



HAL
open science

Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de β -SiC : applications au traitement de l'air

Romain Masson

► To cite this version:

Romain Masson. Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de β -SiC : applications au traitement de l'air. Autre. Université de Strasbourg, 2012. Français. NNT : 2012STRAF039 . tel-00836563

HAL Id: tel-00836563

<https://theses.hal.science/tel-00836563>

Submitted on 21 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

*Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, UMR7515
CNRS, Strasbourg*

THÈSE

présentée par

Romain MASSON

soutenue le : **21 novembre 2012 à STRASBOURG**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline / Spécialité : Chimie / Chimie des matériaux et photocatalyse

**Matériaux photocatalytiques structurés à base de
mousses alvéolaires de β -SiC : applications au
traitement de l'air**

DIRCETEURS DE THÈSE :

M. KELLER Nicolas

Chargé de recherches CNRS, Université de Strasbourg

Mme. KELLER Valérie

Directrice de recherches CNRS, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. PATARIN Joël

Directeur de recherches CNRS, Université de Haute-Alsace

M. PIGOT Thierry

Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour

EXAMINATEURS :

Mme. PHAM Charlotte

SICAT Catalyst

M. REHSPRINGER Jean-Luc

Directeur de recherches CNRS, Université de Strasbourg

INVITE :

M. ROBERT Didier

Maître de conférences, Université de Strasbourg

Montrez-moi un secteur où tout fonctionne à merveille et je vous montrerai quelqu'un qui cherche à couvrir des bavures. Les vrais navires tanguent.

Dune – La maison des Mères, Frank Herbert.

**La guerre c'est la paix.
La liberté c'est l'esclavage.
L'ignorance c'est la force.**

1984, George Orwell.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ANRT et la société GARHIN d'avoir financé les 2 premières années de mes travaux. A ce titre sont remerciés monsieur Bruno Schuffenecker, monsieur Antoine Valériano et madame Peggy Raub.

Je remercie monsieur Gilles Lerondel de l'Université de Technologie de Troyes, monsieur Alain Demourgues de l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux et monsieur Nicolas Chemin de Saint-Gobain Recherche de m'avoir permis d'étudier la photocatalyse.

Je remercie madame Valérie Keller et monsieur Nicolas Keller de m'avoir accueilli et encadré au sein de l'équipe Photocatalyse et Nanostructures du Laboratoire des Matériaux et Surfaces Pour la Catalyse dans le cadre de ce doctorat.

Je suis reconnaissant envers les membres du jury pour leur temps dédié à l'évaluation de mes travaux. Je tiens à remercier les rapporteurs, monsieur Joël Patarin et monsieur Thierry Pigot, ainsi que les autres examinateurs, madame Charlotte Pham et monsieur Jean-Luc Rehspringer.

Je remercie monsieur Alain Rach pour sa disponibilité, son savoir faire et sa capacité à résoudre les problèmes techniques.

Je remercie monsieur Didier Robert et madame Natalie Amoin-Kouame de l'IUT de Chimie de Saint-Avold pour leur accueil et leur aide précieuse lors de la réalisation des synthèses sol-gel et des analyses par chromatographie ionique.

Je remercie monsieur Pierre Bernhardt pour les analyses XPS.

Je remercie monsieur Thierry Romero pour le MEB et les dessins en 3D.

Je remercie monsieur Patrick Nguyen et madame Charlotte Pham de la société SICAT pour leur coopération dans l'étude des mousses alvéolaires.

Je remercie mes collègues de galère : Anaïs, Angela, Anne T., Anne R., Armelle, Shankar, Emmanuel, Fabrice, Ibrahima, Gaëlle, Gilles, Janina, Klaudia, Marcin, Mama, Marlène, Mathieu, Natalie, Nathanaëlle, Nizar, Olivier, Pierre-Alexandre, Quentin, Ricardo, Shabnam, Sébastien, Sékou, Thomas, Yas et Yassin.

Je remercie ma chère et tendre de m'avoir soutenu, encouragé et inspiré dans cette tâche.

Je remercie mes parents et ma famille de m'avoir financé durant ces (longues) études.

Je remercie toutes les personnes ayant participées de près ou de loin à ce travail de thèse, la recherche est un travail d'équipe.

Table des matières

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre 1. Revue bibliographique

1. Pollution atmosphérique.....	4
1.1. Définitions.....	4
1.2. Types de polluants	4
1.3. Méthodes de dépollution de l'air	5
2. La photocatalyse hétérogène	10
2.1. Définitions.....	10
2.2. Principe	12
2.3. Applications	13
2.4. Matériaux photocatalytiques	14
2.5. Paramètres physiques	19
3. Réacteurs photocatalytiques et matériaux photocatalytiques supportés.....	22
3.1. Généralités sur les réacteurs photocatalytiques	22
3.2. Supports et photocatalyseurs immobilisés	24
3.3. Techniques d'immobilisation du photocatalyseur sur les supports	25
3.4. Les principaux supports utilisés en photocatalyse	29
3.5. Les mousses alvéolaires	34
3.6. Les médias photocatalytiques commerciaux	44
4. Polluants ciblés.....	46
4.1. La méthyléthylcétone	46
4.2. Le sulfure d'hydrogène	48
4.3. L'ammoniac	50
5. Limites, risques et santé	55

Chapitre 2. Méthodes expérimentales

1. Techniques de caractérisation	56
1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	56
1.2. Mesure de surface spécifique par méthode BET et porosimétrie	57
1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	61
1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la détection infrarouge (IR).....	62
1.5. Mesure d'irradiance et de transmission de la lumière.....	63

1.6.	Mesure de point isoélectrique (PIE) par zétamétrie.....	63
1.7.	Spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS).....	64
2.	Dispositif expérimental	67
2.1.	Normes	67
2.2.	Pilote de test en mode mono-passage	67
2.3.	Chambre de test / test en mode recirculation	70
2.4.	Caractéristiques des réacteurs	70
2.5.	Spectres d'émission et d'irradiance des lampes UV-A.....	73
2.6.	Chromatographie.....	74
2.7.	Calculs et méthodes	77

Chapitre 3. Etude des photocatalyseurs commerciaux pulvérulents

1.	Etude des catalyseurs commerciaux.....	80
2.	Dégradation de la MEC par photocatalyse.....	89
2.1.	Conditions de test et reproductibilité	89
2.2.	Influence de la densité de surface	90
2.3.	Adsorption dans le noir	96
3.	Dégradation de NH ₃ par photocatalyse	97
4.	Dégradation d'H ₂ S par photocatalyse	106
5.	Discussion sur les principaux paramètres influant les performances photocatalytiques des revêtements en TiO ₂	110
6.	Conclusions	116

Chapitre 4. Etude des photocatalyseurs supportés sur mousses de β -SiC

1.	Propriétés du SiC et des mousses de β -SiC.....	118
1.1.	Propriétés du carbure de silicium.....	118
1.2.	Synthèse du carbure de silicium	119
1.3.	La synthèse à mémoire de forme	120
1.4.	Synthèse des mousses alvéolaires céramiques.....	122
1.5.	Synthèse des mousses alvéolaires de β -SiC.....	122
2.	Caractérisation des mousses de β -SiC.....	125
3.	Tests d'activité photocatalytique en mode mono-passage	131
3.1.	Méthode d'imprégnation des mousses.....	131
3.2.	Remarques préliminaires sur le choix du solvant	133
3.3.	Incertitude et reproductibilité	135
3.4.	Influence de la nature du photocatalyseur.....	136

3.5.	Taille d'alvéoles et effet palier	146
3.6.	Tests avec le média photocatalytique Quartzel®.....	149
3.7.	Comparaison réacteur « wall-coated »/réacteur mousse/Quartzel.....	151
4.	Test en mode de recirculation dans une chambre de 2 m ³	154
5.	Etude de l'influence des principaux paramètres physiques.....	161
5.1.	Influence de la température.....	161
5.2.	Influence de l'irradiance	164
5.3.	Influence de l'humidité relative	166
5.4.	Influence de la concentration d'entrée en MEC à faible débit.....	169
6.	Conclusions	170
Chapitre 5. Accroche des revêtements photocatalytiques sur les mousses de β-SiC		
1.	Introduction	172
2.	Comparaison de l'accroche	174
2.1.	Méthode d'imprégnation classique	174
2.2.	Méthode d'imprégnation avec rinçage.....	177
2.3.	Avec traitement thermique.....	179
3.	Conclusions	184
Chapitre 6. Mousses mixtes de TiO_2-β-SiC		
1.	Principe de la synthèse SMS étendue aux mousses mixtes de TiO_2 - β -SiC.	185
2.	Mousses mixtes de TiO_2 - β -SiC avec incorporation dans la résine	187
3.	Mousses mixtes de TiO_2 - β -SiC avec dépôt en surface	195
4.	Conclusions	205
Conclusions générales et perspectives		206

Introduction générale

Le Sommet de la Terre organisé par les Nations Unies à Rio de Janeiro en 1992 a marqué les esprits et peut être considéré comme le début de la prise de conscience des problèmes environnementaux à l'échelle mondiale, concrétisant les efforts engagés par les différentes instances environnementales depuis le premier sommet de la Terre de Stockholm en 1972 et le rapport Brundtland de 1987. Depuis, vingt années se sont écoulées et force est de constater que les craintes en terme de changement climatique se sont avérées fondées.

Le dernier rapport de synthèse du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) de 2007 est sans appel : « *Le réchauffement du système climatique est sans équivoque. On note déjà, à l'échelle du globe, une hausse des températures moyennes de l'atmosphère et de l'océan, une fonte massive de la neige et de la glace et une élévation du niveau moyen de la mer* ». Bien que le climat ait déjà changé naturellement aux cours des époques, la cinétique actuelle de ce réchauffement laisse peu de place aux doutes concernant les raisons de ce changement : « *L'essentiel de l'élévation de la température moyenne du globe observée depuis le milieu du XXe siècle est très probablement attribuable à la hausse des gaz à effet de serre (GES) anthropiques* ». Le taux de certitude est évalué à 90%, contre 66% lors du rapport de 2001¹.

Suite au sommet de Rio de Janeiro, le protocole de Kyoto, adopté en 1997, entré en vigueur en 2005 et ratifié par 168 pays en 2010, vise à réduire la production de six gaz à effet de serre, dont les principales sources sont étroitement liées aux activités humaines : déboisement, agriculture, transformation d'énergie, industrie, déchets (figure 1). Plus précisément, les accords visaient à réduire globalement de 5,5% les émissions des gaz à effet de serre sur la période de 2008 – 2012 par rapport au niveau atteint en 1990. Suite à cela, différents protocoles ont été établis, élargissant la liste des polluants ciblés et abaissant les limites d'émissions. Par ailleurs, les membres de l'Union Européenne sont soumis aux directives émanant de la Commission Européenne.

Dans ce contexte, la réduction des émissions de GES dans l'air représente un enjeu considérable dans l'optique d'un développement durable des activités humaines, qui consiste à concilier de manière viable les aspects écologiques, sociaux et économiques des activités humaines. Outre le réchauffement climatique, le rejet de pollution dans l'air a un impact direct sur la santé humaine qui se traduit par la hausse observée des problèmes respiratoires, des allergies, de l'asthme et des cancers². On distingue schématiquement deux catégories d'air pollué :

- Les effluents industriels, importants surtout en milieux urbains et périurbains, et liés à l'activité des secteurs industriels, avec un impact environnemental et de santé problématique et à l'origine de nuisances olfactives.
- L'air intérieur, problématique non épargnée par la pollution : en effet l'observatoire de la qualité de l'air intérieur a relevé qu'en moyenne la concentration en polluant est

¹ R.K. Pachauri, A. Reisinger, *Bilan 2007 des changements climatiques : Rapport de synthèse*, 2007

² CITEPA, <http://www.citepa.org/pollution/effets.htm>, consulté le 21 mars 2012

plus élevée dans les espaces confinés qu'en extérieur³. L'Homme passant en moyenne 70 à 90% de son temps en espace confiné domestique, professionnel ou collectif tel que dans les bâtiments (habitation, bureaux,...) ou dans les moyens de transport (train, voiture,...), la qualité de l'air intérieur est devenu une problématique de premier ordre au même titre que la maîtrise des effluents industriels.

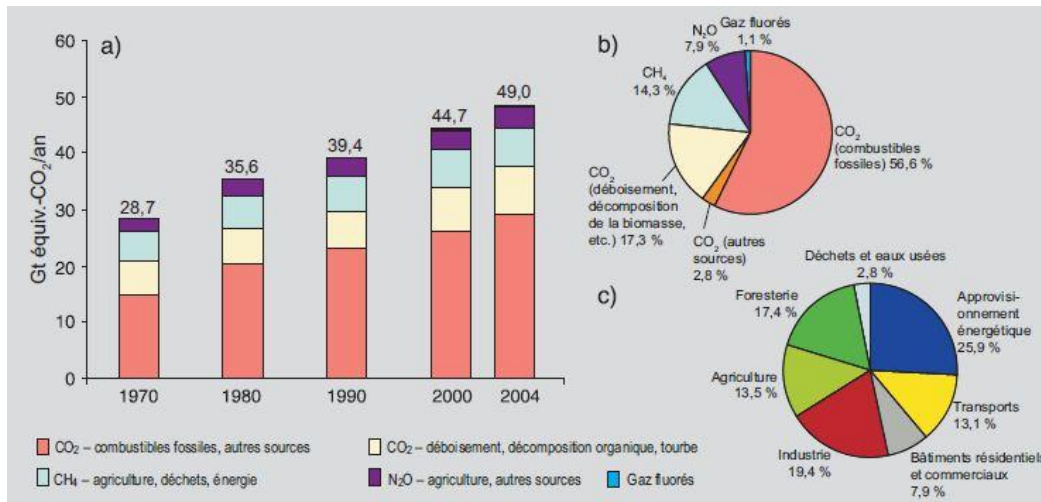


Figure 1. a) émissions annuelles de GES anthropiques dans le monde, b) parts respectives des différents GES anthropiques dans les émissions totales de 2004 (équivalent CO₂), c) contribution des différents secteurs aux émissions totales des GES anthropiques en 2004 (équivalent CO₂)¹.

Cette prise de conscience de l'impact de la qualité de l'air a entraîné le développement de techniques et de procédés visant à réduire les émissions ou à en limiter les effets, notamment en purifiant les 15 m³ d'air respiré en moyenne chaque jour par adulte.

Parmi les technologies en phase de recherche et développement, la photocatalyse hétérogène constitue une voie prometteuse qui s'inscrit dans une stratégie de développement durable. Ce procédé d'oxydation avancé fait l'objet de nombreux travaux depuis les années 80, et les premières applications ont vu le jour dans les années 1990 – 2000 au Japon, puis en Europe, notamment dans le domaine des surfaces et du traitement de l'air.

Cette étude est financée par un partenaire industriel spécialisé dans le traitement des effluents industriels gazeux (société GARHIN SA à Oderen) et l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) dans le cadre d'une thèse CIFRE. Elle a pour objectif **d'étudier le potentiel des mousses alvéolaires tridimensionnelles en carbure de silicium de forme bêta (β-SiC) comme support de photocatalyseur**, permettant de mettre au point des réacteurs structurés pour le traitement/la purification de l'air. Ce manuscrit est divisé en 6 grands chapitres :

Le premier chapitre est une **revue bibliographique** situant le contexte de l'étude, la problématique du traitement de l'air et présentant les principales technologies utilisées ou

³ Observatoire de la qualité de l'air intérieur, <http://www.oqai.fr/ObsAirInt.aspx>, consulté le 21 mars 2012.

étudiées à l'heure actuelle. La **photocatalyse hétérogène** est ensuite présentée comme une technologie émergente en phase de recherche et développement dans le domaine du traitement de l'air (principe, photocatalyseur, principaux paramètres influents). Le chapitre se focalise ensuite sur les principaux **supports utilisés en photocatalyse**, et en premier lieu les **matériaux monolithiques cellulaires de type multi-canaux et les mousses alvéolaires**.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des **techniques expérimentales** utilisées pour caractériser les matériaux et des **dispositifs expérimentaux**, des **réacteurs** et des **procédures de test**, ainsi qu'à l'explication du **traitement des données**.

Le troisième chapitre présente les **travaux préliminaires** réalisés sur un réacteur annulaire de laboratoire fonctionnant en mode de lit léchant. Six photocatalyseurs commerciaux sont caractérisés et leurs performances photocatalytiques vis-à-vis de la dégradation sous UV-A de **trois polluants modèles** représentatifs des thématiques de traitement de l'air (la **butanone**, le **sulfure d'hydrogène** et l'**ammoniac**) sont évaluées. Cette étude préliminaire a permis de sélectionner trois matériaux pour la suite des travaux.

Le quatrième chapitre est centré sur la thématique des **mousses alvéolaire de β -SiC**. Il commence par une présentation des voies de synthèse des mousses alvéolaires et plus particulièrement de la synthèse dite à « mémoire de forme » utilisée pour produire les mousses alvéolaires de β -SiC dans cette étude. Les performances sous flux de ces matériaux sont évaluées en mode mono-passage, et comparées à un réacteur annulaire classique et à un média photocatalytique commercial. Les différents systèmes sont ensuite évalués dans une chambre de test de 2 m³ en mode de recirculation.

Le cinquième chapitre aborde brièvement les aspects liés à **l'accroche du catalyseur** sur son support. Différentes méthodes d'imprégnation des mousses de β -SiC sont comparées pour améliorer l'accroche des photocatalyseurs commerciaux.

Le dernier chapitre présente l'étude de **nouvelles mousses alvéolaires en TiO_2 - β -SiC**. Développées en collaboration avec la société SICAT, elles présentent l'avantage d'incorporer directement le photocatalyseur dans la structure pour pallier au décrochage du catalyseur et obtenir des mousses « prêtes-à-l'emploi ».

Enfin, nous concluons en reprenant les principaux points de cette étude et nous proposerons un certain nombre de perspectives de poursuite d'étude.

Chapitre 1. Revue bibliographique

Ce premier chapitre est une revue bibliographique dont l'objectif est d'introduire les notions nécessaires à la bonne compréhension de la problématique et des objectifs de cette étude. Pour cela, il nous a semblé nécessaire de commencer par aborder la thématique de la pollution de l'air (intérieur et extérieur), en détaillant les principales techniques de traitement de l'air existantes et en devenir, dont la photocatalyse. Le principe de la photocatalyse hétérogène est ensuite exposé (applications, matériaux, paramètres principaux, ...), avant que le chapitre ne se focalise sur la thématique centrale de l'étude, qui concerne les supports utilisés en photocatalyse, et plus particulièrement les mousses alvéolaires. Enfin, la dernière partie de cette revue bibliographique résume les principaux travaux réalisés sur les trois molécules utilisées comme modèle dans cette étude.

