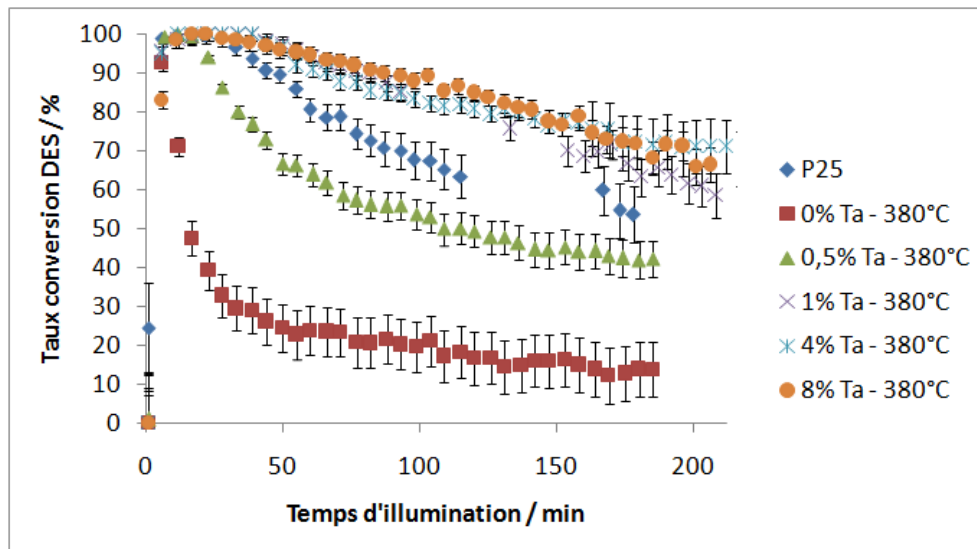


Figure 87 : Tests de dégradation du DES sous illumination UV-A pour les catalyseurs dopés au Ta par voie directe et calcinés à 380°C.

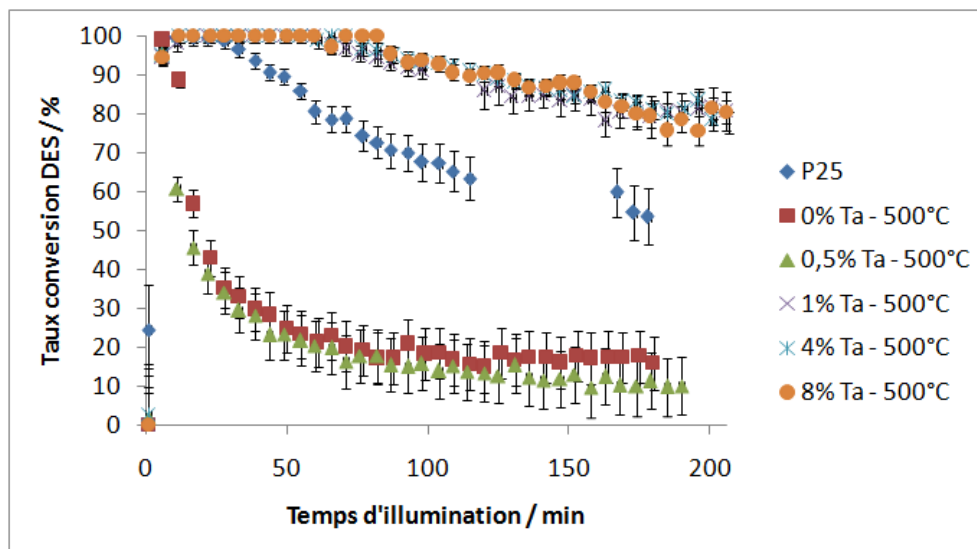


Figure 88 : Tests de dégradation du DES sous illumination UV-A pour les catalyseurs dopés au Ta par voie directe et calcinés à 500°C.

3.2.2. TiO₂ dopé à Sn

Le taux de conversion du DES pour les catalyseurs dopés à Sn est présenté dans la Figure 89 pour les catalyseurs calcinés à une température de 380°C et dans la Figure 90 pour une température de calcination de 500°C. La dégradation du DES suit les mêmes phases que

lors du test avec TiO₂ P25 ou avec les catalyseurs dopés au Ta. Le comportement des catalyseurs dopés à Sn est cependant différent de celui des matériaux dopés au Ta :

- à une température de calcination de 380°C, les catalyseurs non dopés et dopés avec 0,5 ou 8% massique en Sn ont une faible activité, inférieure à TiO₂ P25 ; le catalyseur dopé à 4% massique en Sn présente une activité similaire à celle de TiO₂ P25 et celui dopé à 1% massique est le seul à avoir une activité meilleure que TiO₂ P25 avec environ 75% de conversion après 150 min d'illumination.
- à une température de calcination de 500°C, tous les catalyseurs dopés à Sn ont une activité inférieure à celle de TiO₂ P25 avec un taux de conversion, dans l'ordre croissant, pour une teneur de 0 < 0,5 < 4 < 8 < 1% massique en Sn.

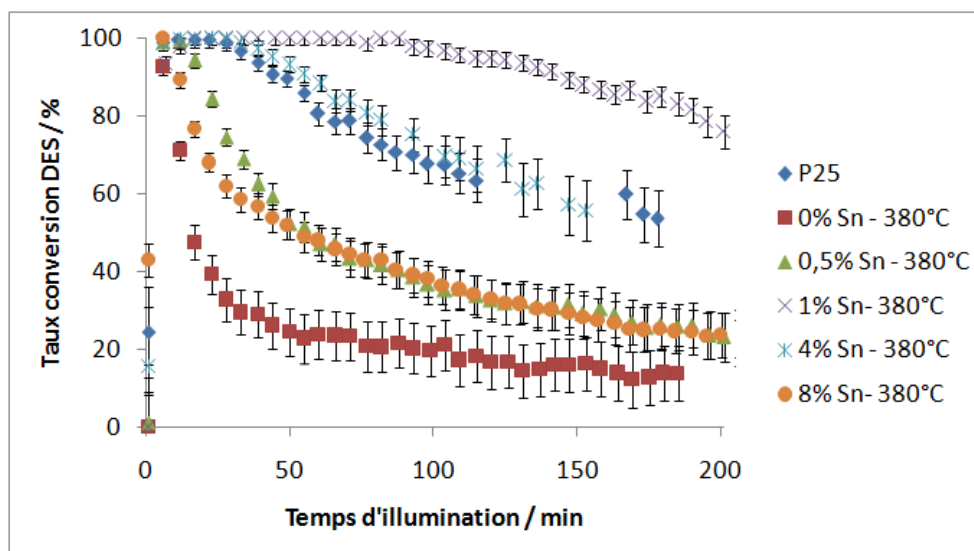


Figure 89 : Tests de dégradation du DES sous illumination UV-A pour les catalyseurs dopés à Sn par voie directe et calcinés à 380°C.

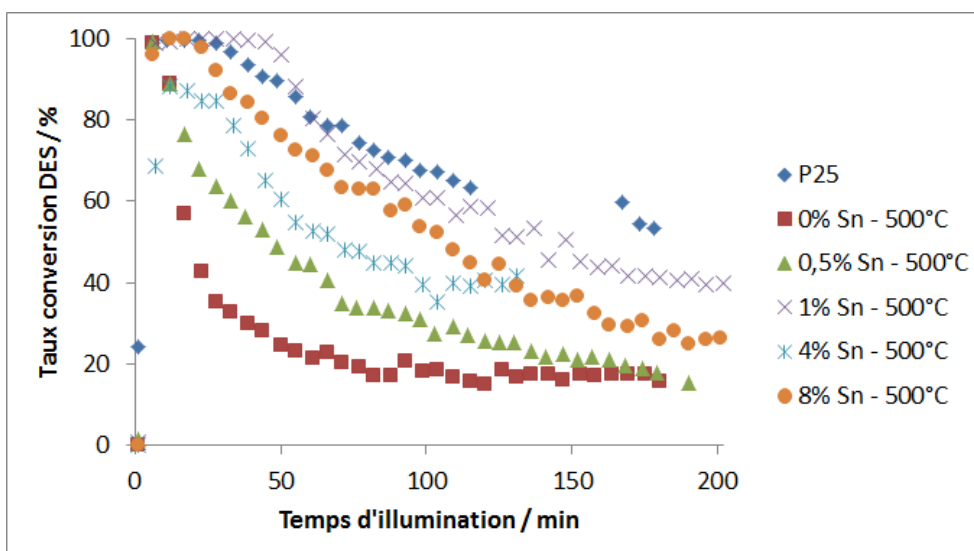


Figure 90 : Tests de dégradation du DES sous illumination UV-A pour les catalyseurs dopés à Sn par voie directe et calcinés à 500°C. Les barres d'erreur ont été enlevées pour plus de clarté.

Les activités observées pour les échantillons dopés à Sn ne peuvent pas s'expliquer par la seule augmentation de la surface spécifique due au dopage. Les mesures de « TRMC » ont mises en évidence une très forte production de porteurs de charge pour les échantillons dopés à 0,5 et 1% massique en Sn mais un taux de recombinaison similaires aux échantillons

sans dopage (cf. page 106). L'augmentation du nombre de porteurs de charges et de la surface spécifique permet d'obtenir une activité plus importante que celle des échantillons non dopés synthétisés par voie sol-gel. Mais comme les charges se recombinaient rapidement, à cause probablement des défauts présents dans la structure des échantillons dopés (cf. page 104), elles ne migrent pas forcément toutes à la surface du catalyseur pour participer à l'oxydation des réactifs, d'où une activité relativement limitée. Seul le catalyseur dopé avec 1% en Sn et calciné à une température de 380°C se démarque probablement (i) grâce à son faible taux de dopage qui limite les défauts et (ii) à sa surface spécifique plus élevée (64 m²/g) que celle observée pour une température de calcination de 500°C (47 m²/g).

La comparaison des résultats entre les catalyseurs dopés au Ta et à Sn, montre que le dopage au Ta conduit globalement à de meilleures activités que le dopage à Sn. La désactivation semble plus lente dans le cas du dopage au Ta, ce qui peut difficilement s'expliquer par la différence de surface spécifique, peu significative entre les deux types de dopages. L'analyse des produits formés lors de la photo oxydation du DES, décrite dans la prochaine partie (cf. page 171), pourrait mieux expliquer ce phénomène.

3.2.3. Conversion normalisée

Pour comparer l'activité intrinsèque de chaque catalyseur, indépendamment de sa surface spécifique, le taux de conversion pour un échantillon X mesurée après 150 min d'illumination a été normalisé par celui de TiO₂ P25 d'après la formule :

$$\text{Conversion normalisée } [X]_{150 \text{ min}} = \frac{\text{Taux de Conversion } [X]_{150 \text{ min}}}{\text{Taux de Conversion } [P25]_{150 \text{ min}}} \times \frac{S[P25]_{\text{BET}}}{S[X]_{\text{BET}}}$$

Où $S[X]_{\text{BET}}$ est la surface spécifique de X calculée par la méthode BET.

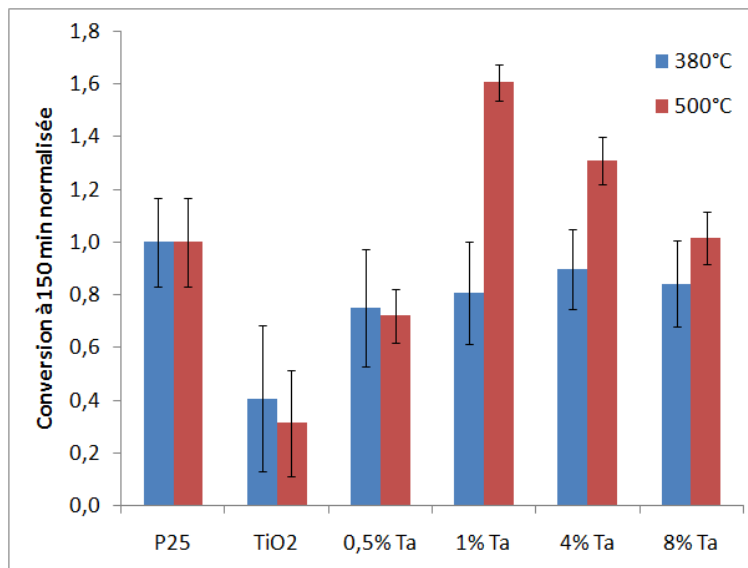


Figure 91 : Conversion normalisée par rapport à celle de TiO₂ P25 selon la surface spécifique à 150 min d'illumination pour les catalyseurs dopés au Ta par voie directe, calcinés à 380°C (en bleu) et 500°C (en rouge).

La conversion normalisée est présentée sur la Figure 91 pour **les échantillons dopés au Ta**. Elle est faible pour le TiO₂ non dopé synthétisé par voie sol-gel, égale à TiO₂ P25 pour la plupart des échantillons sauf pour le TiO₂ dopé à 1 et 4% massique en Ta calcinés à une

température de 500°C. Cette augmentation ne pouvant plus être imputée à une simple augmentation de la surface spécifique, elle peut être attribuée à une diminution de la recombinaison des porteurs de charge, qui ont alors une probabilité plus importante d'être présents en surface où ils peuvent réagir. Ces suppositions sont en accord avec les mesures de « TRMC » qui ont montré que les catalyseurs dopés au Ta possèdent des taux de recombinaisons plus faibles (cf. page 106).

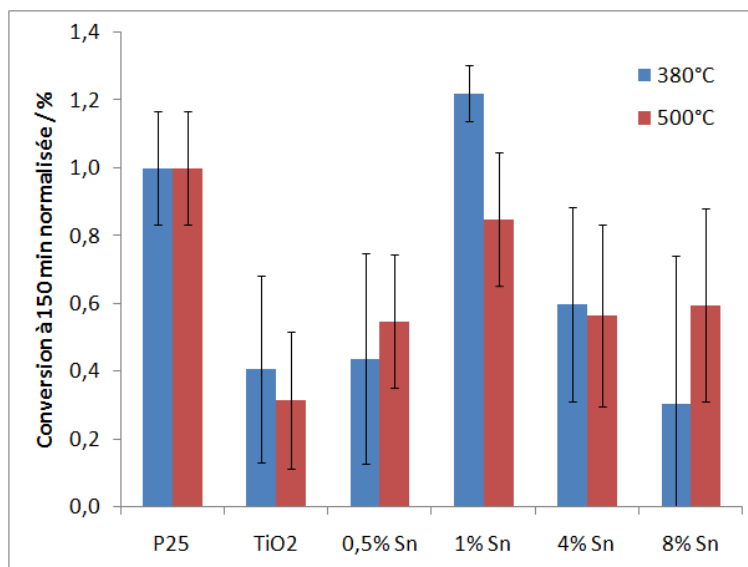


Figure 92 : Conversion normalisée par rapport à celle de TiO₂ P25 selon la surface spécifique à 150 min d'illumination pour les catalyseurs dopés à Sn par voie directe, calcinés à 380°C (en bleu) et 500°C (en rouge).

La conversion normalisée est présentée sur la Figure 92 **pour les échantillons dopés à Sn**. Contrairement au Ta, la plupart des échantillons a une activité plus faible que celle de TiO₂ P25 (de moitié en moyenne). Seul l'échantillon dopé à 1% massique en Sn se démarque avec une activité légèrement meilleure que celle de TiO₂ P25 pour une température de calcination de 380°C, certainement grâce au grand nombre de porteurs de charges générés lors de l'activation, en accord avec l'analyse « TRMC » (cf. page 106).

3.3. Photo-oxydation du DES avec TiO₂ dopés au Ta ou Sn avec ajout de porogène

Les photocatalyseurs synthétisés avec du PEG comme porogène sont maintenant testés pour la dégradation du DES et comparés aux catalyseurs synthétisés sans PEG. Pour rappel, la température de calcination de tous ces catalyseurs est de 500°C et le dopage est effectué à une teneur de 8% massique en dopant. **Le seul paramètre modifié est la quantité de PEG ajouté lors de la synthèse du catalyseur.**

3.3.1. TiO₂ non dopé

Les résultats des tests photocatalytiques pour les catalyseurs de TiO₂ non dopés synthétisés avec du PEG sont exposés dans la Figure 93. Les catalyseurs avec un rapport PEG:TiO₂ de 0, 1 et 2 ont une activité comparable, très faible avec un taux de conversion de 20% après 100 min d'illumination. Seul le catalyseur avec un rapport PEG:TiO₂ de 7 a une activité similaire à TiO₂ P25. Cette différence peut être expliquée par la surface spécifique

plus élevée de ce dernier échantillon (55 m²/g au lieu de 21-22 m²/g pour les rapports PEG:TiO₂ de 1 et 2).

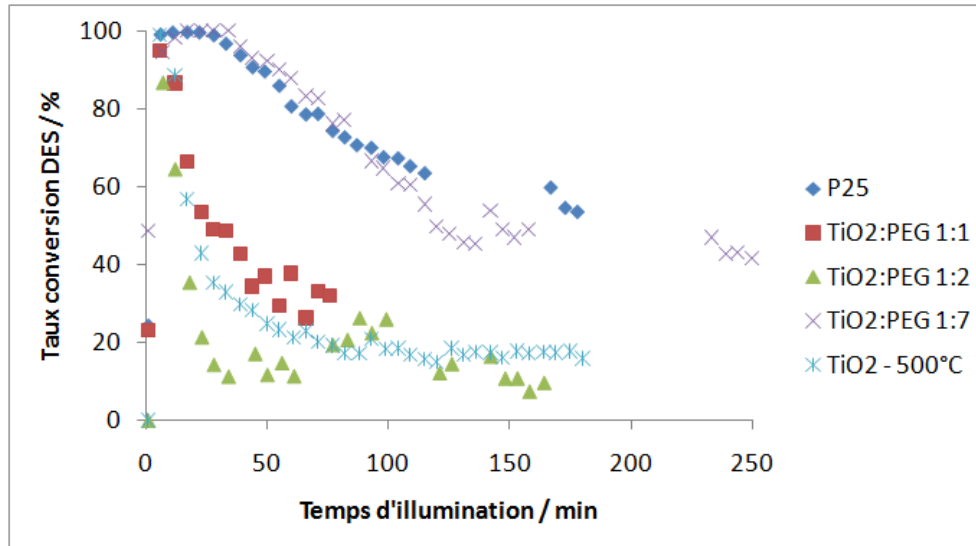


Figure 93 : Tests de dégradation du DES sous illumination UV-A pour TiO₂ non dopés synthétisés avec du PEG et calcinés à 500°C. Influence de la teneur en PEG. Les barres d'erreur ont été enlevées pour plus de clarté.

3.3.2. TiO₂ dopé au Ta

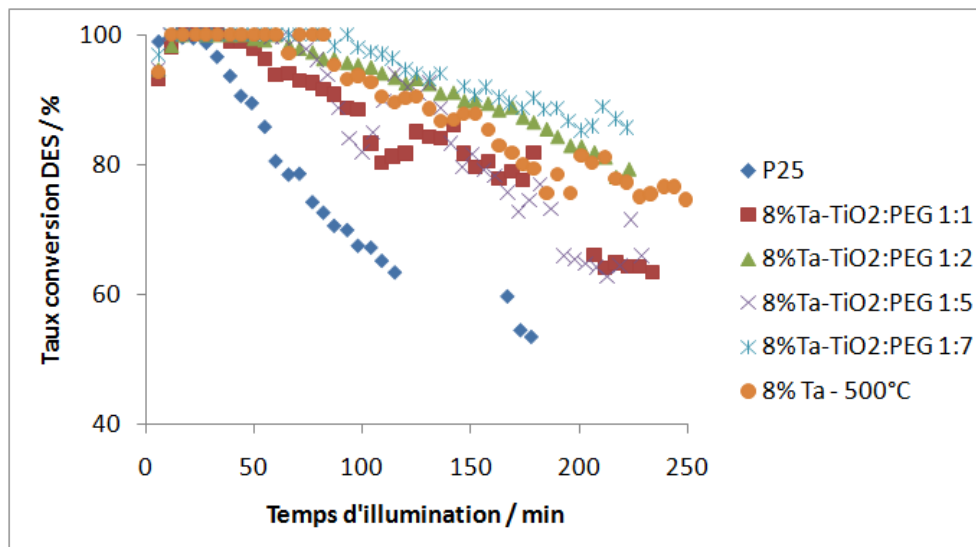


Figure 94 : Tests de dégradation du DES sous illumination UV-A pour les catalyseurs dopés au Ta synthétisés avec du PEG et calcinés à 500°C. Influence de la teneur en PEG. Les barres d'erreur ont été enlevées pour plus de clarté.

Les résultats des tests photocatalytiques pour les catalyseurs de TiO₂ dopé au Ta synthétisés avec du PEG sont exposés dans la Figure 94. Tous les catalyseurs dopés ont une activité plus élevée que celle observée pour TiO₂ P25 (supérieure à 65% après 200 min d'illumination). Les catalyseurs avec un rapport PEG:TiO₂ de 1 et 5 sont légèrement moins actifs que celui sans PEG, celui avec un rapport PEG:TiO₂ de 2 possède une activité plus élevée que TiO₂ P25. **La meilleure activité est observée pour le rapport PEG:TiO₂ de 7** : presque 90% de conversion après 3h de test, 2h sans présence de DES en phase gaz. La plus grande surface spécifique de ce dernier (125 m²/g) a permis de retarder la désactivation du

catalyseur et ainsi garder une activité photocatalytique élevée sur plus de 3h, un tel qui est assez remarquable pour ce taux de contamination.

3.3.3. TiO₂ dopé à Sn

Les résultats des tests photocatalytiques pour les catalyseurs de TiO₂ dopé à Sn synthétisés avec du PEG sont exposés dans la Figure 95. Comme pour le dopage au Ta, les activités des catalyseurs avec PEG sont très élevées et meilleures que l'activité relevée pour TiO₂ P25. Contrairement au dopage au Ta, le dopage à Sn avec du PEG améliore significativement l'activité du catalyseur en passant de 25% de conversion à 60% après 200 min d'illumination. La quantité de PEG ne semble pas avoir d'influence sur l'activité après 200 min. L'augmentation de la surface spécifique semble retarder le début de la désactivation de 60 à 130 min mais l'empoisonnement est ensuite plus rapide pour retrouver des taux de conversion similaires après 150 min d'illumination. La présence de rutile en contact intime avec l'anatase (formation d'hétérojonctions) a peut-être contribué à améliorer l'activité de ces catalyseurs, induisant une séparation des charges qui limite leurs recombinaisons (cf. page 45). Le rapport anatase/rutile qui varie selon la quantité de PEG ajouté ne semble pas influencer l'activité de ces catalyseurs sous une illumination UV-A.

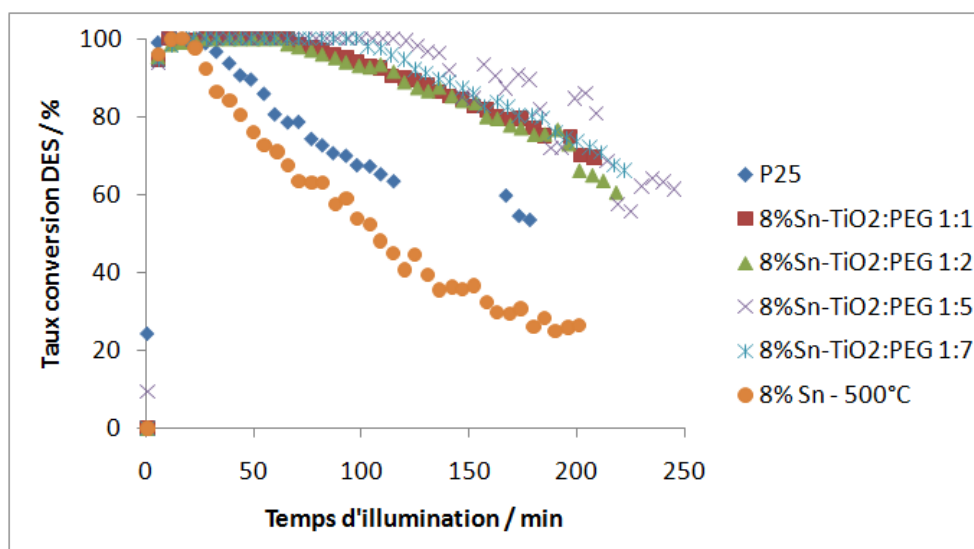


Figure 95 : Tests de dégradation du DES sous illumination UV-A pour les catalyseurs dopés à Sn synthétisés avec du PEG et calcinés à 500°C. Influence de la teneur en PEG. Les barres d'erreur ont été enlevées pour plus de clarté.

3.3.4. Conversion normalisée

La conversion normalisée (formule page 157) a été calculée par rapport à celle de TiO₂ P25 et de la surface spécifique des catalyseurs et est présentée dans la Figure 96. Pour le TiO₂ non dopé, la conversion normalisée est faible sauf pour un rapport PEG:TiO₂ de 7:1. Pour le TiO₂ dopé au Ta, la conversion normalisée est légèrement inférieure avec du PEG. Pour le TiO₂ dopé à Sn, la conversion normalisée est plus élevée avec un rapport PEG:TiO₂ de 2:1 et 5:1. La plupart des différences étant incluses dans la marge d'erreur expérimentale, **la meilleure activité du TiO₂ synthétisé avec du PEG est donc majoritairement due à sa surface spécifique plus importante.** Cependant, l'augmentation de la conversion normalisée pour l'étain pourrait être causée par la présence de la phase rutile en contact intime avec la

phase anatase, ce qui permet une meilleure séparation des charges et donc moins de recombinaison. En effet, les catalyseurs dopés à Sn avec la meilleure conversion sont ceux qui possèdent le plus de rutile (cf. page 117). Ces résultats n'ont pas pu être confirmés par des mesures « TRMC » car le signal obtenu était trop faible, probablement à cause de la très petite taille des particules.

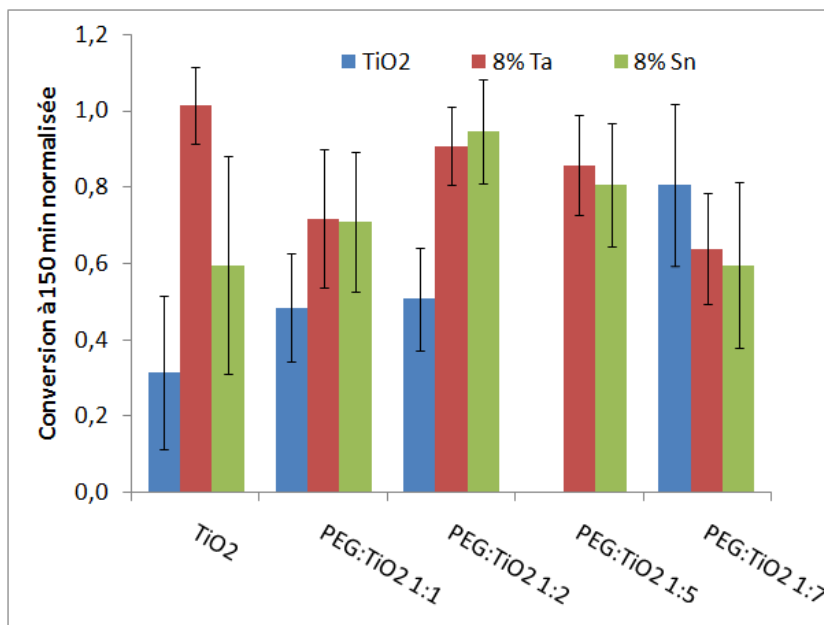


Figure 96 : Conversion normalisée par rapport à celle de TiO₂ P25 selon la surface spécifique à 150 min d'illumination pour les catalyseurs non dopés (en bleu), dopé à 8% de Ta (en rouge) et dopé à 8% de Sn (en vert). Influence de la teneur en PEG.

3.4. Résultats des tests de dégradation du DES sous flux avec une illumination solaire

Parmi les photocatalyseurs synthétisés et caractérisés précédemment, certains d'entre eux (notamment les matériaux dopés au Ta et à Sn) ont été testés sous illumination solaire pour de possibles applications sous illumination naturelle. Pour rappel, les conditions de test sont moins drastiques que sous illumination UV-A (mais néanmoins fortement contaminées) à savoir : 600-700 ppm de DES, 90 cm³/min, 20% d'humidité relative.

3.4.1. TiO₂ non dopé et dopé au Ta

La Figure 97 présente les tests sous illumination solaire pour TiO₂ P25, TiO₂ synthétisé par voie sol-gel sans dopage et dopé avec 1% de Ta et calcinés à une température de 380°C. Premièrement, tous les catalyseurs sont actifs sous illumination solaire, probablement à cause de la fraction des UV-A émis par la lampe solaire (0,4%). Cependant le catalyseur TiO₂ P25 a une très bonne activité avec 75% de conversion. Cette activité peut être due à la présence de la phase rutile dans TiO₂ P25 puisque le rutile peut être activé par des longueurs d'onde dans le début du visible (420 nm). Le TiO₂ non dopé ne présente qu'une conversion de 20% après 100 min d'illumination, le TiO₂ dopé à 1% massique en Ta a une conversion plus élevée à 50% mais elle reste bien plus faible que celle observée avec TiO₂ P25. Cette faible activité peut être expliquée par (i) l'absence de rutile dans ces catalyseurs et (ii) la

faible absorption dans le visible des catalyseurs dopés au Ta (cf. page 105). La deuxième contribution de 400 à 500 nm due aux défauts de structure (cf. page 104) ne semble pas influencer l'activité du catalyseur dans le visible.

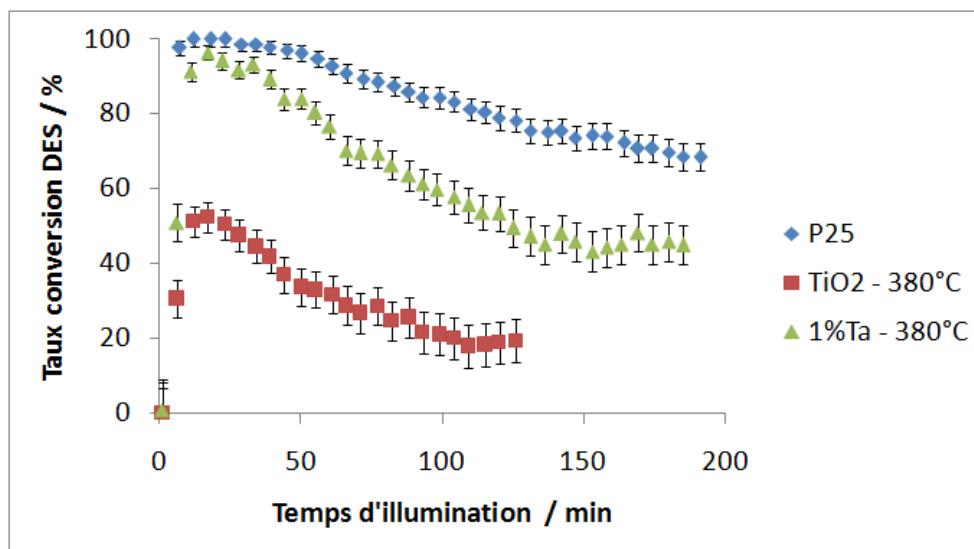


Figure 97 : Tests de dégradation du DES sous illumination solaire pour les catalyseurs non dopés et dopés au Ta et calcinés à 380°C.