1. Pollution atmosphérique

1.1. Définitions

Selon la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie datée de 1996⁴, la pollution atmosphérique est définie comme : "l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives". Le traitement de l'air est un terme générique qui regroupe les différentes méthodes et procédés mis en place pour lutter contre ces substances nuisibles.

1.2. Types de polluants

Le centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique (CITEPA) classe les polluants atmosphériques en fonction de leur impact sur l'environnement⁵:

- 1 : les substances relatives à l'acidification, l'eutrophisation et à la pollution photochimique : les oxydes de soufre (SO_x) et d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO), les composés organiques volatils (COVs), l'ammoniac (NH_3),...
- 2 : les composés relatifs à l'accroissement de l'effet de serre : le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), les hydrofluorocarbures, les perfluorocarbures, ...
- 3 : les métaux lourds et les métalloïdes : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), ...
- 4 : les produits relatifs à la contamination par les produits organiques persistants (POP) : le trichloroéthylène, le trichloroéthane, le tetrachloroéthylène, les dioxines et furanes, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, ...

⁴ http://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/pollution_atmospherique.php4, consulté le 7 mars 2012

⁵ CITEPA, <http://www.citepa.org/emissions/index.htm#substances>, consulté le 7 mars 2012

- 5 : les particules en suspension (poussières, particules fines)

Le terme générique de pollution de l'air regroupe donc un mélange de différentes familles de polluants de concentrations, durées de vie et toxicités variables. **Le traitement des effluents industriels** concerne principalement les métaux lourds, les poussières, les gaz acides, les gaz soufrés, les NO_x, les dioxines, les furanes,... qui sont rejetés dans l'atmosphère et dont les impacts sont concentrés en zone urbaine et périurbaine, en raison de l'intensification des activités du secteur industriel (production, transport, traitement,...).

La pollution de l'air intérieur est une problématique qui touche plus directement l'Homme qui passe en moyenne entre 70 et 90% de son temps dans un espace confinés : habitation, lieux de travail, transport,... Pourtant, la qualité de l'air intérieur, et son impact sur la santé, est le plus souvent négligée. L'utilisation croissante de matériaux synthétiques (polymère au lieu du bois,...), de produits chimiques à usage domestique (produits d'entretien, vernis, peinture,...) et le changement de mode de chauffage et d'isolation font que les polluants (formaldéhyde, benzène,...) s'accumulent dans un espace de moins en moins aéré. Souvent très diffuse (< ppm), elle a été longtemps négligée en raison du manque d'informations et de normes, et entraîne une augmentation des allergies, des maladies respiratoires, et plus généralement est la principale responsable du syndrome du bâtiment malsain (*Sick Building Syndrom*).

1.3. Méthodes de dépollution de l'air

Choix de la technique :

L'industrie est l'un des principaux producteurs de polluants atmosphériques, dont les rejets dans l'air sont soumis à réglementation. Les techniques de dépollution de l'air intérieur et des effluents industriels sont basées sur les mêmes principes fondamentaux, mais diffèrent en termes d'échelle (débits, concentrations) et de contraintes en termes de conditions d'opération. Cette introduction au traitement de l'air sera principalement focalisée sur le traitement de l'air industriel.

Lorsqu'il n'est pas envisageable, pour des raisons techniques ou économiques, de réduire la production de polluant à sa source, des procédés de traitement de l'air doivent être mis en place pour répondre aux normes de rejet dans l'atmosphère et à celles liées à la qualité de l'air.

Différentes solutions techniques existent et sont généralement classées selon leur mode d'action, en fonction de leur l'objectif : détruire, récupérer, transformer ou stocker le polluant^{6,7}. Ces technologies ne se situent pas toutes à l'heure actuelle au même stade de développement ou de maturité, certaines étant déjà adoptées, d'autres étant en émergence comme la photocatalyse par exemple.

⁶ P. Le Cloirec, *Introduction au traitement de l'air*, Techniques de l'ingénieur, G 1700

⁷ P. Le Cloirec, *Procédés de dépollution des émissions gazeuses industrielles*, Techniques de l'ingénieur, J 3921

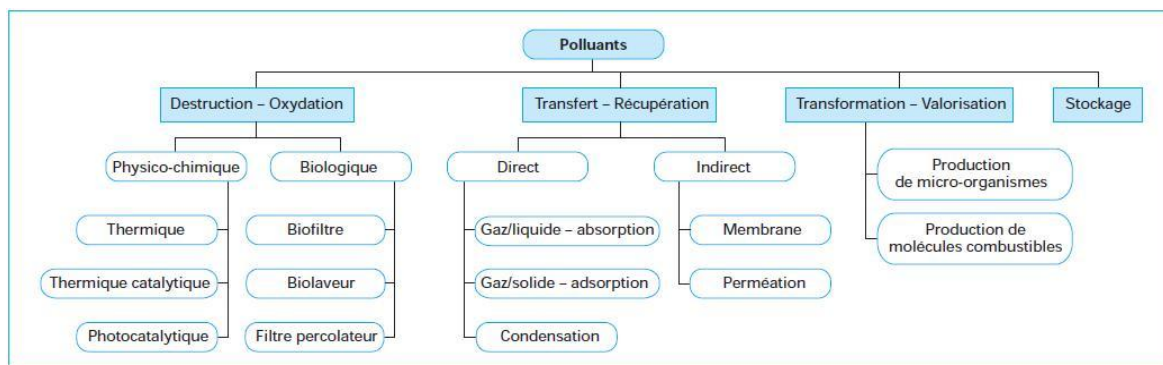


Figure 2. Principales méthodes de traitement des effluents industriels gazeux⁶.

Avec le mode de fonctionnement et le niveau de performances requis, la nature et la concentration des composés à traiter, l'humidité relative, le débit de gaz à traiter et la température de travail sont les principaux paramètres opératoires qui déterminent le choix de la technique de traitement appropriée.

Méthodes destructives :

Les techniques de destruction des polluants sont généralement utilisées lorsque celles par récupération sont trop complexes ou trop coûteuses à mettre en œuvre (mélange de composés, ...). Les grandes familles de systèmes destructifs sont les procédés d'oxydation et les traitements biologiques.

L'oxydation thermique est une technique qui consiste à brûler les composés organiques présents dans le flux pour former du dioxyde de carbone et de l'eau, et qui nécessite pour cela d'injecter le flux dans une enceinte à une température supérieure à 750°C contenant un brûleur. L'efficacité du système dépend de la température, de la turbulence et du temps de passage dans l'enceinte (règle des trois T). Le coût de traitement peut être considérablement réduit via la récupération d'énergie sous forme de chaleur (échangeur de chaleur, vapeur d'eau,...) lorsque la concentration en COV est suffisante ($> 10 \text{ g.m}^{-3}$).

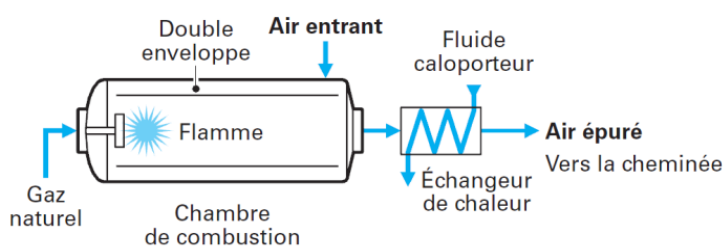


Figure 3. Schéma d'un procédé de traitement par oxydation thermique⁸.

Cependant, ce type de procédé ne convient pas aux traitements de composés présentant des hétéroatomes comme le soufre, l'azote ou les halogènes (fluor, chlore, brome, iode) dont

⁸ P. Le Cloirec, J.-L. Fanlo, C. Gracian, *Traitement des odeurs-Procédés curatifs*, Techniques de l'ingénieur, G 2971

l'oxydation mène à la formation de SO₂, NO_x, HCl ... Actuellement, environ 60% des installations de traitement des COVs sont des procédés d'oxydation thermique.

L'oxydation catalytique thermique permet quant à elle, via l'utilisation d'un catalyseur, de réduire la température dans l'enceinte du brûleur (350°C). Cependant, l'utilisation d'un catalyseur rend le procédé plus sélectif (il n'existe pas de catalyseur universel) et nécessite la mise en place de méthodes de régénération ou le remplacement du catalyseur en cas de désactivation de celui-ci par encrassement de sa surface.

Les traitements biologiques sont basés sur l'utilisation de micro-organismes (bactéries, champignons) pour dégrader les polluants. Ils sont immobilisés ou non sur un support dans une phase aqueuse, selon le type de réacteur (biolaveur, biofiltre), dont le principe de fonctionnement est décrit ci-dessous⁹:

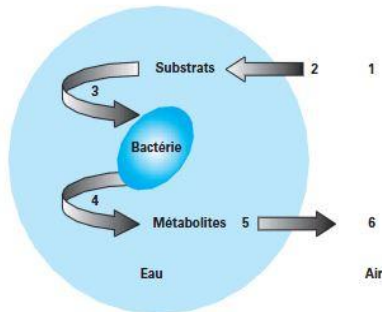


Figure 4. Etapes d'un traitement biologique⁹.

- 1 : diffusion de la molécule dans la phase gazeuse jusqu'à l'interface gaz-liquide
- 2 : transfert du polluant et de l'oxygène dans l'eau par absorption (solubilisation) et diffusion vers les bactéries
- 3 : dégradation du substrat (polluant) par les bactéries qui produisent alors des métabolites ou sous-produits de réaction
- 4 : transfert des métabolites et diffusion dans l'eau
- 5 : transfert des métabolites de l'eau vers l'air (désorption ou stripage)
- 6 : diffusion des métabolites dans la phase gazeuse

Les principaux paramètres de fonctionnement sont l'humidité relative (40-100%), la température, le pH, le type de micro-organisme et la nature du support. En raison des faibles cinétiques de dégradation par les micro-organismes, ce type de procédé est efficace pour des débits et des concentrations faibles. Il nécessite des temps de séjour importants (jusqu'à 2 min) et occupe un volume conséquent. En revanche, ce type de traitement est adapté aux composés soufrés, azotés et chlorés.

⁹ P. Pré, P. Le Cloirec, *Bioprocédés en traitement de l'air*, Techniques de l'ingénieur, G 1780

Méthodes non destructives :

Les méthodes non destructives (récupératrices) présentent dans l'ensemble l'inconvénient de transférer les polluants vers des phases liquides ou solides sans les détruire, générant d'importantes quantités de déchets ou nécessitant la mise en œuvre de procédés post-traitement, soit régénérants, soit destructeurs. Les principaux procédés non destructifs sont brièvement décrits ici.

Le traitement par **condensation** consiste à capter les polluants contenus dans une phase gazeuse en abaissant la température de travail pour que leur pression partielle devienne supérieure à leur pression de vapeur saturante et qu'ils condensent¹⁰. Ce procédé n'est efficace que pour les concentrations importantes en polluant et peut être utilisé en prétraitement d'une autre méthode. Cependant, la réaction de condensation étant exothermique, ce procédé nécessite la mise en œuvre d'un système de refroidissement conséquent.

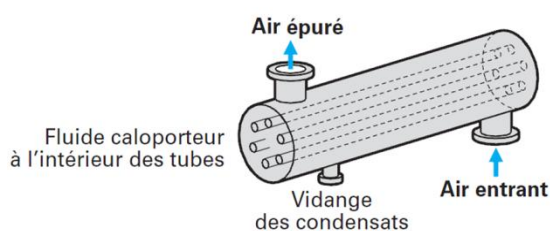


Figure 5. Schéma d'un procédé de traitement par condensation¹⁰.

Le lavage par absorption consiste à transférer des polluants contenus dans une phase gazeuse vers un liquide (eau, solution acide ou basique, huile de silicone), réactif ou non. La solution de lavage est ensuite récupérée pour être traitée. Ce procédé est couramment utilisé pour le traitement des odeurs et son efficacité dépend de la solubilité des gaz dans la phase liquide de lavage.

L'adsorption sur un solide poreux est une méthode de transfert gaz-solide des polluants à la surface d'un solide poreux (charbon activé, zéolithes, tissu microporeux à haute surface spécifique) à basse pression¹¹. La régénération de l'adsorbant peut s'effectuer par destruction ou transfert de l'adsorbat. La technique la plus répandue pour désorber consiste à faire passer de la vapeur d'eau chauffée entre 105°C et 140°C au travers du solide poreux, puis à condenser l'ensemble afin de séparer l'eau des autres composés.

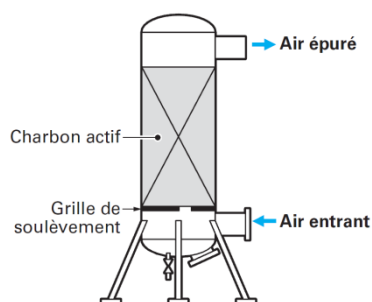


Figure 6. Schéma d'un procédé de traitement par adsorption sur charbon actif⁸.

¹⁰ P. Le Cloirec, *Composés organiques volatils*, Techniques de l'ingénieur, G 1835

¹¹ P. Le Cloirec, *Adsorption en traitement de l'air*, Techniques de l'ingénieur, G 1770

La photocatalyse, une technique en développement :

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation avancées en phase de recherche et développement dont certaines applications sont déjà présentes sur le marché du traitement de l'air industriel ou intérieur. Dans les applications actuelles, elle consiste à oxyder les polluants sur un catalyseur (TiO_2) illuminé par une source de rayonnement UV. Ses principaux atouts vis-à-vis des autres techniques destructives sont :

- de faibles coûts en investissement et en fonctionnement
- sa faible consommation d'énergie
- une faible sélectivité des réactions lors de la minéralisation, se traduisant par une forte efficacité de minéralisation et une action sur une très large gamme de molécules
- une mise en œuvre aisée et flexible, adaptable aux conditions opérationnelles, avec une grande facilité d'amorçage et d'arrêt et un couplage possible avec d'autres techniques de dépollution.
- à l'échelle industrielle, la mise en œuvre d'un photocatalyseur (TiO_2) stable (photo)chimiquement et abondant, donc bon marché.

Par comparaison aux autres techniques (figure 7), elle se distingue par son mode de fonctionnement efficace à basse concentration en polluant ($< 10 \text{ mg.m}^{-3}$), mais demeure actuellement encore inadaptée aux forts débits ($> 10000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$). Elle semble ainsi a priori toute désignée pour le traitement de l'air domestique, mais nécessite des modifications afin d'être apte à traiter des débits supérieurs à $10000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, caractéristiques des effluents industriels.

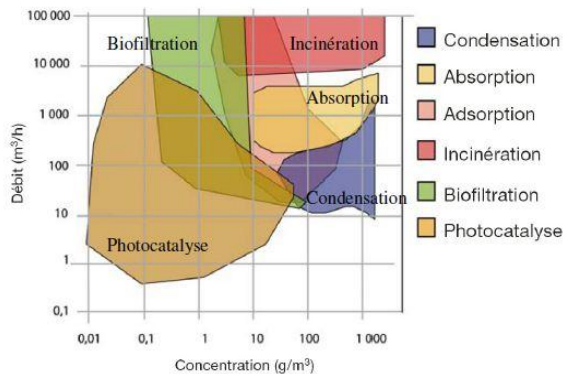


Figure 7. Technologies de traitement de l'air en fonction de la concentration en polluant et du débit d'air à traiter¹².

¹² A. Laplanche, *La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence*, Revue trimestrielle du réseau Ecrin, 1995, 60

2. La photocatalyse hétérogène

2.1. Définitions

La **catalyse** est l'action d'une substance, le catalyseur, sur une réaction chimique thermodynamiquement possible afin d'en accélérer sa vitesse, sans qu'il n'intervienne dans son équation bilan¹³. On différencie deux types de catalyse : la **catalyse homogène** pour laquelle catalyseur et réactifs forment une seule phase, et la **catalyse hétérogène** où catalyseur et réactifs forment des phases bien distinctes.

La **photocatalyse** implique la photoexcitation d'un semiconducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée¹⁴, et peut se définir 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 ».

Un processus photocatalytique peut donc, à l'instar des processus catalytiques, être divisé en une succession d'étapes indépendantes (figure 8)¹⁵:

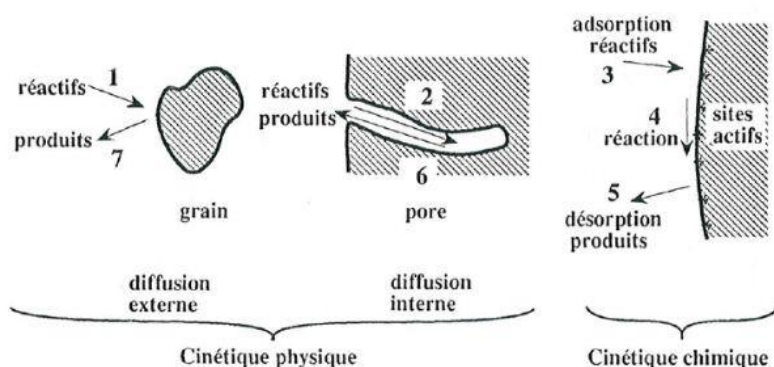


Figure 8. Étapes d'un procédé catalytique¹⁵.

- 1 : transfert externe des réactifs du fluide à la surface
- 2 : diffusion interne des réactifs au sein du solide poreux
- 3 : adsorption des réactifs sur un site actif
- 4 : réaction chimique en phase adsorbée
- 5 : désorption des produits de réaction
- 6 : diffusion interne des produits au sein des pores
- 7 : diffusion externe des produits dans le fluide

La cinétique globale du procédé est déterminée par l'ensemble de ces étapes : les étapes 1, 2, 6 et 7 sont liées aux transferts de matières et forment la composante physique de la cinétique

¹³ M. Guisnet, C. Naccache, *Catalyse hétérogène*, Techniques de l'ingénieur, J 1250

¹⁴ N. Serpone, V. Emeline, *Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis*, International Journal of Photoenergy, 2002, 4, 93-131

¹⁵ G. Scacchi, M. Bouchy, J-F. Foucault, O. Zahraa, *Cinétique et catalyse*, TEC&DOC LAVOISIER, 1996

globale, tandis que les étapes 3, 4 et 5 sont liées à l'adsorption et aux réactions et déterminent la cinétique chimique du processus.

Théorie des bandes :

Un matériau solide cristallisé se caractérise par sa structure de bande formée par les différents niveaux qu'occupe ou peut occuper un électron, et au sein de laquelle deux bandes d'énergies permises ont un rôle particulier : la bande d'énergie la plus élevée complètement remplie est la bande de valence (BV), dont les électrons contribuent à la cohésion du solide, et la première bande énergétique permise au-dessus de la bande de valence, la bande de conduction (BC), qui est vide ou partiellement remplie d'électrons excités qui participent aux phénomènes de conduction. On appelle gap, la largeur ou l'énergie de la bande interdite qui sépare ces deux bandes. Le gap est donc l'énergie minimale à fournir à un électron de la bande de valence pour atteindre celle de conduction. On distingue les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la position du niveau de Fermi vis-à-vis de ces deux bandes ce qui impacte directement leur résistivité¹⁶:

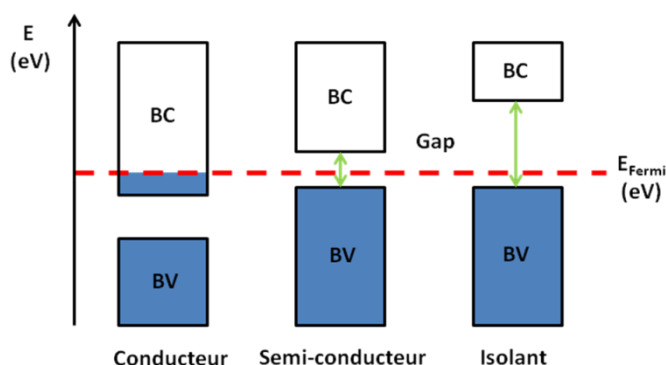


Figure 9. Schéma de structure de bande.

Un matériau est conducteur lorsque son niveau de Fermi (E_{Fermi}) se trouve dans la bande de conduction. Dans le cas des isolants et **des semi-conducteurs**, le niveau de Fermi est localisé dans la bande interdite (gap). L'énergie nécessaire pour transférer un électron de la bande de valence à la bande de conduction détermine alors si le matériau est un semi-conducteur (gap faible, de l'ordre de quelques eV) ou un isolant (gap > 10 eV). Dans un semi-conducteur, la promotion d'un électron (e^-) de la bande de valence à la bande de conduction entraîne la création d'une lacune électronique ou trou (h^+), d'où la notion de paire électron/trou (e^-/h^+).

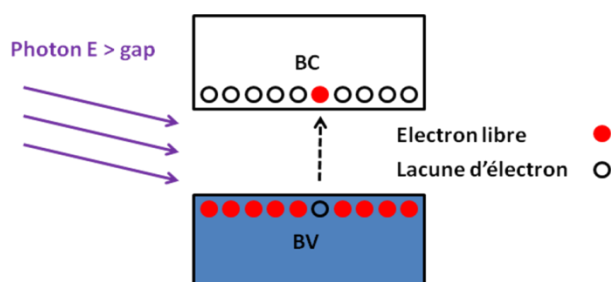


Figure 10. Schéma de la formation d'une paire électron/trou.

¹⁶ Chimie physique, 5^e édition, PAUL ARNAUD

2.2. Principe

Les électrons et les trous photogénérés dans le solide possèdent des pouvoirs respectivement réducteurs et oxydants qui leur permettent de réagir avec des espèces adsorbées (accepteur ou donneur d'électron) en surface du catalyseur. Les phénomènes de recombinaison des charges (éq. 2) dans le volume ou en surface des particules limitent le taux d'électrons et de trous photogénérés réactifs en surface (figure 11). En surface du semi-conducteur, peuvent donc se produire la réduction d'un accepteur d'électrons par un électron photogénéré de la bande de conduction (éq. 3), et l'oxydation d'un donneur d'électrons par un trou photogénéré de la bande de valence (éq. 4).

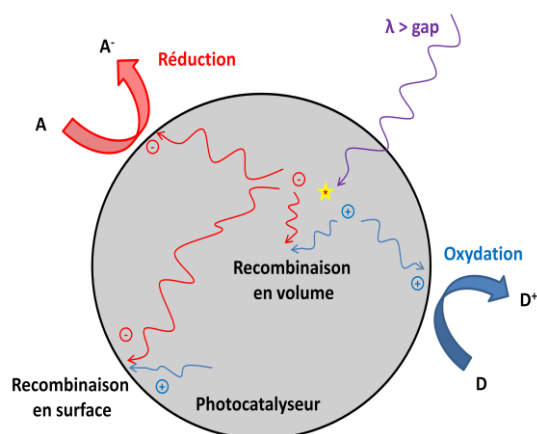
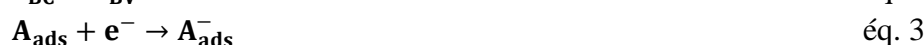


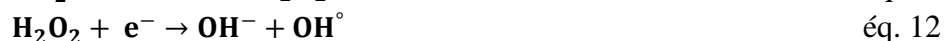
Figure 11. Schéma de la photoexcitation d'un grain de semi-conducteur et du devenir des charges photogénérées.

Le piégeage des charges permet de séparer les porteurs et peut augmenter la durée de vie des porteurs (éq. 5,6 et 7) :



Le dioxygène est l'accepteur d'électrons le plus répandu, et conduit à la formation du radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\circ-}$ (éq. 8) ou de sa forme protonée HO_2° (éq. 10) selon le pH. Les trous photogénérés peuvent oxyder directement les molécules adsorbées : soit une molécule de polluant (organique ou non), soit un donneur d'électron comme l'eau, ce qui conduit à la création du radical hydroxyle OH° très oxydant. Les radicaux OH° oxydent alors dans un deuxième temps les molécules de polluants adsorbées. Ces dernières peuvent également être attaquées par les autres espèces radicalaires oxydantes générées qui participent aussi aux réactions d'oxydation.





2.3. Applications

La figure 12 présente les principales applications de la photocatalyse, ou plus globalement des matériaux incorporant du dioxyde de titane. Même si historiquement les premiers travaux majeurs ont concerné dès 1972 la **production d'hydrogène** par photodissociation de l'eau au sein d'une cellule photoélectrochimique, les applications environnementales sont rapidement devenues le domaine de prédilection des recherches en photocatalyse avec l'émergence de procédés de traitement de l'air et de l'eau, ainsi que le développement de revêtements autonettoyants comme applications commerciales potentielles majeures.

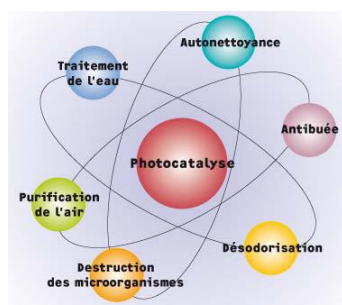


Figure 12. Domaines d'application de la photocatalyse

La première réussite en matière de commercialisation d'un produit incorporant une fonction photocatalytique est le **verre autonettoyant**, commercialisé en France sous la marque SGG BIOCLEAN[®] par SAINT GOBAIN et en Grande-Bretagne par PILKINGTON sous la marque ACTIV[™] 17,18. Ces produits sont basés sur la double propriété que développe le dioxyde de titane sous irradiation solaire, à savoir de fonctionner en tant que photocatalyseur pour oxyder/minéraliser les molécules en surface du verre mais également de mettre à profit son caractère superhydrophile, pour nettoyer physiquement la surface. En effet la superhydrophilie induite du dioxyde de titane conduit à l'étalement des gouttes d'eau en surface du revêtement, et à une élimination des solides présents par lavage de la surface.

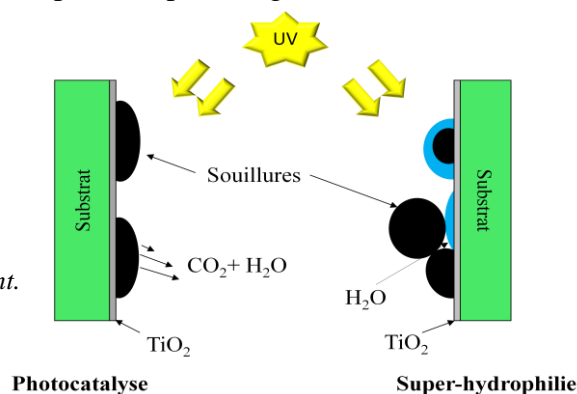


Figure 13. Schéma de fonctionnement du verre autonettoyant.

¹⁷ SAINT GOBAIN GLASS, <http://www.verreautonettoyant.fr/>, consulté le 7 mars 2012

¹⁸ PILKINGTON, <http://www.pilkingtonselfcleaningglass.co.uk/>, consulté le 7 mars 2012

Par la suite, cette double propriété a été étendue à l'élaboration de matériaux de construction (ciment, béton, acier), de revêtements routiers, de carrelages, de peintures,... Les produits proposés sont à l'heure actuelle à différents stades de leur développement, et l'efficacité des produits commercialement disponibles demeure très variable. Pour certains, elle est même sujette à caution.

La gestion des ressources en eau potable est devenue depuis plusieurs décennies un enjeu économique et écologique majeur de même qu'une nécessité de santé publique de premier plan. Si les pays industrialisés sont concernés, la situation est nettement plus critique et préoccupante dans les pays en voie de développement, pour lesquels l'accès à l'eau potable, et plus globalement le développement de systèmes de purification des eaux, sont des problématiques d'importance capitale. La mise en œuvre de système de potabilisation et plus globalement de purification de l'eau par photocatalyse solaire est une des solutions envisagées. La capacité de la photocatalyse à dégrader des molécules très faiblement concentrées est également évoquée pour le **traitement spécifique des effluents hospitaliers et plus généralement des polluants émergents**, qui peuvent entre autre contenir un grand nombre de molécules médicamenteuses à l'état de traces. Cependant, de manière générale, le traitement de l'eau par photocatalyse est encore limité par le mode de fonctionnement discontinu des réacteurs slurry/batch où la mise en œuvre d'une étape de filtration pour recharger un réacteur, coûteuse et consommatrice en temps, ainsi que par des problèmes d'accroche et d'ingénierie lorsque les catalyseurs sont immobilisés.

Comme évoqué préalablement, la photocatalyse semble plus adaptée au traitement de l'air intérieur que des effluents industriels. Même si de nombreuses recherches sont encore en cours, différentes sociétés proposent des dispositifs de traitement de l'air intérieur par photocatalyse. Émergent par ailleurs des applications en traitement/décontamination de l'air dans le milieu médical ou paramédical en raison de l'action de la technologie sur les microorganismes (bactéries, virus, spores)¹⁹.

2.4. Matériaux photocatalytiques

La figure 14 montre la position des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs pouvant être utilisés en photocatalyse par rapport aux potentiels de différents couples redox.

Parmi les semi-conducteurs étudiés, le dioxyde de titane est actuellement le plus utilisé en photocatalyse en raison de son rendement quantique élevé, d'une disposition adéquate de ses bandes de valence et de conduction, de sa stabilité thermique et chimique ainsi que de sa photostabilité dans l'air et dans l'eau. En outre, il est non toxique, abondant et ainsi bon marché sous ses formes commerciales. Sous forme anatase, sa bande interdite d'énergie 3,2

¹⁹ P.-C. Maness, S. Smolinski, D.M. Blake, Z. Huang, E.J. Wolfrum, W.A. Jacoby, *Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: Toward an understanding of its killing mechanism*, Applied and Environmental Microbiology, 1999, 65, 4094-4098

eV lui permet d'être activé par des photons de longueur d'onde inférieure à 387 nm, correspondant à une illumination UV-A, tandis que la position énergétique de ces bandes confère aux trous et aux électrons photogénérés l'énergie nécessaire à de nombreuses réactions d'oxydation et de réduction de surface.

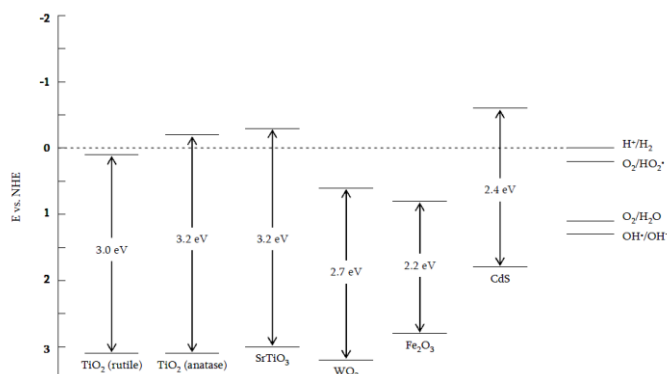


Figure 14. Schéma de la position des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs utilisés en photocatalyse²⁰.

Actuellement, **les autres photocatalyseurs** souffrent pour la plupart d'au moins un inconvénient qui limite leur utilisation en phase liquide ou gazeuse. Par exemple, CdS et ZnS sont sujets à l'oxydation en sulfates et sont instables dans l'eau, ZnO est quant à lui moins stable que TiO₂ en phase liquide, WO₃ ne permet pas de former le radical anion superoxyde O₂^{•-}. En revanche, une bande interdite d'énergie plus faible permet à certains de ces semi-conducteurs d'être activés par une illumination visible, ce que ne permet pas TiO₂ sous sa forme majoritaire anatase.

Le dioxyde de titane est un oxyde métallique solide qui se présente sous forme d'une poudre blanche et qui cristallise principalement sous 3 formes allotropiques, l'anatase (quadratique), le rutile (quadratique) et la brookite (orthorhombique) (figure 15). Ces phases sont constituées par association d'octaèdres de formule TiO₆²⁻, dont la distorsion et l'assemblage différencient chaque structure (tableau 1).

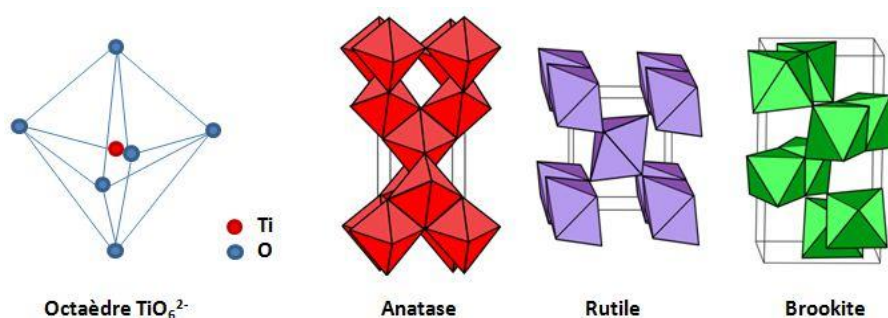


Figure 15. Schéma d'octaèdre TiO₆²⁻, maille élémentaire de l'anatase, du rutile et de la brookite²¹.

²⁰ A. Mills, S. Le Hunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 108, 1-35

²¹ D. P. MacWan, P. N. Dave, S. Chaturvedi, *A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications*, Journal of Materials Science, 2011, 46, 3669-3686

Les phases anatase et rutile sont utilisées pour diverses applications en tant que pigment blanc (peinture), opacifiant (papier), colorant alimentaire (E171), absorbeur UV (crème solaire, protection des plastiques, ...) et comme photocatalyseur. Le principal fabricant de TiO_2 , toutes applications confondues, est DUPONT, qui couvre environ un quart du marché, suivi de CRISTAL-MILLENIUM, et enfin de TRONOX, KRONOS et HUNTSMAN dont les parts de marché sont proches (figure 16).

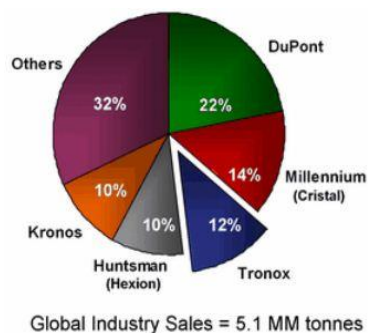


Figure 16. Répartition des parts de marché du TiO_2 , chiffres TRONOX 2007²².

Phase	Anatase	Rutile	Brookite
Système cristallin	quadratique	quadratique	orthorhombique
Groupe	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	$Pbca$
a (Å)	3,7842	4,5845	9,184
b (Å)	-	-	4,447
c (Å)	9,5146	2,9533	5,145
Densité	3,83	4,24	4,17
Gap (eV)	3,2	2,8-3	3,3
Indice de réfraction	2,57	2,95	2,81
Masse molaire (g.mol^{-1})	79,866		

Tableau 1. Principales caractéristiques du TiO_2 .

Voie de synthèse du dioxyde de titane :

Le titane est un des 10 éléments les plus abondants sur Terre, mais il est peu répandu sous forme de dioxyde de titane pur (seulement sous forme rutile, pur à 90%). Il doit être transformé à partir de l'ilménite (FeTiO_3), principal minerai de titane et oxyde mixte de type (TiO_2 , FeO , Fe_2O_3) avec une teneur en TiO_2 de l'ordre de 30-70%, ou de pérovskite (CaTiO_3). Il existe deux procédés industriels de synthèse du TiO_2 , tous deux utilisant l'ilménite (FeTiO_3) comme minerai source de titane.

²² TRONOX, 2008 high yield bond and syndicated loan conference, 2008

Première voie de synthèse industrielle du TiO_2 mise en place dans les années 1930s, le **procédé sulfate** (figure 17) démarre par la dissolution à 150°C dans de l'acide sulfurique concentrée d'une ilménite pauvre en titane, sous forme broyée^{23,24}.



Les ions fer (Fe^{3+} et Fe^{2+}) sont éliminés par cristallisation du sulfate de fer ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) lors du refroidissement. La solution d'oxysulfate de titane est ensuite concentrée, filtrée et hydrolysée à 110°C en un gel d'hydroxyde ($\text{TiO}(\text{OH})_2$ ou $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).



Le dioxyde de titane hydraté obtenu est séparé par filtration et lavage puis calciné dans un four à 1000°C . L'introduction d'un germe d'anatase ou de rutile permet d'orienter la cristallisation et de choisir la forme cristalline souhaitée.