3.4.2. TiO₂ dopé à Sn

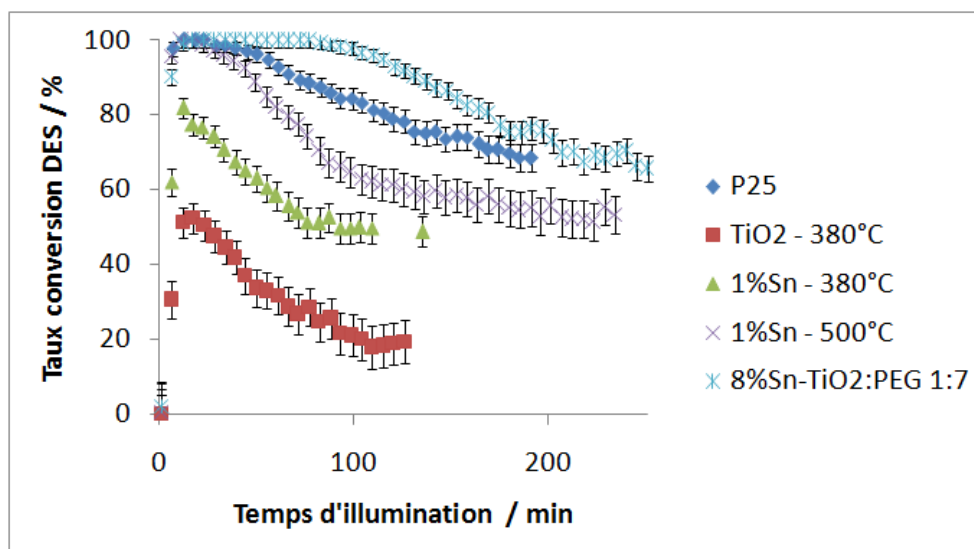


Figure 98 : Tests de dégradation du DES sous illumination solaire pour les catalyseurs non dopés et dopés à Sn et calcinés à 380°C et 500°C.

La Figure 98 présente les tests de dégradation du DES sous illumination solaire pour des catalyseurs dopés à Sn et modifiés ou non par l'ajout de PEG, comparés à TiO₂ P25 et au TiO₂ sans dopage. Les catalyseurs dopés à Sn sans ajout de PEG ont une activité correcte, meilleure que celle des catalyseurs dopés au Ta avec 60% de conversion après 100 min d'illumination. **L'échantillon dopé à 8% massique en Sn et synthétisé avec du PEG possède une meilleure activité initiale que TiO₂ P25** mais se désactive rapidement pour atteindre la même conversion que TiO₂ P25 après 200 min. L'activité élevée des catalyseurs dopés à Sn sous illumination solaire peut être expliquée par la réduction de la largeur de la bande

interdite, due à l'insertion de niveaux intermédiaires du TiO₂ anatase (2,95 eV pour le dopage à Sn au lieu de 3,2 eV pour TiO₂ anatase) qui permet une absorption des photons dans le début du visible (cf. page 105). L'échantillon synthétisé avec du PEG présente aussi une phase rutile à 31%, comme TiO₂ P25, qui absorbe dans le visible d'où une très bonne activité en illumination solaire avec plus d'une heure sans présence de DES en phase gaz et 80% de conversion après deux heures de test.

4. Évolution des produits gazeux identifiés par GC-MS

Les différents produits gazeux résultant de la photo-oxydation du DES sont observés par GC-MS pour les différents types de catalyseurs. Ils sont répertoriés dans cette partie avec les évolutions de ces produits selon le temps d'illumination ainsi que leur quantification. Un bilan carbone/soufre a également été réalisé pour estimer la présence de produits adsorbés (ou déposés) à la surface des photocatalyseurs.

4.1. Analyse qualitative – évolution de la concentration des produits gazeux

Pour l'analyse des produits retrouvés en phase gazeuse lors des tests de photo-oxydation du DES, plusieurs échantillons représentatifs ont été étudiés sous illumination UV-A ainsi que l'échantillon le plus actif en illumination solaire (8%Sn:TiO₂ 1:7).

4.1.1. TiO₂ P25 sous illumination UV-A

Les chromatogrammes obtenus lors du test de dégradation du DES avec TiO₂ P25 sous illumination UV-A, pour un temps d'illumination de 1 à 55 min, sont représentés dans la Figure 99 avec les molécules assignées à chaque pic. Plus l'intensité du pic est élevée, plus le produit est présent en grande quantité. Les produits identifiés sont, dans l'ordre croissant des temps de rétention : le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre, l'acétaldéhyde, l'acide acétique, le sulfure de diéthyle, l'éthyl-thioacétate et le disulfure de diéthyle.

Sur le premier chromatogramme (à 1 min d'illumination), seul le CO₂ présent dans l'air et le DES apparaissent : la réaction n'a pas encore démarré et le chromatogramme est identique à celui obtenu sans illumination. Sur les deuxième et troisième chromatogrammes (à 6 et 11 min d'illumination), le DES est présent à l'état de trace et le CO₂ augmente fortement : la réaction a commencé, le DES est très fortement adsorbé et se dégrade en formant du CO₂, qui est moins fortement adsorbé et se désorbe. A partir du 4^{ème} chromatogramme (à 16 min d'illumination), la concentration en CO₂ diminue et les autres produits secondaires apparaissent ainsi que le DES qui n'est plus totalement dégradé et/ou adsorbé à la surface du catalyseur. La concentration de ces produits augmente jusqu'à se stabiliser. Ces évolutions des concentrations de SO₂, de CO₂, de l'acétaldéhyde (MeCHO) et du disulfure de diéthyle (DEDS) ont été suivies pour différents tests.

La Figure 100 présente cette évolution pour le test avec TiO₂ P25 commenté précédemment. Elle suit les trois même phases que pour la dégradation du DES (cf. page 153).

- Pendant la première phase, le CO_2 atteint son maximum au début du test puis diminue jusqu'à subsister à l'état de traces. L'acétaldéhyde augmente progressivement jusqu'à son maximum à la fin de cette phase quand le CO_2 disparaît. Le SO_2 et le DEDS sont présents en très faibles quantités.
- Pendant la deuxième phase, la concentration d'acétaldéhyde diminue jusqu'à une valeur stable. La concentration en SO_2 et DEDS augmente légèrement.
- A partir de la troisième phase, les concentrations ont atteint une valeur quasi-stable et sont en quasi-équilibre. Elles diminuent légèrement en suivant la diminution de la conversion en DES. La production d'acétaldéhyde est largement majoritaire lors de la dégradation du DES par rapport aux autres composés gazeux.

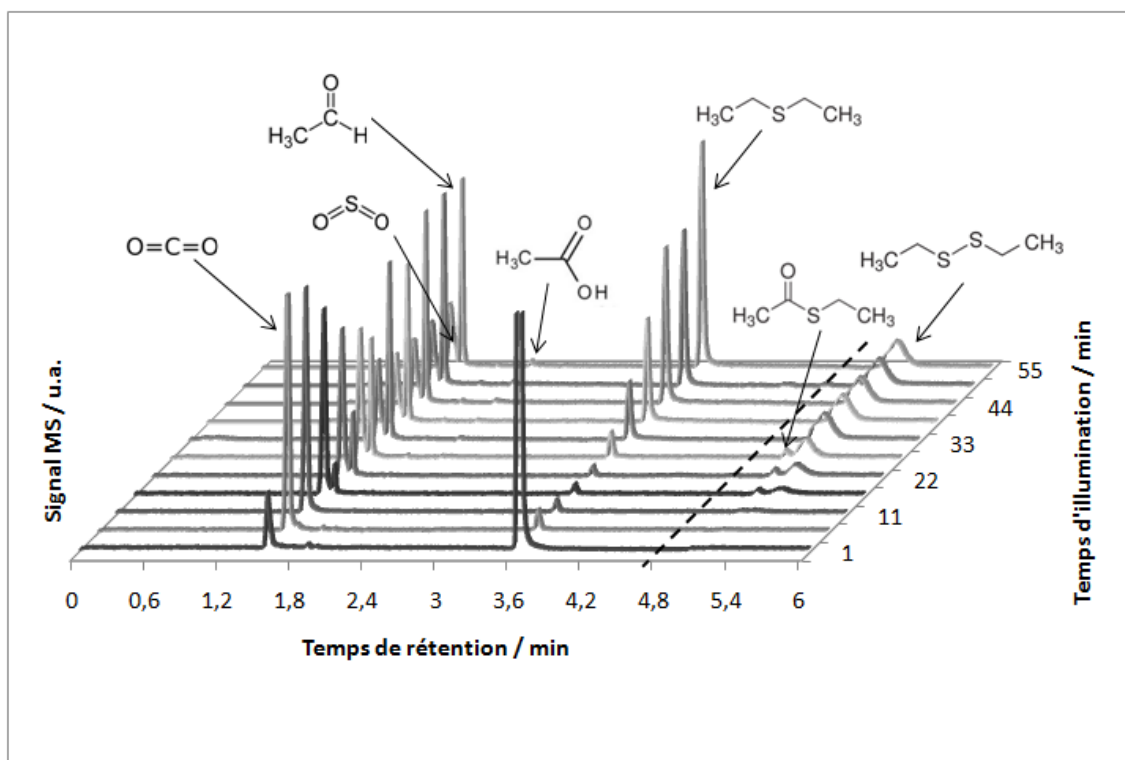


Figure 99 : Chromatogrammes obtenus lors du test de dégradation du DES avec TiO_2 P25, sous illumination UV-A avec les molécules assignées aux différents pics. La partie après 4,8 min de temps de rétention a été rattachée au chromatogramme correspondant au temps d'illumination associé.

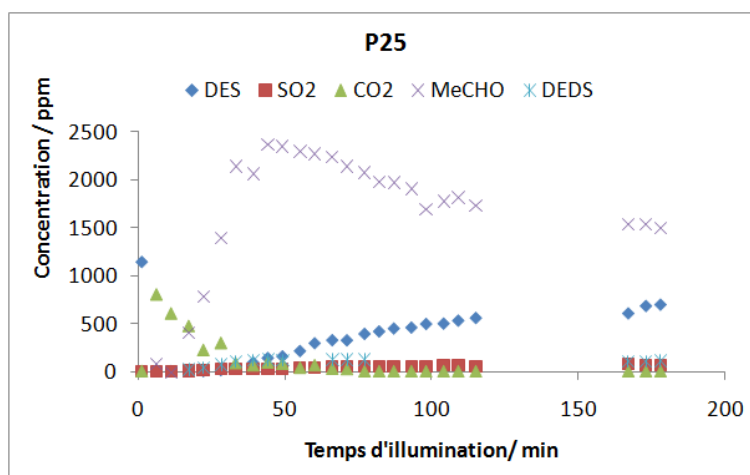


Figure 100 : Évolution de la concentration en DES, SO_2 , CO_2 , MeCHO et DEDS en fonction du temps d'illumination lors de la dégradation du DES par TiO_2 P25 sous illumination UV-A.

4.1.2. TiO₂ dopé au Ta sous illumination UV-A

La Figure 101 présente les différents gaz produits pour des catalyseurs synthétisés par voie sol-gel sans ou avec dopage au Ta. Ces trois catalyseurs ont été choisis de manière représentative en fonction de leur activité : i) celui sans dopage et calciné à une température de 380°C qui a une faible activité, ii) un échantillon dopé à 0,5% massique en Ta et calciné à une température de 380°C qui a une activité moyenne, iii) un échantillon dopé à 1% massique en Ta et calciné à une température de 500°C avec une très bonne activité et iv) un échantillon dopé à 8% massique en Ta synthétisé avec un rapport massique PEG:TiO₂ de 5 qui possède une excellente activité.

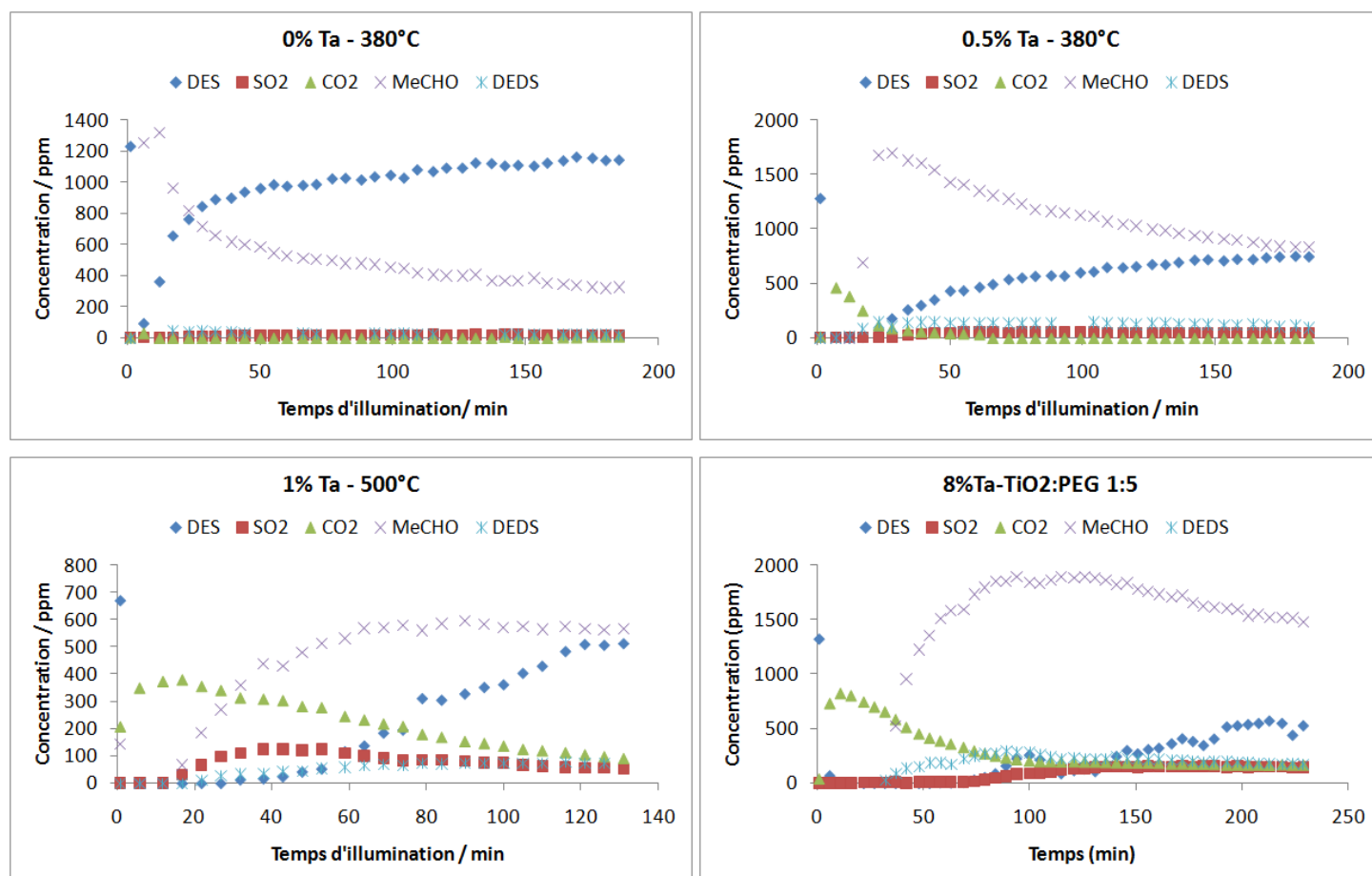


Figure 101 : Évolution de la concentration en DES, SO₂, CO₂, MeCHO et DEDS en fonction du temps d'illumination lors de la dégradation du DES par les catalyseurs TiO₂ dopés ou non au Ta sous illumination UV-A.

Pour le catalyseur i), il y a une production presque exclusive d'acétaldéhyde avec un maximum atteint dès 20 min d'illumination et une diminution progressive, symétrique à l'augmentation de la concentration en DES. Pour le catalyseur ii), l'évolution est similaire à TiO₂ P25, décrite précédemment avec un peu moins d'acétaldéhyde qu'avec TiO₂ P25 car il y a moins de DES éliminé. Pour les catalyseurs iii) et iv), l'évolution est différente :

- Il y a une quantité importante de CO₂ produite avec une diminution de la concentration plus lente de 20 à 120 min d'illumination.
- La concentration d'acétaldéhyde augmente lentement de 20 à 80 min d'illumination pour atteindre une valeur de 600 ppm pour le catalyseur iii), ce qui est environ deux fois moins élevé que pour TiO₂ P25 ou que pour le catalyseur ii) ; pour le catalyseur iv) la quantité d'acétaldéhyde est similaire aux autres tests.

- La concentration de SO₂ et DEDS est légèrement plus élevée que pour les autres catalyseurs, surtout lorsque l'on ajoute du PEG.

Il y a donc une différence entre les produits formés par des catalyseurs peu actifs et ceux qui sont très actifs. **L'acétaldéhyde tend à être le seul produit formé lorsque la conversion du catalyseur est faible**, c'est-à-dire que l'oxydation de DES n'est pas totale. **Du CO₂ et du SO₂ (oxydation totale) se forment lorsque la conversion du DES est meilleure.** Les mêmes tendances sont observées pour les catalyseurs dopés à Sn. Les résultats ne sont pas détaillés ici.

4.1.3. TiO₂ dopé à Sn avec PEG sous illumination solaire

La Figure 102 présente l'évolution des produits gazeux en illumination solaire pour le TiO₂ dopé à 8% massique en Sn synthétisé avec un rapport PEG:TiO₂ de 7 (catalyseur le plus performant sous illumination solaire). Par rapport à l'illumination UV-A, on constate quelques changements :

- Il n'y a quasiment pas de CO₂ produit. Le SO₂ est inexistant. Il y a donc une oxydation partielle du DES et non une minéralisation totale, malgré un taux de conversion initial de 100% du DES.
- De l'acétaldéhyde est produit lors des 20 premières minutes de test, l'activation du catalyseur est plus lente en illumination solaire qu'en illumination UV-A. Son évolution est ensuite similaire au catalyseur iv).

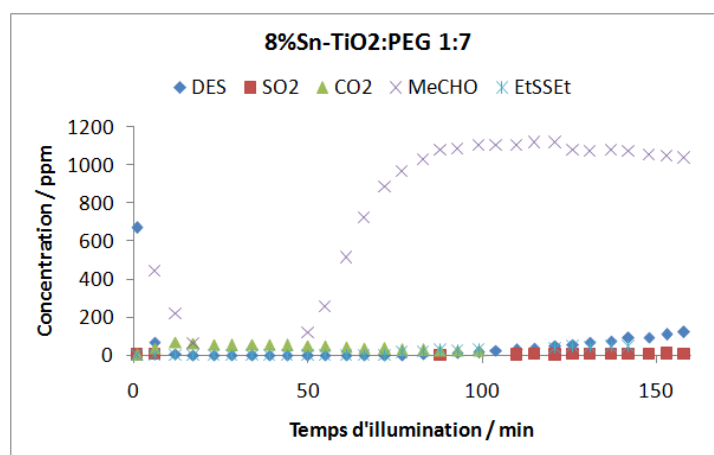


Figure 102 : Évolution de la concentration en DES, SO₂, CO₂, MeCHO et DEDS en fonction du temps d'illumination lors de la dégradation du DES par du TiO₂ dopé à Sn synthétisé avec un rapport PEG:TiO₂ de 7 sous illumination solaire.

La réaction de photo-oxydation du DES sous illumination solaire est donc une oxydation partielle du DES avec une production quasiment exclusive d'acétaldéhyde, malgré un bon taux de conversion.

4.2. Analyse quantitative - Bilan carbone/soufre

Les composés analysés précédemment – le SO₂, le CO₂, l'acétaldéhyde (MeCHO) et le disulfure de diéyle (DEDS) – ont été quantifiés pour estimer le nombre de molécules produites par rapport au maximum de molécules pouvant être produites pour le DES

consommé, ce qui est appelé ici la **sélectivité**, comparable au bilan « massique » ou « atomique » et calculé par l'équation suivante :

$$\text{Sélectivité [X]} = \frac{\text{nombre de molécules [X] produites}}{\text{nombre maximum de molécules [X] pouvant être produites par tout le DES consommée}} \times 100$$

Les équations utilisées pour chaque composé sont :

$$\text{Sélectivité [SO}_2\text{]} = \frac{C[\text{SO}_2]}{C_{\text{consommé}}[\text{DES}]} \times 100$$

$$\text{Sélectivité [CO}_2\text{]} = \frac{C[\text{CO}_2]}{C_{\text{consommé}}[\text{DES}] \times 4} \times 100$$

$$\text{Sélectivité [MeCHO]} = \frac{C[\text{MeCHO}]}{C_{\text{consommé}}[\text{DES}] \times 2} \times 100$$

$$\text{Sélectivité [DEDS]} = \frac{C[\text{DEDS}]}{C_{\text{consommé}}[\text{DES}]} \times 100$$

Où C[X] est la concentration du composé X mesurée par GC-MS et $C_{\text{consommé}}[\text{DES}]$ est la différence entre la concentration initiale entrant dans le réacteur et la concentration de sortie du réacteur qui est mesurée par GC-MS.

4.2.1. Sélectivité

Illumination UV-A

La **sélectivité de différents catalyseurs** en fonction du temps d'illumination a été tracée dans la Figure 103 pour TiO₂ P25 qui a une activité moyenne, le TiO₂ dopé à 0,5% massique en Ta et calciné à 380°C qui a une faible activité et le TiO₂ dopé à 8% massique en Ta et calciné à 500°C qui a une activité élevée.

Pour TiO₂ P25, presque tout le carbone du DES est converti en acétaldéhyde après 50 min d'illumination. Il y a aussi une production de SO₂ et DEDS qui provient du soufre du DES mais tout n'est pas converti en composés gazeux.

Pour la dégradation du DES sous illumination UV-A de l'échantillon dopé à 0,5% massique en Ta, à l'équilibre la sélectivité en acétaldéhyde n'est pas totale (80%) car le carbone est aussi utilisé pour produire du DEDS (40 %) et la sélectivité en SO₂ est aussi un peu plus importante que pour TiO₂ P25. L'échantillon dopé à 1% massique en Ta présente une très faible sélectivité avec 40% au maximum pour l'acétaldéhyde et moins de 10% pour les autres composés.

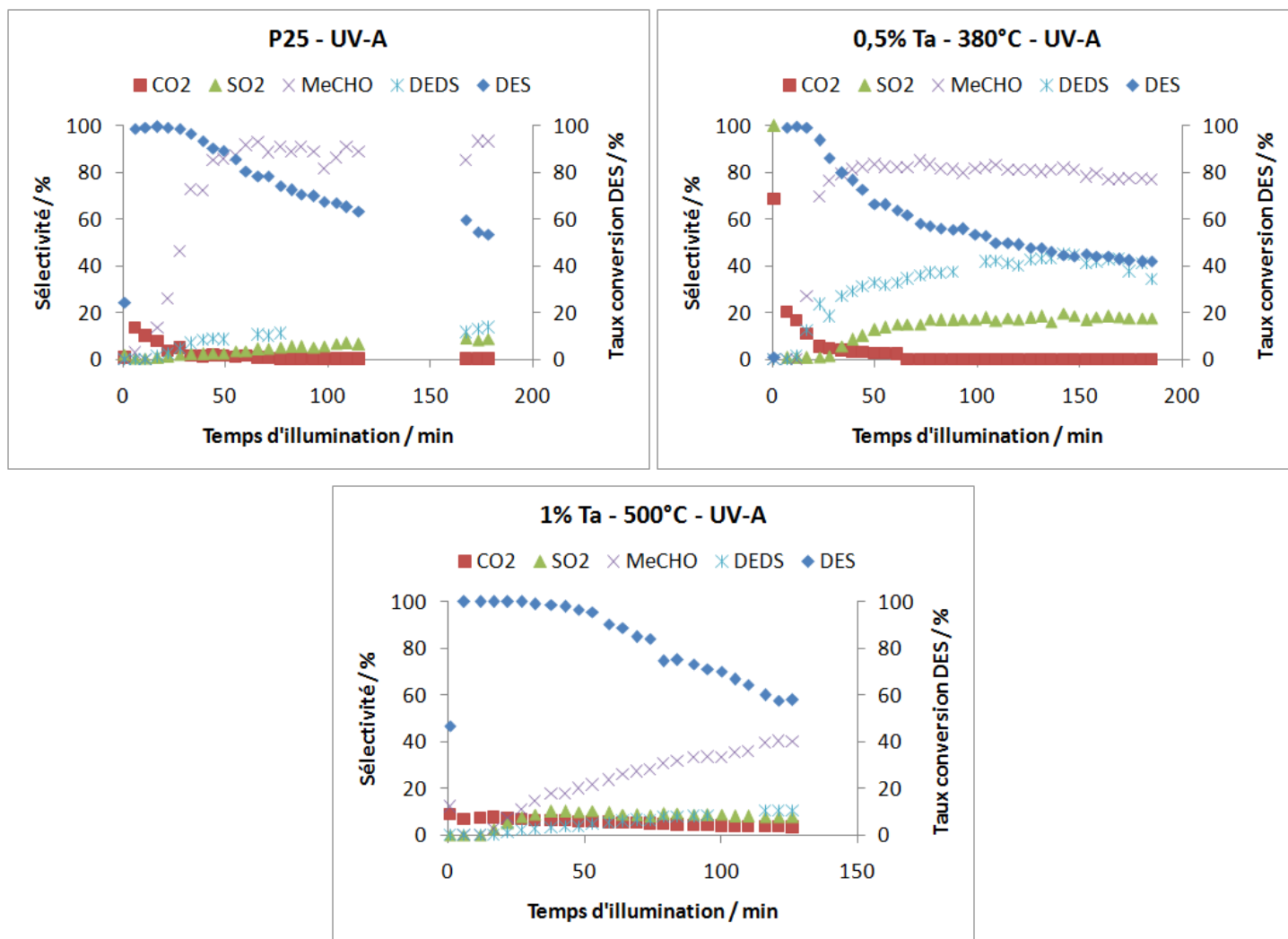


Figure 103 : Sélectivité du CO₂, SO₂, MeCHO et DEDS comparée au taux conversion du DES pour différents photocatalyseurs pour la dégradation du DES sous illumination UV-A.

La **sélectivité globale en carbone et en soufre** en fonction du temps pour les catalyseurs décrits précédemment est présentée dans la Figure 104. Pour tous les catalyseurs, sauf celui dopé à 1% massique en Ta, tout le carbone du DES est converti en composés gazeux après 100 min d'illumination. Pour celui dopé à 1% massique en Ta, seulement 50% du carbone est transformé en gaz. Au niveau du soufre, la sélectivité dépend des échantillons mais n'est jamais totale. Elle est d'environ 20% pour les échantillons de TiO₂ P25 et pour les catalyseurs dopés à 1% massique en Ta. Elle augmente à presque 100% pour l'échantillon avec l'activité la plus faible, c'est-à-dire celui dopé à 0,5% massique en Ta.

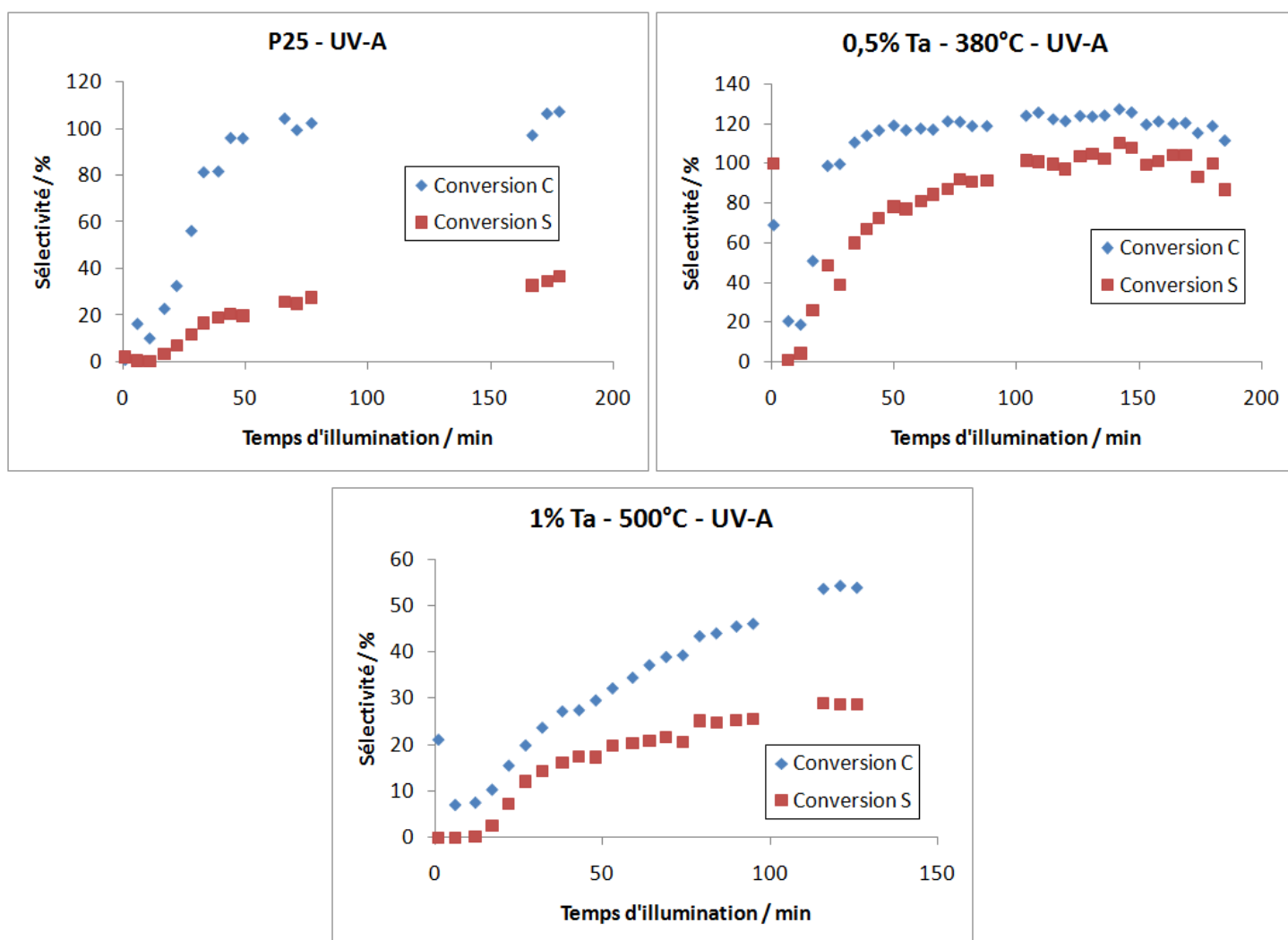


Figure 104 : Sélectivité globale en carbone et soufre pour différents photocatalyseurs pour la dégradation du DES sous illumination UV-A.

Illumination solaire

Pour l'échantillon dopé à Sn et qui présente la meilleure activité sous illumination solaire, la **sélectivité** de l'acétaldéhyde se retrouve vers 100% avec une petite production de DEDS à 10%. Globalement, les résultats suivent les tendances observées précédemment. Cependant, on peut noter que le soufre et une partie du carbone n'est pas converti en produits gazeux, ce qui est vérifié par la suite par le bilan carbone/soufre des différents échantillons.