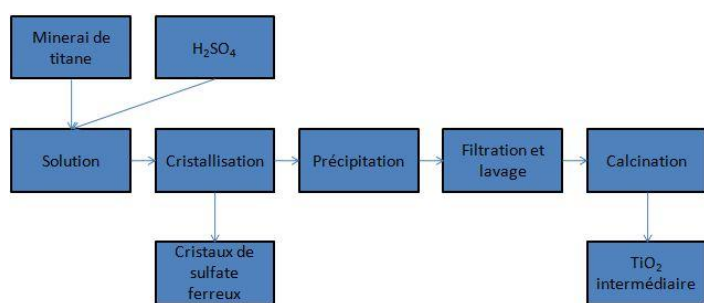
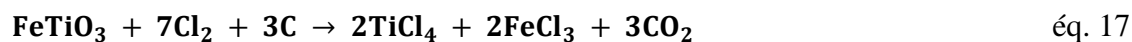


Figure 17. Schéma général du procédé sulfate.

Les sociétés MILLENIUM-CRISTAL et SACHTLEBEN utilisent cette voie de synthèse de TiO_2 .

Le **procédé chlorure** (figure 18) a été mis au point par DUPONT DE NEMOURS (1950s) pour la production de rutile en utilisant principalement des minerais riches en titane (ilménites riches, rutile,...). La première étape est une carbochloration à haute température ($800\text{-}1000^\circ\text{C}$) qui mène à la formation de tétrachlorure de titane (TiCl_4) :



Le TiCl_4 gazeux est ensuite condensé, purifié par distillation et oxydé sous forme gazeuse à haute température (1400°C) dans un réacteur à flamme pour former du TiO_2 .



²³ F. Baillon, *Procédé de synthèse du dioxyde de titane : analyse et modélisation des solutions titane – sulfate ; influence des ultrasons sur la précipitation*, Thèse de l'école des Mines de Paris, 2002

²⁴ Société chimique de France, <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/tio2/textio2.htm>, consulté le 7 mars 2012

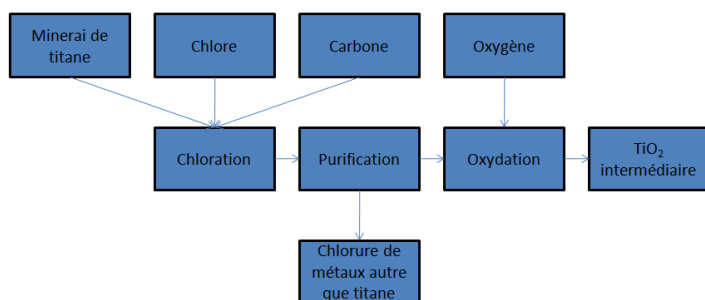


Figure 18. Schéma général du procédé chlorure.

Cette voie de synthèse est utilisée par la société DEGUSSA-EVONIK.

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse, dont les produits de référence à l'échelle commerciale sont la DEGUSSA P25, la MILLENIUM PC500, ou encore la ST01 de ISHIHARA SANGYO KAISHA.

Pourquoi le TiO₂ ?

Le dioxyde de titane est actuellement reconnu comme étant le meilleur photocatalyseur dans le domaine des UV-A. La phase anatase est reconnue pour être plus active que la phase rutile dans le domaine des UV-A : cette meilleure réactivité serait due à un meilleur rendement quantique, à une durée de vie des porteurs de charge plus élevée, à un pouvoir réducteur des électrons plus fort, à une capacité d'adsorption plus importante et à un plus fort taux de groupement OH en surface pour l'anatase²⁵.

Les mélanges de phase cristalline anatase et rutile (TiO₂ commercial Degussa P25) sont cependant plus actifs sous illumination UV-A que les phases anatase ou rutile pures²⁶ : l'augmentation d'activité serait due à une meilleure séparation spatiale des charges photogénérées résultant du couplage anatase/rutile et de la formation d'hétérojonctions. Cet effet de synergie, ainsi que la présence de particules amorphes de TiO₂ est encore sujet à discussion²⁷.

Une plus grande taille de particule et une meilleure cristallinité améliore la diffusion des charges photogénérées dans les matériaux en réduisant les défauts et les joints de grain, centre de recombinaison des charges. Cependant, une taille de particule élevée augmente le temps nécessaire aux porteurs pour atteindre la surface, de sorte que les recombinaisons dans le volume augmentent. La réduction de la taille de particules augmente la surface spécifique du matériau, réduit le temps nécessaire aux charges pour atteindre la surface et y réagir et donc réduit les probabilités de recombinaison dans le volume du matériau. Cependant, les recombinaisons de surface peuvent alors devenir majoritaires. La taille de particule résulte

²⁵ G Riegler, J. R. Bolton, *Photocatalytic efficiency variability in TiO₂ particles*, Journal of Physical Chemistry, 1995, 99, 4215-4224

²⁶ R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts*, Journal of Solid State Chemistry, 1991, 92, 178-190

²⁷ D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, *Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR*, Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107, 4545-4549

donc d'un compromis entre recombinaisons de volume et de surface et des valeurs de 10 nm ont déjà été rapportées pour l'anatase.

2.5. Paramètres physiques

La cinétique des réactions photocatalytiques sur TiO_2 est gouvernée par cinq paramètres physiques principaux : la masse de catalyseur, la longueur d'onde et l'irradiance du flux lumineux incident, la concentration en réactif et la température de réaction.

Influence de la masse de TiO_2 :

La vitesse de dégradation augmente avec la **quantité de photocatalyseur**, en raison d'une plus grande surface disponible pour l'adsorption et la dégradation. Cependant, au-delà d'une valeur limite, la vitesse de réaction atteint un plateau. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du réacteur, et correspond à la quantité maximale de TiO_2 pour laquelle la surface réactive du TiO_2 illuminé est maximale. Par exemple, Herrmann mentionne une valeur plateau pour le TiO_2 P25 en phase liquide de $1,3 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour un réacteur de type « wall-coated », de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ pour un réacteur de type slurry et de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ dans un réacteur solaire CPC (Plateforme d'Almeria)²⁸. Il existe donc une masse optimale, au delà de laquelle un phénomène d'écrantage entraîne une stagnation de la vitesse de réaction, mais elle dépend des conditions opératoires.

En phase gazeuse, TiO_2 étant utilisé sous forme de couches déposées, l'augmentation de la densité surfacique de TiO_2 occasionne également une limitation du transfert de masse vers les couches internes, qui sont aussi soumises à une irradiance plus faible. A titre d'exemple, Doucet *et al.* ont montré qu'au delà de 1 mg.cm^{-2} , la transmission d'un revêtement de TiO_2 P25 sur une plaque de verre était nulle (figure 19)²⁹. Il faut noter que cet aspect ne demeure que peu étudié en phase gazeuse, par rapport à la phase liquide.

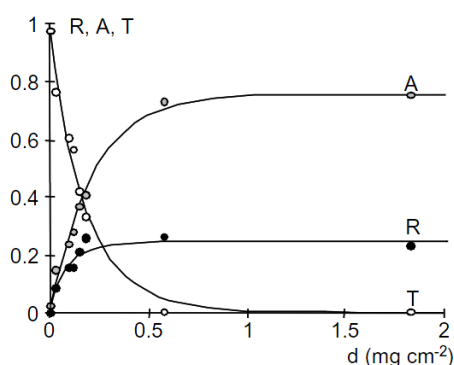


Figure 19. Fraction de lumière (365 nm) réfléchie (R), transmise (T) et absorbée (A) en fonction de la densité surfacique en TiO_2 P25 déposée sur une plaque de verre²⁹.

²⁸ J.-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catalysis Today, 1999, 53, 115-129

²⁹ N. Doucet, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy, *Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor*, Chemosphere, 2006, 65, 1188-1196

Influence de la température :

La température est un des paramètres influant sur les performances photocatalytiques du procédé, en agissant sur les propriétés d'adsorption et de désorption des molécules à la surface du catalyseur, mais également en modifiant la mobilité et les taux de recombinaison des charges dans le photocatalyseur. Il est généralement admis qu'un optimum de température existe entre 20°C et 80°C, les bornes de température et la forme de la courbe demeurant fonction du photocatalyseur et des molécules à dégrader. La figure 20 présente l'allure générale de la courbe vitesse de réaction-température. A basse température, la désorption des produits demeure l'étape limitante, tandis que l'adsorption des réactifs, défavorisée, devient limitante à haute température.

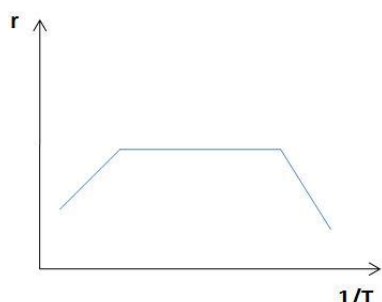


Figure 20. Vitesse de réaction (r) en fonction de la température (T), inspiré de²⁸.

Influence de la longueur d'onde d'excitation:

Pour former une paire électron/trou, le photocatalyseur doit absorber un photon dont l'énergie est supérieure à son gap. La vitesse de réaction est donc maximale pour les photons dont l'énergie est supérieure au gap.

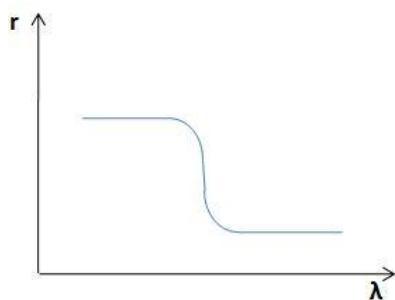


Figure 21. Vitesse de réaction (r) en fonction de la longueur d'onde d'irradiation (λ), inspiré de²⁸.

Influence de l'irradiance :

Les photons sont la source d'énergie responsable de l'activation du photocatalyseur. La vitesse de réaction est donc directement liée à l'apport en photon (figure 22) :

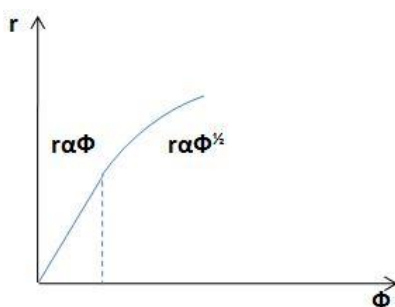


Figure 22. Vitesse de réaction (r) en fonction de l'irradiance (Φ), inspiré de²⁸.

- à faible irradiance, la vitesse est proportionnelle à l'irradiance : les paires e^-/h^+ sont consommées plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison et l'espèce active limitante est le trou photogénéré (pour TiO_2)
- à moyenne irradiance, la vitesse est ralentie par les phénomènes de recombinaison car la vitesse de formation des paires e^-/h^+ devient supérieure à la vitesse des réactions d'oxydo-réduction de surface. Elle est alors proportionnelle à la racine carrée de l'irradiance.
- à très forte irradiance, la vitesse devient indépendante de l'irradiance.

Herrmann indique que l'inflexion de la courbe se produit environ pour 25 mW.cm^{-2} en condition de laboratoire.

Influence de la concentration :

En général, les cinétiques de dégradation photocatalytique peuvent être modélisées par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. En négligeant en première approximation l'adsorption des produits et des intermédiaires, la vitesse de photodégradation (r) est proportionnelle au taux de recouvrement (θ) des sites actifs en surface de TiO_2 et peut prendre la forme suivante, où k représente la constante cinétique de dégradation, K la constante d'adsorption propre à l'affinité chimique du polluant avec TiO_2 et C la concentration dans le flux en absence de limitation par le transfert externe.

$$r = k * \theta = k_{LH} * \frac{K * C}{1 + K * C} \quad \text{éq. 19}$$

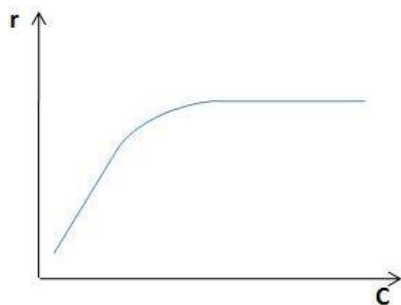


Figure 23. Vitesse de la réaction (r) en fonction de la concentration (C) du réactif²⁸.

A faible concentration ($KC \lll 1$), la vitesse de dégradation, égale à $k * K * C$, est proportionnelle à la concentration (réaction d'ordre 1), alors qu'à forte concentration ($KC \ggg 1$), la vitesse de dégradation, égale à k , est donc indépendante de la concentration (réaction d'ordre 0).

Influence du taux d'humidité relative :

Même si elle n'est pas un des cinq paramètres physiques habituellement reportés, l'**humidité relative** influence de manière importante l'activité des procédés photocatalytiques. Les molécules d'eau, provenant de l'air (humidité relative) ou issues de la dégradation des COVs peuvent avoir un effet bénéfique ou non sur l'activité photocatalytique. D'une part, l'humidité favorise la formation de radicaux (OH°) à la surface du catalyseur. D'autre part, les molécules

d'eau peuvent entrer en compétition avec les COVs lors de leur adsorption à la surface du catalyseur³⁰.

A température ambiante, l'eau est dissociativement chimisorbée à la surface de tous les oxydes déshydratés, conduisant à leur hydroxylation avec la formation de groupements hydroxyles de surface (-OH). L'eau qui s'adsorbe au dessus de cette couche est quant à elle physiquement adsorbée, l'interaction ayant lieu par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes avec les fonctions hydroxyles de surface de TiO₂. L'adsorption de l'eau physisorbée est réversible, un traitement thermique à faible température (inférieur à 100°C) ou un traitement à l'air sec permet la désorption de ces molécules d'eau³¹. La formation de monocouches successives sur TiO₂ peut alors conduire à la condensation de l'eau en surface de TiO₂. Des études réalisées à 23°C ont montré la formation d'une monocouche d'eau physisorbée pour 11% d'humidité relative dans le cas du TiO₂ P25³². En revanche, d'autres études indiquent que la monocouche d'eau n'est pas entièrement formée pour des taux d'humidité jusqu'à 30% en moyenne, ou qu'entre cinq à dix couches pourraient être formées pour un taux d'humidité de 90%. Ces valeurs limites vont bien évidemment être fonction notamment de la surface spécifique développée par le TiO₂.

Lorsque la monocouche d'eau n'est pas encore entièrement formée à la surface du TiO₂, les COVs peuvent s'adsorber soit à la surface du TiO₂, soit sur les molécules d'eau directement. De manière générale, l'équilibre d'adsorption des molécules organiques est fortement modifié par la forte affinité entre le TiO₂ hydroxylé et les molécules d'eau. Lorsque le film d'eau devient important, le phénomène de dissolution des composés organiques au sein du film d'eau peut devenir un phénomène prépondérant, il s'agirait dans ce cas d'absorption.

3. Réacteurs photocatalytiques et matériaux photocatalytiques supportés

3.1. Généralités sur les réacteurs photocatalytiques

Alors que les principes physico-chimiques qui régissent la photocatalyse sont plutôt bien compris à ce jour, il n'y a pas encore de consensus général concernant le design des réacteurs photocatalytiques. En effet, il n'existe pas a priori de géométrie optimale pour un réacteur : celle-ci dépend de la nature du fluide à traiter (liquide ou gaz), des conditions de fonctionnement (débit, concentration), de la source d'irradiation (naturelle, artificielle, nature, géométrie et dimension) et de la forme où se trouve le catalyseur (fixé sur un support ou pulvérulent).

L'amélioration des réacteurs photocatalytiques est un domaine de recherche pluridisciplinaire. Elle opère tout d'abord à l'échelle du matériau, mais également au niveau de son intégration

³⁰ A. Queffeuilou, *Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009

³¹ K-U Goss, *Adsorption of VOCs from the gas phase to different minerals and a mineral mixture*, Environmental Science Technology, 30, 1996, 2135–2142

³² A.L. Goodman, E.T. Bernard, V.H. Grassian, *Spectroscopic study of nitric acid and water on oxide particles: enhanced nitric acid uptake in the presence of adsorbed water*, Journal of Physical Chemistry A, 105, 2001, 6443–6457

dans le réacteur, ainsi que de l'optimisation de l'irradiance et des conditions de fonctionnement.

Le traitement d'un fluide (gaz ou liquide) dans un réacteur peut être mis en œuvre **selon 2 modes de fonctionnement** : en **mode recirculation**, un volume constant de fluide est traité par passages successifs et rapides dans le réacteur, qui voit donc une quantité x de polluant décroître avec le temps, par opposition au **mode mono-passage continu** où le flux n'opère qu'un seul passage dans la partie active du réacteur.

Dans le domaine du traitement de l'eau, les réacteurs en mode batch sont utilisés à l'échelle du laboratoire pour mesurer les cinétiques de dégradation et comparer les photocatalyseurs. Ils permettent de quantifier la dégradation progressive des molécules cibles et l'apparition des différents intermédiaires en fonction du temps, jusqu'à complète minéralisation ou non, et de calculer les cinétiques de réaction. En termes d'application, il est alors nécessaire de développer des réacteurs et des matériaux photocatalytiques permettant un fonctionnement continu. Les systèmes de traitement de l'air intérieur sont basés sur des réacteurs opérant dans la plupart des cas en mode de recirculation, avec un volume d'air à dépolluer constant et largement supérieur au volume du réacteur. Les réacteurs mis en œuvre pour le traitement des gaz de procédés **en mode mono-passage** (traitement en continu) doivent être efficaces en un seul passage dans la zone active du réacteur.

La mise en œuvre de la photocatalyse à l'échelle commerciale nécessite que la technologie et le photocatalyseur puissent opérer efficacement dans des conditions répondant aux contraintes industrielles, domestiques,... liées à l'application visée. Au-delà des considérations de forme ou de mode de fonctionnement, les réacteurs photocatalytiques se divisent en 2 grandes familles selon que le photocatalyseur est immobilisé ou non dans le réacteur. Les réacteurs dits **à lit fixe** regroupent l'ensemble des réacteurs où le catalyseur est immobilisé quelle que soit la forme du support. Les **réacteurs dits à lit fluidisé et ceux de type « slurry »** sont quand à eux, respectivement pour le traitement de l'air et de l'eau, des réacteurs où le photocatalyseur est mobile. Ils assurent un excellent contact entre le flux et le photocatalyseur finement divisé, et maintiennent élevée l'irradiance reçue par le photocatalyseur. Cependant, même si les réacteurs de type « slurry » présentent d'excellentes performances pour le traitement de l'eau, ils opèrent en mode discontinu, et souffrent de la nécessaire mise en œuvre périodique de procédés de récupération et de filtration du photocatalyseur sous forme pulvérulente, coûteux et complexes, ce qui limite fortement les applications à grande échelle. Dans le domaine du traitement de l'air, l'emploi des réacteurs à lit fluidisé demeure limité par la difficulté de les mettre en œuvre et de les faire opérer de manière totalement contrôlée, ce qui est primordial pour éviter l'entraînement de particules hors du réacteur. Ceci contribue à leurs relativement faibles performances par rapport à d'autres types de réacteurs.

3.2. Supports et photocatalyseurs immobilisés

Il est admis que l'immobilisation du photocatalyseur, la plupart du temps sur un support, permet au procédé de s'affranchir des différentes limitations mentionnées ci-dessus, aussi bien dans l'air que dans l'eau. D'un point de vue pratique, elle permet de manipuler plus aisément le photocatalyseur lors des différentes étapes de son cycle de vie, comme son transport, son chargement, sa régénération ou son remplacement, étapes contraignantes en termes de sécurité liée à la manipulation des poudres. Un mode de fonctionnement en continu représente également un gain de temps et permet une réduction des coûts de fonctionnement.

Ainsi, le design de matériaux photocatalytiques supportés est un aspect clé dans le développement de procédés et de réacteurs photocatalytiques performants, et doit donc prendre en compte et optimiser l'interaction entre la lumière, le catalyseur et les réactifs, afin de maximiser le contact entre le flux et la surface exposée ainsi que l'irradiation (c'est-à-dire l'énergie) incidente. Par supports, on considère des matériaux qui :

- en phase liquide, permettent de résoudre le problème lié aux étapes de filtration.
- en phase gazeuse, permettent aux réacteurs d'opérer différemment qu'en mode « wall coated » en augmentant la surface géométrique du réacteur (en $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) et la quantité de photocatalyseur actif par unité de volume du réacteur, par une meilleure utilisation du volume du réacteur.

En plus de la contrainte de devoir permettre une illumination au cœur du réacteur, le matériau photocatalytique doit également permettre d'opérer en mode de flux traversant, sous des pertes de charge modérées (i.e. acceptables), par opposition au mode en flux léchant. Dans certains cas, le support ne procure pas uniquement sa structure macroscopique aux matériaux photocatalytiques, mais joue également un rôle actif au sein du réacteur, notamment en termes de distribution du flux par effet de mélangeur statique. C'est pourquoi ceci revient à exclure de la liste des supports, des matériaux utilisés par analogie avec la catalyse thermique pour disperser le photocatalyseur, augmenter la surface exposée réactive et ainsi améliorer le transfert de masse, et qui demeurent cependant souvent associés à la notion de photocatalyse supportée. Citons par exemple : le charbon actif, les zéolithes, les silices et silices mésoporeuses, les supports unidimensionnels à l'échelle nanométrique comme les nanofibres et les nanotubes de carbone, ou à l'échelle microscopique comme les fibres de verre ou de quartz, ... à moins qu'ils puissent être macronisés pour être utilisés sous une forme non pulvérulente.

L'intégration d'un support, quel qu'il soit, présente donc des avantages et des inconvénients, et la mise en œuvre de photocatalyseurs immobilisés sur un support ne garantit en rien, bien au contraire, l'augmentation des performances d'un réacteur. Elle nécessite de trouver un compromis entre les différentes propriétés recherchées.

La figure 24 permet de visualiser la structuration d'un réacteur annulaire concentrique (couramment utilisé à l'échelle du laboratoire en traitement de l'air), induite par l'introduction

d'un support dans le volume libre du réacteur. Dans un cas, le photocatalyseur est déposé sur la surface interne du réacteur, dans l'autre cas sur le support. En structurant ainsi le réacteur, on peut augmenter la quantité de photocatalyseur dans le réacteur ainsi que la probabilité de contact entre le flux et le photocatalyseur. Cependant, le support limite la transmission de la lumière au sein du réacteur et engendre également des pertes de charge qui peuvent être rédhibitoires selon le type de support.

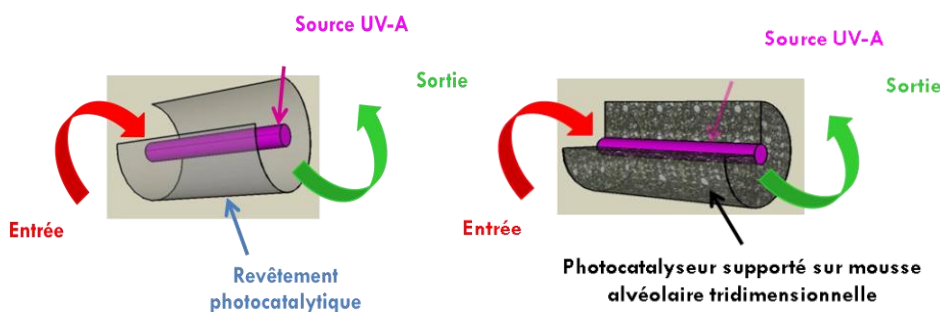


Figure 24. Réacteur annulaire concentrique, (g.) de type « wall-coated » fonctionnant en mode de lit léchant et (d.) structuré avec des mousses alvéolaires pour fonctionner en mode traversant.

Shan *et al.* ont récemment résumé quelques travaux réalisés sur les photocatalyseurs supportés³³. Selon eux, le support « idéal » serait un matériau structuré qui permettrait, tout d'abord, d'assurer une forte liaison entre le support et le photocatalyseur afin d'ancrer celui-ci dans le réacteur, sans pour autant réduire son activité intrinsèque. Pour cela, il devrait présenter une surface spécifique importante, facilitant l'accroche du photocatalyseur et l'adsorption des polluants à sa surface, mais en plus être transparent au rayonnement d'excitation. Ce dernier point est discutable, et il est préférable de poser comme paramètre qu'il doit tout au moins permettre la diffusion de la lumière dans sa structure. Inerte chimiquement, résistant aux radicaux formés par la photocatalyse, il devrait aussi résister aux contraintes thermiques et aux frottements mécaniques engendrés par le passage continu d'un fluide à son contact. Shan *et al.* négligent de préciser que la stabilité chimique du support doit cependant permettre une interaction suffisante avec le photocatalyseur pour générer un matériau stable lors des différentes étapes de son cycle de vie (manipulation, utilisation, lavage/régénération).

3.3. Techniques d'immobilisation du photocatalyseur sur les supports

Les techniques d'immobilisation du photocatalyseur sur un substrat sont un domaine d'étude qui focalise relativement peu l'attention des laboratoires par rapport à la synthèse et à l'évaluation de nouveaux matériaux photocatalytiques et à la détermination des constantes cinétiques vis-à-vis de la dégradation de molécules spécifiques, bien que cet aspect soit essentiel pour développer la photocatalyse en tant que procédé économiquement viable. En effet, en se basant sur une revue récente réalisée par Paz concernant les brevets déposés en photocatalyse, on observe que seul un nombre réduit de brevets traitent de la méthode de

³³ A.Y. Shan, T.I Mohd, S.A. Rashid, *Immobilization of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*, Applied Catalysis A: General, 2010, 389, 1-8

dépôt d'un photocatalyseur spécifique sur un substrat donné³⁴. Différentes stratégies existent, selon qu'elles mettent en œuvre un photocatalyseur cristallisé ou un précurseur, qu'elles utilisent ou non un liant, qu'elles nécessitent ou non un traitement thermique, ou encore selon la nature chimique du substrat. Les stratégies développées doivent intégrer le fait que le photocatalyseur immobilisé doit conserver tant que faire l'activité de son équivalent sous forme pulvérulente.

Approche avec un élément liant :

L'utilisation d'un liant permet principalement d'assurer l'immobilisation du photocatalyseur sur son support, mais peut aussi, dans le cas d'un support organique fragile, prévenir de sa dégradation en l'isolant du photocatalyseur. Dans cette optique, l'utilisation de liant inorganique est préférable pour une utilisation à long terme, comme dans le cas du média photocatalytique développé par la société AHLSTROM. Les principaux défauts de cette approche sont la forte réduction de la surface du photocatalyseur disponible pour l'adsorption des réactifs et la réduction de l'irradiance reçue, toutes les deux liées à l'encapsulation partielle ou totale du photocatalyseur dans le revêtement liant, qui peut également absorber les rayons UV.

Approche sans liant:

La méthode d'immobilisation la plus simple consiste à réaliser un **traitement thermique** après le dépôt du photocatalyseur sur le support. Contrairement aux autres méthodes, elle permet de déposer directement et simplement le photocatalyseur souhaité par imprégnation d'une suspension de concentration optimisée. Cependant, cette méthode est limitée par les propriétés du support. Premièrement, la température de traitement thermique doit être adaptée aux propriétés thermiques et à la stabilité du support. Ceci exclut donc la plupart des supports fragiles, comme les polymères dont la résistance thermique est trop faible, et limite l'utilisation de supports carbonés qui, même s'ils résistent à de plus hautes températures, ne résistent pas un traitement à 500-600°C sous atmosphère oxydante. Deuxièmement, la température de traitement ne doit pas modifier de manière rédhibitoire l'activité photocatalytique du catalyseur supporté. En règle générale une température de traitement thermique trop élevée modifie les propriétés de volume et de surface du photocatalyseur, avec notamment une réduction de la surface spécifique ou une transformation de phase anatase-rutile, ce qui généralement réduit ses performances. Pour certains supports dont la surface spécifique est trop faible pour permettre la bonne adhésion du photocatalyseur en quantité suffisante, la formation d'une interface entre le substrat et TiO₂, généralement de type oxyde est une alternative intéressante pour augmenter la quantité de TiO₂ et en améliorer l'accroche. Par exemple, elle peut être formée par oxydation thermique dans le cas des mousses métalliques, par formation électrochimique d'alumine à la surface de nids d'abeille en aluminium, ou plus généralement par synthèses sol-gel de films de SiO₂ ou d'Al₂O₃-SiO₂.

Les synthèses sol-gel font partie des méthodes d'immobilisation les plus utilisées, en raison de leur coût de revient relativement faible, ainsi que de leur mise en œuvre flexible et

³⁴ Y. Paz, *Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview*, Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99, 448-460.

adaptable à une large gamme de supports de géométrie, de taille et de nature chimique variées³⁵. Le « dip coating » et le « spread coating » sont les deux principaux procédés permettant l'imprégnation du support lors d'une synthèse sol-gel, mais seul le « dip coating » est réellement adapté aux substrats de géométrie complexe. Un contrôle précis des très nombreux paramètres de synthèse tels que les conditions d'immersion et de retrait du substrat, respectivement dans et de la solution, le choix du précurseur et les propriétés physico-chimiques de la solution d'immersion, l'atmosphère d'imprégnation, ou le nombre de trempes, détermine les propriétés finales du matériau, ce qui permet aux méthodes sol-gel d'être des méthodes de choix³⁶. Notamment, leur flexibilité est un de leurs atouts majeurs, permettant, par l'intermédiaire de modifications adaptées des conditions opératoires, d'influencer directement les propriétés physico-chimiques du photocatalyseur ainsi que celles du revêtement (propriétés de volume et surface, porosité du revêtement, domaine d'absorption UV/Vis,...). Cependant, ici encore, les résistances chimiques et thermiques du support limitent les valeurs maximales de température lors de l'étape finale de calcination, requise pour cristalliser le photocatalyseur et créer les liaisons chimiques avec le substrat.

Le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) est une autre méthode intéressante pour immobiliser un photocatalyseur sur un support³⁷. Dans un procédé de CVD classique, le support est exposé à un flux gazeux d'un ou de plusieurs précurseur(s) sous une atmosphère inerte à pression et température contrôlées, et dont la décomposition à la surface du substrat permet la formation de couches minces. Les conditions opératoires, et principalement la température, doivent être choisies pour permettre une cristallisation du photocatalyseur sans endommager le support. Selon les conditions opératoires, le type de substrat, le type de précurseur et les propriétés visées pour le dépôt, différentes variantes de CVD existent, telles que par exemple la Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), la Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) ou la Chemical Vapor Infiltration (CVI).

Le dépôt par électrophorèse est une méthode intéressante permettant la formation de films d'épaisseur contrôlée sur un substrat, même de géométrie complexe. Elle est basée sur l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes, le substrat jouant le rôle de cathode et l'anode étant généralement en platine. Cette méthode est cependant limitée aux substrats métalliques, ou tout au moins conducteurs. Comme la plupart des méthodes sans liant, elle nécessite un traitement thermique final à 500°C au minimum afin d'assurer l'accroche et la cristallisation du photocatalyseur, ce qui limite le choix du support³⁸.

³⁵ N.A. Kouamé, D. Robert, V. Keller, N. Keller, C. Pham, P. Nguyen, *Preliminary study of the use of β -SiC foam as a photocatalytic support for water treatment*, *Catalysis Today*, 2011, 161, 3-7

³⁶ N. Arconada, A. Duran, S. Suarez, R. Portela, J.M. Coronado, B. Sanchez, Y. Castro, *Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂-anatase thin films prepared by sol-gel*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86, 1-7

³⁷ G.L. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J.G. Collin, *Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper*, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157, 209-219

³⁸ A. Fernandez, G. Lassaletta, V.M. Jimenez, A. Justo, A.R. Gonzalez-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz, stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, 7, 49-63

La méthode d'autoassemblage couche par couche, mieux connue sous le nom de **méthode « layer-by-layer »** (LbL) est une technique émergente qui permet d'immobiliser un photocatalyseur sur des substrats de toute forme. Développée par Gero Decher au début des années 1990³⁹, elle est devenue en 20 ans un formidable outil pour construire des films multicouches à base de polyélectrolytes avec une précision nanométrique. Basée sur le concept d'interactions faibles multiples à l'interface entre des couches adjacentes, pour la plupart de nature électrostatique, elle consiste à construire un film en alternant par trempage ou par spray de couches de polyanions et de polycations, chargées alternativement négativement ou positivement (figure 25).

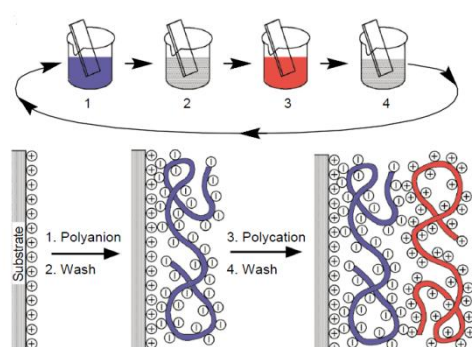


Figure 25. Représentation schématique de la construction d'un film sur un support par la méthode couche par couche³⁹.

Cette méthode se distingue de beaucoup d'autres par sa simplicité de mise en œuvre, le plus souvent quelle que soit la complexité de la géométrie du substrat, et au profit d'un excellent contrôle de l'homogénéité du dépôt ainsi que d'une très bonne adhésion et cohésion des films, sans nécessiter de traitement thermique à haute température. L'assemblage par LbL a été récemment adapté pour permettre le dépôt alterné de dioxyde de titane et de polyélectrolytes adéquats pour fonctionnaliser certaines surfaces. Dans le domaine du traitement de l'air, Shibata *et al.*⁴⁰ ainsi que Nakajima *et al.* ont étudiés l'oxydation photocatalytique du 2-propanol gazeux par des films LbL contenant du dioxyde de titane⁴¹, alors que Dontsova *et al.* ont ciblé l'oxydation du sulfure d'hydrogène par photocatalyse UV-A comme réaction de test⁴². Cependant, par rapport à d'autres méthodes plus classiques, cette technique ne permet actuellement que de déposer des quantités limitées de photocatalyseur dans un laps de temps raisonnable. Notons que la conservation de la porosité du film lors de sa construction couche par couche demeure un point à améliorer pour éviter une encapsulation trop marquée des nanoparticules de TiO₂, qui limiterait l'accès des réactifs à la surface dans le cas du traitement de l'air. Enfin, la résistance des films multicouches à l'oxydation photocatalytique et au rayonnement UV doit être optimisée afin d'augmenter leur efficacité et leur durée de vie.

³⁹ G. Decher, *Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites*, Science, 1997, 277, 1232-1237

⁴⁰ T. Shibata, N. Sakai, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, *Photocatalytic properties of titania nanostructured films fabricated from titania nanosheets*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9, 2413-2420

⁴¹ A. Nakajima, Y. Akiyama, S. Yanagida, T. Koike, T. Isobe, Y. Kameshima, K. Okada, *Preparation and properties of Cu-grafted transparent TiO₂-nanosheet thin films*, Materials Letters, 2009, 63, 1699-1701

⁴² D. Dontsova, P. Steffanut, O. Felix, N. Keller, V. Keller, G. Decher, *Photocatalytically active polyelectrolyte/nanoparticle films for the elimination of a model odorous gas*, Macromolecular Rapid Communications, 2011, 32, 1145-1149

3.4. Les principaux supports utilisés en photocatalyse

Le design des matériaux photocatalytiques supportés est soutenu par le besoin de surmonter, ou tout au moins minimiser, les inconvénients intrinsèques résultant directement de l'immobilisation du photocatalyseur :

- un rapport surface exposée sur volume plus faible par rapport à un réacteur slurry
- une possible limitation du transfert de masse
- une augmentation des pertes de charge
- la difficulté d'illuminer le réacteur au cœur
- l'apparition de problème d'adhérence photocatalyseur/support

Certains de ces désavantages sont plus ou moins prononcés selon les configurations de réacteur. En théorie, la seule limitation lors du choix des matériaux qui peuvent être utilisés comme supports en photocatalyse est liée à la possibilité ou non d'accrocher le photocatalyseur à la surface du matériau, qu'il soit naturel ou artificiel, d'une forme simple ou complexe, à la condition qu'il soit compatible avec les méthodes d'immobilisation détaillées préalablement. Parmi les différents supports d'intérêt, on peut tout d'abord différencier ceux formés d'un seul bloc, ou **monolithe**, donnant lieu à la notion de **garnissage** ou de **réacteur structuré**, et les autres, qui peuvent prendre la forme d'extrudés, de fibres, de billes, de copeaux, de bagues ou d'anneaux auxquels correspondent **les garnissages « en vrac »** ou **non structurés**. Les **fibres optiques** constituent un type de support à part.