La **sélectivité globale en carbone et en soufre** en fonction du temps d'illumination pour le TiO₂ dopé à une teneur massique de 8% avec un rapport PEG:TiO₂ de 7 est présentée dans la Figure 106. Tout le carbone du DES est converti en composés gazeux après 100 min d'illumination. Au niveau du soufre, la sélectivité est très faible avec 10% du soufre transformé en produit gazeux : de nombreux composés soufrés sont donc restés sur la surface du catalyseur.

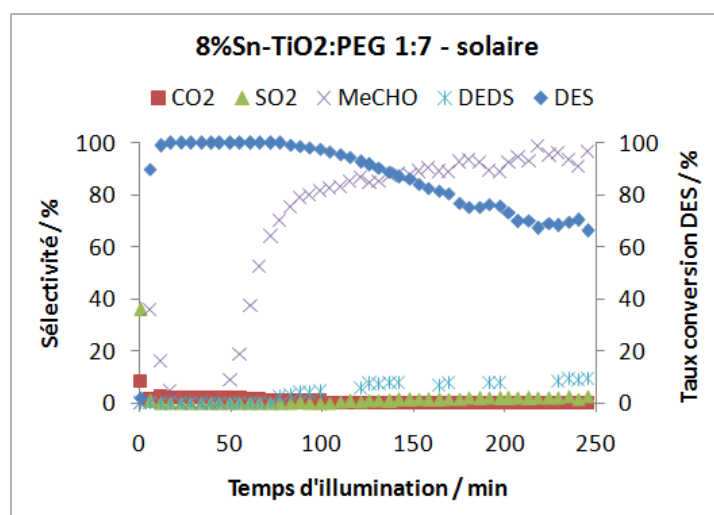


Figure 105 : Sélectivité du CO₂, SO₂, MeCHO et DEDS comparée au taux conversion du DES pour leTiO₂ dopé à 8% Sn synthétisé avec un rapport PEG:TiO₂ de 7 sous illumination solaire.

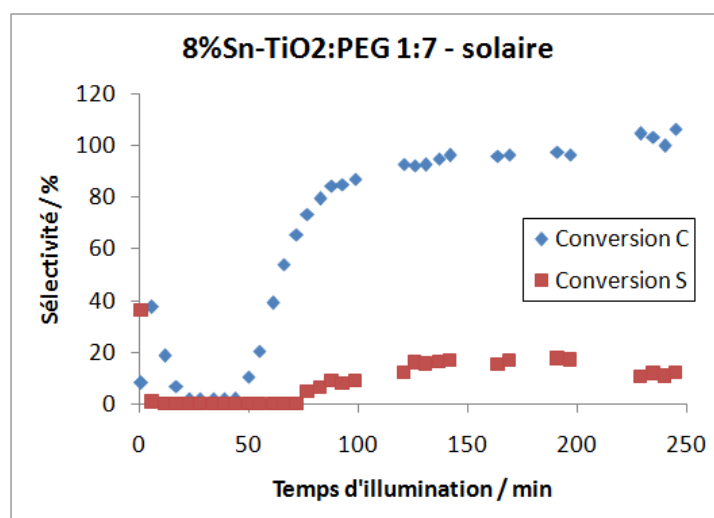


Figure 106 : Sélectivité globale en carbone et soufre pour la dégradation du DES pour leTiO₂ dopé à 8% Sn synthétisé avec un rapport PEG:TiO₂ de 7 sous illumination solaire.

4.2.2. Bilan carbone/soufre

Le pourcentage de carbone et soufre convertis en composés gazeux pour différents catalyseurs pour toute la durée du test est affichée dans le Tableau 22. Pour tous les catalyseurs, moins de 50% du soufre est transformé en produits gazeux. De même, une partie du carbone n'est pas convertie en gaz. Il y a donc une partie des composés produits qui restent adsorbés sur le catalyseur. Il y a cependant des différences selon le type de catalyseur :

- Le dopage au Ta à plus de 1% massique **pour une activation UV-A** conduit à très peu de produits gazeux. On peut supposer une meilleure adsorption des produits sur ces catalyseurs, y compris les produits non soufrés. Ceci peut expliquer leur très bonne activité, car plus les produits sont adsorbés fortement sur le catalyseur, plus ils sont en contact avec les porteurs de charges et radicaux libres réactifs.

- Le dopage à Sn conduit plutôt à l'effet inverse avec beaucoup de produits soufrés gazeux observés (jusqu'à 48%), ce qui peut expliquer une activité plus faible sous illumination UV-A que pour le dopage au Ta. La production relativement importante de DEDS (dans les 200 ppm après 100 min d'illumination) pourrait expliquer la plus faible proportion de composés soufrés en surface.

Sous illumination solaire, il y a peu de différences entre les différents catalyseurs, le soufre est peu converti en produits gazeux. Une explication possible est que la génération de porteurs de charges et d'espèces actives est trop faible à ces longueurs d'onde pour oxyder les composés organosoufrés en SO_2 et CO_2 . De plus, la concentration en DES est moins importante, il y a moins d'empoisonnement et donc plus de sites disponibles pour adsorber les molécules soufrées.

Tableau 22 : Pourcentage de carbone et de soufre provenant du DES éliminé converti en produits gazeux pour différents photocatalyseurs pour la dégradation du DES sous illumination UV-A ou solaire.

Échantillon [illumination]	S converti en gaz (%)	C converti en gaz (%)
TiO ₂ P25 [UV-A]	23	84
TiO ₂ - 500°C [UV-A]	25	99
0,5%Ta - 380°C [UV-A]	36	87
1%Ta - 500°C [UV-A]	17	32
8%Ta-TiO ₂ :PEG 1:7 [UV-A]	6	34
1%Sn - 500°C [UV-A]	36	85
4%Sn - 500°C [UV-A]	48	83
TiO ₂ P25 [solaire]	18	86
1%Ta - 380°C [solaire]	10	71
8%Sn-TiO ₂ :PEG 1:7 [solaire]	10	71

5. Caractérisation des photocatalyseurs après test sous illumination UV-A – identification des produits adsorbés sur les catalyseurs

Tous les atomes de carbone et de soufre qui n'ont pas été oxydés en composés gazeux sont restés à la surface du catalyseur. La caractérisation des photocatalyseurs après test permet donc d'identifier et de quantifier ces produits pour mieux comprendre le mécanisme de photo-oxydation et d'empoisonnement du catalyseur.

5.1. Étude du soufre présent en surface par XPS

La présence de soufre en surface des photocatalyseurs après les tests de dégradation du DES sous illumination UV-A a été mesurée par XPS pour TiO₂ P25 qui sert de référence, TiO₂ non dopé calciné à 500°C qui a une faible activité et TiO₂ dopé à 1% massique de Ta ou Sn calcinés à 380°C qui possèdent une bonne activité. Le soufre présent à la surface des catalyseurs peut ainsi provenir soit d'espèces organosoufrées adsorbées, soit de dépôts de sulfates. La Figure 107 présente les orbitales S 2p des différents catalyseurs après test. L'énergie de liaison de l'orbitale S2p_{3/2} est de 167,8 eV pour SO_2 et d'environ 169 eV pour les

sulfates [202]. Cependant l'analyse du spectre est difficile car l'écart entre la contribution due à l'orbitale S 2p_{3/2} et à l'orbitale S 2p_{1/2} est de 1,3 eV, ce qui convolue toutes les contributions et ne permet pas de distinguer le soufre S⁴⁺ partiellement oxydé (à plus basse énergie) du soufre S⁶⁺ totalement oxydé (à plus haute énergie, confondu avec l'orbitale S 2p_{1/2} de S⁴⁺). Étant donné que les analyses XPS nécessitent une mise sous ultra-vide des échantillons, il est fort probable que les espèces organosoufrées adsorbées après test aient été désorbées. Dans ce cas, il est possible que les espèces soufrées observées correspondent principalement à des espèces sulfates SO₄²⁻ avec S⁶⁺.

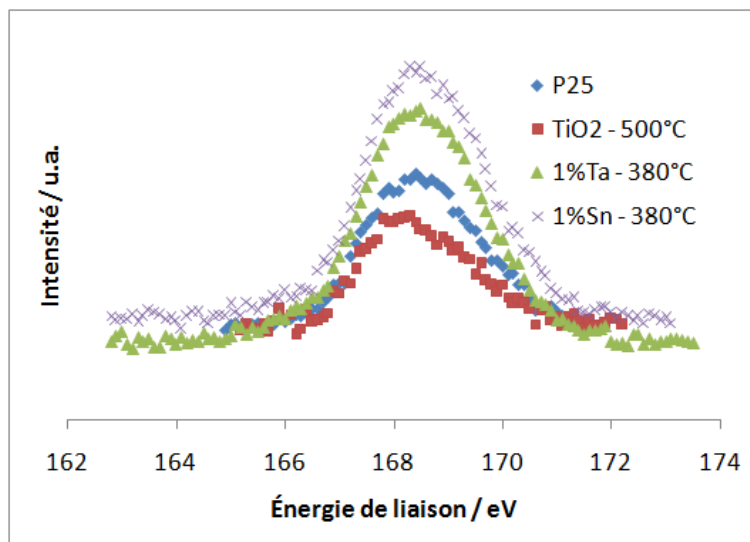


Figure 107 : Spectre XPS des orbitales de S 2p pour différents catalyseurs après un test de dégradation du DES sous illumination UV-A.

Tableau 23 : Valeur des énergies de liaison des deux contributions du spectre des orbitales de S 2p et rapport molaire S/Ti présent en surface.

Échantillon	1 ^e Énergie de liaison (eV)	2 ^e Énergie de liaison (eV)	S/Ti (%mol)
TiO ₂ P25	167,7	168,7	11 ± 3
TiO ₂ - 500°C	167,6	168,7	10 ± 3
1%Ta - 500°C	167,8	168,9	14 ± 1
1%Sn - 380°C	167,9	169,2	11 ± 1

Le Tableau 23 répertorie les énergies de liaisons et le pourcentage molaire de surface S/Ti. La quantité de soufre présente en surface est d'environ 11% molaire par rapport au Ti pour tous les échantillons, avec une légère augmentation à 14% pour l'échantillon dopé au Ta. Ceci est expliqué par la faible conversion de soufre en gaz (10%) lors de l'élimination du DES, ce qui suggère une plus forte présence de produits soufrés adsorbés à la surface des catalyseurs.

²⁰²C. D. Wagner, J. F. Moulder, L. E. Davis, W. M. Riggs, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division

5.2. Étude des composés présents en surface par IRTF

Pour déterminer la nature des espèces présentes à la surface du catalyseur, des analyses IRTF ont été effectuées sur trois catalyseurs représentatifs, TiO₂ P25, TiO₂ non dopé et TiO₂ dopé à 1% massique en Ta calcinés à 500°C, avant et après un test de dégradation du DES. La différence entre les deux courbes, montrée dans la Figure 108, donne une indication sur la nature des liaisons des composés adsorbés à la surface des catalyseurs.

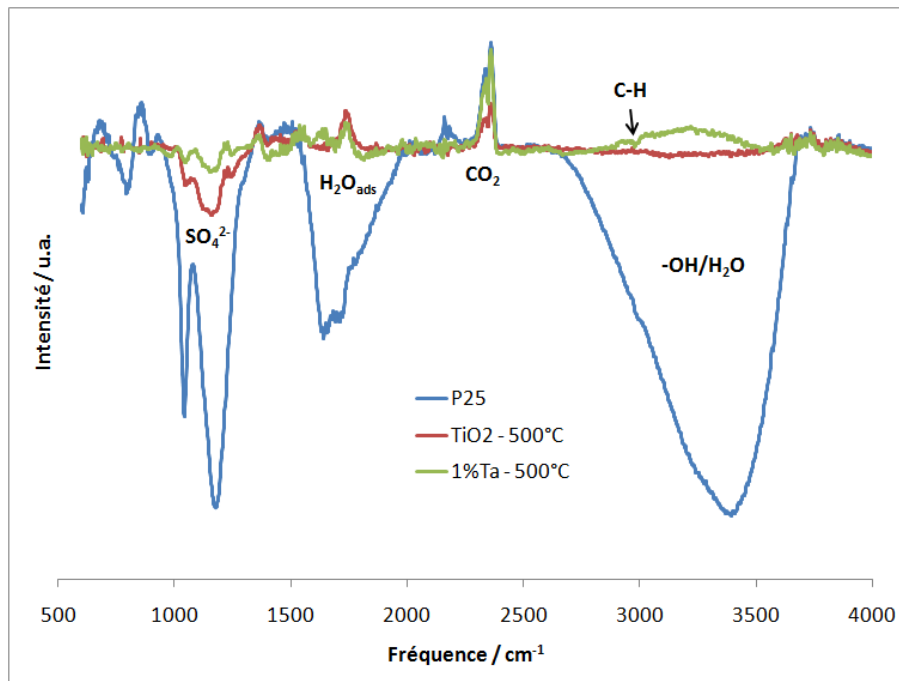


Figure 108 : Différence entre les spectres IRTF des catalyseurs obtenus après les tests de dégradation du DES et les spectres IRTF des mêmes catalyseurs avant test.

Différentes bandes vibrationnelles sont observées :

- Deux ou trois bandes à 1050, 1150 (sauf pour TiO₂ P25) et 1170 cm⁻¹ qui correspondent à des liaisons S=O de SO₄²⁻ respectivement monodenté sur deux atomes de Ti (1), bidenté (2) et monodenté (3) sur un atome de Ti comme indiqué sur la Figure 109 [203].

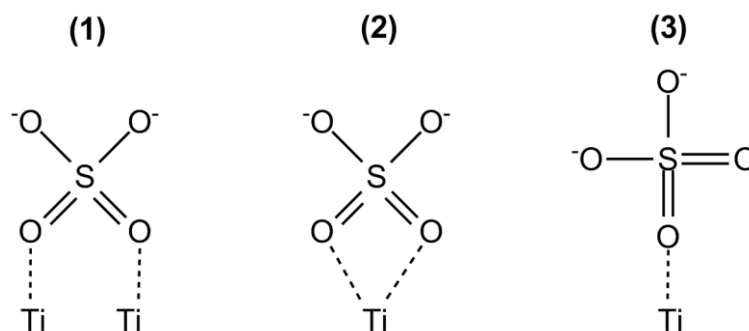


Figure 109 : Schémas des différents types de liaisons entre un sulfate et TiO₂.

²⁰³M. Koneko, I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*, Springer, Kondansha (2002) p.117

- Une large bande vers 1630 cm^{-1} qui est caractéristique de l'eau adsorbée. Cette bande augmente pour TiO_2 P25 après test mais diminue légèrement après les tests pour les autres catalyseurs [204].
- Une bande à 2350 cm^{-1} , qui correspond au CO_2 présent sur les catalyseurs avant test et qui n'apparaît plus après le test de dégradation du DES, d'où le sens opposé de cette bande dû à la soustraction.
- Une très large bande de 3000 à 3500 cm^{-1} qui est attribuée aux groupements hydroxyles de surface. Selon le catalyseur, cette bande peut se renforcer ou diminuer après le test de dégradation du DES.
- Une petite bande à 2980 cm^{-1} qui peut provenir de liaisons C-H.

Aucune bande de vibration significative correspondante à des molécules organosoufrées du type sulfones ou sulfoxydes n'a été observée. Nous sommes néanmoins conscients de la faible résolution de ce type de mesure.

Bien que la résolution des spectres d'IRTF ne permette pas de différencier beaucoup de groupements chimiques différents, il y a une nette différence entre TiO_2 P25 et les autres catalyseurs. Pour TiO_2 P25, la dégradation du DES produit des sulfates, de l'eau et des groupements hydroxyles en surface. Le TiO_2 non dopé semble ne produire que des sulfates. Le TiO_2 dopé à 1% massique en Ta conduit aussi à la formation de sulfates et probablement à des composés organosoufrés qui semblent remplacer les groupements hydroxyles en surface. Pour obtenir une meilleure sensibilité, des techniques d'analyse thermique ont été utilisées sur ces mêmes catalyseurs.

5.3. Étude des composés présents à la surface par ATG et OTP-MS

Les produits adsorbés sur les catalyseurs ont été désorbés ou décomposés par ATG pour estimer leur masse et oxydés par OTP-MS pour les identifier et connaître la quantité de carbone et de soufre présente à la surface de chaque échantillon. Quelques catalyseurs représentatifs pour des tests de dégradation sous illumination UV-A sont étudiés : P25, TiO_2 non dopé calciné à 500°C , TiO_2 dopé à 8% massique de Ta calciné à 500°C et TiO_2 dopé à 1% massique de Sn calciné à 380°C .

5.3.1. ATG après test sous illumination UV-A

Les courbes obtenues par ATG pour les catalyseurs après test sous illumination UV-A sont soustraites des courbes obtenues avant test pour estimer au mieux la perte de masse et sont présentées dans la Figure 110. La perte de masse totale est limitée à peine 1% pour le catalyseur TiO_2 synthétisé par voie sol-gel non dopé et 1,5% pour TiO_2 P25. Les pertes sont plus importantes pour les échantillons de TiO_2 dopé, avec 3% de perte de masse pour le catalyseur dopé au Ta. Elles avoisinent presque 4% pour l'échantillon dopé à Sn. La température à laquelle les composés sont désorbés ou décomposés augmente aussi sur les échantillons dopés au Ta ou à Sn : on constate une perte de masse après 1000°C (température maximum de l'appareil) pour les catalyseurs dopés. L'adsorption des réactifs

²⁰⁴ K. Nakamoto, *Infrared spectra of Inorganic Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1963.

est donc très forte pour les catalyseurs dopés. Elle peut être expliquée par une surface spécifique élevée mais aussi par une acidité de surface plus importante (cf. page 103) que pour le matériau non dopé. Cinq zones peuvent être distinguées avec différents produits désorbés/décomposés :

I- La première zone de 0 à 210°C, où il n’y a pas de perte de produits exceptée l’eau adsorbée sur le catalyseur. L’augmentation de masse observée est due à la soustraction des courbes avant et après test : il y a plus d’eau adsorbée sur le catalyseur avant test. Au cours du test, l’eau adsorbée est remplacée par des composés soufrés, d’où un « gain de masse ».

II- La deuxième zone de 210 à 390°C correspond à une première perte de masse de composés adsorbés lors des tests photocatalytiques. Ces produits sont donc faiblement adsorbés, il peut s’agir du DES restant non oxydé.

III- La troisième zone de 390°C à 550°C correspondrait à d’autres composés organosoufrés partiellement oxydés qui sont modérément adsorbés en surface.

IV- La quatrième zone de 550°C à 750°C correspondrait à des composés organosoufrés plus fortement adsorbés.

V- La cinquième zone de 750 à 1000°C (et plus) témoigne de la présence de composés très fortement adsorbés. D’après la littérature, il s’agirait des ions SO_4^{2-} issus de l’oxydation totale du DES [205].

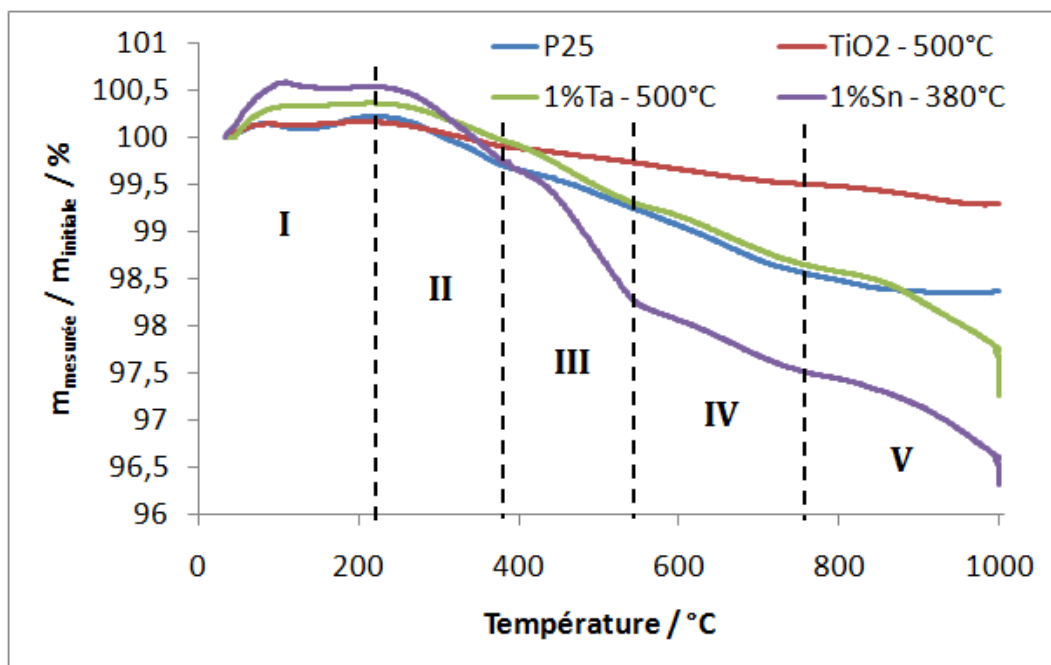


Figure 110 : Différence entre les courbes de perte de masse d’ATG des catalyseurs obtenues après les tests de dégradation du DES et les courbes de perte de masse des mêmes catalyseurs avant test.

5.3.2. OTP-MS après test sous illumination UV-A

Ces hypothèses quant à la nature des différents composés désorbés progressivement du catalyseur sont vérifiées par OTP-MS, où la production de CO_2 et SO_2 est suivie en fonction de la température pour trois catalyseurs représentatifs testés sous illumination UV-

²⁰⁵ M. Grandcolas, T. Cottineau, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, *Appl. Catal. B Environ.* 128 (2013) 138

A : i) TiO_2 P25, ii) TiO_2 non dopé synthétisé par voie sol-gel et calciné à une température de 500°C et iii) TiO_2 synthétisé par voie sol-gel dopé à 1% massique en Ta et calciné à une température de 500°C . Pour rappel, la conversion de ces catalyseurs dans l'ordre croissant est : ii) < i) < iii).

Sur TiO_2 P25

La Figure 111 présente l'évolution de la concentration en CO_2 et SO_2 de l'OTP de TiO_2 P25 après un test sous illumination UV-A. Quatre composés principaux se distinguent avec une température d'oxydation de 360, 450, 550 et 800°C qui correspondent respectivement aux zones II, III, IV et V observées par ATG. Les trois premiers composés **sont des organosoufrés** avec une présence de carbone et de soufre, le rapport carbone/soufre diminue lorsque la température augmente. Le dernier composé est constitué uniquement de soufre : **il s'agit donc bien des sulfates SO_4^{2-}** .

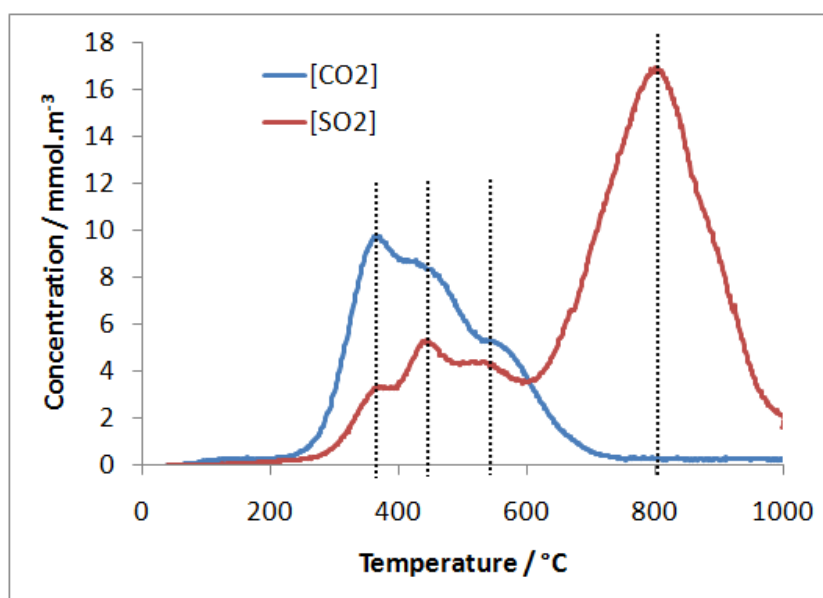


Figure 111 : Suivi des concentrations en CO_2 et SO_2 observées par OTP-MS en fonction de la température pour TiO_2 P25 après un test de dégradation du DES sous illumination UV-A.

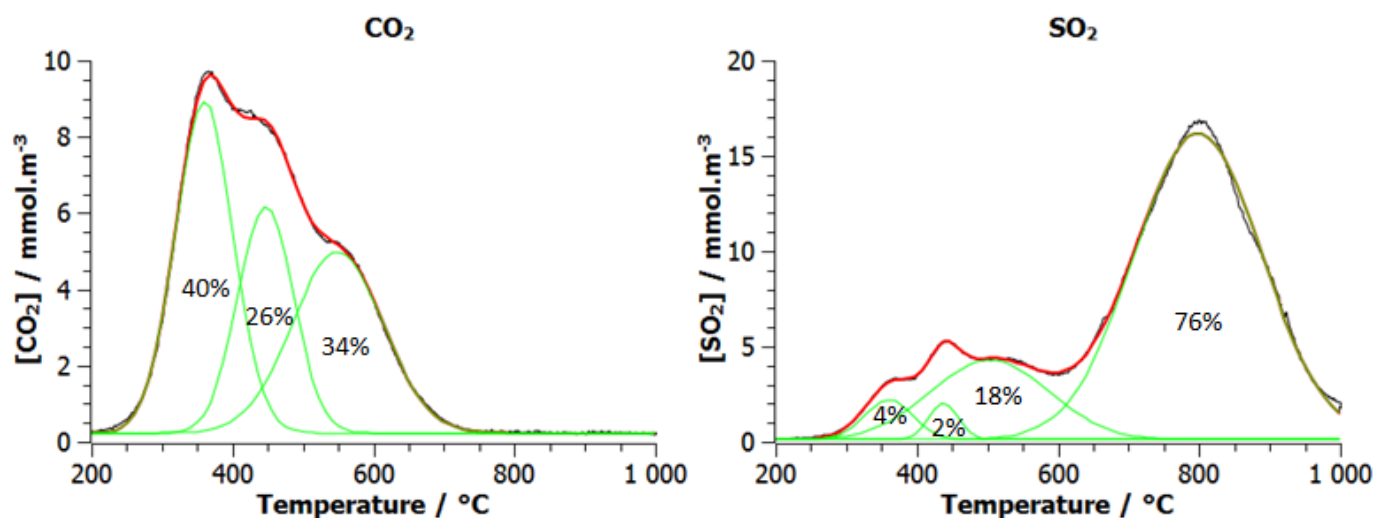


Figure 112 : Proposition de déconvolution du suivi des concentrations en CO_2 et SO_2 observées par OTP-MS en fonction de la température pour TiO_2 P25 après un test de dégradation du DES sous illumination UV-A.

Une proposition de déconvolution des différentes contributions notées précédemment est présentée dans la Figure 112. Pour le CO_2 , la première contribution est la plus importante puis viennent la troisième et la deuxième contribution. Pour le SO_2 , la contribution de SO_4^{2-} dépasse les 75% : c'est donc la forme principale sous laquelle se trouve le soufre. Le deuxième composé organosoufré semble présent en plus faible quantité que le premier et le troisième. Le rapport carbone/soufre diminue lorsque la température augmente : **plus les composés contiennent du soufre, plus ils sont adsorbés fortement sur le catalyseur.**

Sur TiO_2 non dopé calciné à 500°C

La Figure 113 présente l'évolution de la concentration en CO_2 et SO_2 de l'OTP du TiO_2 synthétisé par voie sol-gel et calciné à une température de 500°C après un test sous illumination UV-A. Cinq composés semblent se distinguer, moins nettement que pour TiO_2 P25 (peut-être en raison de la faible quantité de produits adsorbés) aux températures de 330, 400, 505, 570 et 780°C qui correspondent respectivement aux zones II, III, III, IV et V de l'ATG. Comme précédemment, les quatre premiers composés sont plutôt des produits organosoufrés et le dernier correspond à des sulfates. La présence de CO_2 à 800°C est cependant remarquée mais en très faible quantité.

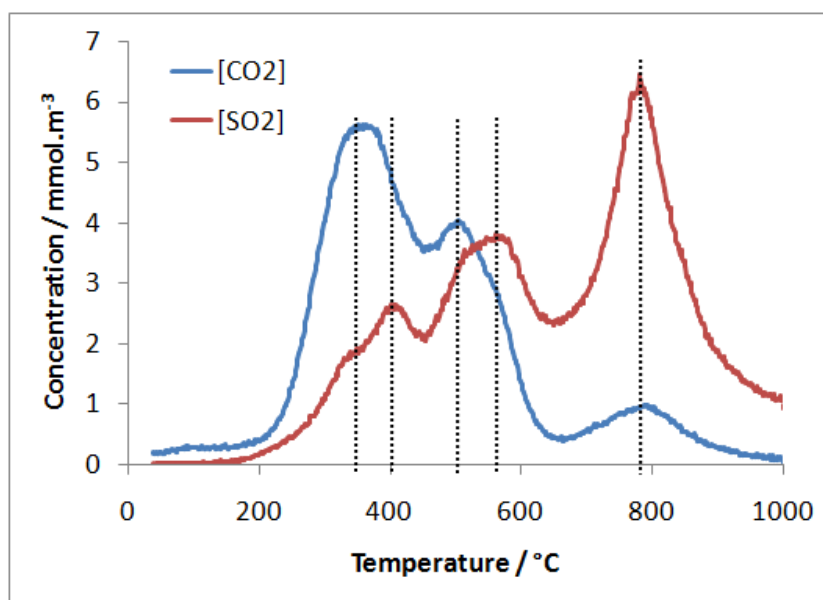


Figure 113 : Suivi des concentrations en CO_2 et SO_2 observées par OTP-MS en fonction de la température pour le TiO_2 calciné à 500°C après un test de dégradation du DES sous illumination UV-A.

Une proposition de déconvolution des différentes contributions notées précédemment est présentée dans la Figure 114. Pour le CO_2 , il est difficile de différencier les deux premières des troisième et quatrième contributions. La quantité de CO_2 est toujours plus importante avant 400°C, comme pour TiO_2 P25. Le carbone résiduel à 800°C n'est présent qu'à 7% : ce pourrait être des carbonates ou des impuretés. Pour SO_2 , sa quantité augmente pour les produits organosoufrés lorsque la température augmente. Les sulfates sont présents à seulement 50%, proportion bien plus faible que pour TiO_2 P25. **Ainsi le TiO_2 synthétisé par voie sol-gel aurait tendance à oxyder plus partiellement le DES que TiO_2 P25.**

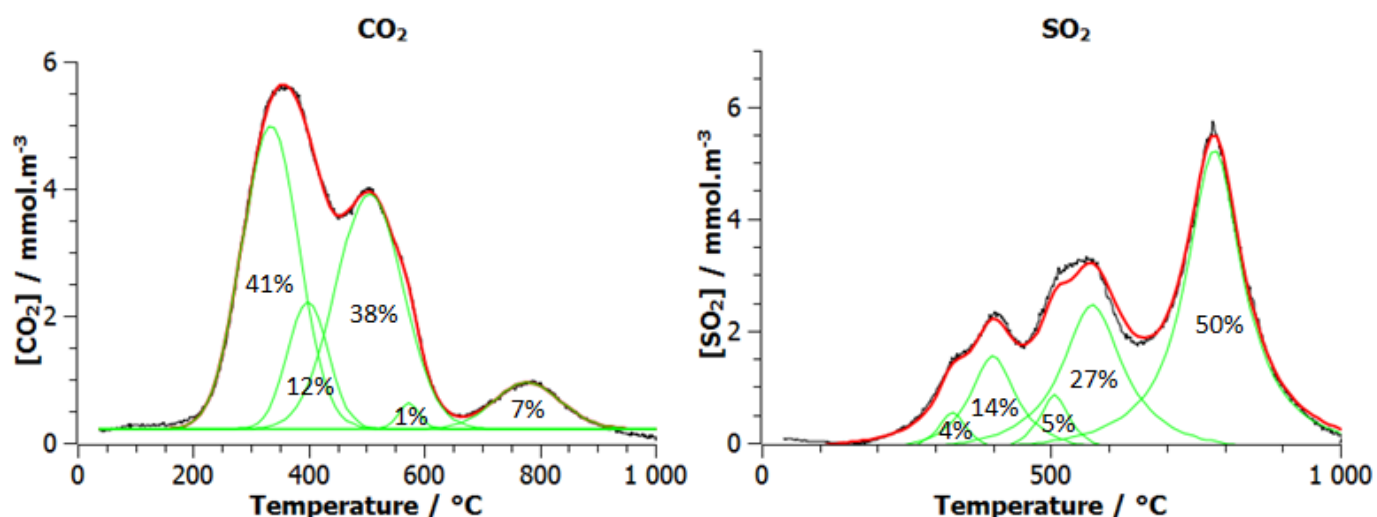


Figure 114 : Proposition de déconvolution du suivi des concentrations en CO_2 et SO_2 observées par OTP-MS en fonction de la température pour le TiO_2 calciné à 500°C après un test de dégradation du DES sous illumination UV-A.

Sur TiO_2 dopé à 1% en Ta calciné à 500°C

La Figure 115 présente l'évolution de la concentration en CO_2 et SO_2 de l'OTP du TiO_2 dopé avec 1% massique en Ta synthétisé par voie sol-gel et calciné à une température de 500°C après un test sous illumination UV-A. Quatre composés peuvent être différenciés à 350 , 430 , 585 et 830°C qui correspondent respectivement aux zones II, III, IV et V de l'ATG. Comme précédemment, les trois premiers sont des composés organosoufrés et le dernier des sulfates SO_4^{2-} . Cependant, contrairement aux deux cas précédents, on remarque que la contribution à 585°C est très importante et qu'elle n'est pas visible pour les autres catalyseurs.

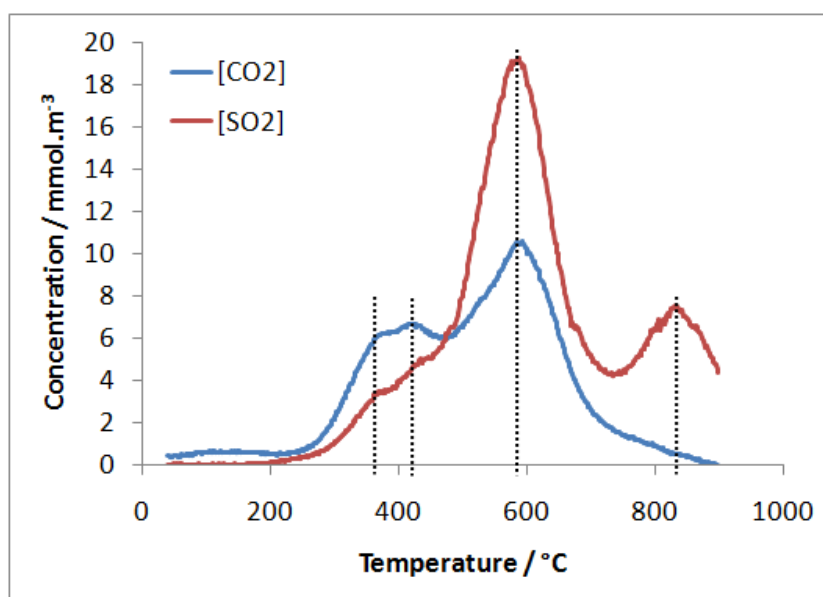


Figure 115 : Suivi des concentrations en CO_2 et SO_2 observées par OTP-MS en fonction de la température pour le TiO_2 dopé à 1% en Ta calciné à 500°C après un test de dégradation du DES sous illumination UV-A.

Une proposition de déconvolution des différentes contributions notées précédemment est présentée dans la Figure 116. Pour le CO_2 , contrairement à précédemment, la quantité

augmente avec la température et la nouvelle contribution à 585°C correspond à 62% du CO₂. Pour le SO₂, cette contribution à 585°C est aussi la plus importante avec 53% du SO₂, et un tiers seulement du soufre provient de sulfates SO₄²⁻. Ce nouveau produit, présent en très grande quantité sur le catalyseur expliquerait le faible pourcentage de carbone détecté en phase gazeuse. Il pourrait être une explication de la désactivation plus lente des catalyseurs dopé au Ta, si l'on suppose que les sulfates bloquent davantage les sites actifs du catalyseur que les composés organosoufrés.

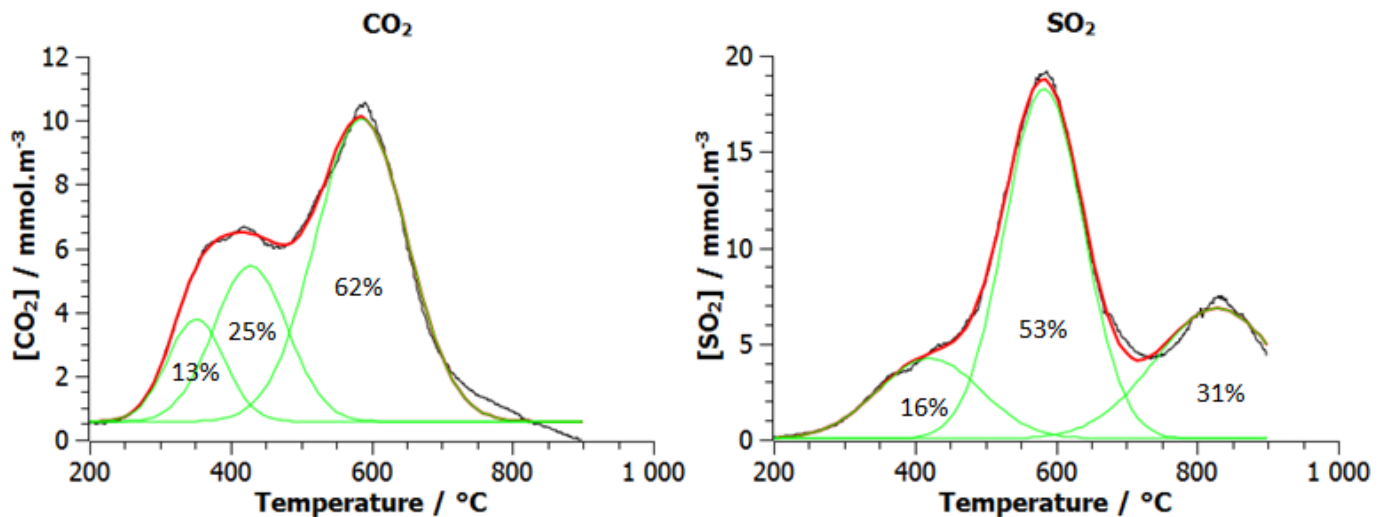


Figure 116 : Proposition de déconvolution du suivi des concentrations en CO₂ et SO₂ observées par OTP-MS en fonction de la température pour le TiO₂ dopé à 1% en Ta calciné à 500°C après un test de dégradation du DES sous illumination UV-A.

5.3.3. Bilan

Le Tableau 24 présente la quantité de carbone et de soufre mesurée par OTP-MS par rapport à la masse de l'échantillon de tous les composés observés durant et après les tests de dégradation du DES sous illumination UV-A pour les trois catalyseurs analysés par OTP-MS. On remarque que **plus le catalyseur est actif, plus il y a de produits adsorbés à sa surface et plus ils contiennent du soufre par rapport au carbone**. Ce résultat n'est pas intuitif car plus il y a de produits adsorbés, plus les sites actifs du catalyseur sont empoisonnés et moins le catalyseur est actif. Deux explications peuvent être mises en avant pour justifier l'activité conservée des catalyseurs dopés (i) un nombre plus important de sites actifs grâce à une surface spécifique plus élevée et (ii) que certains composés adsorbés n'occuperaient pas de sites actifs mais plutôt des sites non actifs du catalyseur.

Tableau 24 : Rapport des masses en C et S des composés adsorbés sur les catalyseurs sur la masse des catalyseurs et bilan total du C et S provenant du DES éliminé et converti en composés analysés.

Échantillon	Perte ATG	$m(C_{ads})/ m(total)$	$m(S_{ads})/ m(total)$	Rapport S/C	$C_{produit}/ C_{DESconsommé}$	$S_{produit}/ S_{DESconsommé}$
i) TiO ₂ P25	3,4 %	0,2 %	0,9 %	4,5	100 %	28 %
ii) TiO ₂ –500°C	1,5 %	0,1 %	0,4 %	4	100 %	32 %
iii) 1%Ta – 500°C	4,5 %	0,3 %	1,6 %	5,3	100 %	22 %

Le rapport de la masse totale de carbone et de soufre mesurée par GC-MS et OTP-MS par rapport au DES consommé est établi dans le Tableau 24. **Pour le carbone**, le bilan est équilibré avec 100% du carbone retrouvé dans les différents produits. Par contre, **une large partie du soufre est manquante** (au moins deux tiers). Il est difficile d'expliquer cette perte, elle pourrait être due à une forte adsorption du SO₂ et des composés organosoufrés durant le processus photocatalytique, suivie d'une désorption lente après le test, pendant la période de stockage entre le test et la caractérisation. Aucune analyse n'a pu mesurer ce phénomène, néanmoins tous les catalyseurs gardent une odeur soufrée après les tests, ce qui indique que certains composés soufrés se désorbent progressivement du catalyseur.

6. Régénération des catalyseurs

Dans une optique de réutilisation des catalyseurs après désactivation (phénomène inévitable lorsqu'on veut photo-oxyder des composés contenant des hétéroatomes comme du soufre), il est nécessaire de mettre au point une procédure de régénération. La régénération des catalyseurs a été effectuée avec l'un des meilleurs catalyseurs, le TiO₂ dopé avec 8% massique en Ta synthétisé avec un rapport PEG:TiO₂ de 7.

Deux protocoles de régénération ont été testés, (1) l'un en phase gazeuse et (2) l'autre en phase liquide :

1- Régénération sous illumination UV-A en présence d'humidité : après le test, le réacteur n'est pas retiré du pilote, le flux de DES est remplacé par un flux d'air humide, toujours sous illumination UV-A.

2- Régénération par NaOH (en phase liquide): le réacteur est retiré du pilote, une solution de NaOH à 0,01 mol/L (pH 12) est déposée sur les parois du réacteur de telle sorte qu'elle coule sur le dépôt de catalyseur. Le dépôt est ensuite lavé à l'eau distillée et séché à 100°C à l'étuve.

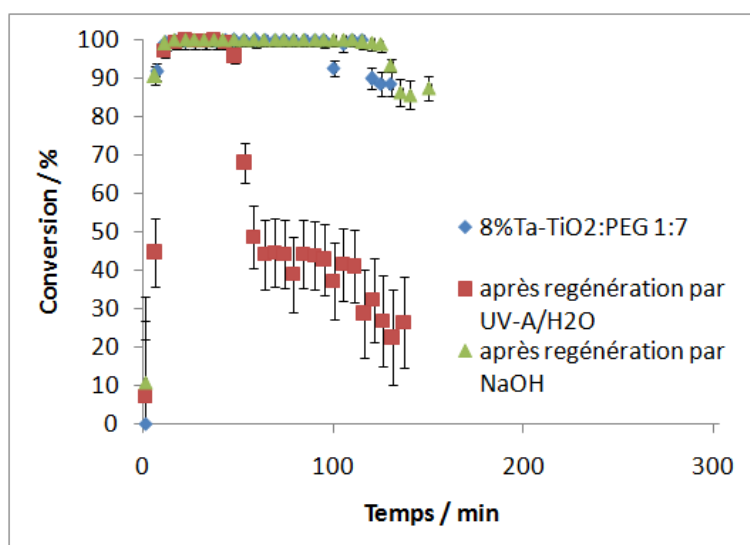


Figure 117 : Test de dégradation du DES du TiO₂ dopé à 8% massique en Ta avec un rapport PEG:TiO₂ de 7 avec le catalyseur non désactivé puis après différentes régénérations sous illumination UV-A.

Les résultats des tests sont présentés dans la Figure 117. Quelle que soit la procédure de régénération, elle permet de retrouver l'activité initiale du catalyseur avant désactivation, mais pour des durées différentes. Une très forte désactivation est à nouveau constatée

après 60 min d'illumination pour la régénération en phase gazeuse sous illumination tandis que la régénération par une solution de NaOH rétablit une activité comparable à celle du catalyseur non désactivé. **Le lavage avec une solution basique semble donc recommandé pour régénérer le catalyseur.** En effet, les ions SO_4^{2-} sont difficiles à éliminer du catalyseur thermiquement (1000°C) et ne peuvent pas être oxydés d'avantage en produits gazeux, mais ils sont très solubles dans l'eau à pH basique, d'où une bonne efficacité d'un lavage à l'eau. La régénération sera étudiée plus en détail pour les catalyseurs supportés dans le chapitre suivant (cf. page 196).

7. Conclusion sur la photo-oxydation du DES par des catalyseurs non supportés

Tous les catalyseurs synthétisés par voie sol-gel (dopés ou non) présentent une activité sous illumination UV-A et solaire pour la dégradation du DES. Cependant ils se désactivent à cause de la présence de produits adsorbés à leur surface (composés organosoufrés et des espèces sulfates). Cette désactivation est différente selon le type de catalyseur et le taux de conversion du DES dépend ainsi de nombreux facteurs qui vont être résumés ci-dessous.

Le dopage au tantale à plus de 1% massique améliore fortement la conversion du DES sous illumination UV-A : jusqu'à 80% après plus de 200 min sous flux continu. Une forte adsorption des produits issus de l'élimination du DES est constatée. Cette forte adsorption ne semble pas désactiver fortement le catalyseur mais renforce plutôt le contact entre le catalyseur et les réactifs pour une meilleure oxydation. Sur ce catalyseur, les espèces organosoufrées adsorbées sont présentes en quantités plus importantes que les sulfates.

Le dopage à l'étain n'est pas aussi efficace que celui au tantale pour une activation sous illumination UV-A car le catalyseur se désactive rapidement. Seule une teneur en Sn de 1% massique et une calcination à une température de 380°C conduit à une activité comparable aux échantillons dopés au tantale à une teneur de plus de 1% massique. Heureusement, l'activité des catalyseurs dopés à Sn semble meilleure sous illumination solaire et ces catalyseurs pourraient donc servir dans d'autres applications.

L'ajout de PEG dans la synthèse du TiO_2 limite la désactivation du catalyseur grâce à l'augmentation de sa surface spécifique. Il doit être ajouté en grande quantité (un rapport PEG: TiO_2 de 7 est préférable) pour augmenter la surface accessible aux réactifs. Pour le dopage à l'étain, il améliore grandement son activité sous illumination solaire par la présence de la phase rutile.

Il est possible de régénérer les catalyseurs avec une solution de soude et de retrouver une activité similaire pour réutiliser les catalyseurs.

Ainsi, dans les conditions de test mises en œuvre sous illumination UV-A, les meilleures performances pour l'élimination du DES sont obtenues avec le photocatalyseur à une teneur massique de 8% en Ta avec un rapport PEG: TiO_2 de 7:1. **Ce catalyseur conduit à des activités remarquables, compte tenu du taux de contamination élevé du milieu, avec une élimination totale du DES pendant plus de 200 min sous flux continu de simulant d'agent chimique toxique.**

CHAPITRE 8 : Photo-oxydation du sulfure de diéthyle par des catalyseurs supportés sur mousses de β -SiC : Vers l'élaboration d'un prototype de photoréacteur

Dans ce chapitre, les catalyseurs pulvérulents les plus performants, pour la photo-oxydation du sulfure de diéthyle (DES) (cf. Chapitre 7), sont immobilisés sur les mousses de β -SiC. Les média photocatalytiques macroscopiques sont ensuite incorporés dans un réacteur conçu à cet effet. Les catalyseurs retenus sont TiO_2 P25 comme référence, le TiO_2 dopé avec une teneur massique de 8% en Ta et avec un rapport PEG: TiO_2 de 7, ainsi que le TiO_2 dopé avec une teneur massique de 1% en Sn et avec un rapport PEG: TiO_2 de 7 pour étudier les deux types de dopage. Les produits formés pendant la réaction et pendant la procédure de régénération des catalyseurs supportés sont analysés et quantifiés pour comprendre l'influence des catalyseurs et du support sur la photo-oxydation du DES.

1. Présentation du dispositif de test et des tests préliminaires sans catalyseur

Étant donné les dimensions des mousses de β -SiC utilisées (diamètre externe 40 mm et épaisseur de 20 mm), elles ne pouvaient pas être intégrées dans le réacteur photocatalytique utilisé pour évaluer l'activité des matériaux pulvérulents. Ainsi, un nouveau photoréacteur a été conçu pour s'adapter au format des mousses. Des tests sans catalyseurs ont été effectués pour étudier l'influence des constituants du réacteur et plus particulièrement de la mousse de β -SiC lors du passage d'un flux de DES.

1.1. Modification du réacteur pour les tests sous flux

Le dispositif global de test sous flux pour des catalyseurs supportés reste le même que pour le test des catalyseurs sous forme pulvérulente (cf. page 147), seul le réacteur a été modifié.

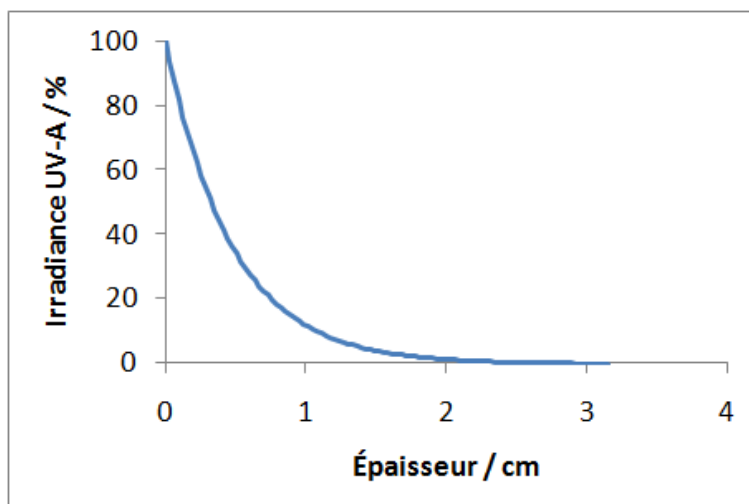


Figure 118 : Transmission de la lumière UV-A à travers un support en mousse de β -SiC avec des pores de 5400 μm . La courbe peut être légèrement modifiée selon la provenance de la mousse.

Le réacteur utilisé est prévu pour les catalyseurs immobilisés sur des rondelles de mousse de β -SiC fournies par notre partenaire industriel, la société SICAT, (d'un diamètre externe de 40 mm et d'une épaisseur de 20 mm). Un trou central de 20 mm a été préalablement percé pour insérer la lampe qui activera le catalyseur (cf. page 133).

L'irradiance reçue par le photocatalyseur dans cette configuration a été mesurée précédemment avec des supports similaires en mousse de β -SiC et est montrée dans la Figure 118 [206].

Le réacteur est représenté sur la Figure 119. La partie cylindrique centrale a un diamètre de 44 mm et une longueur de 350 mm. Une ou quatre rondelles de mousse sont insérées dans le réacteur, ce qui représente une épaisseur de lit à traverser de 2 et 8 cm respectivement. Étant donné que la longueur de la lampe (28,8 cm) est plus importante que la longueur de lit de mousses étudié (2 ou 8 cm), une partie de la lampe est masquée par du papier aluminium pour ne considérer que l'illumination radiale de la lampe activant les mousses.

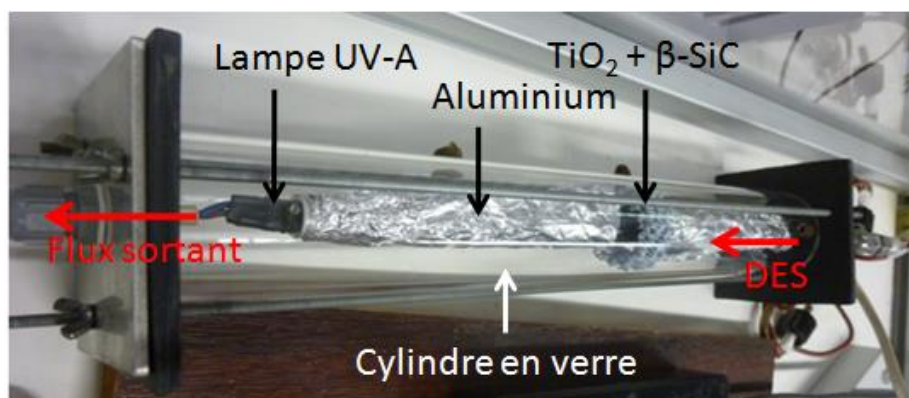


Figure 119 : Photographie du réacteur intégrant les mousses de β -SiC.

Les conditions de tests ont été légèrement modifiées pour s'adapter au nouveau dispositif. La lampe UV-A est une lampe Sylvania F8W/BLB-T5 d'irradiance totale de 79,6 W/m². Son spectre est présenté dans la Figure 120. Le débit de la voie d'air sec est de 71 ml/min, celui de la voie d'air humide de 50 ml/min et celui de la voie d'air saturée en DES de 1,5 ml/min. Nous avons ainsi un débit total de 125 ml/min avec une concentration en DES de 1200 à 1500 ppmv (soit 4-5 g/m³), ce qui reste proche des conditions de tests des matériaux pulvérulents (1200-1400 ppm de DES, débit de 150 ml/min). **Les tests se dérouleront exclusivement sous illumination UV-A.**

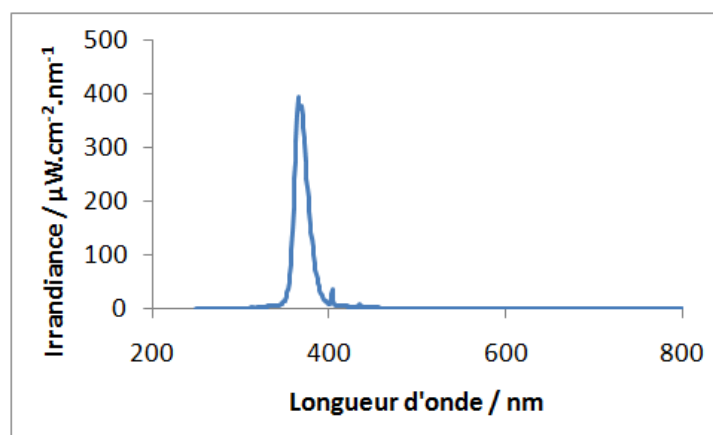


Figure 120 : Spectre de la lampe UV-A utilisé pour les tests des catalyseurs supportés sur mousses de β -SiC.

²⁰⁶ R. Masson, V. Keller, N. Keller, *Appl. Catal. B Environ.* 170-171 (2015) 301

1.2. Influence des éléments du dispositif

Des tests sans catalyseurs ont été effectués pour déterminer si certains constituants, comme l'aluminium (permettant de masquer une partie de la lampe) ou le support en β -SiC, pouvaient avoir un impact sur l'activité photocatalytique. Comme il a été montré que le DES ne se dégradait pas par photolyse (cf. page 152), la feuille d'aluminium ou les mousses de β -SiC pourraient néanmoins modifier l'adsorption du DES.

1.2.1. Test sans mousse de β -SiC

Un premier test de contrôle a été réalisé, sans mousse de β -SiC et sans catalyseur, avec la feuille d'aluminium sur la lampe (dans la Figure 121). Aucune différence de concentration avant, pendant et après l'illumination n'est constatée. L'incorporation de la feuille d'aluminium n'a donc aucune influence sur la concentration en DES dans les conditions de test photocatalytique.

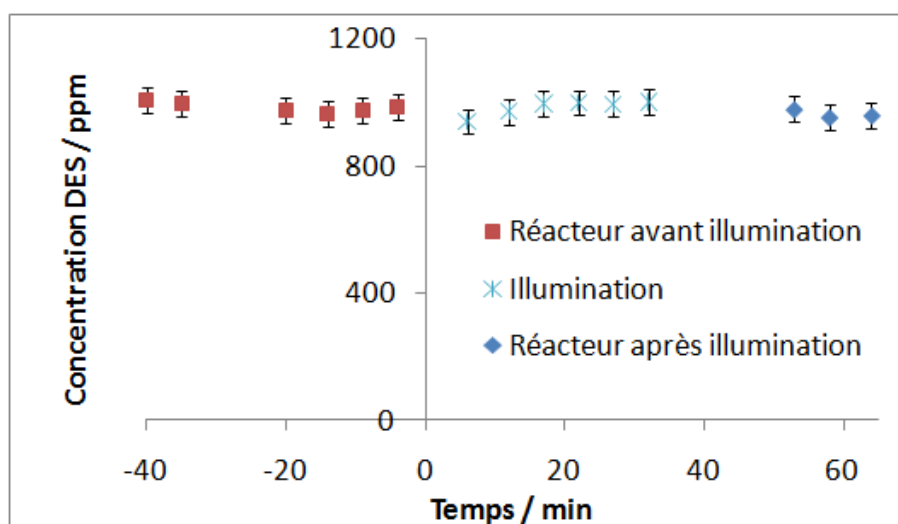


Figure 121 : Test de dégradation du DES sur réacteur vide sans catalyseur, sans mousse de β -SiC, sous illumination UV-A.

1.2.2. Test de référence avec une rondelle de mousse de β -SiC sans catalyseur

Un second test a été réalisé en intégrant une rondelle de mousse de β -SiC (épaisseur 2 cm) sans catalyseur (dans la Figure 122). Lorsque la lampe est allumée, on constate une augmentation importante de la concentration en DES, qui redescend à la valeur d'équilibre du réacteur après 60 min. Lorsque la lampe est éteinte, une diminution de la concentration en DES est observée pendant 80 min avant un retour à l'équilibre.

Ce phénomène peut s'expliquer par une adsorption importante du DES sur la mousse de β -SiC avant l'illumination. Lorsque la lampe est allumée, il y a échauffement de la surface du support, ce qui conduit à une désorption du DES adsorbé à la surface du support (due à la modification d'équilibre d'adsorption/désorption) et augmente donc la concentration du DES analysé par GC-MS. Lorsque l'on éteint la lampe, la température diminue et l'on retrouve l'état d'équilibre d'adsorption/désorption initial.

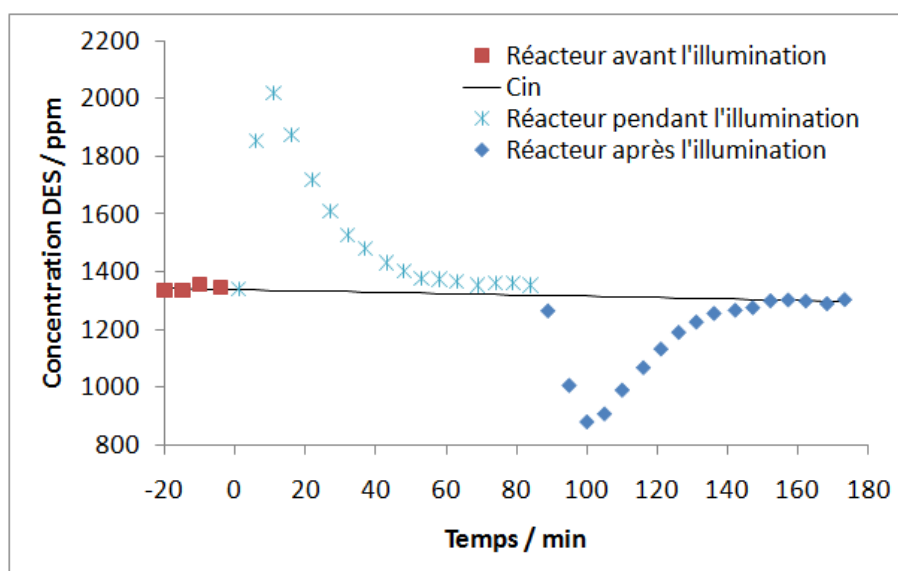


Figure 122 : Test de dégradation du DES sans catalyseur avec une rondelle de mousse de β -SiC, sous illumination UV-A. C_{in} : concentration en DES à l'équilibre.

1.3. Méthode d'analyse des résultats

Le phénomène d'adsorption/désorption du DES sur le support de β -SiC perturbe les résultats des tests de photo-oxydation du DES. En effet, l'augmentation de la concentration de DES entre 0 et 60 min risque de se superposer à la diminution de la concentration en DES, provoquée par sa dégradation par photo-oxydation.

Pour estimer au mieux le taux de conversion (cf. page 151) entre 0 et 60 min, la concentration en DES sortant du réacteur (C_{out}) sera soustraite de la concentration du DES qui s'est désorbée de la mousse de β -SiC ($C_{désorbé}$) lors du test de référence sans catalyseur (schématisé dans la Figure 123), multipliée par le nombre de mousses présentes (N) :

$$C_{désorbé} = C_{out(test \beta-SiC)} - C_{in(test \beta-SiC)}$$

$$C'_{out} = C_{out} - C_{désorbé} \cdot N$$

Le nouveau taux de conversion utilisé entre 0 et 60 min est donc calculé par :

$$\frac{C_{in} - C'_{out}}{C_{in}} \times 100$$

Ce taux de conversion est approximatif car les mousses de β -SiC ne sont pas toutes de forme et de masse identiques, elles peuvent donc adsorber une quantité variable de DES. Ce taux de conversion corrigé sert néanmoins à avoir une meilleure lisibilité des résultats en évitant d'afficher des taux de conversion négatifs, qui n'indiquent en aucun cas qu'il n'y a pas de dégradation du DES par photocatalyse. **Par la suite, l'activité des photocatalyseurs supportés sur des mousses de β -SiC sera comparée de préférence après 60 min d'illumination, selon ce protocole de calcul.**

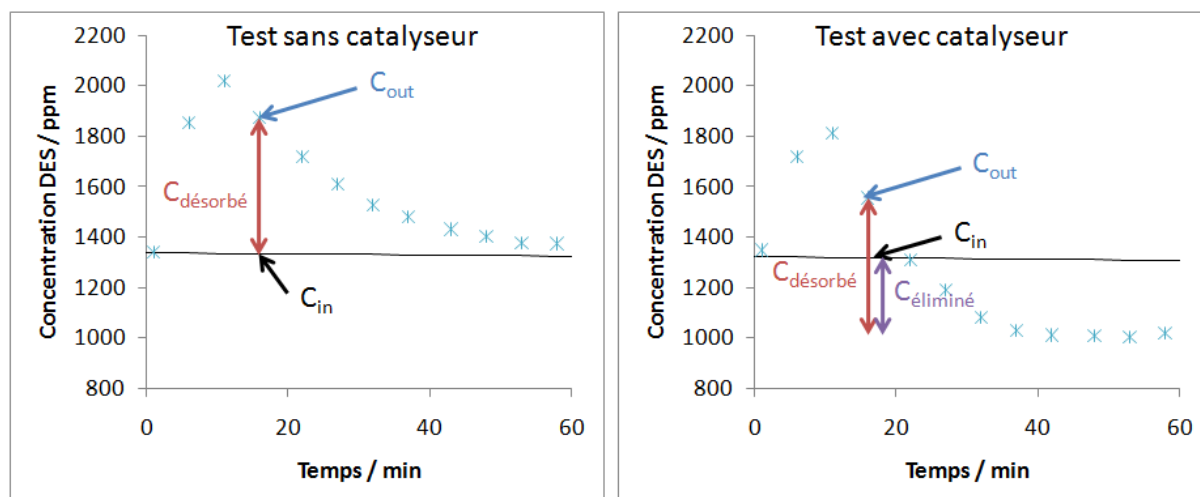


Figure 123 : Schéma représentant la concentration du DES désorbé de la mousse de β -SiC sur le test sans catalyseur avec une rondelle de mousse de β -SiC (à gauche). Cette valeur est ensuite transférée sur un test avec TiO_2 P25 immobilisé sur une rondelle de mousse de β -SiC (à droite). La soustraction de cette valeur et C_{in} indique la concentration de DES éliminé par photo-oxydation (en violet).