Matériaux pour garnissage non structuré

A première vue, un réacteur peut donc être garni quelles que soient la forme et la nature du support, pour peu qu'il soit possible d'y accrocher le photocatalyseur et d'y intégrer une source d'illumination (figure 26). Cependant, pour des raisons de diffusion de la lumière, les matériaux les plus utilisés pour garnir les réacteurs sont à base de verre (verre classique, silice fondue, borosilicate, pyrex, quartz,...) et généralement de forme visant à réduire le plus possible les pertes de charge, sans créer de chemin préférentiel^{43,44} (micro billes pleines ou creuses, laine⁴⁵, fibres, tubes, anneaux de Raschig, granulés⁴⁶).

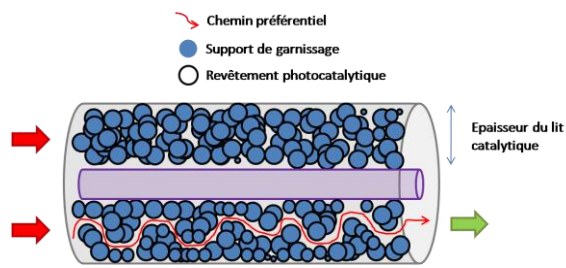


Figure 26. Schéma d'un réacteur annulaire à garnissage non structuré (billes).

⁴³ A. Alexiadis, I. Mazzarino, *Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors*, Chemical Engineering and Processing, 2005, 44, 453-459

⁴⁴ G. B. Raupp, J.A. Nico, S. Annagi, R. Changrani, R. Annapragada, *Two-flux radiation-field model for an annular packed-bed photocatalytic oxidation reactor*, AIChE Journal, 1997, 43, 792-801

⁴⁵ G. Vella, G.E. Imoberdorf, A. Sclafani, A.E. Cassano, O.M. Alfano, L. Rizzuti, *Modeling of a TiO₂-coated quartz wool packed bed photocatalytic reactor*, Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96, 399-407

⁴⁶ L. Zou, Y. Luo, M. Hooper, E. Hu, *Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst*, Chemical Engineering and Processing, 2006, 45, 959-964

Fibres optiques et réacteurs associés :

L'utilisation des fibres optiques pour supporter un photocatalyseur est basée sur le double rôle que peuvent jouer les fibres optiques, en tant que support et guide pour distribuer la lumière⁴⁷. Pour cela, il est nécessaire d'éliminer le gainage des fibres optiques, utilisé initialement pour favoriser la réflexion totale interne et augmenter la longueur de propagation, et de le remplacer par une fine couche de photocatalyseur à la surface de la fibre pour empêcher la réflexion totale interne comme dans une fibre classique, et permettre ainsi à une faible fraction de la lumière d'être réfractée dans la couche de photocatalyseur pour générer des porteurs de charge. Ce support a pour avantage majeur de permettre une grande souplesse dans la géométrie de réacteur puisque la source lumineuse et la partie active ne font qu'un, et que l'irradiation peut être amenée dans le volume du réacteur, sans générer des pertes de charges élevées.

Cependant, utiliser une fibre optique pour supporter un photocatalyseur présente de sérieux inconvénients inhérents au concept, dont le principal est la décroissance exponentielle de l'intensité lumineuse le long de la fibre, qui limite non seulement la longueur utile du réacteur, mais crée aussi un gradient de performance. Wang et Ku obtiennent une propagation de la lumière de 1% après 10 cm de fibre (soit une réflexion de 99%), tandis qu'une fibre sans TiO₂ peut transmettre encore 40% après 20 cm⁴⁸.

De plus, le concept souffre du fait que la génération de porteurs de charges est maximale à l'interface entre le TiO₂ et la fibre, c'est-à-dire sur la face du revêtement opposée à la surface d'adsorption des réactifs, ce qui augmente les probabilités de recombinaison dans le revêtement et réduit le rendement quantique⁴⁹. Enfin, la surface développée par une fibre optique est relativement faible par rapport à celle exposée par d'autres supports, conduisant à une relativement faible surface géométrique de réacteur, malgré une utilisation du volume du réacteur d'environ 20-30% en général, ce qui au final limite le volume actif du réacteur. Ainsi, la mise en œuvre de ce concept nécessite d'optimiser de nombreux paramètres tels que la propagation de la lumière le long des fibres, sa réflexion hors de la fibre avec transmission au TiO₂ ou la surface géométrique que peut développer le réacteur.

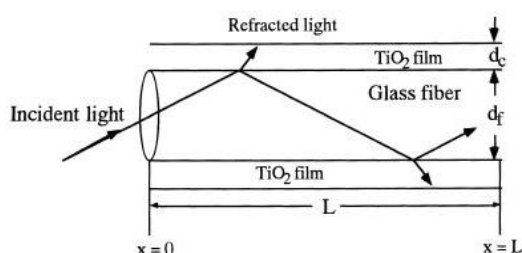


Figure 27. Schéma d'un réacteur à fibres optiques⁵⁰.

⁴⁷ N.J. Pareil, M.R. Hoffmann, *Development and optimization of a TiO₂-coated fiber-optic cable reactor: Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol*, Environmental Science and Technology, 1995, 29, 2974-2981

⁴⁸ W. Wang, Y. Ku, *The light transmission and distribution in an optical fiber coated with TiO₂ particles*, Chemosphere, 2003, 50, 999-1006

⁴⁹ W. Choi, J.Y. Ko, H. Park, J.S. Chung, *Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone*, Applied Catalysis B : Environmental, 2001, 31, 209-220

⁵⁰ R.-D. Sun, A. Nakajima, I. Watanabe, K. Hashimoto, *TiO₂-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds*, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 2000, 136, 111-116

Matériaux monolithiques :

Le besoin d'augmenter la surface utile par unité de volume et le contact entre le fluide et le photocatalyseur sans accroître les pertes de charge a mis en avant l'utilisation de monolithes cellulaires comme support de photocatalyseur. Les matériaux cellulaires solides sont constitués d'un réseau de ponts ou de plaques connectés et peuvent être caractérisés par leur géométrie de cellule (taille, forme,...). Comme dans un réseau cristallin, les cellules d'un monolithe peuvent être représentées par un certain nombre d'éléments de symétrie, cependant l'ordre de grandeur des dimensions caractéristiques des cellules est plutôt millimétrique ou micrométrique. Les deux principales structures cellulaires sont les nids d'abeille et les mousses alvéolaires, inspirées par celles que l'on retrouve dans la nature (ruche, bois, coraux, éponge,...). Quel que soit le type de structure interne, l'utilisation d'un support monolithique simplifie grandement la mise en œuvre des procédés (chargement/déchargement, maintenance) par rapport aux garnissages non structurés. Les monolithes cellulaires sont principalement conçus sous forme métallique (nickel, acier, aluminium⁵¹), céramique (cordiérite, silicate de magnésium⁵², carbure de silicium, alumine) ou polymère.

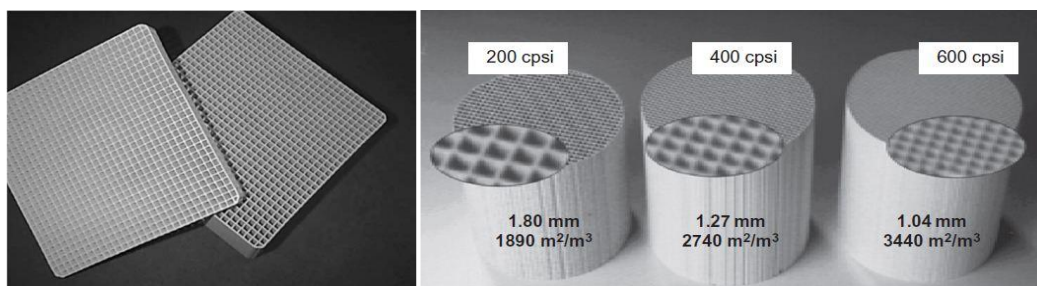


Figure 28. Monolithes cellulaires en cordiérite à canaux de section carrée (g.) nu et recouvert de TiO_2 , de densité 25 cpsi (cell per square inch)⁵³ (d.) de densité comprise entre 200 et 600 cpsi.⁵⁴

Monolithe multicanaux :

Les structures composées de canaux parallèles de section **hexagonale (nid d'abeille)** ou **carrée** sont les plus étudiés en photocatalyse (de même qu'en catalyse thermique). Ils appartiennent à la famille des monolithes multicanaux, couramment utilisés dans les systèmes des pots catalytiques pour leurs faibles pertes de charge et leurs grandes surfaces, et permettent de multiplier d'un facteur 10 à 100 la quantité de photocatalyseur par unité de volume en comparaison des réacteurs wall-coated ou des billes de même dimension externe. Cependant, ce type de support, développé et optimisé à l'origine pour la catalyse thermique, souffre généralement d'une mauvaise diffusion de la lumière dans ses canaux ce qui limite la longueur utile de monolithe. Il est admis que seulement 10% environ de la lumière est transmise à une distance d'environ une à deux fois la largeur du canal et qu'elle chute à environ 1% à une distance d'environ trois à quatre fois cette largeur.

⁵¹ J. Taranto, D. Frochot, P. Pichat, *Photocatalytic air purification: Comparative efficacy and pressure drop of a TiO_2 -coated thin mesh and a honeycomb monolith at air velocities using a 0.4 m^3 close-loop reactor*, Separation and Purification Technology, 2009, 67, 187-193

⁵² P. Avila, A. Bahamonde, J. Blanco, B. Sanchez, A.I. Cardona, M. Romero, *Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalyst*, Applied Catalysis B : Environmental, 1998, 17, 75-88

⁵³ G.B. Raupp, A. Alexiadis, Md.M. Hossain, R. Changrani, *First-principles modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification*, Catalysis Today, 2001, 69, 41-49

⁵⁴ J. A. Moulijn, M.T. Kreutzer, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn, *Monolithic Catalysts and Reactors: High Precision with Low Energy Consumption*, 2011, 54, 249-327

Pour résoudre ce problème, Sanchez *et al.* ont proposé de remplacer les monolithes classiques, non transparents aux UVs, par du polyéthylène téréphtalate (PET) qui allie avantageusement légèreté et transmission des UVs⁵⁵ (figure 29). En prenant le trichloroéthylène comme polluant modèle, ils ont montré que les monolithes en PET pouvaient être utilisés efficacement après dépôt d'une couche protectrice en silice pour prévenir de l'oxydation du polymère, fragile, et améliorer l'accroche du photocatalyseur sans réduire trop fortement la transmission des UV-A. Malgré cela, les auteurs ont observé que la dégradation photocatalytique du support se produisait toujours sous irradiation UV-B, mais à une vitesse qui devrait être relativement faible en condition normale d'utilisation.

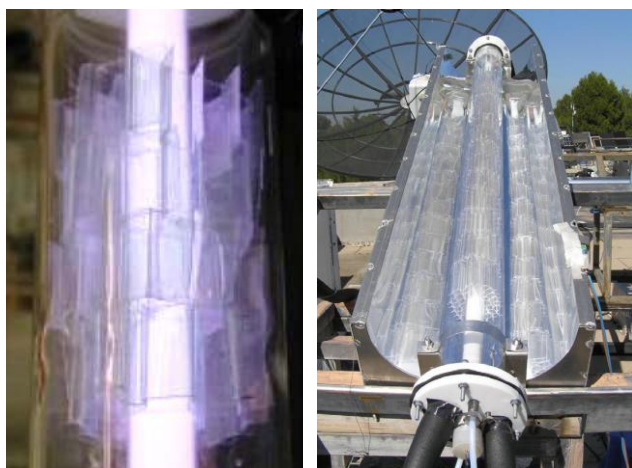


Figure 29. Monolithes en PET en configuration (g.) de réacteur de laboratoire avec lampe UV-A axiale⁵⁵ et (d.) de prototype de réacteur solaire développé par le CIEMAT (Madrid), utilisant un CPC et une lampe UV-A additionnelle⁵⁶.

Des **monolithes non cellulaires** ont récemment été développés par Furman *et al.* pour étudier l'impact de la géométrie du monolithe sur l'efficacité des photocatalyseurs en traitement de l'air^{57, 58}. Façonnés par stéréolithographie sous laser UV à partir d'une résine époxy photosensible, ces supports tridimensionnels sont obtenus sous différentes formes (figure 30). En utilisant la réaction d'oxydation du méthanol en phase gazeuse, ils ont observé que la géométrie avait relativement peu d'impact sur le transfert de masse externe, qui dépend principalement du débit. Ils concluent que parmi les configurations étudiées, les monolithes de type mélangeur statique absorbent plus de photon par unité de surface du support et présentent ainsi la vitesse de dégradation par unité de surface la plus élevée. Cependant, pour une application la plus compacte possible, la configuration de type « canaux orthogonaux » semble la plus appropriée, en surmontant l'inconvénient d'une plus faible absorption des photons par unité de surface (soit une plus faible vitesse de réaction par unité de surface), par un rapport surface sur volume nettement plus élevé que les autres structures.

⁵⁵ B. Sanchez, J.M. Coronado, R. Candal, R. Portela, I. Tejedor, M.A. Anderson, D. Tompkins, T. Lee, *Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase*, Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 66, 295-301

⁵⁶ R. Portela, S. Suarez, R.F. Tessinari, M.D. Hernandez-Alonso, M.C. Canela, B. Sanchez, *Solar/lamp-irradiated tubular photoreactor for air treatment with transparent supported photocatalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 105, 95-102

⁵⁷ M. Furman, S. Corbel, G. Wild, O. Zahraa, *Photocatalytic reaction intensification using monolithic supports designed by stereolithography*, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010, 49, 35-41

⁵⁸ M. Furman, *Conception et fabrication par stéréolithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photocatalytique pour la dépollution de l'air*, Thèse de l'université de Nancy, 2006

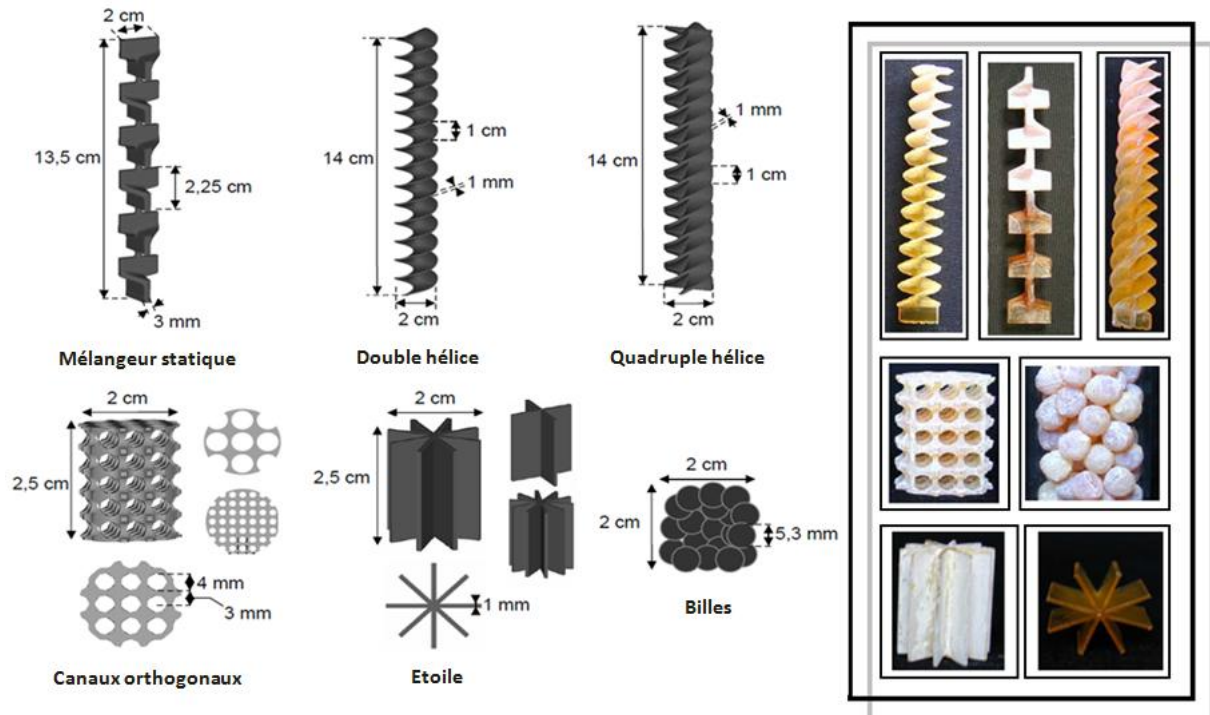


Figure 30. Monolithes façonnés par stéréolithographie (mélangeur statique, spirales double et quadruple, structure à canaux orthogonaux, étoiles, billes) (g.) représentations schématiques et (d.) images optiques des monolithes préparés^{57,58}.

3.5. Les mousses alvéolaires

Une mousse alvéolaire tridimensionnelle est une structure ouverte formée de cellules connectées entre elles par des ponts. Il est bien plus délicat de modéliser les mousses alvéolaires, par comparaison aux autres monolithes comme les nids d'abeille, en raison de leur géométrie plus complexe⁵⁹. Plusieurs modèles de géométrie et d'empilement de cellules ont été développés pour simuler la structure des mousses solides ainsi que leurs propriétés physiques (notamment en termes de porosité, de surface géométrique, de pertes de charge...), parmi lesquels on peut citer celui de Edouard *et al.*, basé sur un empilement de dodécaèdres pentagonaux réguliers⁶⁰. Les mousses alvéolaires peuvent être caractérisées par leur taille de cellule ou d'alvéole (Φ), leur taille de fenêtre (a) et leur taille de pont (d_s), ou bien en PPI (pore per inch) (tableau 1).

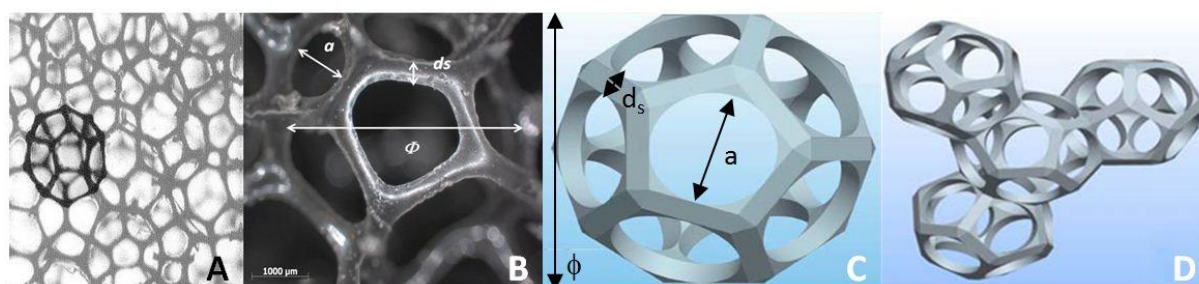


Figure 31. (A) Connexions entre les cellules dans une mousse de polyuréthane, (B) principaux paramètres géométriques caractéristiques des mousses alvéolaires, (C) (D) schéma du modèle développé par Edouard *et al.* pour simuler les mousses et consistant en un empilement de dodécaèdres pentagonaux réguliers^{59,60}.