2. Tests de dégradation du DES des meilleurs catalyseurs supportés sur mousses de β -SiC

L'évaluation des performances photocatalytiques des catalyseurs immobilisés sur des mousses de β -SiC sous illumination UV-A sera présentée par le taux de conversion corrigé du DES (voir ci-dessus) en fonction du temps d'illumination. Des tests de référence ont tout d'abord été réalisés avec TiO_2 P25. Finalement, les photocatalyseurs pulvérulents les plus performants qui avaient été identifiés dans le Chapitre 7 ont été testés dans les conditions optimisées pour la dégradation du DES. La régénération des catalyseurs supportés étudiés fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

2.1. Photo-oxydation du DES avec TiO_2 P25 supporté sur des mousses de β -SiC – Comparaison avec TiO_2 P25 pulvérulent

Plusieurs tests ont été réalisés avec TiO_2 P25 : (i) TiO_2 P25 immobilisé sur une rondelle de mousse de β -SiC, soit environ 250 mg de catalyseur, (ii) TiO_2 P25 immobilisé sur 4 rondelles de mousse de β -SiC soit environ 1 g de catalyseur, (iii) 1g de TiO_2 P25 pulvérulent déposé sur le réacteur conçu pour les tests des catalyseurs supportés (Figure 124). Même si ce type de comparaison est toujours hasardeux, il nous a quand même semblé pertinent de le faire afin de mettre en évidence l'utilité d'un support tridimensionnel de type mousse alvéolaire par rapport à une surface 2D.

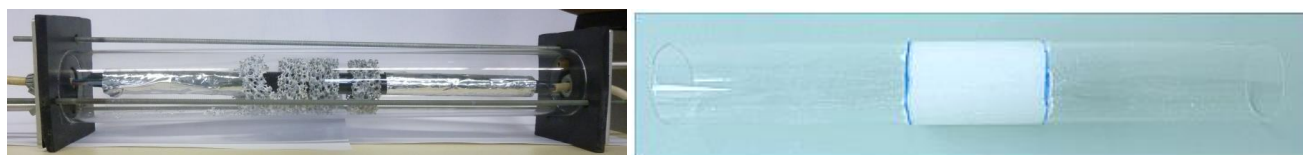


Figure 124 : Photographie des réacteurs préparés avec TiO_2 supporté sur 4 rondelles de mousse de β -SiC (à gauche) et TiO_2 déposé sur la même longueur que 4 mousses de β -SiC soit 8 cm (à droite).

2.1.1. TiO_2 P25 immobilisé sur une rondelle : cas (i) et quatre rondelles : cas (ii) de mousse de β -SiC

Reproductibilité des mesures

Le taux de conversion du DES avec du TiO_2 P25 immobilisé sur une rondelle de mousse de β -SiC sous illumination UV-A pour deux tests effectués dans les mêmes conditions avec deux catalyseurs distincts est présenté dans la Figure 125. Les résultats montrent la présence de deux phases distinctes :

- 1- Une première phase où le taux de conversion augmente jusqu'à atteindre un maximum. Contrairement aux tests sur matériaux pulvérulents, il n'y a pas de conversion totale et le catalyseur semble s'activer progressivement. La désorption du DES en même temps que l'activation du catalyseur pourrait expliquer ces résultats.
- 2- Une deuxième phase de désactivation progressive du catalyseur, plus lente que pour les catalyseurs pulvérulents.

En tenant compte des erreurs expérimentales (calculées d'après la même formule que pour les matériaux pulvérulents page 152), les deux tests de répétabilité réalisés avec une rondelle de mousse sont similaires et reproductibles après 80 min, ce qui correspond au temps au bout duquel les propriétés d'adsorption/désorption de la mousse et du catalyseur n'ont plus beaucoup d'influence puisque les gaz sont en quasi-équilibre. Avec une mousse (soit environ 250 mg de catalyseur), l'activité est très faible pour TiO_2 P25, vers 15% après 100 min d'illumination sous flux continu de DES. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, **les tests photocatalytiques des catalyseurs immobilisés seront réalisés avec 4 rondelles de mousse**, dans le but d'obtenir des activités plus importantes.

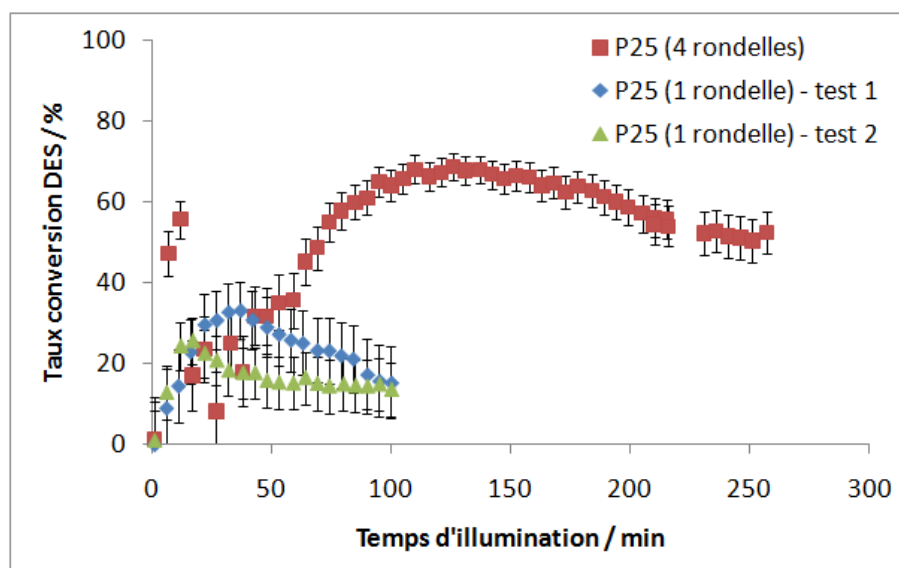


Figure 125 : Tests de dégradation du DES sous illumination UV-A de TiO_2 P25 supporté sur 1 et 4 rondelles de mousse de β -SiC.

Influence du nombre de rondelles de mousse

Le taux de conversion lors de la photo-oxydation du DES par TiO_2 P25 immobilisé sur quatre rondelles de mousse de β -SiC (soit environ 1g de catalyseur) sous illumination UV-A est présenté dans la Figure 125. Par rapport aux mêmes tests réalisés avec une seule

rondelle de mousse, l'activité augmente sur des durées plus importantes et atteint un maximum de 70%, bien meilleure que celle observée avec une seule rondelle (30%) et ceci pour une durée plus importante. La désactivation est aussi relativement lente et le taux de conversion est de plus de 50% après 250 min de test, soit environ quatre fois plus qu'avec une rondelle de mousse. **L'activité des mousses serait donc additive en passant de une à quatre rondelles de mousse dans les conditions de tests utilisées.**

2.1.2. 1g de TiO_2 P25 pulvérulent : cas (iii) – comparaison avec le cas (ii)

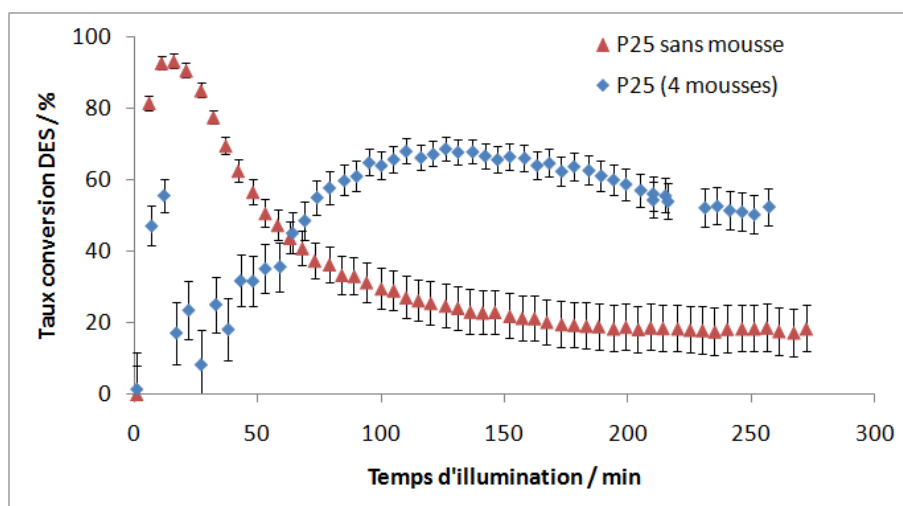


Figure 126 : Tests de dégradation du DES sous illumination UV-A de TiO_2 P25 supporté sur 4 rondelles de mousse de β -SiC et de la même quantité (1g) de TiO_2 P25 déposé sur 8 cm du même réacteur sans mousse.

Pour connaître l'influence du support avec la même quantité de catalyseur et un temps de contact proche entre le flux de DES et le catalyseur, 1 g de TiO_2 P25 a été déposé sur la longueur correspondant à l'épaisseur de 4 rondelles de mousse, soit 8 cm. Là encore, une feuille d'aluminium recouvre la partie de la lampe dépassant 8 cm de longueur. Comme pour les tests des catalyseurs pulvérulents, le taux de conversion initial est proche de 100% mais le catalyseur se désactive très rapidement après 20 min d'illumination pour arriver à un taux de conversion de 20% après 200 min (Figure 126).

Bien que l'immobilisation du catalyseur ne conduise pas à une activité initiale aussi importante que celle observée sur le matériau pulvérulent, le principal avantage du support de β -SiC est de limiter considérablement la désactivation du catalyseur. En effet, le support pourrait adsorber les produits de dégradation du DES qui empoisonneraient le TiO_2 . Il a aussi déjà été montré que la mousse alvéolaire de β -SiC permettait de mieux mélanger le flux en dispersant les composés gazeux dans tout le volume du réacteur [207], ce qui augmenterait également le contact des molécules de DES avec le revêtement photocatalytique. Cependant, la désorption du DES en début d'illumination ne permet pas d'avoir un bon taux de conversion en début de test.

²⁰⁷ Romain Masson, *Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de β -SiC : applications au traitement de l'air*, Thèse de doctorat, Strasbourg : Université de Strasbourg, 2012

2.2. Photo-oxydation du DES avec TiO_2 dopé au Ta ou à Sn supporté sur mousses de β -SiC

Comme indiqué dans la Figure 127, Le TiO_2 dopé à l'étain (1%) possède une bonne activité initiale avec un taux de conversion de 95% après 150 min d'illumination. Cependant, il se désactive à partir de 150 min pour arriver à environ 40% de conversion au bout de 400 min d'illumination. Les résultats des tests de dégradation avec du TiO_2 dopé au tantale montrent un taux maximum de conversion plus faible (75%), comparable à celui de TiO_2 P25. La désactivation du TiO_2 dopé au Ta est très lente puisque, après 15h d'illumination, le taux de conversion reste à plus de 40%, ce qui correspond à environ 440 mg de DES éliminé pendant toute la durée du test.

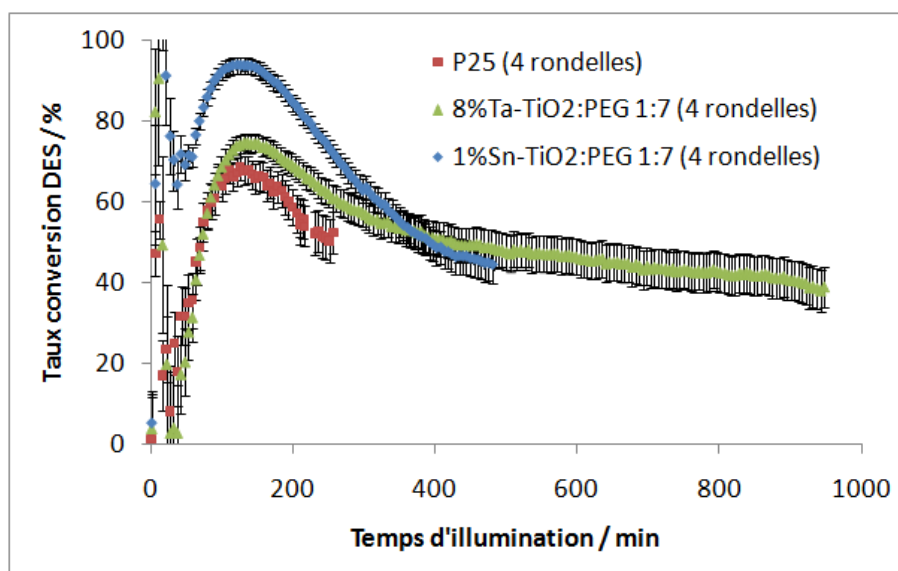


Figure 127 : Tests de dégradation du DES sous illumination UV-A de TiO_2 P25, 8%Ta- TiO_2 :PEG avec un rapport de 1:7 et 1%Sn- TiO_2 :PEG avec un rapport de 1:7, tous les trois supportés sur 4 rondelles de mousse de β -SiC.

2.3. Évolution des produits gazeux identifiés par GC-MS

Les composés gazeux identifiés lors des tests de photo-oxydation du DES avec des catalyseurs supportés sur des mousses de β -SiC sont similaires à ceux identifiés pour les catalyseurs non supportés. La seule différence est une quasi-absence de SO_2 (quelques ppm), sa concentration en fonction du temps ne sera donc pas montrée dans cette partie. Les composés étudiés sont le CO_2 , l'acétaldéhyde (MeCHO) et le disulfure de diéthyle (DEDS).

2.3.1. Évolution des produits gazeux – tendances générales

Comme présenté dans la Figure 128, l'acétaldéhyde est l'espèce la plus présente en phase gazeuse. Sa concentration est proportionnelle à celle du DES, elle est maximum vers 15 min d'illumination, puis diminue progressivement. **La forte concentration d'acétaldéhyde en début de test prouve que la photo-oxydation du DES par le TiO_2 se produit dès que la lampe est allumée.** Le CO_2 et le DEDS sont présents en très faibles quantités (moins de 200 ppm), comme nous l'avons remarqué lors des tests avec les catalyseurs pulvérulents. Le CO_2 suit la même tendance que l'acétaldéhyde alors que la concentration en DEDS augmente

légèrement durant tout le test. Cette évolution est similaire pour les autres tests de dégradation du DES avec les autres catalyseurs supportés. Elle va être comparée de manière plus précise entre les différents catalyseurs.

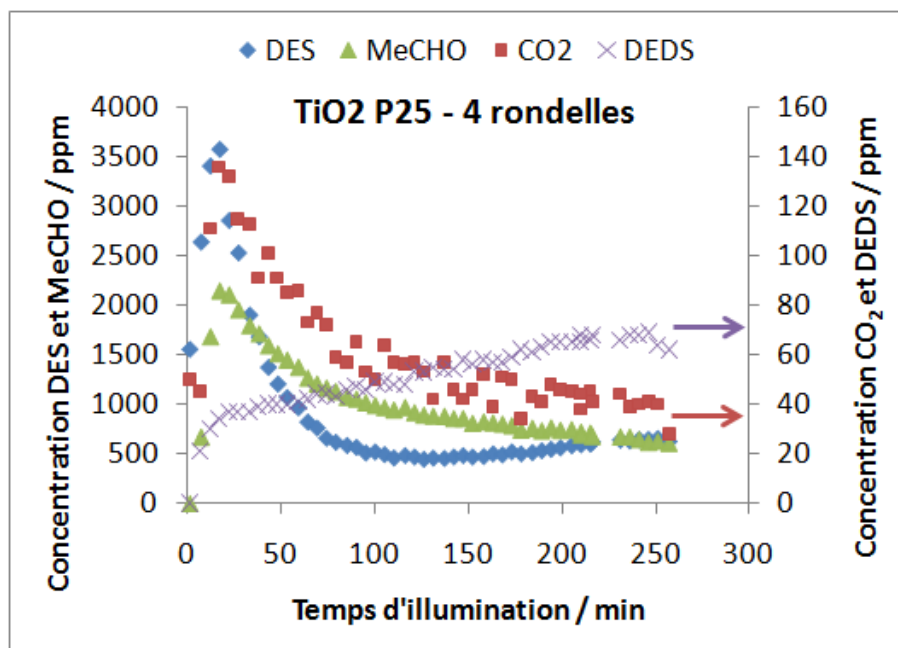


Figure 128 : Évolution de la concentration en DES, CO₂, MeCHO et DEDS en fonction du temps d'illumination lors de la dégradation du DES par TiO₂ P25 immobilisé sur 4 rondelles de mousse sous illumination UV-A.

2.3.2. Comparaison de TiO₂ P25 pulvérulent et de TiO₂ P25 immobilisé sur mousses de β -SiC

L'évolution des concentrations en CO₂, DEDS et acétaldéhyde pour les tests de photo-oxydation du DES sous illumination UV-A pour TiO₂ P25 avec et sans support (4 rondelles de mousse) sont présentées dans la Figure 129.

Pour le CO₂, la concentration est relativement plus faible lors du test effectué sans support, ce qui pourrait être expliqué par l'activité plus faible observée sans mousse.

La concentration en DEDS est similaire jusqu'à 100 min entre les deux tests. Cependant, cette concentration augmente lorsque le photocatalyseur est supporté et diminue avec le catalyseur pulvérulent. Les mousses de β -SiC pourraient adsorber le DEDS produit, ce qui limiterait la désactivation du catalyseur, puis le DEDS se désorberait lentement ensuite. La présence de DEDS plusieurs heures après l'arrêt de l'activation par la lampe UV-A semble appuyer cette hypothèse.

Pour l'acétaldéhyde, la concentration est trois fois plus élevée au début du test pour le catalyseur supporté. L'adsorption de l'acétaldéhyde sur le β -SiC semble donc très faible, la concentration très importante en début de test peut résulter de l'oxydation du DES provenant de deux sources différentes : du flux continu et du DES adsorbé sur le support. Ceci témoignerait d'une activité élevée du catalyseur en début de test, masquée par le phénomène de désorption du DES.

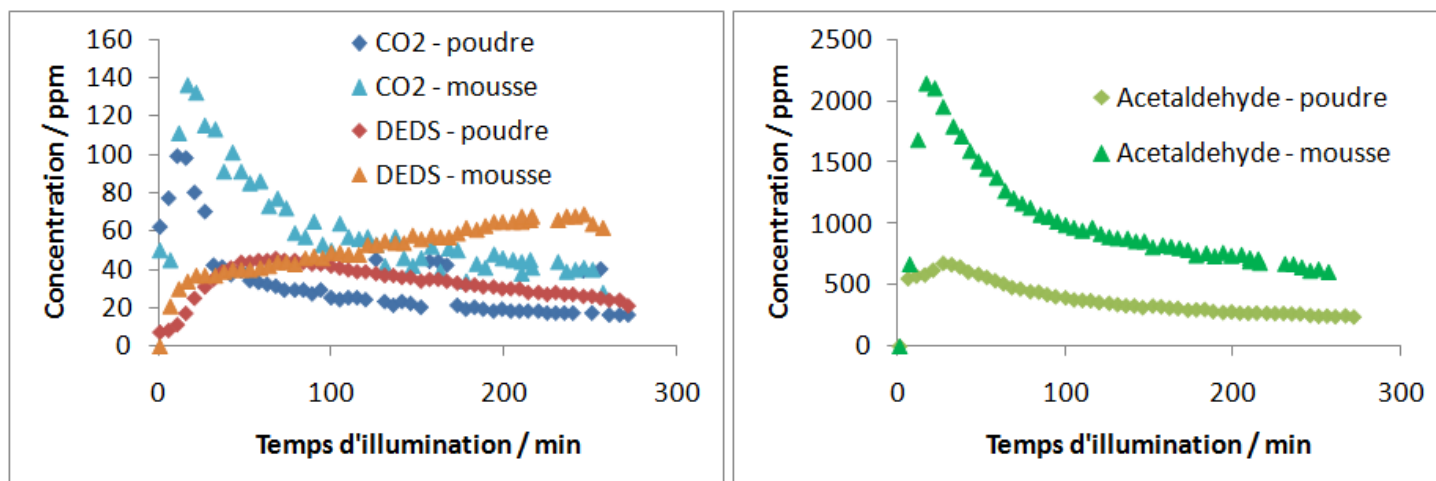


Figure 129 : Évolution de la concentration en CO₂, DEDS (à gauche) et acétaldéhyde (à droite) en fonction du temps d'illumination lors de la dégradation du DES par TiO₂ P25 immobilisé ou non sur 4 rondelles de mousse sous illumination UV-A.

Les bilans en carbone et en soufre pour les tests de photo-oxydation du DES en présence de TiO₂ P25 pulvérulent et supporté (4 rondelles de mousse) ont été calculés d'après les formules décrites dans le chapitre précédent (cf. page 167). Les résultats sont présentés dans la Figure 130. Le bilan en carbone et soufre n'est pas total : il reste donc des produits adsorbés ou déposés à la surface du catalyseur et du support (ou des produits qui ne sont pas détectables). Le bilan est globalement plus faible pour TiO₂ P25 supporté. Il y aurait donc une plus grande adsorption des produits sur ce catalyseur immobilisé, probablement grâce au support qui sert aussi d'adsorbant. On remarque que le bilan en soufre augmente, ce qui peut être dû à la saturation progressive de la surface du support.

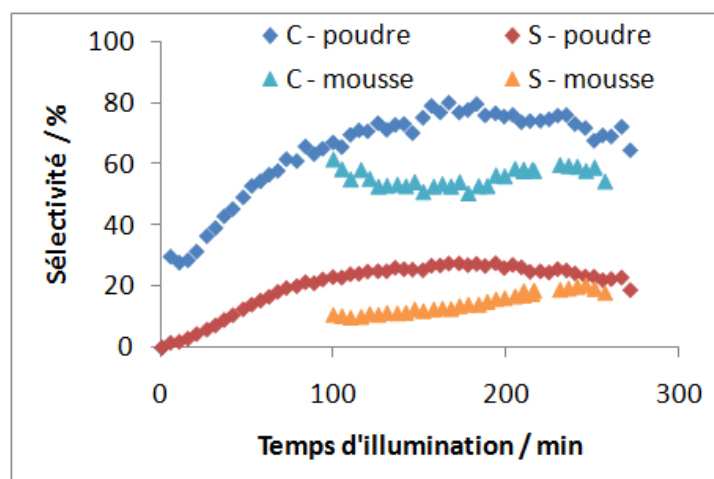


Figure 130 : Bilan global en carbone et soufre pour TiO₂ P25 pulvérulent et immobilisé sur 4 rondelles de mousse.

2.3.3. Comparaison entre TiO₂ P25, TiO₂ dopé au Ta et à Sn avec porogène immobilisés sur mousse de β -SiC

Les concentrations en CO₂, DEDS et acétaldéhyde pour les tests de photo-oxydation du DES sous illumination UV-A pour TiO₂ P25, TiO₂ dopé à 8% massique en Ta avec un ratio PEG:TiO₂ de 7 et TiO₂ dopé à 1% massique en Sn avec un ratio PEG:TiO₂ de 7, et immobilisés sur 4 rondelles de mousse sont présentées dans la Figure 131.

Pour le CO_2 et l'acétaldéhyde, la concentration est plus importante avec le TiO_2 dopé à l'étain et plus faible pour le TiO_2 dopé au tantale. Cela pourrait traduire une meilleure adsorption des produits carbonés sur le catalyseur dopé au Ta et une adsorption plus faible sur le catalyseur dopé à Sn, ce qui a déjà été observé pour les matériaux pulvérulents (cf. page 170).

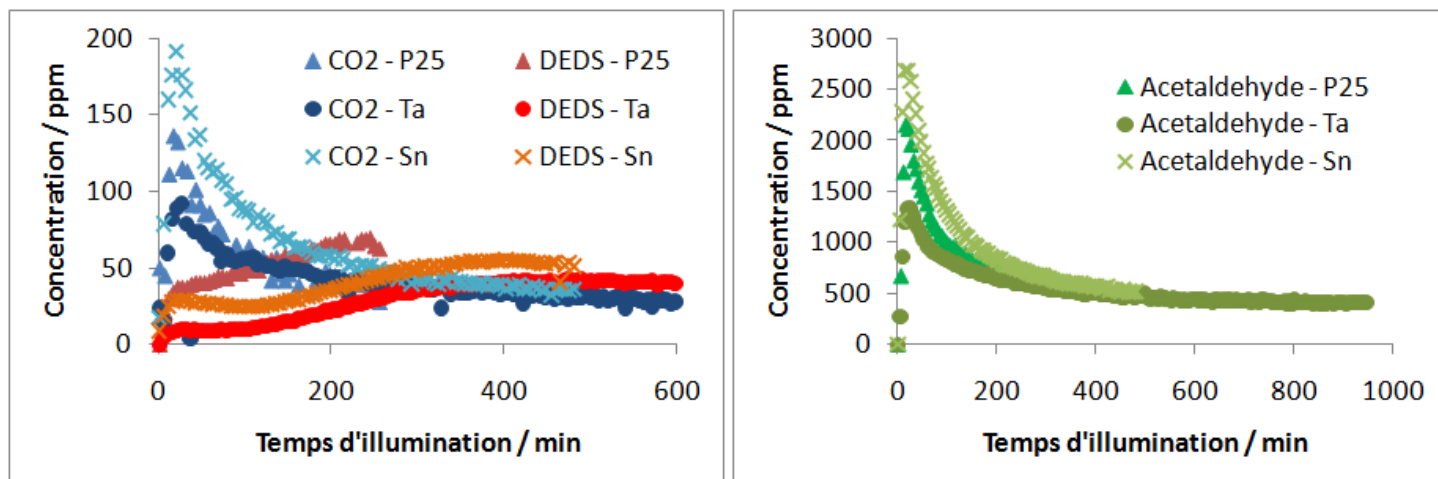


Figure 131 : Évolution de la concentration en CO_2 , DEDS (à gauche) et acétaldéhyde (à droite) en fonction du temps d'illumination lors de la dégradation du DES par TiO_2 P25, TiO_2 dopés à 8% massique de Ta ou 1% massique de Sn avec un rapport PEG: TiO_2 de 7, tous les trois immobilisés sur 4 rondelles de mousse sous illumination UV-A.

Pour le DEDS, la concentration est légèrement plus élevée pour TiO_2 P25 et plus faible pour le TiO_2 dopé au Ta. Le TiO_2 P25 semble moins adsorber les produits soufrés que les catalyseurs dopés, ce qui pourrait s'expliquer par la surface plus acide des catalyseurs dopés (cf. page 103) ou par leur surface spécifique plus élevée (cf. page 95).

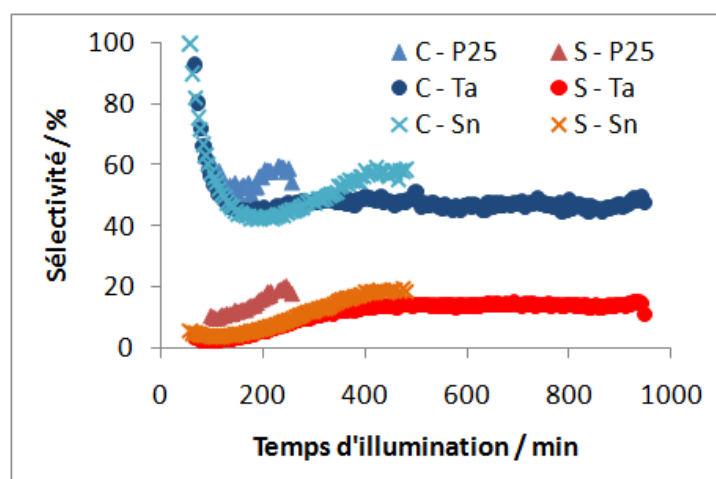


Figure 132 : Sélectivité globale en carbone et soufre pour TiO_2 P25, TiO_2 dopés à 8% massique de Ta ou 1% massique de Sn avec un rapport PEG: TiO_2 de 7, tous les trois immobilisés sur 4 rondelles de mousse.

Les bilans en carbone et en soufre sont présentés dans la Figure 132. Ils sont relativement similaires pour tous les catalyseurs. On peut noter une sélectivité légèrement plus faible pour le TiO_2 dopé au Ta. Malgré les différences observées entre les catalyseurs, l'adsorption des produits sur le support a une grande influence sur les produits présents ou non en phase gazeuse et comme ce paramètre est commun à tous les catalyseurs, le bilan est globalement le même.

3. Régénération des catalyseurs supportés

Pour une application en situation réelle, il est important que les matériaux photocatalytiques aient une durée de vie suffisamment longue. Nous avons donc étudié le vieillissement de nos matériaux et surtout la façon de les régénérer après tests. L'étude a été faite sur les matériaux suivants : TiO_2 dopé à 8% massique en Ta avec un ratio PEG: TiO_2 de 7 et dopé à 1% massique en Sn avec un ratio PEG: TiO_2 de 7 et immobilisés sur quatre rondelles de mousse de β -SiC.

3.1. Protocole de régénération

Le protocole de régénération est basé sur les résultats obtenus avec les matériaux pulvérulents (cf. page 180). Comme la régénération en phase liquide était la plus efficace, cette méthode sera privilégiée, surtout pour éliminer les sulfates et les autres produits présents en surface. Deux protocoles ont été utilisés : le premier est un simple lavage à l'eau distillée pour éviter d'abîmer le β -SiC et le second consiste à utiliser une solution aqueuse de NaOH.

- **Régénération à l'eau (rég. H_2O)** : les catalyseurs sont immergés dans de l'eau distillée pendant 30 min sans agitation puis séchés à l'étuve pendant une nuit à 100°C .

- **Régénération à la soude (rég. NaOH)** : les catalyseurs sont immergés dans une solution aqueuse de NaOH à 10^{-2} mol/L pendant 30 min sans agitation, ils sont rincés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve pendant une nuit à 100°C .

Aucune perte significative de catalyseur n'est observée pendant la régénération (mesures par pesée avant et après régénération).

3.2. Photo-oxydation du DES avec TiO_2 dopé au Ta ou à Sn supporté sur mousses de β -SiC après régénération

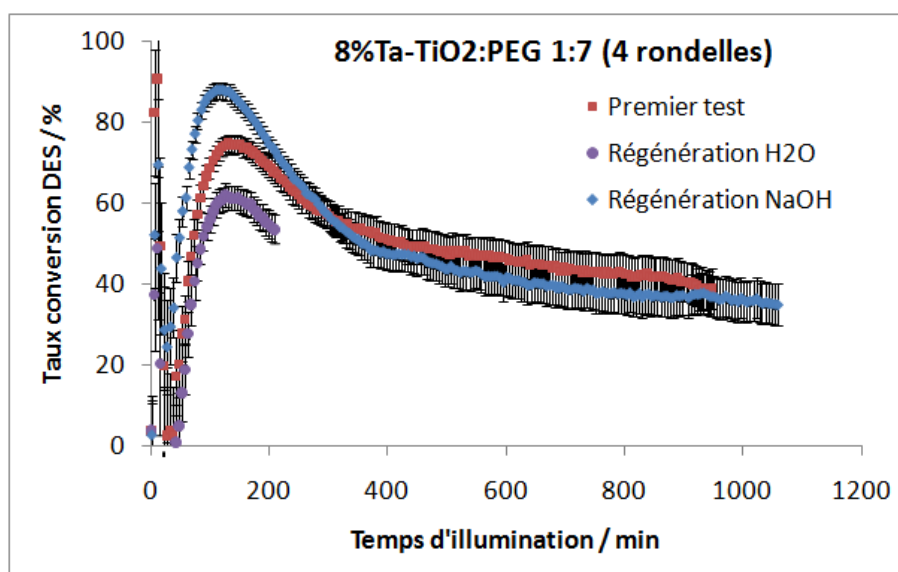


Figure 133 : Tests de dégradation du DES sous illumination UV-A de 8%Ta-TiO₂:PEG avec un rapport de 1:7 immobilisé sur 4 rondelles de mousse de β -SiC avant et après régénération à l'eau et à NaOH.

Le taux de conversion lors de la photo-oxydation du DES sous illumination UV-A par le catalyseur dopé au tantale utilisé précédemment est présenté dans la Figure 133 avant et après régénération à l'eau et avec NaOH. Après la régénération à l'eau, le catalyseur n'a pas retrouvé son activité initiale, qui reste inférieure à 60%. Le lavage à l'eau pure ne permet donc pas d'enlever tous les produits présents à la surface du catalyseur. Après la régénération avec NaOH, le catalyseur a une activité meilleure qu'initialement, puis celle-ci redevient similaire à l'activité initiale après 300 min d'illumination. Le lavage à NaOH régénère donc totalement le catalyseur et semble même le « laver » en enlevant des impuretés présentes initialement sur les mousses, ce qui peut augmenter légèrement la surface spécifique et donc l'activité initiale.

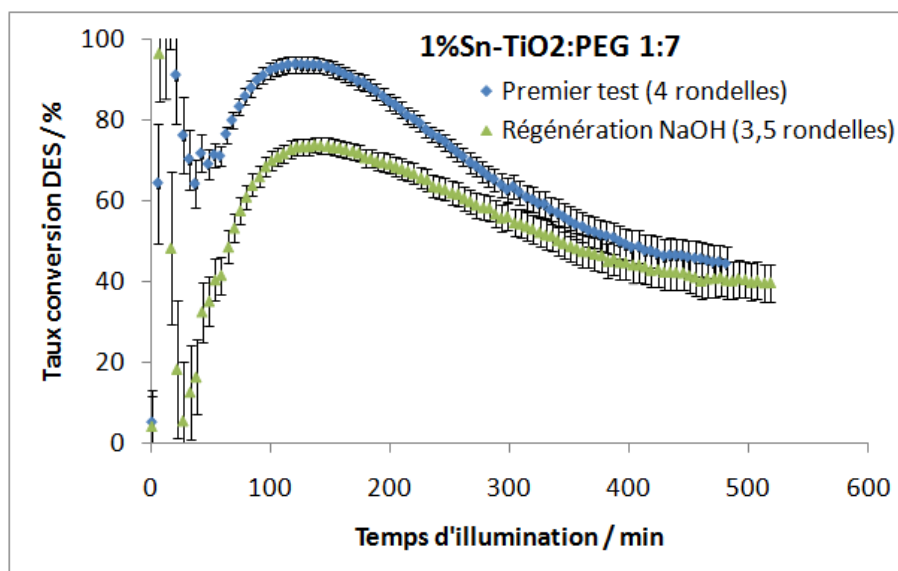


Figure 134 : Tests de dégradation du DES sous illumination UV-A de 1%Sn-TiO₂:PEG avec un rapport de 1:7 immobilisé sur 4 rondelles de mousse de β -SiC avant et après régénération à l'eau et à NaOH.

Le taux de conversion lors de la photo-oxydation du DES sous illumination UV-A par le catalyseur dopé à l'étain utilisé précédemment est présenté dans la Figure 134 avant et après régénération avec NaOH. Il est important de noter que lors de la régénération, une mousse de β -SiC s'est partiellement cassée, ce qui fausse les résultats du deuxième test, qui est en réalité réalisé avec « 3,5 » rondelles de mousse au lieu de 4. On constate une diminution de l'activité initiale, probablement causée par la perte d'une partie du catalyseur. Néanmoins, l'activité initiale est retrouvée après 300 min comme pour le test avec le catalyseur dopé au Ta. **La régénération des catalyseurs avec une solution de soude est donc efficace et permet de retrouver l'activité initiale du catalyseur, ainsi que l'activité sur des durées très longues de plus de 5h.**

3.3. Évolution des produits gazeux identifiés par GC-MS avant et après la régénération

Les différents composés gazeux identifiés par GC-MS ont été suivis pour les différents types de régénération pour expliquer pourquoi la régénération à la soude est plus efficace que celle à l'eau.

La concentration en CO_2 , DEDS et acétaldéhyde pour les tests de photo-oxydation du DES sous illumination UV-A pour les catalyseurs utilisés précédemment, avant et après régénération à l'eau puis avec NaOH, est présentée dans la Figure 135. Pour le CO_2 et l'acétaldéhyde, aucune différence n'est observée : la concentration est globalement la même et proportionnelle à l'activité du catalyseur. Pour le DEDS, sa concentration est deux fois plus élevée après la régénération à l'eau comparée aux deux autres tests. On peut penser qu'il restait du DEDS sur le catalyseur régénéré à l'eau et qu'il s'est désorbé lors du chauffage par la lampe UV-A, comme le DES. L'eau ne semble donc pas éliminer tous les composés organosoufrés présents à la surface du catalyseur.

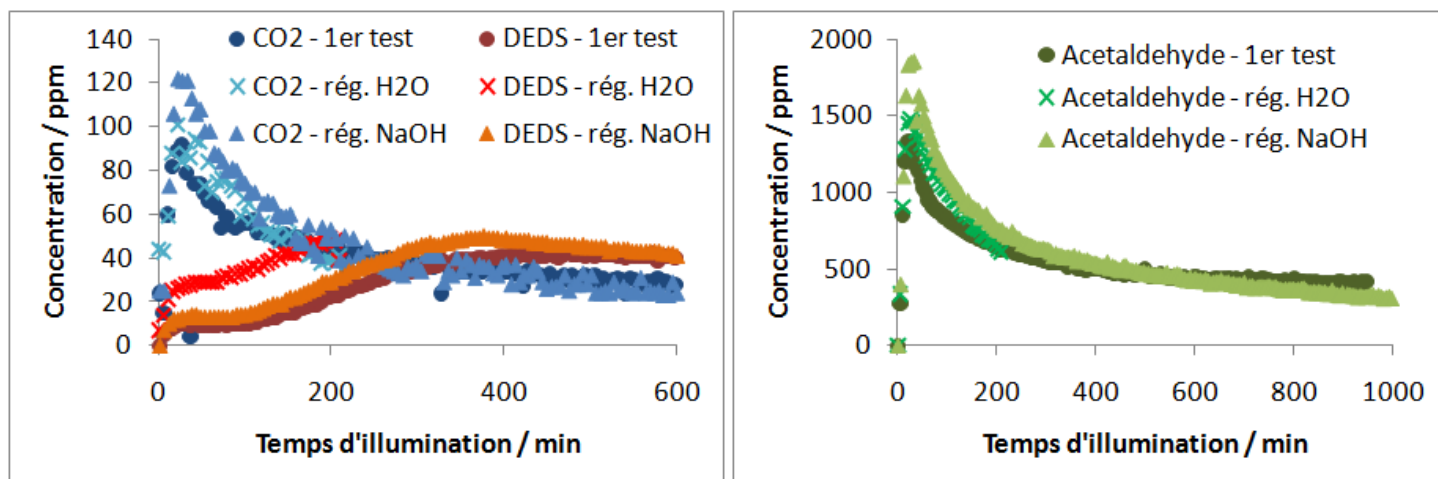


Figure 135 : Évolution de la concentration en CO_2 , DEDS (à gauche) et acétaldéhyde (à droite) en fonction du temps d'illumination lors de la dégradation du DES par 8%Ta- TiO_2 :PEG avec un rapport de 1:7 immobilisé sur 4 rondelles de mousse de β -SiC avant et après régénération à l'eau et à NaOH.

3.4. Analyse de la solution contenant les produits solubilisés lors de la régénération à la soude

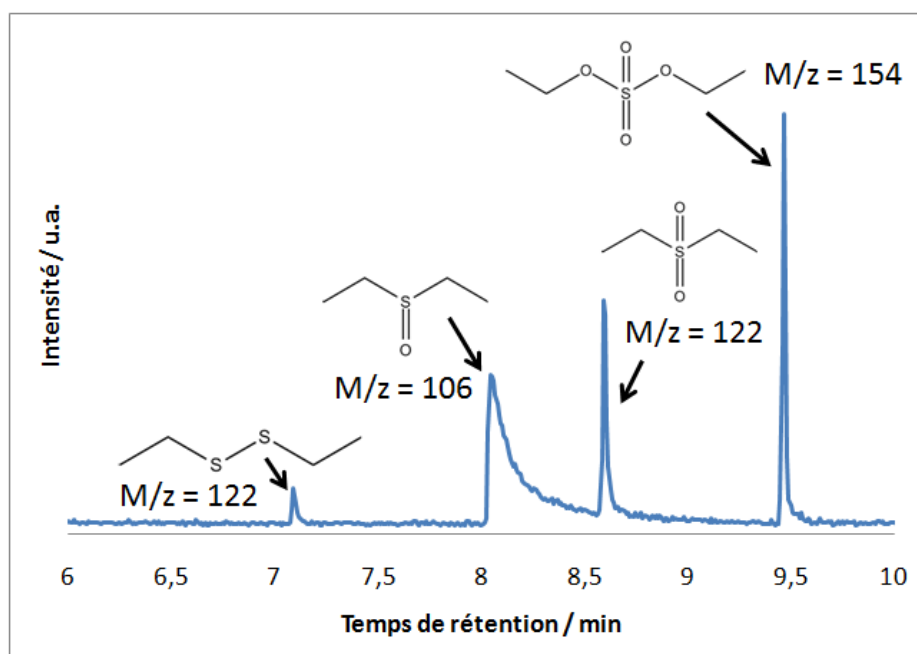


Figure 136 : Chromatogramme de la solution aqueuse de NaOH après l'immersion du TiO_2 dopé à 8% massique en Ta avec un ratio PEG: TiO_2 de 7 immobilisés sur 4 rondelles de mousse de β -SiC empoisonné pour le régénérer.

Les produits soufrés contenus dans la solution aqueuse de NaOH issue du lavage du TiO_2 dopé au tantale ont été analysés par GC-MS. Avec les matériaux pulvérulents, la concentration en composés présents dans la solution de rinçage était trop faible pour être analysée par cette technique. Avec les supports en β -SiC, cette concentration est plus importante et le chromatogramme correspondant est présenté dans la Figure 136. Il a été obtenu par une injection automatique de 2 μl de solution. La température de la colonne est maintenue à 40°C pendant 4 min, puis augmentée à jusqu'à 180°C avec une pente de 25°C/min suivi d'une isotherme à 180°C pendant 4 min.

Les produits observés sont du DEDS, de l'oxyde de diéthylsulfure, du diéthylsulfone et du diéthylsulfate. Le DEDS a déjà été observé en phase gazeuse. Les autres produits proviennent des étapes successives d'oxydation de l'atome de soufre du DES et n'avaient pas encore été clairement identifiés auparavant. Il pourrait s'agir de composés organosoufrés, déjà observés précédemment par OTP-MS (cf. page 174). Ces produits permettent de mieux cerner le mécanisme de photo-oxydation du DES qui sera détaillé dans la partie suivante.

4. Conclusion sur la photo-oxydation du DES sur les photocatalyseurs immobilisés sur mousse de β -SiC

La dégradation du DES par les photocatalyseurs immobilisés sur mousse de β -SiC n'est jamais totale. Elle reste cependant élevée après plusieurs heures d'illumination (contrairement aux matériaux pulvérulents) grâce à une désactivation moins importante. Le TiO_2 dopé à l'étain, avec un rapport PEG: TiO_2 de 7 possède la meilleure activité initiale (jusqu'à 90%) mais se désactive plus rapidement que le TiO_2 dopé au tantale avec le même rapport PEG: TiO_2 qui possède la meilleure activité sur la durée (40% après 800 min).

L'activité des catalyseurs est grandement influencée par les propriétés d'adsorption du support. En effet, les mousses de β -SiC adsorbent le DES et d'autres composés soufrés. Cette adsorption permet de limiter l'empoisonnement des catalyseurs et de conserver un taux de conversion intéressant même après une dizaine d'heures. La désorption du DES en début de test est cependant gênante dans le cas d'une dégradation de véritables agents chimiques toxiques. Il faudrait équiper le réacteur d'un système de refroidissement pour limiter cette désorption.

CHAPITRE 9 : Discussion sur les mécanismes de photo-oxydation du DES

Dans ce chapitre, nous proposerons un mécanisme possible pour la photo-oxydation du sulfure de diéthyle en phase gazeuse à partir de l'ensemble des produits identifiés dans nos conditions de test photocatalytique. Dans une seconde partie, nous discuterons de l'influence des différents catalyseurs sur les produits identifiés et sur le mécanisme de photo-oxydation. Nous tenterons également d'établir une corrélation entre les propriétés physico-chimiques de ces matériaux et leur activité photocatalytique.

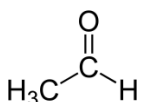
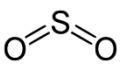
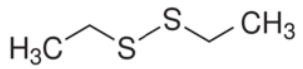
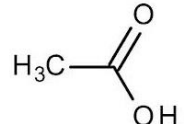
1. Récapitulatif Synthèse des produits identifiés

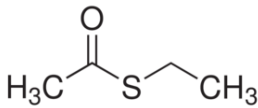
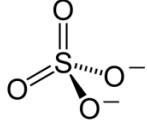
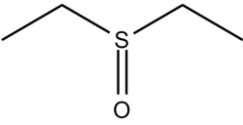
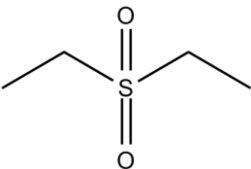
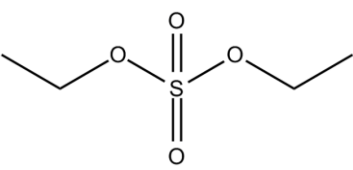
Les produits issus de la photo-oxydation du DES qui ont été identifiés lors des tests en phase gazeuse, ainsi que ceux présents à la surface des catalyseurs après tests sont répertoriés dans le Tableau 25. Ils peuvent être classés en 3 catégories :

- Les composés organosoufrés: le disulfure de diéthyle (DEDS), l'éthyl-thioacétate, le diéthylsulfoxyde, le diéthylsulfone et le diéthylsulfate.
- Les composés organiques sans soufre : l'acétaldéhyde et l'acide acétique.
- Les composés minéraux : le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre et les ions sulfates.

Ces composés ont tous été formellement identifiés par différentes techniques d'analyse. Cependant, d'autres composés auraient pu être produits durant la photo-oxydation du DES mais n'ont pas pu être identifiés par les techniques utilisées à cause d'un temps de vie trop faible de certains intermédiaires réactionnels, d'une concentration inférieure à la limite de détection ou encore parce que les méthodes d'analyse étaient mal adaptées à ces produits.

Tableau 25 : Récapitulatif des produits identifiés lors de la photo-oxydation du DES et sur les catalyseurs après test.

Nom	Molécule	Quantité observée	Localisation	Appareil d'analyse
Acétaldéhyde		600-2500 ppm	gaz	GC-MS
CO ₂	O=C=O	0-1000 ppm	gaz	GC-MS
SO ₂		0-200 ppm	gaz	GC-MS
Disulfure de diéthyle		0-200 ppm	gaz + surface	GC-MS
Acide acétique		traces	gaz	GC-MS

Nom	Molécule	Quantité observée	Localisation	Appareil d'analyse
Éthyl-thioacétate		traces	gaz	GC-MS
SO ₄ ²⁻		0,1-2% par rapport à la masse de catalyseur	surface	OTP-MS ATG IRTF
Diéthylsulfoxyde		≈ 0,1-2% par rapport à la masse catalyseur	surface	GC-MS OTP-MS ATG
Diéthylsulfone		≈ 0,1-2% par rapport à la masse de catalyseur	surface	GC-MS OTP-MS ATG
Diéthylesulfate		≈ 0,1-2% par rapport à la masse de catalyseur	surface	GC-MS OTP-MS ATG

2. Mécanisme de photo-oxydation du DES

Une proposition de mécanisme de photo-oxydation du DES est présentée sur la Figure 137 d'après les composés répertoriés dans le Tableau 25 et les mécanismes déjà publiés dans la littérature (cf. page 26).

Le DES peut être oxydé selon trois voies :

- 1- Par rupture de la liaison C-S par réaction avec un trou (h^+) (Voie 1)
- 2- Par oxydation du soufre par les radicaux OH^\bullet ou $O_2^{\bullet-}$ (Voie 2)
- 3- Par oxydation d'un carbone par les radicaux OH^\bullet ou $O_2^{\bullet-}$ (Voie 3)

Compte tenu de la faible concentration en éthyl-thioacétate, **la voie 3** est minoritaire par rapport aux deux autres et peut conduire à la formation des mêmes produits que la voie 2. Elle ne sera donc pas prise en compte dans la suite de la discussion.

Le mécanisme de la **voie 1** passe par la rupture de la liaison C-S du DES et explique la production de DEDS par recombinaison des radicaux libres formés. Le DEDS ne semble pas former d'autres produits disulfures car aucun autre composé contenant cette liaison n'a été identifié. Une rupture suivie d'une oxydation de la liaison S-S dans le DEDS selon le même mécanisme que la voie 2 est cependant envisageable. Cette voie ne nécessite qu'un trou (h^+) pour activer la réaction : elle est donc directe et ne demande pas de réactifs supplémentaires comme de l'eau ou de l'oxygène. C'est donc la voie privilégiée en présence

d'une faible concentration d'eau, de groupements hydroxyles ou d'oxygène adsorbés à la surface du catalyseur.

La **voie 2** est un mécanisme d'oxydation du soufre par des radicaux OH^\bullet ou $\text{O}_2^{\bullet-}$. Le soufre peut être oxydé partiellement en oxyde de soufre ou sulfone ou bien totalement en sulfate. Les radicaux libres sont eux-mêmes issus de l'oxydation de H_2O (pour OH^\bullet) par des trous (h^+) ou de la réduction de O_2 (pour $\text{O}_2^{\bullet-}$) par des électrons (e^-). Cette voie nécessite donc la présence d'eau ou de O_2 à la surface du catalyseur en concentration assez importante pour que les porteurs de charges n'interagissent pas avec d'autres réactifs.

Quelle que soit la voie suivie, le **carbone** restant est oxydé en acétaldéhyde, puis en acide acétique et enfin en CO_2 selon les conditions de test. Généralement, le CO_2 est prédominant en début de test et l'acétaldéhyde devient majoritaire après un certain temps d'illumination, qui dépend du catalyseur. La minéralisation du DES est donc partielle après un temps plus ou moins long d'irradiation et dépend de la nature du photocatalyseur.

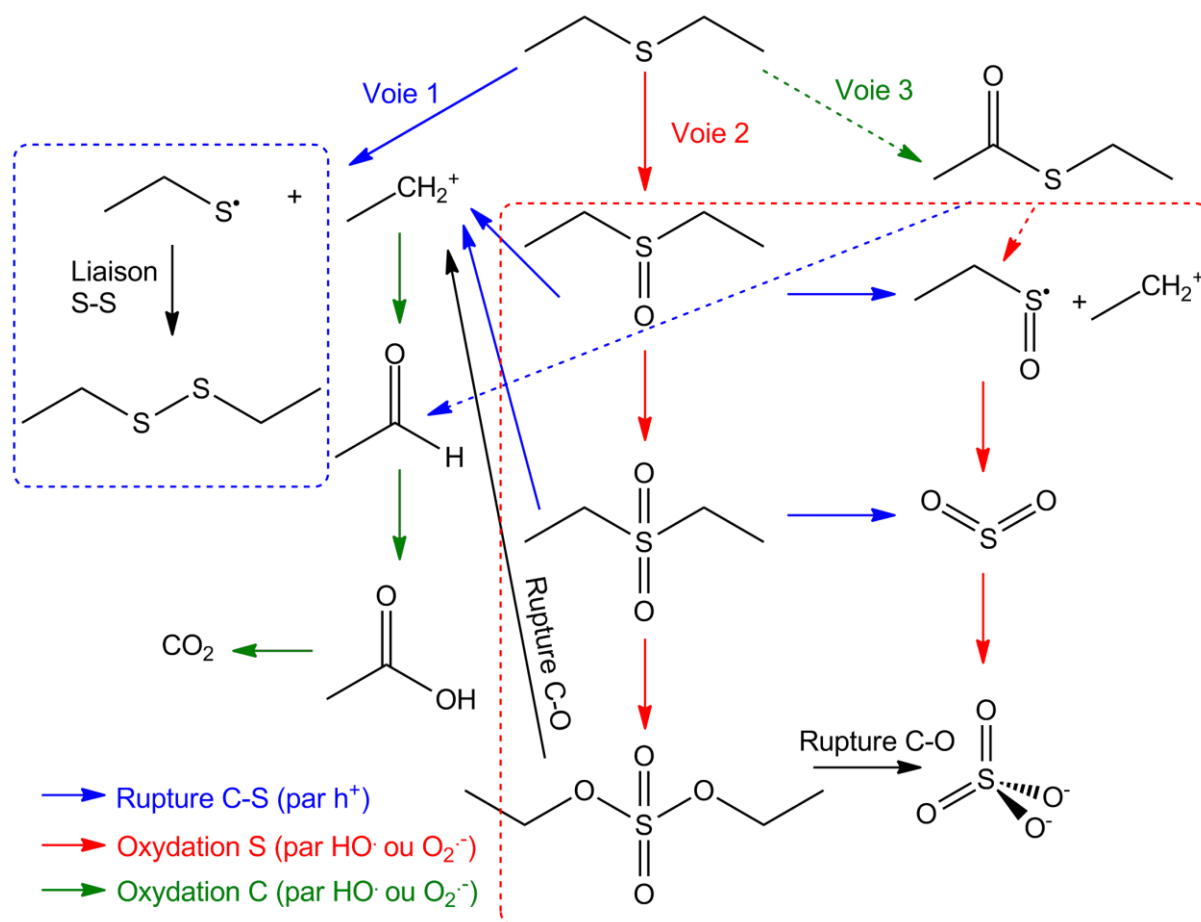


Figure 137 : Proposition de mécanisme de photo-oxydation du DES.

Lorsque le catalyseur n'est pas empoisonné, la voie 1 semble la voie privilégiée avec une minéralisation quasiment totale des produits organiques en CO_2 et en ions sulfates. C'est ce que l'on peut observer en début d'illumination, avant que le catalyseur ne se désactive (cf. page 163). Cependant, le CO_2 produit n'a pas une sélectivité de 100%, il y a donc des composés organosoufrés qui se forment et empoisonnent le catalyseur en plus des sulfates.

Lorsque le catalyseur est empoisonné et commence à se désactiver, la concentration en radicaux libres semble diminuer. En effet, la concentration en H₂O et O₂ adsorbés en surface diminue car les sites d'adsorption de ces molécules sont occupés et les radicaux libres rencontrent plus d'espèces à oxyder présentes en surface, comme les composés organosoufrés. La voie 1 devient la voie privilégiée, les produits formés sont en majorité du DEDS et de l'acétaldéhyde qui ne peuvent plus être minéralisés en CO₂. Comme ces deux produits peuvent se désorber de la surface du catalyseur, ils empoisonnent peu le catalyseur qui se désactive plus lentement que par la voie 2. Ce comportement est généralement observé après 1 heure de test (cf. page 163) mais cette durée dépend du catalyseur utilisé.

3. Influence des catalyseurs sur le mécanisme de photo-oxydation du DES

Dans cette thèse, plusieurs types de catalyseurs à base de TiO₂ ont été étudiés :

- TiO₂ P25 commercial, servant de référence
- TiO₂ synthétisé par voie sol-gel, servant de référence par rapport au TiO₂ dopé
- TiO₂ dopé au tantale, synthétisé par voie sol-gel
- TiO₂ dopé à l'étain, synthétisé par voie sol-gel
- TiO₂ synthétisé par voie sol-gel avec un porogène
- TiO₂ dopé au tantale, synthétisé par voie sol-gel avec un porogène
- TiO₂ dopé à l'étain, synthétisé par voie sol-gel avec un porogène
- Ces catalyseurs immobilisés sur des mousses de β-SiC

Le comportement des différents types de catalyseurs est détaillé vis-à-vis des observations marquantes reportées dans les chapitres précédents et du mécanisme de photo-oxydation du DES.

3.1. Dopage au tantale

Le dopage au Tantale du TiO₂ sol-gel augmente la surface spécifique du catalyseur, acidifie la surface, crée des défauts de structures dans la maille du TiO₂ et diminue significativement le taux de recombinaisons des porteurs de charges (cf. Chapitre 4).

Au niveau des produits gazeux formés, ces catalyseurs dopés au Ta entraînent la formation d'une quantité relativement faible d'acétaldéhyde (moins de 1000 ppm) mais plus importante de CO₂ (jusqu'à 400 ppm) par rapport aux autres catalyseurs. La quantité de carbone et de soufre provenant du DES converti, retrouvée en phase gazeuse, est très faible, d'où une concentration importante d'espèces sur la surface du catalyseur (qui garde néanmoins une très bonne activité) (cf. Chapitre 7).

La voie mécanistique 2 semble donc majoritaire pour les catalyseurs dopés au Ta. Il se pourrait que la concentration en radicaux libres soit assez élevée pour oxyder l'acétaldéhyde et les composés organosoufrés. Ces radicaux libres pourraient persister même après l'empoisonnement partiel du TiO₂, ce qui expliquerait l'activité remarquable de ces catalyseurs même après une heure d'illumination :

- i) Grâce au faible taux de recombinaison des charges qui peuvent donc atteindre les réactifs présents en surface, même s'ils sont moins nombreux (rapport $I_{40\text{ns}}/I_{\text{max}}$ de l'ordre de 0,8).
- ii) La concentration en H_2O pourrait être plus importante en surface car l'eau est aussi produite lors de la minéralisation de l'acétaldéhyde et des composés organosoufrés.
- iii) La concentration relativement faible en ions sulfates en surface (1/3 du soufre mesuré par OTP-MS page 179) remplacés par des composés organosoufrés qui pourraient occuper moins de sites actifs. En effet, les sulfates peuvent être monodentés sur deux atomes de Ti (cf. page 173) et donc occuper deux sites actifs au lieu d'un.
- iv) Les sites avec un atome de Ta auraient des propriétés différentes de ceux avec un atome de Ti car le Ta^{5+} a une charge plus importante que le Ti^{4+} . L'adsorption de composés organosoufrés oxydés pourrait être plus forte sur ces sites normalement peu photo-actifs, à cause de la charge du Ta (+5 au lieu de +4), et éviterait donc l'empoisonnement des sites actifs avec un atome de Ti comme dans la Figure 138. Il manque cependant une étude détaillée des interactions de surface (par XPS à haute résolution ou par RMN par exemple) pour prouver cette hypothèse.

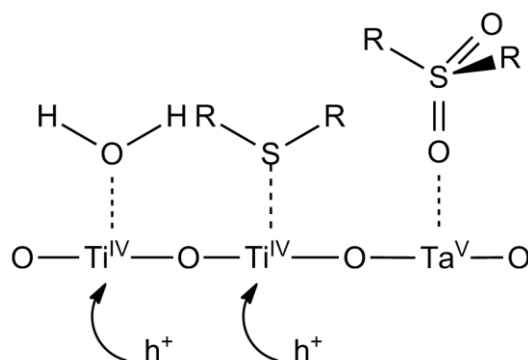


Figure 138 : Proposition de schéma d'adsorption des réactifs sur le TiO_2 dopé au Ta. R : groupement alkyle.

3.2. Dopage à l'étain

Le dopage à l'étain du TiO_2 augmente la surface spécifique du catalyseur, acidifie sa surface, crée des défauts de structures dans la maille du TiO_2 et augmente le nombre de porteurs de charges générées lors de l'activation du catalyseur (cf. Chapitre 7).

Au niveau des produits formés, les catalyseurs dopés à Sn les plus performants produisent une quantité importante de CO_2 (jusqu'à une heure), puis le carbone du DES éliminé est entièrement transformé en acétaldéhyde et en DEDS. La quantité de carbone et de soufre provenant du DES converti, retrouvée en phase gazeuse, est bien plus importante que dans le cas du dopage au Ta (cf. Chapitre 7).

Les catalyseurs dopés à l'étain semblent donc privilégier la voie 2 pendant la première heure de test avec une proportion importante de composés organiques minéralisés en CO_2 et en ions sulfates. Cependant, lorsque le catalyseur se désactive, la voie 1 semble prédominante. Ce comportement pourrait être expliqué de la façon suivante :

- i) La quantité importante de porteurs de charges qui peut générer de nombreux radicaux en début de réaction. Ils vont donc oxyder rapidement tous les produits

organiques présents à la surface, en CO_2 et ions sulfates, d'où une activité importante en début de test.

ii) Les sulfates et les composés organosoufrés produits en quantité importante bloqueraient ainsi de nombreux sites actifs du catalyseur d'où une désactivation plus rapide.

iii) contrairement au Ta^{5+} , Sn^{4+} a la même charge que Ti^{4+} , il ne devrait pas y avoir de préférence d'adsorption importante sur les sites du Ti^{4+} ou de Sn^{4+} . Par rapport aux catalyseurs non dopés, la surface du catalyseur étant plus acide, il y a plus de composés organosoufrés présents en surface par masse de catalyseur équivalente (perte de masse la plus importante en ATG page 175).