PPI : pore per inch	10	15	20	25
Φ : mean cell size (μm)	≈ 4900	≈ 3000	≈ 1100	≈ 800

Tableau 2. Equivalence PPI – taille moyenne d'alvéole

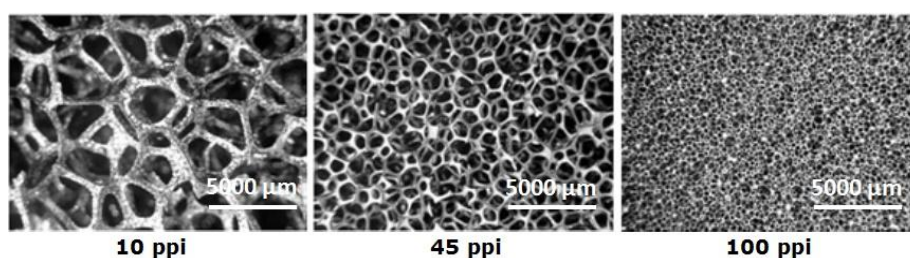


Figure 32. Mousse de carbone produite par ULTRAMET, de 10, 45 et 100 PPI⁶¹.

La fraction de « vide » de la structure, appelée porosité de la mousse (ϵ), est définie par le rapport entre le volume des pores et le volume total de la mousse. Il peut atteindre aisément 50 à 97% en fonction de la taille d'alvéole et de l'épaisseur des ponts. Globalement, plus la

⁵⁹ D. Edouard, M. Lacroix, C. Pham, M. Mbodji, C.P. Huu, *Experimental measurements and multiphase flow models in solid SiC foam beds*, *AIChE Journal*, 2008, 54, 2823-2832

⁶⁰ T.T. Huu, M. Lacroix, C.P. Huu, D. Schweich, D. Edouard, *Towards a more realistic modeling of solid foam: use of the pentagonal dodecahedron geometry*, *Chemical Engineering Science*, 2009, 64, 5131-5142

⁶¹ ULTRAMET, http://www.ultramet.com/refractoryopencells_rvcf.html, consulté le 21 mars 2012

taille d'alvéole est grande, plus le nombre de pores par unité de mesure est faible, et plus la porosité est grande.

$$\text{Porosité } (\varepsilon) = 1 - \frac{\rho_{\text{mousse}}}{\rho_{\text{matériau constituant les ponts}}} \quad \text{éq. 20}$$

Plus précisément, Edouard *et al.* ont montré que les paramètres Φ (taille d'alvéole), a (taille de fenêtre), d_s (taille de pont) et ε (porosité) pouvaient être reliés entre eux selon l'équation⁶⁸:

$$d_s = \frac{a \left[\left(\frac{4}{3\pi} \right) (1-\varepsilon) \right]^{1/2}}{1 - \left[\left(\frac{4}{3\pi} \right) (1-\varepsilon) \right]^{1/2}}, \text{ avec } a = \Phi/2,3 \quad \text{éq. 21}$$

Les mousses alvéolaires utilisées comme support en photocatalyse sont des mousses polymères, métalliques, céramiques et carbonées. On différencie les mousses « primaires », pour lesquelles la mousse est constituée d'un seul matériau, des mousses « secondaires » pour lesquelles un second matériau vient recouvrir le squelette de la mousse primaire, selon un concept cœur/écorce ou cœur/peau.

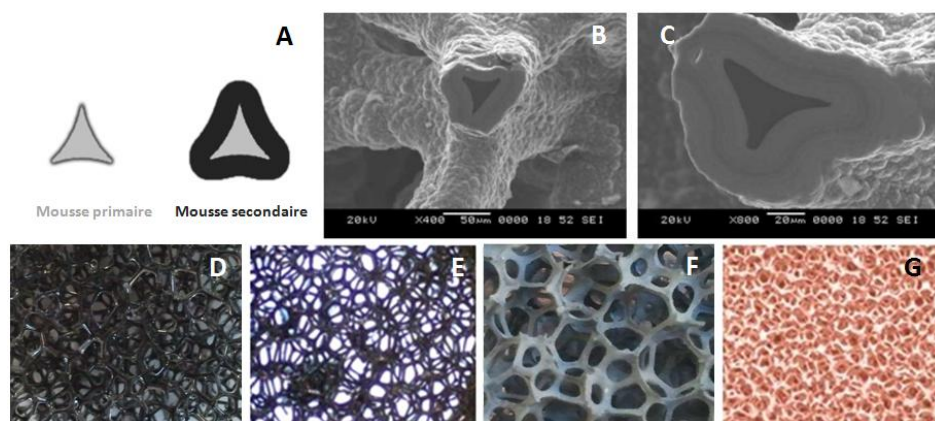


Figure 33. (A) Concept de mousse primaire et de mousse secondaire, (B) (C) mousse secondaire de SiC (gris) sur carbone (noir), du fournisseur ULTRAMET⁶². Exemple de mousses (D) de polyuréthane, de chez RECTICEL, (E) de carbone amorphe, LMSPC, (F) de mousse de β -SiC, SICAT, (G) de mousse de cuivre, ERG AEROSPACE⁶³.

Longtemps cantonnées à des applications dans les domaines de l'isolation (thermique, sonore), de la mécanique, de la filtration ou comme échangeur thermique⁶⁴, les mousses alvéolaires sont depuis une décennie de plus en plus utilisées comme supports en catalyse thermique dans des réacteurs structurés^{65,66}. Elles y sont utilisées pour tirer profit d'une haute surface d'échange, de faibles pertes de charge permettant de travailler à débits élevés, de transfert de masse et de

⁶² ULTRAMET, http://www.ultramet.com/refractoryopencells_ceramic.html, site consulté le 15 avril 2012

⁶³ ERG AEROSPACE, <http://www.ergaerospace.com/Copper-properties.htm>, site consulté le 15 avril 2012

⁶⁴ J.P.K. Seville, R. Clift, C.J. Withers, W. Keidel, *Rigid ceramic media for filtering hot gases*, *Filtration and Separation*, 1989, 26, 265-271

⁶⁵ J. T. Richardson, Y. Peng, D. Remue, *Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop*, *Applied Catalysis A: General*, 2000, 204, 19-32

⁶⁶ J. T. Richardson, D. Remue, J.-K. Hung, *Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer*, *Applied Catalysis A: General*, 2003, 250, 319-329

chaleur intensifiés par rapport aux lits empilés, ainsi que de leur nature monolithique, favorable en termes de maniement. Les mousses alvéolaires agissent également en tant que **mélangeur statique**, l'enchevêtrement des ponts dans la mousse **augmente ainsi le mélangeage et les probabilités de contact entre le flux et la surface de la mousse**, et ce dès une faible épaisseur de mousse (quelques centimètres). Ceci a été mis en évidence en phase liquide au dans le cas d'une mousse de polyuréthane par Josset *et al.* en utilisant un colorant⁶⁷.

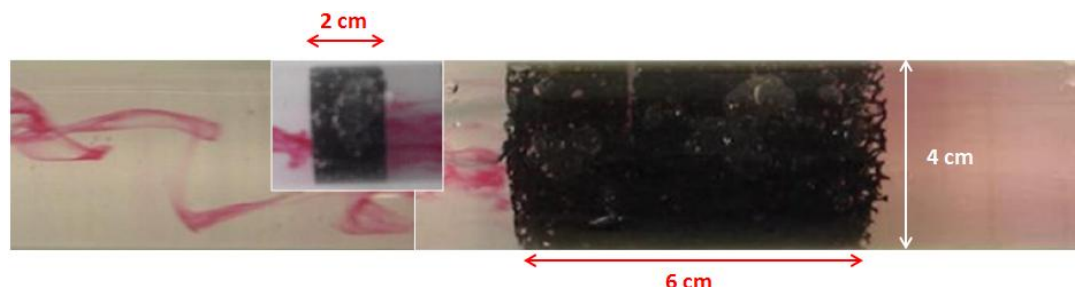


Figure 34. Illustration de l'effet de mélangeur statique en milieu liquide avec une mousse de polyuréthane (colorant : rouge amarante)⁶⁷.

La structure ouverte des mousses permet de réduire considérablement **les pertes de charge**, même à fort débit. Lacroix *et al.* ont observé sur des mousses de β -SiC qu'en augmentant la taille d'alvéole, on augmentait l'espace libre pour l'écoulement du flux, et on réduisait ainsi les frottements avec le matériau et les pertes de charge⁶⁸. Josset *et al.* ont par ailleurs confirmé l'obtention de faibles pertes de charge avec une mousse de polyuréthane par comparaison à celles mesurées sur d'autres médias utilisés en traitement de l'air (média photocatalytique Quartzel®, filtres G4 et HVAC (Heating, Ventilation and Air-Conditioning)).

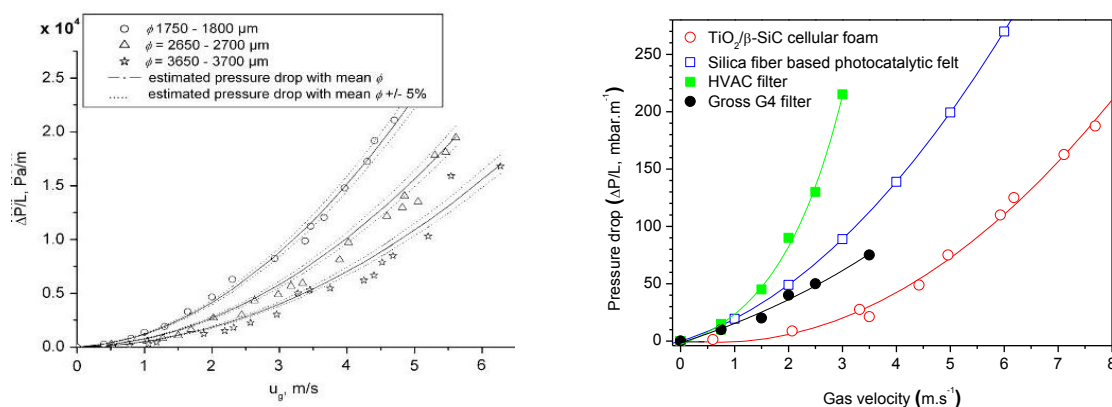


Figure 35. (g.) Pertes de charge en fonction de la vitesse de passage de l'air pour des mousses de β -SiC de taille moyenne d'alvéole variable⁶⁸ (d.) comparaison des pertes de charge en fonction de la vitesse de passage de l'air pour une mousse alvéolaire, le média photocatalytique Quartzel®, un filtre grossier de type G4 et HVAC. Remarque : les données des filtres G4 et HVAC sont des données « SAINT-GOBAIN ». Celles du média QUARTZEL®, fournies par SAINT-GOBAIN, ont été vérifiées au LMSPC.

⁶⁷ S. Josset, S. Hajiesmaili, D. Bégin, D. Edouard, C. Pham-Huu M.-C. Lett, N. Keller, V. Keller, *UV-A photocatalytic treatment of Legionella pneumophila bacteria contaminated airflows through three-dimensional solid foam structured photocatalytic reactors*, Journal of Hazardous Materials, 2010, 175, 372-381

⁶⁸ M. Lacroix, P. Nguyen, D. Schweich, C. Pham Huu, S. Savin-Poncet, D. Edouard, *Pressure drop measurements and modeling on SiC foams*, Chemical Engineering Science, 2007, 62, 3259-3267

En photocatalyse, la structure mousse alvéolaire n'a pas à tirer profit d'un transfert de chaleur amélioré comme en catalyse thermique, sauf peut être lors de la préparation du photocatalyseur ou de sa régénération, qui peuvent nécessiter une étape de traitement thermique. En revanche, elle permet une meilleure transmission de la lumière en raison d'une structure plus ouverte, par rapport aux monolithes multicanaux. La transmission de la lumière est d'autant plus élevée que la taille d'alvéole est grande (figure 36), comme mis en évidence par Josset *et al.* dans le cas de mousses en polyuréthane⁶⁹.

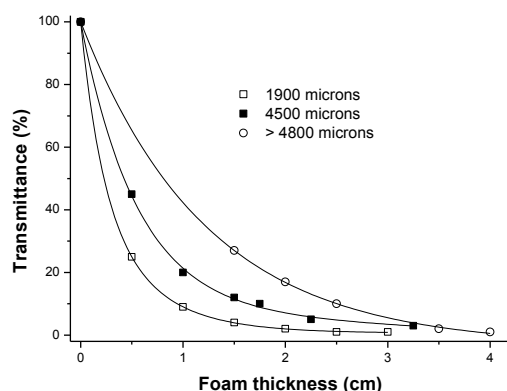


Figure 36. Transmission de la lumière à travers les mousses alvéolaires de polyuréthane, en fonction de l'épaisseur de mousse traversée et de la taille moyenne des cellules⁶⁹.

Cependant, les mousses alvéolaires restent peu utilisées en photocatalyse à ce jour. **Les mousses polymères**, bien que peu coûteuses et aisément adaptables en terme de géométrie, demeurent fragiles et peuvent être endommagées irréversiblement si elles ne sont pas utilisées dans des conditions adéquates. En effet, elles souffrent d'une résistance thermique et chimique faible, rendant impossible la plupart des traitements thermiques nécessaires lors du dépôt du photocatalyseur ou lors des régénérations. Pour que l'utilisation de ce type de média ne se cantonne pas au traitement de flux non agressif et pour le protéger d'une auto-dégradation photocatalytique, une couche de passivation doit également lui être appliquée. Josset *et al.* ont étudié l'intérêt d'utiliser des mousses alvéolaires en polyuréthane pour le traitement de l'air contaminé par *Legionella pneumophila*. Ils ont montré que le dépôt d'une couche de polysiloxane pouvait non seulement protéger l'intégrité de la mousse, mais assurait aussi l'accroche du photocatalyseur. Avec une porosité de l'ordre de 97% pour une taille moyenne d'alvéole de 4650 μm , ce support occasionne des pertes de charge très faibles et permet de multiplier la surface exposée par 6 par rapport à un dépôt classique sur les parois du même réacteur⁶⁹. Cependant, ces mousses souffrent de leur très faible surface spécifique pour l'accroche du catalyseur.

En 2010, les mousses de polyuréthane ont été remplacées au LMSCP par des **mousses de carbone**, en utilisant la dégradation du méthanol en phase gaz comme réaction test⁷⁰.

⁶⁹ S. Josset, S. Hajjesmaili, D. Bégin, D. Edouard, C. Pham-Huu, M.-C. Lett, N. Keller, V. Keller, *UV-A photocatalytic treatment of Legionella pneumophila bacteria contaminated airflows through three-dimensional solid foam structured photocatalytic reactors*, Journal of Hazardous Materials, 2010, 175, 372-381

⁷⁰ S. Hajjesmaili, S. Josset, D. Bégin, C. Pham-Huu, N. Keller, V. Keller, *3D solid carbon foam-based photocatalytic materials for vapor phase flow-through structured photoreactors*, Applied Catalysis A: General, 2010, 382, 122-130

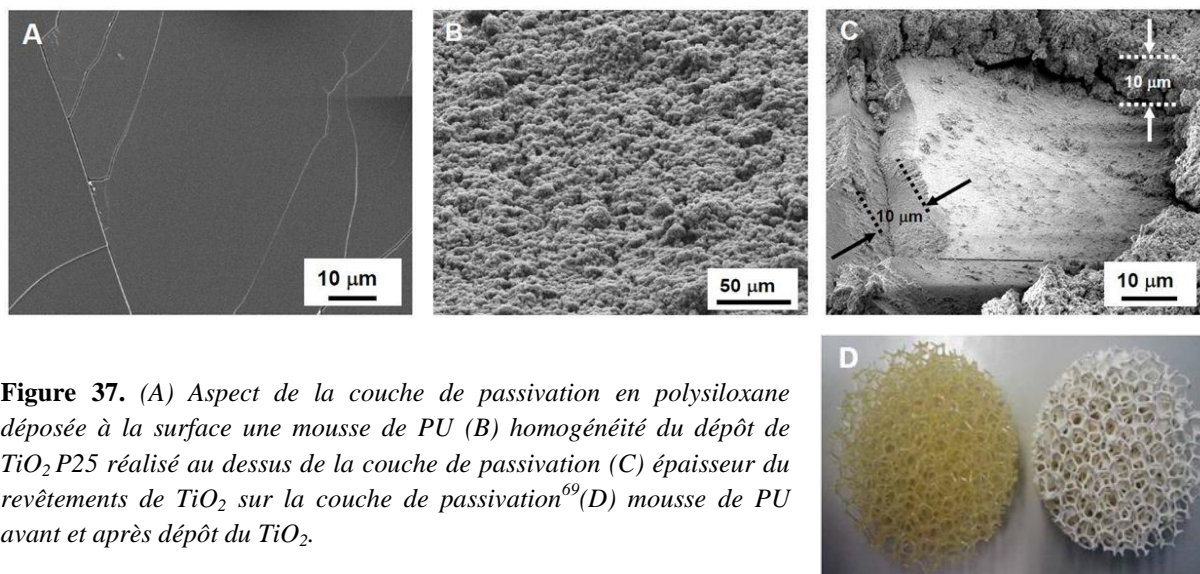


Figure 37. (A) Aspect de la couche de passivation en polysiloxane déposée à la surface une mousse de PU (B) homogénéité du dépôt de TiO_2 P25 réalisé au dessus de la couche de passivation (C) épaisseur du revêtements de TiO_2 sur la couche de passivation⁶⁹(D) mousse de PU avant et après dépôt du TiO_2 .