3.3. Ajout de porogène

L'ajout de PEG dans la synthèse du TiO_2 augmente la surface spécifique du catalyseur et le volume des pores. Il facilite la transition anatase-rutile à plus faible température, d'où la présence de rutile dans certains catalyseurs, surtout ceux dopés à Sn (cf. Chapitre 5).

plus élevée (cf. page 165). Cette augmentation de concentration peut être due à une plus grande quantité de DES adsorbée avant l'activation du catalyseur, grâce à sa surface spécifique plus élevée. Ce DES serait ensuite dégradé en même temps que le DES arrivant par flux continu et générerait ainsi plus de produits de réactions.

Les bilans carbone et soufre en sortie de réacteur sont extrêmement faibles (cf. page 170). Ceci peut aussi s'expliquer par la grande surface spécifique des catalyseurs permettant d'adsorber plus de molécules organosoufrées sans bloquer tous les sites d'adsorption. La différence d'activité entre les catalyseurs dopés à Sn synthétisés avec et sans PEG (cf. page 160), peut s'expliquer par :

(i) Une surface spécifique plus élevée qui limite la désactivation du catalyseur due à son activité initiale « trop » importante qui produit « trop » de produits qui empoisonnent la surface.

(ii) La présence de TiO_2 rutile en contact intime avec TiO_2 anatase qui permettrait un transfert vectoriel des charges (transfert des électrons vers l'anatase et des trous vers le rutile, cf. page 45), ce qui limite les recombinaisons de charges.

3.4. Immobilisation sur un support en β -SiC

Dans cette thèse, il a été montré que le DES pouvait s'adsorber à la surface des mousses de β -SiC (cf. page 187). Il est aussi probable qu'il puisse adsorber d'autres composés soufrés. Bien qu'il soit difficile de comparer directement les catalyseurs immobilisés sur des supports en β -SiC avec les catalyseurs pulvérulents (les conditions de test sont différentes), quelques commentaires sont cependant possibles.

Le CO_2 , le DEDS et le SO_2 sont présents en très faible quantité et à l'état de traces pour le SO_2 tandis que la concentration en acétaldéhyde est élevée. Le bilan carbone et soufre en phase gazeuse est relativement faible par rapport aux catalyseurs non supportés (cf. page 194). La minéralisation du DES en CO_2 et SO_2 semble donc être une réaction très minoritaire.

L'activité des catalyseurs ayant déjà été testée, la présence du support semble être la cause de ce phénomène.

Pour la formation de CO_2 par oxydation de l'acétaldéhyde, il est nécessaire que ce dernier soit adsorbé assez longtemps en surface du catalyseur pour être exposés aux radicaux libres. Il serait possible que l'acétaldéhyde ait une adsorption plus faible sur les catalyseurs supportés.

Le SO_2 pourrait avoir disparu pour la même raison que le CO_2 . Cependant, peu de produits soufrés ont été retrouvés en phase gazeuse. On peut penser que (i) soit le SO_2 aurait été converti en sulfates car le catalyseur est très actif ou (ii) soit les composés soufrés formés sur le TiO_2 auraient migrés vers le support en $\beta\text{-SiC}$, ce qui limiterait la désactivation du catalyseur mais empêcherait leur minéralisation par le catalyseur activé.

La faible désactivation des catalyseurs immobilisés sur des mousses de $\beta\text{-SiC}$ (cf. page 192) pourrait être expliquée par la plus grande surface spécifique des catalyseurs, en synergie avec la masse plus importante de catalyseur introduite dans le réacteur par unité de volume (1 g au lieu de 200 mg) et la présence du support, ainsi que le possible transfert de composés qui empoisonnent la surface du TiO_2 à la surface du $\beta\text{-SiC}$.

4. Conclusion de la discussion

D'après les espèces observées, l'élimination du DES est effectuée par photo-oxydation en suivant principalement deux voies :

- La rupture d'une liaison C-S qui produit de l'acétaldéhyde et du disulfure de diéthyle. Cette voie est majoritaire lors de la phase de quasi-équilibre du test, après plusieurs heures d'illumination. Les composés produits s'adsorbent peu à la surface du catalyseur et ne le désactivent pas. Le rejet de ces gaz dans l'air est cependant toxique à forte dose (plus nocifs que le DES mais moins nocif que des agents chimiques).
- L'oxydation du soufre en sulfoxyde puis sulfone et enfin organosulfate, avec ou sans perte des groupements éthyle. Cette oxydation produit des composés qui s'adsorbent fortement sur le catalyseur et le désactive. Cette voie est prédominante lors du début de chaque test. Pour les catalyseurs dopés au tantale, elle a l'avantage de ne générer que des produits minéralisés comme CO_2 et SO_2 en phase gazeuse qui sont relativement peu nocifs comparés aux produits d'origine. Cependant la désactivation du catalyseur nécessite une régénération régulière.

L'oxydation totale du DES en sulfate permet d'éviter le relargage de produits toxiques mais désactive le catalyseur. Une oxydation partielle mais avec un catalyseur ayant une forte surface spécifique et une surface acide qui permet une meilleure adsorption peut permettre de « bloquer » les espèces toxiques à la surface du catalyseur et garder une bonne activité. La régénération des catalyseurs après son utilisation reste indispensable.

Conclusion générale

Ce travail consacré à la dégradation d'agents chimiques et de polluants par photocatalyse nous a permis de synthétiser, de caractériser et de tester différents catalyseurs à base de TiO_2 modifiés par : (i) dopage au tantale, (ii) dopage à l'étain ou (iii) ajout de porogène, le polyéthylène glycol (PEG) lors de la synthèse. L'objectif de ces modifications est d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO_2 pour l'élimination d'agents chimiques en phase gazeuse (voire aqueuse).

Les catalyseurs à base de TiO_2 ont été synthétisés par voie sol-gel, pour permettre l'ajout de précurseur de dopants et de PEG en quantités contrôlées. Plusieurs teneurs massiques en dopant ont été testées (de 0 à 8%) ainsi que deux températures de calcinations (380°C et 500°C). Cette température de calcination impacte peu la cristallinité, mais modifie la taille moyenne des cristallites. Les atomes de tantale (Ta^{5+}) et d'étain (Sn^{4+}) sont bien insérés dans la maille du TiO_2 (anatase), quelle que soit la teneur en dopant. Une teneur minimale de 1% est généralement nécessaire pour induire un changement dans les propriétés du TiO_2 . Le dopage du TiO_2 entraîne une augmentation de sa surface spécifique : plus la concentration en dopant est élevée, plus elle augmente. Ainsi la surface spécifique du TiO_2 passe de 30 m^2/g à 80 m^2/g pour un dopage à 8% massique en Ta ou Sn. Le dopage acidifie la surface du TiO_2 , ce qui entraîne une baisse du point isoélectrique à un pH de 3,9 pour le tantale et de 3,5 pour l'étain. Il y a cependant plus de défauts de structure dans les catalyseurs dopés, avec l'apparition d'une absorption lumineuse entre 400 et 500 nm qui donne une couleur jaune aux catalyseurs. Cependant, nous n'avons pas observé de diminution très significative de l'énergie de la bande interdite du TiO_2 dopé (3,1 eV pour le dopage au tantale et 2,95 eV pour celui à l'étain), ce qui limitera leurs utilisations sous lumière visible. La plus grande différence entre les deux dopages réside dans la génération et les recombinaisons des porteurs de charges : le dopage au tantale diminue le taux de recombinaison, alors que le dopage à l'étain augmente le nombre de porteurs de charge générés sous la même illumination. L'ajout de PEG en grande quantité (de 1x à 7x plus que la masse de TiO_2) augmente la surface spécifique jusqu'à 120 m^2/g pour les catalyseurs dopés ainsi que le volume de pores (de 0,2 sans PEG à 0,5 cm^3/g avec PEG). Une température de calcination minimum de 500°C est nécessaire pour éliminer le PEG. L'ajout de PEG combiné au dopage à l'étain fait apparaître la phase rutile du TiO_2 .

Les catalyseurs pulvérulents déposés sur les parois du photoréacteur ont été testés vis-à-vis de la dégradation du sulfure de diéthyle (DES, un simulant de l'ypérite). Les expériences sont effectuées en phase gazeuse sous un flux continu à une concentration de 1200 à 1400 ppm à 150 ml/min sous illumination UV-A. Tous les catalyseurs sont capables de dégrader le DES avec cependant des comportements différents. Ainsi, pour le dopage au tantale, tous les catalyseurs avec une teneur supérieure à 1% massique ont une activité similaire, supérieure à celle de la référence TiO_2 P25, et les meilleures activités sont obtenues avec une température de calcination de 500°C. Le catalyseur dopé à l'étain qui présente la meilleure activité est celui avec une teneur de 1% massique et calciné à 380°C. L'ajout de PEG améliore l'activité des catalyseurs en limitant leur désactivation. En combinant l'ajout de PEG avec le dopage, ces catalyseurs gardent un taux de conversion à plus de 80% pendant 3h, ce qui constitue une activité très intéressante. Les produits gazeux

issus de la dégradation du DES sont majoritairement le CO₂, l'acétaldéhyde, le SO₂ et le disulfure de diéthyle. En début de test, seul le CO₂ est présent. Ensuite, lorsque le catalyseur se désactive, ce gaz disparaît au profit des autres composés. Le bilan carbone et soufre en phase gazeuse n'est pas total, il y a donc des composés restant à la surface du catalyseur qui sont responsables de sa désactivation. Ces produits ont pu être analysés et quantifiés : ils représentent de 0,5 à 4% de la masse du catalyseur. Les catalyseurs dopés au tantale et à l'étain retiennent une quantité plus importante de produits en surface. Ces composés sont principalement des ions sulfates et des produits organosoufrés.

Quelques tests ont été réalisés sous illumination solaire sous un flux continu à une concentration de 600 à 700 ppm de DES à 100 ml/min. Tous les catalyseurs ont pu dégrader au moins partiellement le DES. Cependant, ceux dopés à l'étain ont une meilleure activité que les autres. Ceci est dû à une meilleure absorption dans le début du visible, surtout avec l'ajout de PEG qui conduit à la formation de rutil. Les produits observés sont similaires aux tests sous illumination UV-A.

Les catalyseurs pulvérulents ont été immobilisés sur des mousses alvéolaires en β-SiC. Après un traitement à l'acide des mousses, un système automatisé a permis d'imprégner le support d'une dispersion de TiO₂ par trempes successives (méthode de « dip-coating ») avec un lavage à l'éthanol entre chaque trempe. L'immobilisation est complétée par une calcination à 380°C. Des tests de dégradation du DES ont été réalisés avec les meilleurs catalyseurs (8%-TiO₂:PEG 1:7 et 1%-TiO₂:PEG 1:7) immobilisés sur les mousses de β-SiC sous un flux continu à une concentration de 1200-1500 ppm de DES à 125 ml/min. Malgré une désorption du DES dans la première heure d'illumination, une activité relativement importante (taux de conversion de 40%) est conservée pendant plus de 7 heures, avec seulement 4 « rondelles » de mousses. Les catalyseurs peuvent être totalement régénérés en les immergeant dans une solution de soude à 10⁻² mol/L et en les séchant à 100°C, sans perte apparente de catalyseur.

D'après les principaux résultats, **le DES est oxydé selon deux mécanismes** : (i) Une oxydation directe du soufre par des radicaux libres qui conduit à la formation de SO₂, d'ions sulfates et de produits organosoufrés. (ii) Une rupture de la liaison C-S du DES par réaction avec un trou formant principalement du disulfure de diéthyle. Le premier mécanisme (i) évite le relargage de produits gazeux soufrés en sortie de réacteur puisque la plupart des composés soufrés (sauf le SO₂) sont adsorbés ou déposés sur la surface du catalyseur. Ce chemin est donc à privilégier dans le but de dégrader des agents chimiques en limitant l'émanation de produits toxiques. De plus, le taux de conversion semble meilleur avec ce chemin qui est majoritaire dans la première heure d'illumination. Cependant, il mène inéluctablement à la désactivation du catalyseur qui doit être régénéré régulièrement. La désactivation du catalyseur privilégierait le chemin (ii) puisque le mécanisme est plus simple car il y a peu de sous-produits intermédiaires (en tout cas identifiés). Il a l'avantage de ne générer que des produits gazeux qui ne désactivent donc pas le catalyseur. Cependant, ces sous-produits sont généralement toxiques à forte dose (mais bien moins dangereux que les agents chimiques à éliminer). Les catalyseurs dopés au tantale sembleraient adsorber différemment les composés organosoufrés, ce qui limiterait leur désactivation et permettrait de garder la voie (i) majoritaire. Ces catalyseurs sont donc à privilégier pour la dégradation des agents chimiques soufrés sous illumination UV-A.

La démarche mise en œuvre dans cette thèse (dopage au Ta et à Sn, ajout de porogène, immobilisation sur un support macroscopique de β -SiC) a permis d'élaborer un média photocatalytique performant. Ces média, intégrés dans des réacteurs photocatalytiques permettent l'élaboration d'un prototype de traitement (ou décontamination) de l'air vis-à-vis d'agents chimiques.

Perspectives

Les systèmes étudiés sont ainsi opérationnels pour la dégradation du DES, il faudrait les tester à présent avec de l'ypérite ou d'autres agents chimiques réels pour être sûr de leur efficacité en conditions réelles. Ils pourraient aussi être appliqués à d'autres types d'agents chimiques comme les « moutardes » à l'azote ou les organophosphorés. Quelques tests préliminaires ont été réalisés en phase aqueuse (cf. annexe page 215) et présentent des résultats différents des tests effectués en phase gazeuse. Une étude approfondie de ces résultats serait nécessaire pour utiliser les catalyseurs synthétisés dans cette thèse en phase aqueuse. Les catalyseurs pourraient aussi être utilisés pour d'autres types d'applications comme des textiles auto-décontaminants, la dépollution de l'air ou de l'eau activée par des rayonnements solaires pour les catalyseurs dopés à l'étain.

Un co-dopage cationique-anionique Ta/N ou Sn/N pourrait être étudié sur les catalyseurs dopé au tantale ou à l'étain. Il consisterait à réaliser une seconde étape de dopage anionique (remplaçant O^{2-} par N^{3-} dans la maille de TiO_2) après la première étape de dopage cationique. En effet, l'hybridation des orbitales de l'azote avec les orbitales du Ta ou de Sn peut augmenter l'absorption du catalyseur dans le visible (cf. page 48). Ces catalyseurs auraient une bonne activité, y compris sous UV-A, d'après la littérature mais sont difficiles à synthétiser à cause du dosage délicat du rapport cation/anion et de l'insertion compliquée de l'azote dans la maille du TiO_2 .

Des tests préliminaires d'un prototype intégrant 6 ou 12 rondelles de mousses photocatalytiques ont été réalisés dans une chambre environnementale de $2m^3$ fonctionnant en recirculation de DES à $100 m^3/h$ (Figure 139). Une diminution de la contamination de 20% a été observée au bout de 5h de test. Le réacteur intégrant les catalyseurs supportés pourrait encore être optimisé de différentes façons. Tout d'abord, toute la dimension « génie des procédés » est à optimiser et à modéliser (mais ce n'était pas l'objet de la thèse). De plus, la quantité optimale de catalyseur n'a pas été déterminée, il faudrait ajouter plus de catalyseur et vérifier si l'on peut arriver à une conversion totale du DES dans des conditions proches de la réalité. Un système de refroidissement pourrait être intégré au réacteur pour limiter les déséquilibres d'adsorption/désorption qui s'opèrent lorsque la lampe est allumée ou éteinte et éviter ainsi la désorption du composé à dégrader en début de test. Ce prototype mériterait à présent d'être évalué vis-à-vis de la dégradation d'agents chimiques réels.

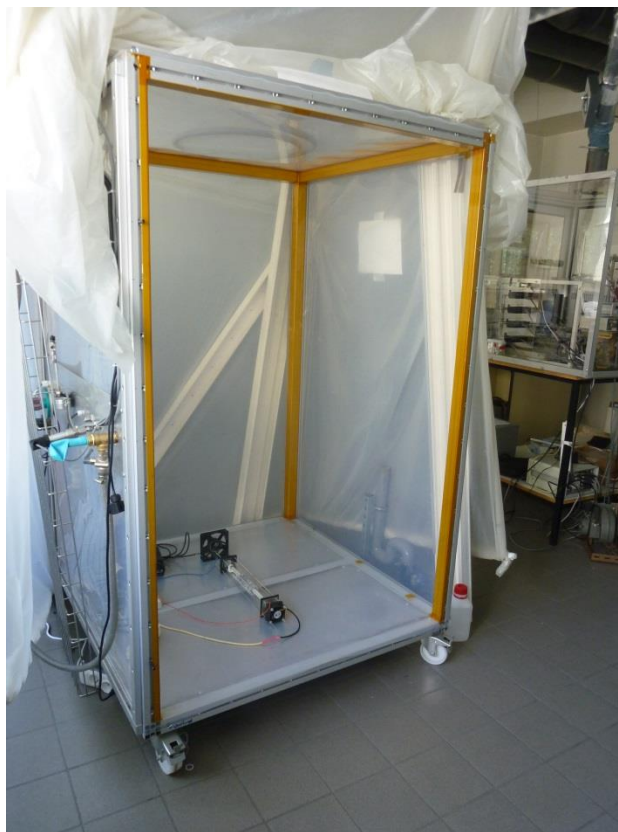


Figure 139 : Photographie de la chambre d'environnement de 2m³ avec le réacteur photocatalytique à l'intérieur.

En conclusion, cette étude a montré l'efficacité d'un dopage au tantale ou à l'étain du TiO₂ avec l'ajout d'un porogène pour la dégradation du sulfure de diéthyle sous illumination UV-A et solaire. L'immobilisation du TiO₂ sur un support en β -SiC a permis de s'approcher d'un prototype qui pourrait permettre l'utilisation de ces catalyseurs comme purificateur d'air dans des milieux contaminés par des agents chimiques.

ANNEXE : Premiers résultats concernent l'évaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs à base de Ta-TiO₂ et Sn-TiO₂ en phase aqueuse

Nous avons montré que certains matériaux photocatalytiques à base de TiO₂ dopés au Ta ou à Sn, et modifiés ou non par l'ajout d'un porogène présentent des propriétés photocatalytiques performantes vis-à-vis de l'élimination de simulant d'agents chimiques dans l'air. Par conséquent, nous avons également souhaité évaluer les performances de ces matériaux en phase liquide.

Le DES ne pouvant être utilisé en phase liquide (insoluble), il a fallu identifier une autre molécule modèle. Dans un premier temps, la molécule de (2-chloroéthyl)benzène a été utilisée comme simulant d'agent chimique de guerre dans l'eau. Malheureusement, nous avons constaté que cette molécule subissait des phénomènes d'hydrolyse. Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser une molécule modèle standard en phase liquide, le 4-chlorophénol (Figure 140).

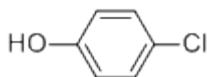


Figure 140 : Molécule de 4-chlorophénol

1. Procédés et mode opératoires

Les activités photocatalytiques des échantillons de TiO₂ dopé au Ta et TiO₂ dopé à Sn ont toutes été déterminées dans les mêmes conditions. Dans un bécher de 100 ml dont les parois ont été recouvertes d'un film d'aluminium pour réfléchir un maximum de photons, on pèse 10 mg de photocatalyseur. 100 ml d'une solution de 4-chlorophénol (4-CP = 10 mmol/L) est versée dans le bécher contenant le catalyseur. Le 4-chlorophénol est un cycle benzylique doté d'une fonction alcool et d'un chlore souvent utilisé pour évaluer les performances de photocatalyseurs. L'ensemble est placé sous agitation magnétique 60 min dans le noir pour que l'équilibre d'adsorption soit établi.

Pour finir, le réacteur est mis sous agitation vive dans la chambre solaire, puis des prélèvements de 2 ml ont lieu à des instants donnés. Pour les manipulations dans le visible, un filtre anti UV qui coupe à 420 nm est placé au-dessus du bécher. L'ensemble est refroidi dans un cristalliseur avec de la glace, pour limiter l'évaporation. La concentration en 4-CP restante est analysée (après 30 min de centrifugation à 5300 t/min), par spectroscopie UV-Vis à la longueur d'onde de 248 nm.

2. Tests préliminaires avec TiO₂-P25

2.1. Résultats sous illumination UV-visible

Des essais préliminaires sur le dioxyde de titane P25 ont été réalisés afin de déterminer la concentration optimale en catalyseur. La gamme de concentration utilisée s'étale de 0,1 à 1 g/L. Les résultats des cinétiques de dégradation sur la solution de 4-CP (C=10mmol/L) apparaissent dans la Figure 141.

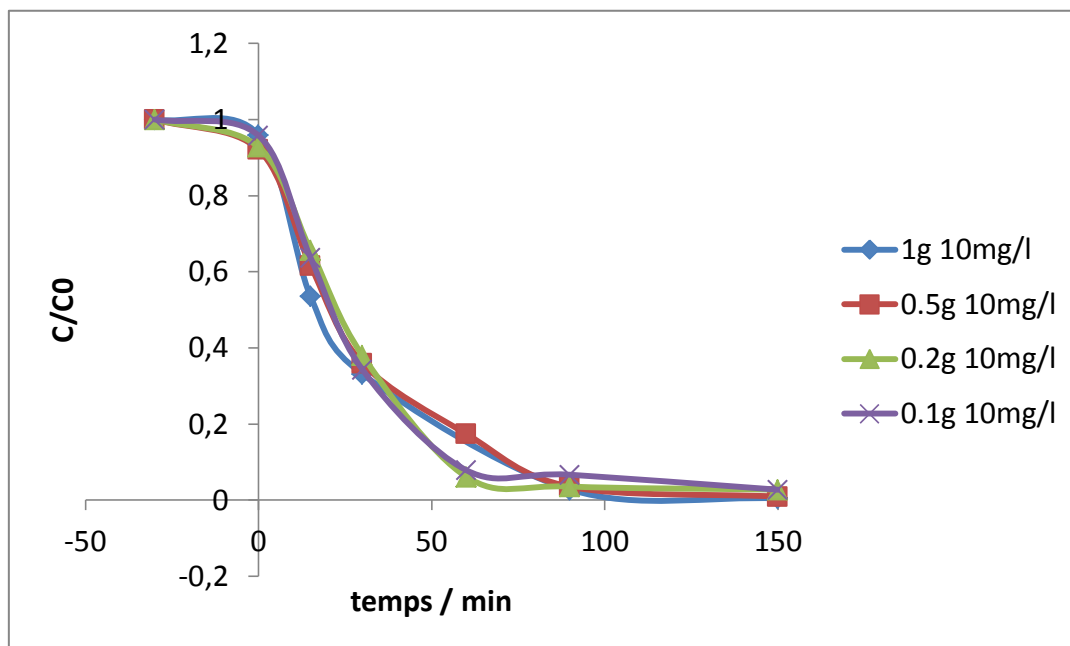


Figure 141 : Évolution des rapports C/C₀ pour le TiO₂ P25 en fonction de la concentration en TiO₂-P25.

On constate que dans nos conditions, la concentration en catalyseur influe peu sur la vitesse de réaction. En effet, dans la figure 1 on peut voir que toutes les courbes sont presque superposées. Cela veut dire que le TiO₂ P25 est très efficace et qu'il faut peu de catalyseur pour dégrader totalement le 4-CP. Pour la suite de l'étude, nous fixerons donc la concentration en matériau photocatalytique à **0,1 g/L**.

2.2. Résultats sous illumination visible

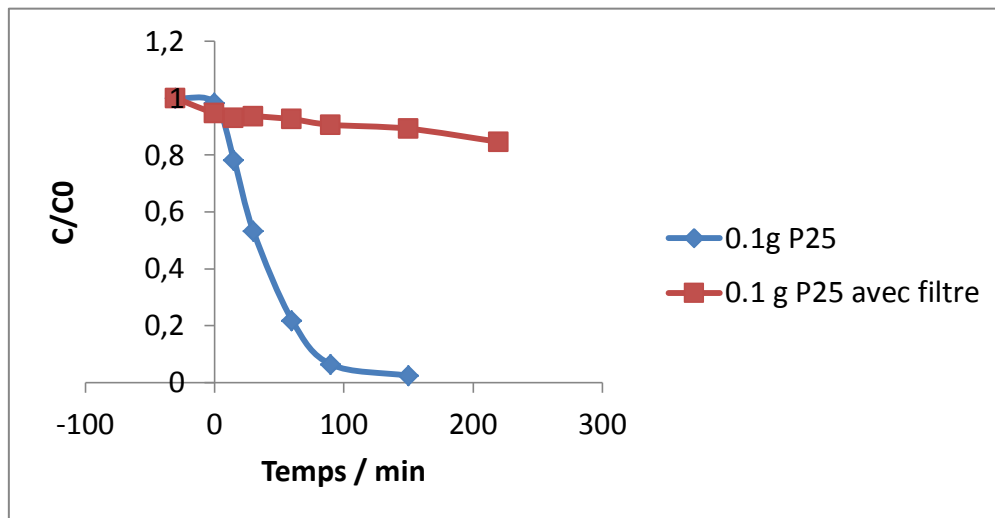


Figure 142 : Évolution du rapport C/C0 pour le TiO₂ P25 en fonction du temps, avec (UV-Vis) et sans filtre (Vis) ($C_{4-CP} = 10\text{mmol/l}$).

Les tests précédents ont été réalisés sous illumination solaire, donc en présence d'une fraction d'UV-A, nous avons également testé le TiO₂ P25 sous rayonnement visible en plaçant un filtre SCHOTT GG420 qui coupe les longueurs d'ondes en dessous de 420 nm. Sur la Figure 142, on voit bien que le TiO₂ P25 n'est pas du tout activé avec $\lambda > 420\text{ nm}$. Ce test servira de témoin permettant de comparer les résultats des manipulations avec les catalyseurs dopés au tantale et à l'étain.

2.3. Évaluation des performances photocatalytiques du TiO₂ dopé au tantale

2.3.1. Sous illumination UV-Visible

Dans un premier temps, nous avons testé les échantillons calcinés à 380°C. On peut voir que la teneur massique en tantale influe sur la cinétique de dégradation. Ainsi le meilleur des catalyseurs dans cette gamme est le TiO₂ dopé à 0,5% massique de tantale (Figure 143).

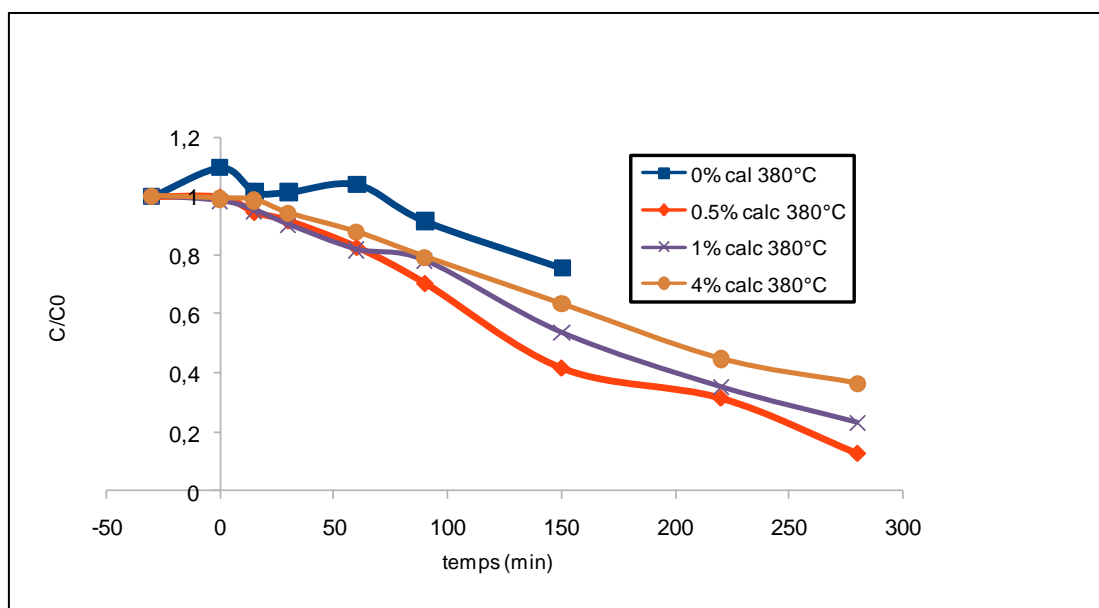


Figure 143 : Évolution du rapport C/C0 pour le TiO₂ dopé au Ta en fonction du temps, sous irradiation UV-Visible (C_{4-CP} = 10mg/l).

Afin de montrer l'effet de la température de calcination, nous avons testé une série de TiO₂ dopé au Ta et calcinés à 500°C. (Figure 144)

Premièrement, on remarque que le TiO₂ non dopé calciné à 500°C est plus performant que l'échantillons calciné à 380°C. D'autre part, contrairement aux Ta-TiO₂ calcinés à 380°C, c'est le TiO₂ dopé à 4% qui possède la meilleure activité sous UV-A.

Nous retiendrons que sur les 8 échantillons testés, le meilleur est celui calciné à **500°C à un taux de 4% en tantale.**

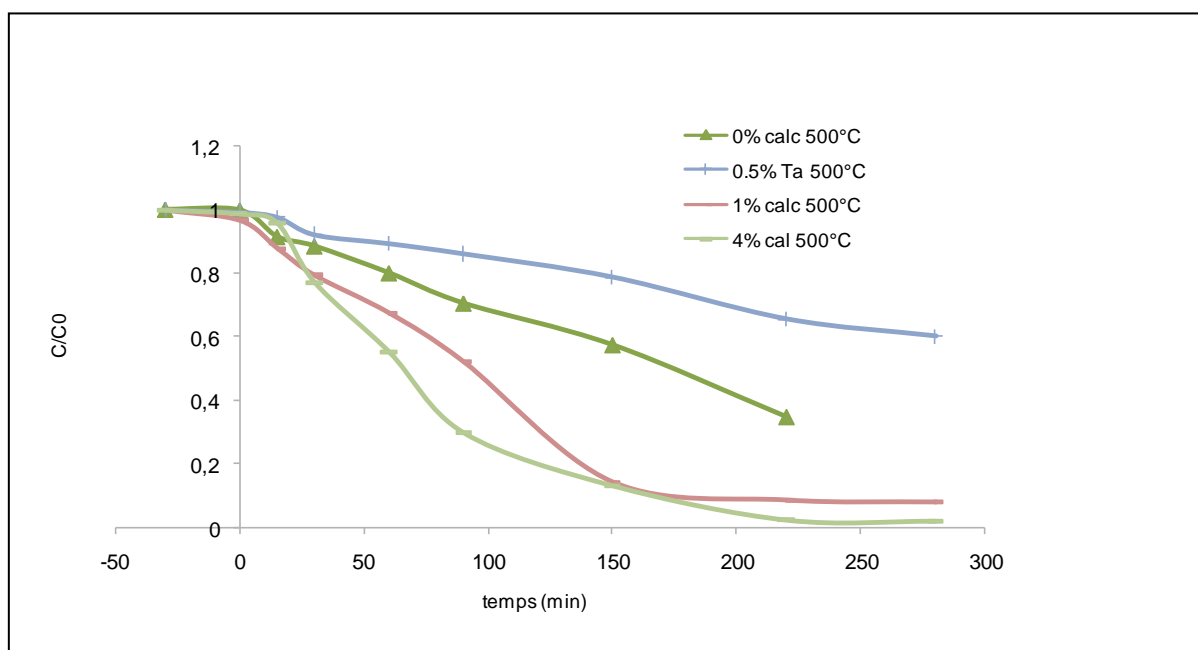


Figure 144 : Évolution du rapport C/C0 pour le TiO₂ dopé au Ta en fonction du temps, sous irradiation UV-Visible (C_{4-CP} = 10mg/l)

2.3.2. Sous illumination visible

Pour déterminer leurs activités dans le domaine du visible, les échantillons précédents sont testés avec un filtre coupant les longueurs d'onde émises par la lampe à $\lambda > 420$ nm. Les courbes de la Figure 145 représentent les cinétiques de dégradation de l'ensemble des catalyseurs dopés au tantale dans ces conditions.

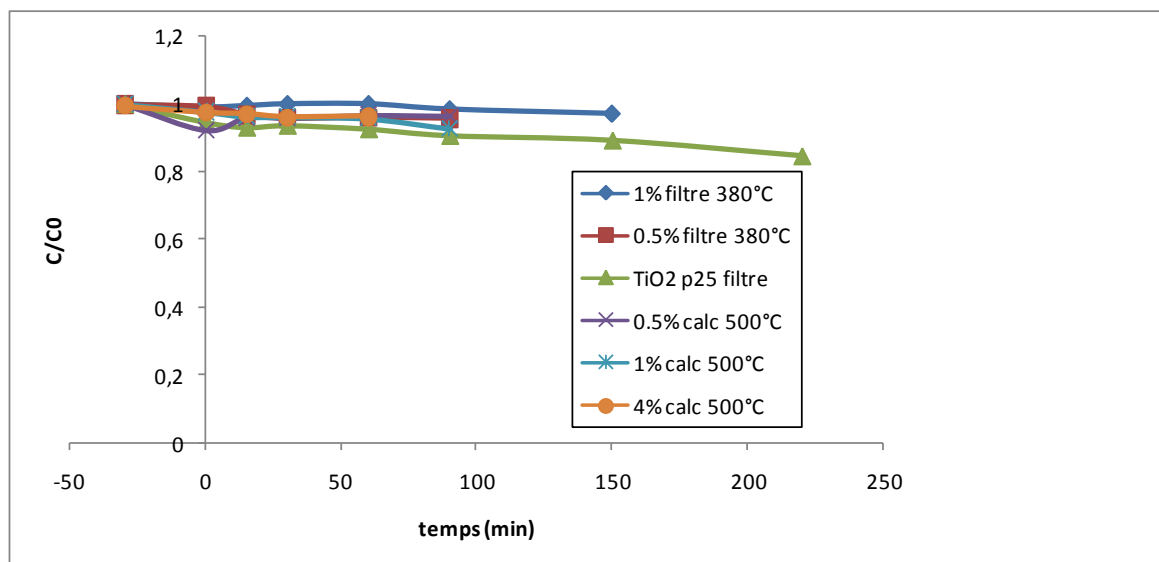


Figure 145 : Évolution du rapport C/C₀ pour les catalyseurs dopés au Ta, en fonction du temps, sous $\lambda > 420$ nm ($C_{4-CP} = 10$ mmol/l).

Les résultats ne montrent aucune activité photocatalytique sous irradiation visible.

2.4. Évaluation des performances photocatalytiques du TiO₂ dopé à l'étain

2.4.1. Sous illumination UV-Visible

Les catalyseurs dopés à Sn (à des teneurs variant entre 0,5 et 4% massiques) et calcinés à 380°C ont également été évalués (Figure 146).

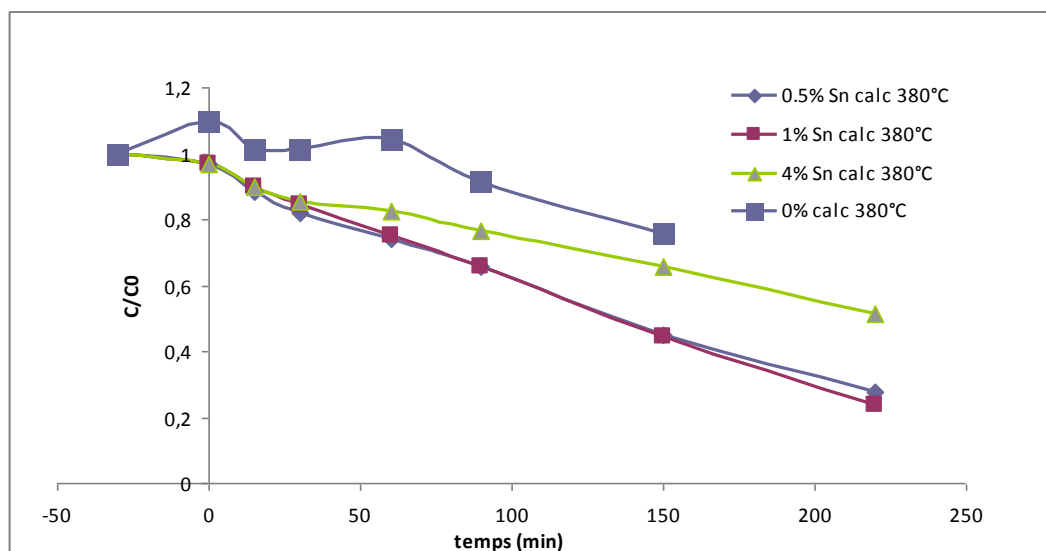


Figure 146 : Évolution du rapport C/C₀ pour le TiO₂ dopé au Sn en fonction du temps, sous UV-visible (C_{4-CP} = 10mmol/l).

Les résultats montrent un optimum de 0,5% en étain et il semble qu'il ne soit pas nécessaire d'augmenter davantage la quantité d'étain par rapport au TiO₂. Ce résultat est similaire à celui obtenu avec le tantale.

2.4.2. Sous illumination visible

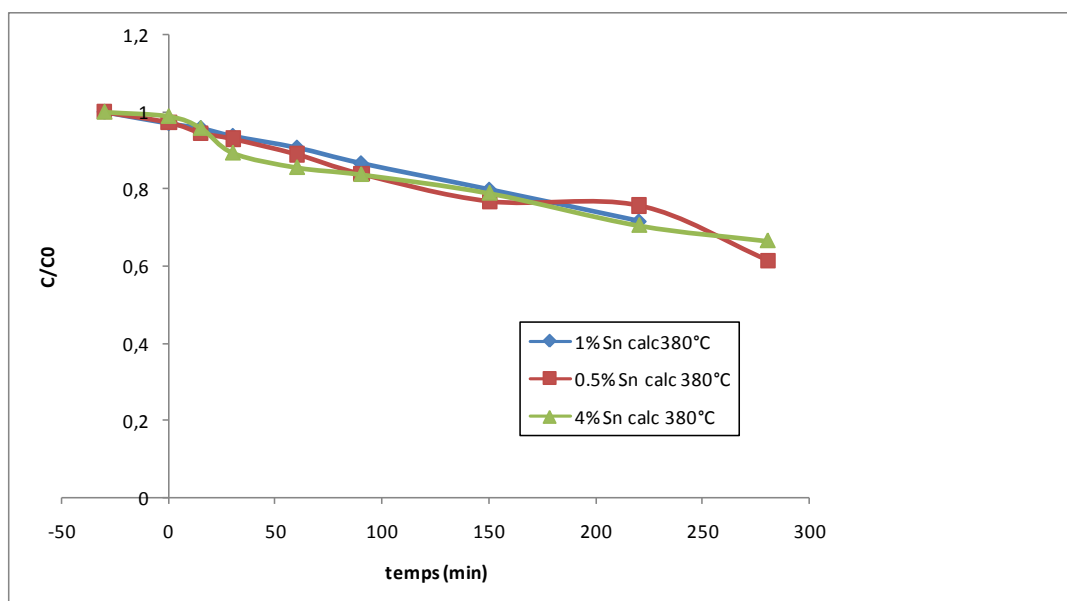


Figure 147 : Évolution du rapport C/C₀ pour le TiO₂ dopé à Sn en fonction du temps, sous irradiation visible (C_{4-CP} = 10mmol/l).

Les résultats de la Figure 147, sont plus encourageants car ils montrent **une activité significative dans le visible** (40% de dégradation après 280 min d'illumination). On remarque que le taux de dopage à l'étain n'est pas déterminant pour les échantillons testés.

2.5. Évaluation des performances photocatalytiques du TiO₂ dopé synthétisé avec du PEG

Nous avons montré dans cette thèse que l'ajout d'un porogène, le PEG 4000, permet d'augmenter la surface spécifique du TiO₂ et donc d'avoir un plus grand nombre de sites actifs pour les réactions de photocatalyse vis-à-vis de la dégradation de DES en phase gazeuse. Le PEG est inséré dans le gel de TiO₂ en quantité importante (rapport massique PEG/TiO₂ de 1 à 7).

2.5.1. Catalyseurs dopés au tantale

Sous illumination UV-Visible (figure 8) les catalyseurs présentent une activité qui varie en fonction du pourcentage de tantale, mais aussi en fonction du rapport massique en PEG. Ainsi dans la Figure 148 nous observons que le taux de dopage le plus faible conduit aux meilleures activités. Un pourcentage trop élevé ou encore un rapport massique important en PEG, ne favorise pas la réaction de photo-oxydation du 4-CP.

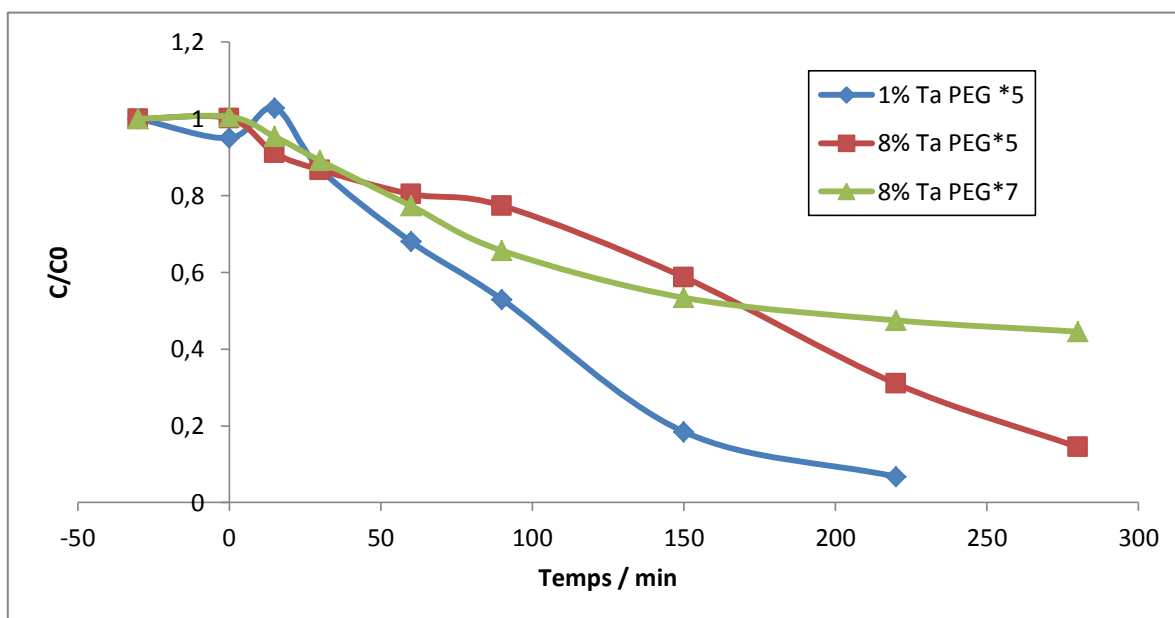


Figure 148 : Évolution du rapport C/C0 pour les meilleurs catalyseurs dopés au Ta avec du PEG, en fonction du temps, sous UV-visible ($C_{4-CP} = 10\text{mmol/l}$).

En ce qui concerne l'activité sous lumière visible, la présence de PEG n'apporte rien. Il n'y a pas d'activité du TiO₂ sous $\lambda > 420\text{ nm}$ (Figure 149) et cela quelque soit le pourcentage massique en PEG.

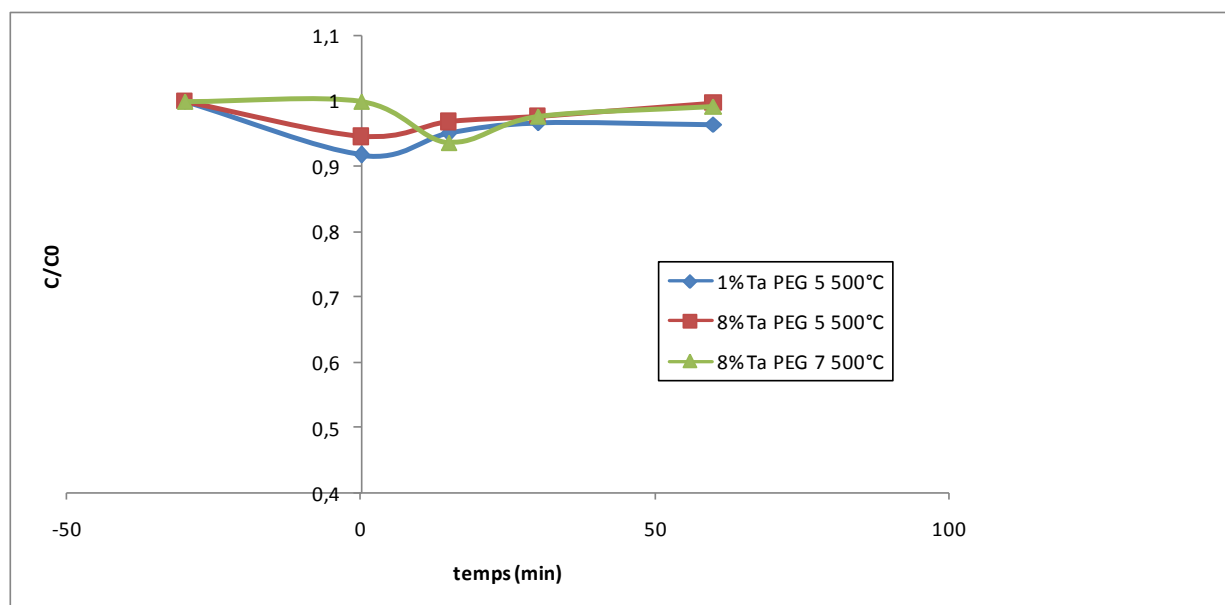


Figure 149 : Évolution du rapport C/C0 pour les meilleurs catalyseurs dopés au Ta avec du PEG, sous irradiation visible ($C_{4-CP} = 10\text{mmol/l}$).

2.5.2. Catalyseurs dopés à l'étain

Les résultats obtenus dans la Figure 150, confirme la supériorité du dopage à l'étain par rapport au dopage au tantale. Dans le cas d'un dopage à Sn, les performances des catalyseurs testés sont relativement proches. Le peu de catalyseurs testés ne permet pas de tirer des conclusions précises quant à l'effet du pourcentage de Sn ou de la quantité de PEG. Cependant on peut quand même noter que l'échantillon contenant 1% d'étain et un rapport PEG de 7 est jusqu'à présent le meilleur.

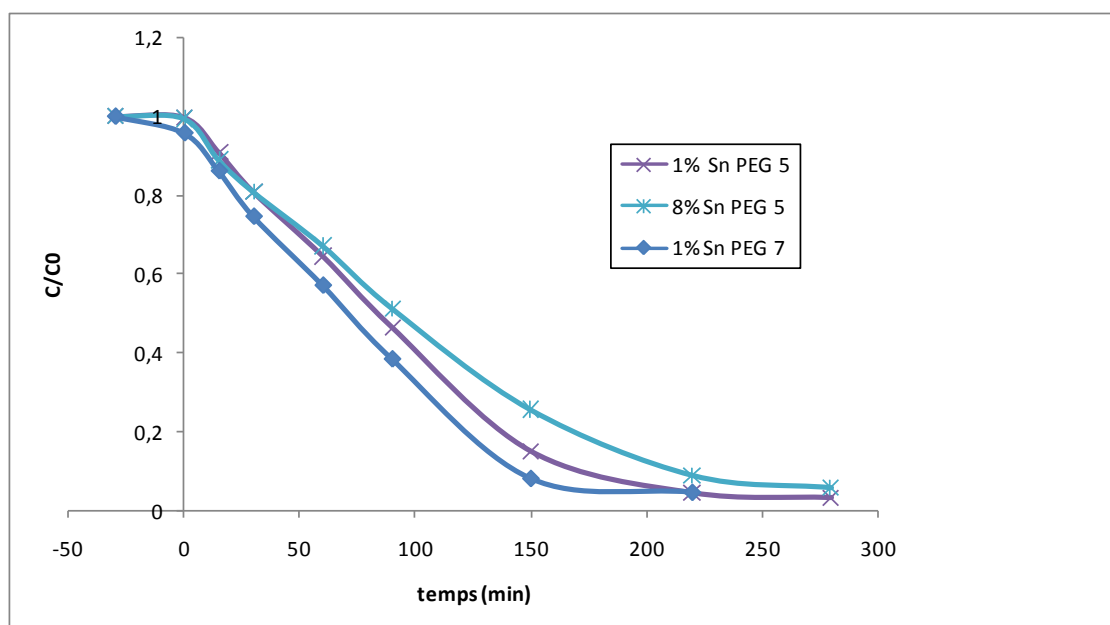


Figure 150 : Évolution du rapport C/C0 pour les meilleurs catalyseurs dopé au Sn avec du PEG, en fonction du temps, sous UV-visible ($C_{4-CP} = 10\text{mmol/l}$).

Quant aux tests réalisés sous irradiation visible (Figure 151), ils montrent une nette activité pour les catalyseurs dopés à l'étain. Ainsi, avec un rapport massique de 5 et un pourcentage en dopant de 8 %, le catalyseur présente la meilleure activité. Cependant l'ajout de porogène ne semble pas augmenter de façon significative l'activité photocatalytique sous illumination visible.

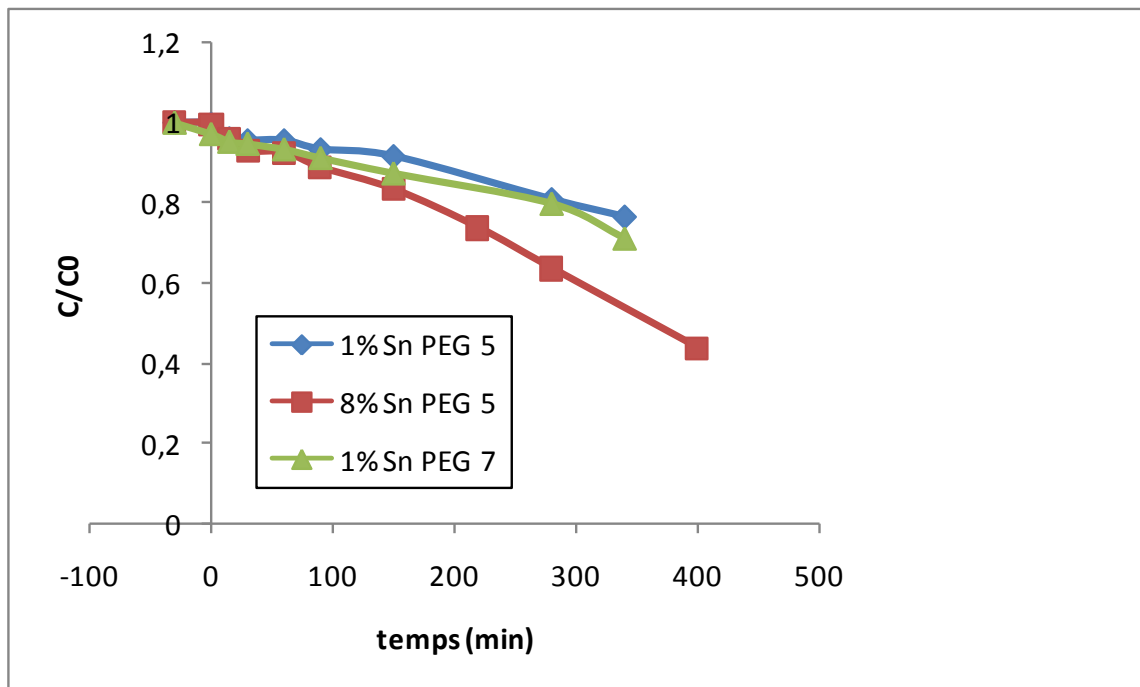


Figure 151 : Évolution du rapport C/CO pour les meilleurs catalyseurs dopés au Sn avec du PEG, sous irradiation visible ($C_{4-CP} = 10\text{mmol/l}$).

2.6. Synthèse des résultats obtenus avec les échantillons les plus performants

Dans cette partie nous avons repris les résultats les plus significatifs afin de comparer les échantillons entre eux.

2.6.1. Sous illumination UV-Visible

La Figure 152 montre que sous UV-Visible, le TiO₂ P25 est le catalyseur le plus performant. Cependant, les résultats obtenus, par les échantillons 4%Ta-TiO₂ et 1%Sn-TiO₂:PEG 1:7 sont assez proches. Une étude plus poussée sur ce dernier devrait permettre d'égaliser, voire de dépasser les performances du célèbre TiO₂ de référence.

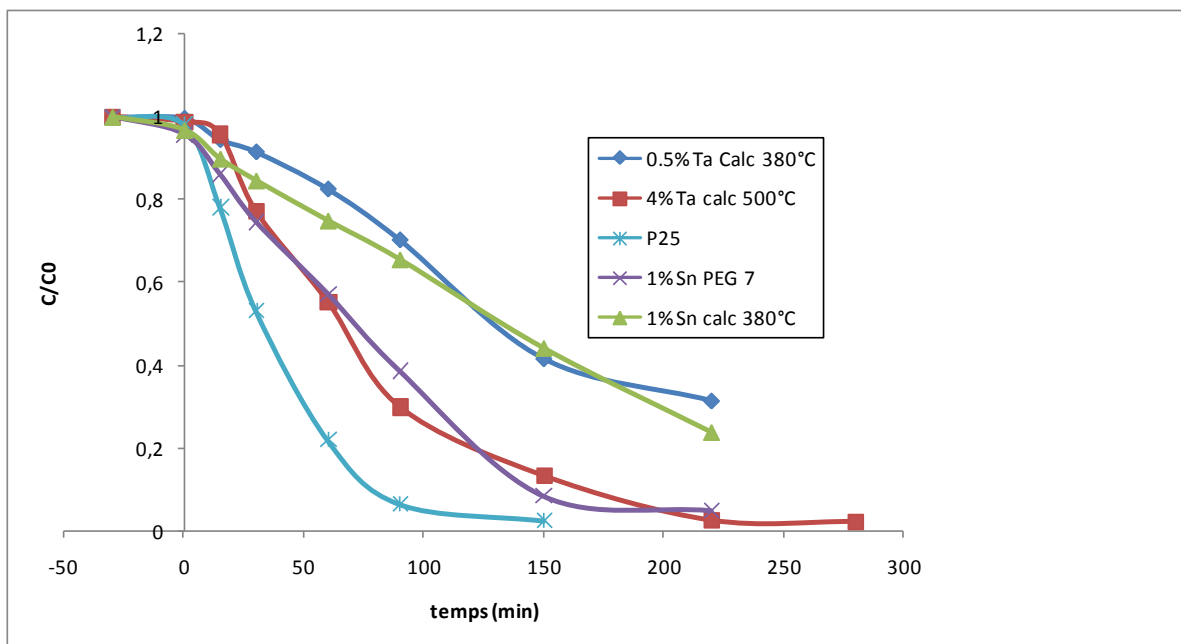


Figure 152 : Évolution du rapport C/C₀ pour les meilleurs catalyseurs, sous UV-Visible (C₄-CP = 10mmol/l).

2.6.2. Sous illumination visible

Concernant les performances des catalyseurs sous irradiation visible, les résultats sont plus mitigés. Seuls les catalyseurs dopés à l'étain présentent une activité (Figure 153). Ces résultats semblent indiquer que le pourcentage en étain a peu d'influence sur la cinétique, de même que l'ajout de porogène. Cependant, il faudrait ajuster ces résultats en testant d'autres échantillons avec d'autres rapports en PEG.

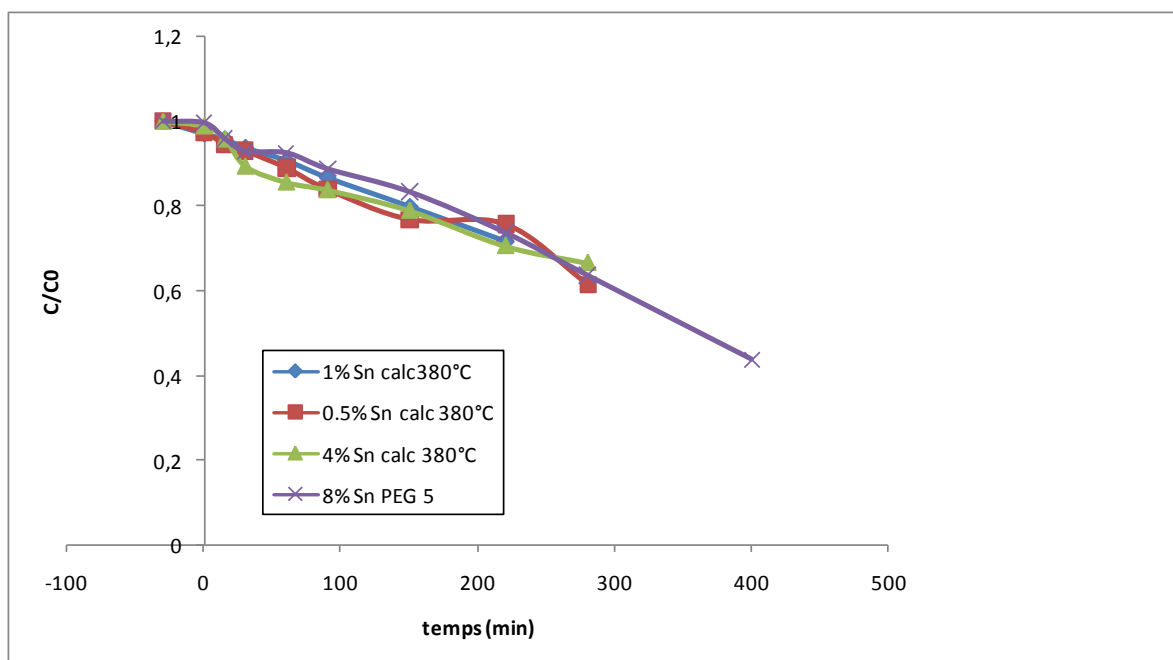


Figure 153 : Évolution du rapport C/C₀ pour les meilleurs catalyseurs, sous Visible (C₄-CP = 10mmol/l).

2.6.3. Conclusion sur les tests en phase aqueuse

Les tests réalisés en phase aqueuse confirment l'intérêt du dopage pour améliorer l'activité du TiO₂. Cependant, les activités des catalyseurs sont différentes de celles observées pour la dégradation du DES en phase gazeuse.

Pour une illumination UV-visible, aucun des catalyseurs synthétisés pendant cette thèse n'a pu dégrader le 4-CP plus rapidement que la référence commerciale TiO₂ P25. Ceci peut être causé par une dispersion plus difficile des particules de TiO₂ synthétisées par voie sol-gel dans un milieu aqueux par rapport au TiO₂ P25. Les propriétés d'adsorption du 4-CP sont aussi différentes de celles du DES, il se pourrait que la surface acide des catalyseurs dopés ne soit pas en faveur de l'adsorption du 4-CP. Il faudrait utiliser d'autres molécules, notamment des simulants insensibles à l'hydrolyse et solubles dans l'eau, pour tester l'activité des catalyseurs vis-à-vis des agents chimiques en phase aqueuse.

Pour une illumination visible (sans UV-A), les catalyseurs dopés à l'étain se démarquent des autres puisqu'ils sont les seuls à être activés par des longueurs d'onde supérieures à 420 nm. Ils confirment ainsi les résultats obtenus pour des tests sous illumination solaire avec le DES (cf. page 162) et montrent que le dopage à l'étain diminue réellement la bande interdite du TiO₂ anatase et/ou rutile. En effet, le rutile seul ne peut pas être activé à ces longueurs d'onde (TiO₂ P25 contient environ 25% de rutile). Le dopage à l'étain est donc très intéressant pour des applications où le photocatalyseur est activé par illumination solaire (UV + visible).

Décontamination et dépollution par photocatalyse : Réalisation d'un dispositif d'élimination d'agents chimiques toxiques et de polluants dans l'air et dans l'eau

Résumé

Ce travail de thèse consiste à synthétiser des nanoparticules de dioxyde de titane pour la décontamination d'agents chimiques par photocatalyse. L'objectif principal est d'optimiser le photocatalyseur pour la dégradation du sulfure de diéthyle (DES), simulant de l'ypérite. L'oxydation du DES produit des sulfates qui empoisonne le TiO_2 . Le but est donc de limiter cette désactivation ainsi que le rejet de molécules toxiques. Une solution est d'augmenter la surface spécifique par deux méthodes : le dopage du TiO_2 au tantale ou à l'étain et l'ajout d'un porogène lors de la synthèse par voie sol-gel. Les catalyseurs optimisés présentent des taux de conversion élevés pour l'élimination du DES en phase gazeuse sous flux continu grâce à leur surface spécifique importante et leurs propriétés d'adsorption. Les matériaux les plus performants sont ensuite immobilisés sur des mousses tridimensionnelles de β -SiC. Ces média photocatalytiques se désactivent moins rapidement que les matériaux pulvérulents. Une régénération par une solution de soude permet de retrouver leur activité initiale. Ce qui permet une utilisation industrielle possible des catalyseurs. Cette thèse ouvre la voie à la réalisation d'un prototype de décontamination de l'air pour l'élimination d'agents chimiques de guerre.

Mots-clés : Photocatalyse, Dioxyde de titane, Nanoparticules, Disulfure de diéthyle, Dopage, Porogène, mousse de β -SiC

Résumé en anglais

This work consists in the synthesis of titanium dioxide nanoparticles for the decontamination of chemical warfare agents by photocatalysis. The main goal is to optimize the photocatalyst to eliminate diethylsulfide (DES), simulating yperite. The oxidation of DES generates sulfates that lead to the poisoning of TiO_2 . Thus, the aim is to limit this deactivation and to avoid a release of harmful products. A solution is to increase the specific surface area by two methods: doping TiO_2 with tantalum or tin and adding a porogen during the sol-gel synthesis. These optimized catalysts exhibit high conversion rates for DES elimination in the gas phase under a continuous flow thanks to their high specific surface area and their adsorption properties. The best catalysts are immobilized on tridimensional β -SiC foams. These photocatalytic foams deactivate slower than the TiO_2 powders. A regeneration by an NaOH solution can restore their initial activity. It allows a possible industrial application for these catalysts. This thesis opens the way to realize a decontamination prototype for air to eliminate chemical warfare agents.

Key words: photocatalysis, Titanium dioxide, Nanoparticles, Diethylsulfide, Doping, Porogen, β -SiC foams