La synthèse à mémoire de forme mise au point initialement pour la synthèse contrôlée de mousse de β -SiC (voir chapitre 4) a été adaptée pour réaliser des mousses de carbone amorphe à partir d'une préforme en polyuréthane. Leurs propriétés en termes de transmission de lumière et de pertes de charge ont été étudiées. Ce support, contrairement aux mousses polyuréthanes, est résistant à l'oxydation photocatalytique et ne nécessite donc pas le dépôt d'une couche protectrice. Sa résistance thermique et chimique supérieure à celles du polyuréthane permet une plus grande liberté dans le choix des méthodes d'imprégnation et de régénération, ainsi que des températures de traitement thermique supérieure, ce qui améliore l'accroche du photocatalyseur et élargit son spectre d'utilisation. Cependant, la surface spécifique de ces mousses demeure très faible, et il est délicat de parvenir à activer leur surface pour créer de la rugosité, de la surface spécifique ou augmenter la teneur en fonctions oxygénées.

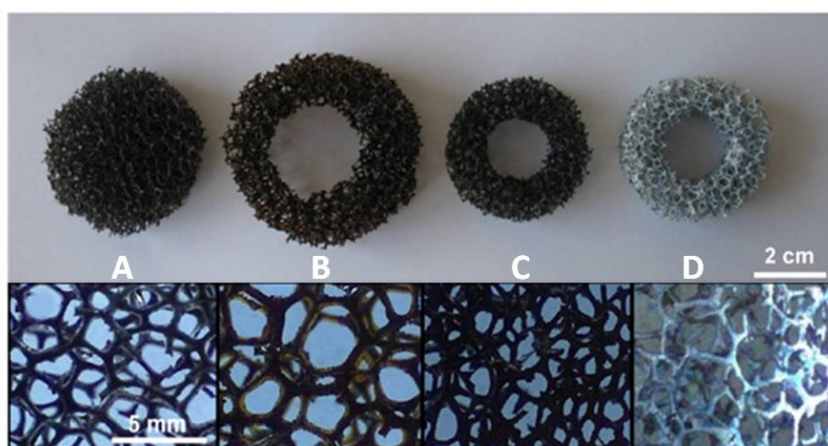


Figure 38. Différentes étapes de la synthèse d'une mousse de carbone : (A) mousse de polyuréthane servant de template, (B) après découpe et polymérisation de la résine phénolique, (C) après pyrolyse, (D) après imprégnation de TiO_2 ⁷⁰.

Dans un réacteur annulaire concentrique structuré avec ces mousses, il est ainsi possible de multiplier par 8 la masse utile de TiO_2 P25 dans le réacteur par comparaison à une configuration de type wall-coated, et par 4 le taux de dégradation du méthanol par unité de volume de réacteur (concentration : 1200 ppm, débit : $4,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, vitesse : $7,2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, temps de séjour : 3,6 s). Le taux de dégradation du méthanol une fois les paliers de masse atteint sont respectivement de 80% pour les mousses de carbone imprégnées de TiO_2 P25, 35% pour le média Quartzel®, 21% pour le revêtement de parois du réacteur par du TiO_2 P25 et 18% pour le papier ALHSTROM.

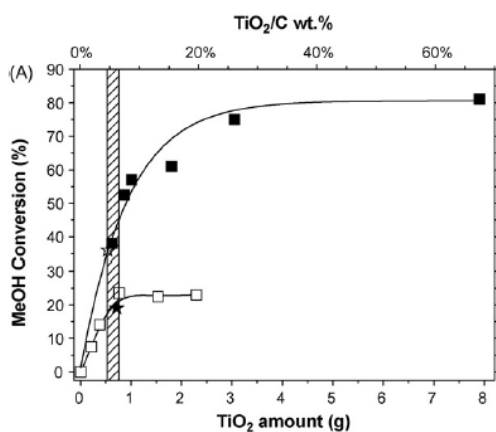


Figure 39. Conversion du méthanol en fonction de la quantité de TiO_2 pour un réacteur structuré avec des mousses de carbone (■), avec du papier ALHSTROM (★), avec le média QUARTZEL (☆), ou avec un dépôt sur ses parois (⊕)⁷⁰.

Les mousses les plus utilisées en photocatalyse sont **les mousses métalliques** de nickel, d'acier et d'aluminium, dont les résistances thermiques et chimiques sont bien supérieures aux polymères ou au carbone. Souffrant d'une très faible surface spécifique, elles nécessitent généralement un prétraitement thermique ou chimique pour assurer l'accroche du photocatalyseur. En prenant la dégradation du 2-4 dichlorophénol dans l'eau comme réaction modèle, Plantard *et al.* ont mis en avant l'intérêt d'imprégner des mousses d'aluminium (taille moyenne d'alvéoles de 1000 à 3000 μm) avec du dioxyde de titane Degussa P25, par comparaison à un papier photocatalytique produit par AHLSTROM, bien qu'un catalyseur en suspension reste plus performant. L'accroche du dioxyde de titane sur la mousse d'aluminium réticulée est assurée par un traitement de surface à l'acide fluorhydrique, suivi du dépôt de plusieurs couches de silice par voie sol-gel et d'un traitement thermique à 200°C , étape préparatoire à l'imprégnation de la mousse avec du dioxyde de titane et à l'étape finale de traitement thermique à 400°C ^{71,72,73}.

Concernant les mousses de nickel, on peut citer par exemple les travaux de Xiong *et al.*, sur l'utilisation de dioxyde de titane supporté pour l'inactivation de chlorella dans l'eau⁷⁴ ou

⁷¹ G. Plantard, F. Correia, V. Goetz, *Kinetic and efficiency of TiO_2 -coated on foam or tissue and TiO_2 -suspension in a photocatalytic reactor applied to the degradation of the 2,4-dichlorophenol*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2011, 222, 111-116

⁷² G. Plantard, V. Goetz, F. Correia, J.P. Cambon, *Importance of a medium's structure on photocatalysis: using TiO_2 -coated foams*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, 95, 2437-2442

⁷³ G. Plantard, V. Goetz, D. Sacco, *TiO_2 -coated foams as a medium for solar catalysis*, Materials Research Bulletin, 2011, 46, 231-234

⁷⁴ Z. Xiong, G. Zhang, L. Xiong, L. Fu, H. Pan, *Photocatalytic inactivation of chlorella by TiO_2 foam nickel*, Applied Mechanics and Materials, 2011, 71-78, 2944-2947

encore de Zhu *et al.* pour la dégradation de quinoline et le traitement des eaux usées⁷⁵. En phase gazeuse, elles ont été utilisées pour oxyder l'acétaldéhyde⁷⁶, tandis que d'un point de vue plus appliqué, Yang *et al.* les ont intégrées dans un prototype de réacteur pour le traitement de l'air intérieur avec le formaldéhyde comme modèle (figure 40)⁷⁷. Composé de 15 réacteurs annulaires contenant chacun une lampe UV et un photocatalyseur supporté, ce prototype permet de traiter un flux traversant à une vitesse de l'ordre de 1 m.s^{-1} et ce à faibles pertes de charge. Un prétraitement thermique, menant à la formation d'une couche de NiO leur a permis d'augmenter la surface spécifique du substrat, d'améliorer l'accroche du photocatalyseur et leur permettrait d'empêcher le transfert d'électrons photogénérés du TiO_2 dans la mousse.

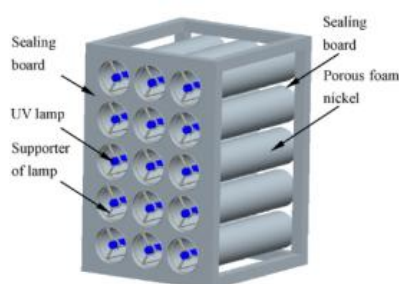


Figure 40. Prototype d'un réacteur multi-canal pour le traitement de l'air intérieur à base de mousses de nickel⁷⁷.

Les mousses céramiques (alumine et cordiérite) possèdent une résistance mécanique, chimique et thermique supérieure aux autres mousses et bénéficient d'une surface exposant des atomes d'oxygène. Ceci permet d'améliorer l'accroche du dioxyde de titane ou de ses précurseurs par formation de liaisons chimiques, même lorsque les mousses ne possèdent pas une surface spécifique significative, ce qui est en règle générale le cas en raison des températures élevées auxquelles elles sont soumises lors de leur mise en forme.

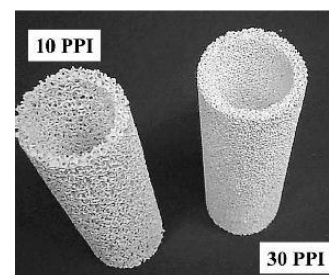


Figure 41. Monolithes de mousse d'alumine pour réacteur annulaire de 10 PPI ($\sim 4900 \mu\text{m}$) et 15 PPI ($\sim 3000 \mu\text{m}$)⁷⁸.

Par exemple, lors de l'étude du dopage du dioxyde de titane par différents métaux pour application dans le domaine du visible, Qiu *et al.* affirment que l'utilisation de mousses d'alumine pour supporter le catalyseur permettait d'augmenter la vitesse de dégradation du

⁷⁵ S. Zhu, X. Yang, W. Yang, L. Zhang, J. Wang, M. Huo, *Application of porous nickel-coated TiO_2 for the photocatalytic degradation of aqueous quinoline in an internal airlift loop reactor*, International Journal of Environmental Research and Public Health, 2012, 9, 548-563

⁷⁶ J. Yuan, H. Hu, M. Chen, J. Shi, W. Shangguan, *Promotion effect of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ interlayer and Pt loading on TiO_2 /nickel-foam photocatalyst for degrading gaseous acetaldehyde*, Catalysis Today, 2008, 139, 140-145

⁷⁷ L. Yang, Z. Liu, J. Shi, H. Hu, W. Shangguan, *Design consideration of photocatalytic oxidation reactors using TiO_2 -coated foam nickels for degrading indoor gaseous formaldehyde*, Catalysis Today, 2007, 126, 359-368

⁷⁸ G.B. Raupp, A. Alexiadis, Md.M. Hossain, R. Changrani, *First-principles modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification*, Catalysis Today, 2001, 69, 41-49

bleu de méthylène et de retarder la croissance de la bactérie *Escherichia coli* par rapport à un réacteur de type slurry⁷⁹ (mais on peut raisonnablement douter de cette étude). En revanche, Plesch *et al.* ont étudié récemment l'influence de la taille d'alvéoles d'une mousse d'alumine (15, 20 et 25 ppi, soit une taille moyenne d'alvéole d'environ 3000 μm , 1100 μm et 800 μm respectivement) lors de la dégradation du phénol en phase liquide. Synthétisées à 1200°C par la méthode de Schwartzwalder et Sommers, les mousses sont imprégnées de Degussa P25 puis calcinées à 600°C. Les résultats montrent que plus la taille d'alvéoles est grande (15 ppi / 3000 μm), plus la dégradation du phénol est rapide, en raison d'un écoulement du flux plus favorable et d'une augmentation de la diffusion de la lumière dans la structure⁸⁰. Une perte d'activité de seulement 25% par rapport au réacteur slurry est observée, mais est compensée par le fait qu'il n'est plus nécessaire de filtrer la solution pour récupérer le photocatalyseur, ce qui en fait d'après eux un support prometteur pour le traitement de l'eau⁸¹.

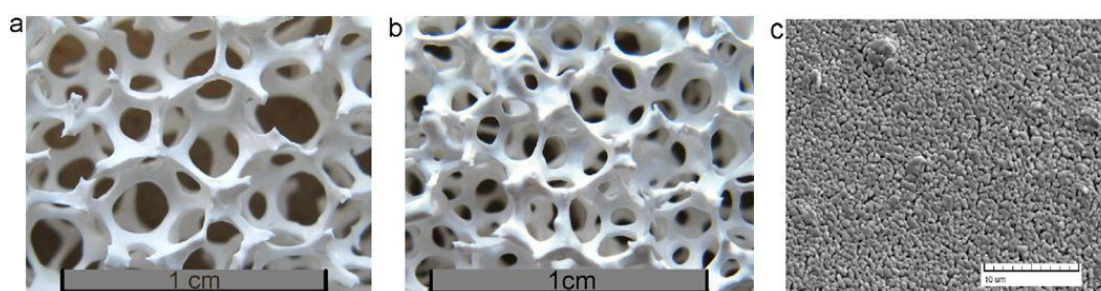


Figure 42. Mousses d'alumine (a) 10 PPI (~ 4900 μm) (b) 15 PPI (~ 3000 μm) et leur surface (c)⁸¹.

Yao *et al.* ont utilisé très récemment des mousses de cordiérite comme support de dioxyde de titane pour la désinfection de l'air et la minéralisation de l'acétaldéhyde, les particules de TiO_2 imprégnées étant stabilisées sur le substrat par traitement thermique à 500°C⁸². Kato *et al.*⁸³ ont utilisé une mousse d'alumine pour supporter un photocatalyseur à base de dioxyde de titane imprégné de nanoparticules d'argent pour la dégradation de H_2S et de méthylmercaptan. Citons également Ochuma *et al.*, qui structurent un photoréacteur annulaire avec le photocatalyseur TiO_2 /mousse d'alumine (à 15 PPI / ~3000 μm) et étudient la photo-oxydation du 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene en phase aqueuse⁸⁴.

En revanche, il existe encore moins d'études traitant de l'utilisation de **mousses alvéolaires en β -SiC** en photocatalyse. En 2009, Rodriguez *et al.* ont étudié la dégradation de

⁷⁹ S. Qiu, S. Xu, F. Ma, J. Yang, *The photocatalytic efficiency of the metal doped TiO_2 with ceramic foam as catalyst carriers*, Powder Technology, 2011, 210, 83-86

⁸⁰ G. Plesch, M. Gorbar, U.F. Vogt, K. Jesenak, M. Vargova, *Reticulated macroporous ceramic foam supported TiO_2 for photocatalytic applications*, Materials Letters, 2009, 63, 461-463

⁸¹ M. Vargova, G. Plesch, U.F. Vogt, M. Zahoran, M. Gorbar, K. Jesenak, *TiO_2 thick films supported on reticulated macroporous Al_2O_3 foams and their photoactivity in phenol mineralization*, Applied Surface Science, 2011, 257, 4678-4684

⁸² Y. Yao, T. Ochiai, H. Ishiguro, R. Nakano, Y. Kubota, *Antibacterial performance of a novel photocatalytic-coated cordierite foam for use in air cleaners*, Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 106, 592-599

⁸³ S. Kato, Y. Hirano, M. Iwata, T. Sano, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, *Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide*, Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 57, 109-115

⁸⁴ I.J. Ochuma, O.Osibo, R.P. Fishwick, S. Pollington, A. Wagland, J. Wood, J.M. Winterbottom, *Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification*, Catalysis Today, 2007, 128, 100-107

l'ammoniaque en phase aqueuse par photocatalyse pour trois différents supports (monolithe en cordiérite, acier inoxydable et mousses alvéolaires de β -SiC dont la taille moyenne d'alvéoles est de 1000 μm) imprégnés par du TiO_2 Degussa P25 par dip-coating⁸⁵. Ils se sont focalisés sur les propriétés d'adhérence et de morphologie du dépôt et ont observé, quel que soit le support, que l'adhérence P25/substrat diminue lorsque la concentration de la solution d'imprégnation augmente. Lors du dépôt sur les mousses de β -SiC, des fissures peuvent apparaître à la surface de la couche de photocatalyseur (figure 43). Cependant, elles ne semblent pas réduire l'accroche du photocatalyseur. Bien que l'activité des mousses imprégnées reste inférieure à celle des autres supports, ils considèrent que les mousses alvéolaires de β -SiC sont un support prometteur.

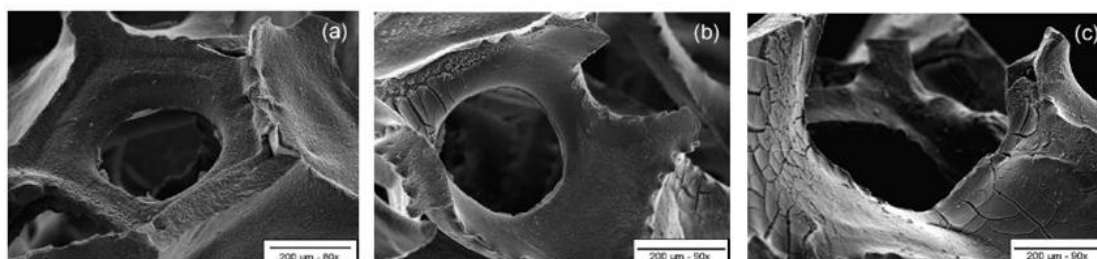


Figure 43. Dépôt de TiO_2 à (a) 25 g.L^{-1} (b) 75 g.L^{-1} (c) 100 g.L^{-1} sur une mousse de β -SiC fournie par la société SICAT⁸⁵.

Récemment au LMSPC, Kouamé *et al.* ont utilisé des mousses alvéolaires de β -SiC comme support pour la dégradation d'un pesticide (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-diméthyl-urea ou Durion®) dans l'eau par photocatalyse UV-A, les performances les plus élevées étant observées pour des mousses de taille moyenne d'alvéoles d'environ 4500 μm .

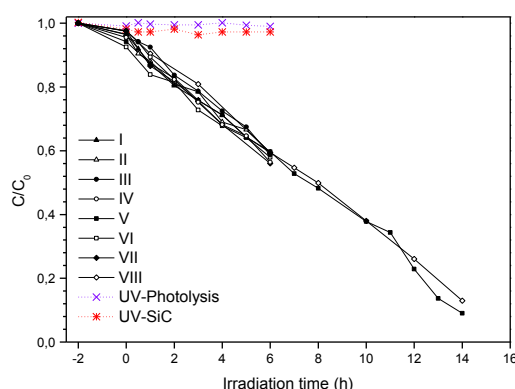


Figure 44. Cinétique de dégradation de 8 solutions (I \rightarrow VII) aqueuses de Durion (1L, $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, 4 m.L.s^{-1}) traitées par le même photocatalyseur supporté $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ (10 wt.%)⁸⁶.

En optimisant une synthèse sol-gel de dioxyde de titane en milieu acide, ils ont amélioré l'accroche du photocatalyseur à la surface de la mousse afin de répondre aux contraintes d'une utilisation en phase liquide. Bien que les performances de ces mousses demeurent inférieures à celles obtenues en réacteur slurry, la stabilisation de la phase active a permis de mettre au point un réacteur structuré, fonctionnant en mode continu, et dont les performances,

⁸⁵ P. Rodriguez, V. Meille, S. Pallier, M.A.A. Sawah, *Deposition and characterization of TiO_2 coatings on various supports for structured (photo)catalytic reactors*, Applied Catalysis A: General, 2009, 360, 154-162

à la fois en conversion du Durion (vitesse apparente de dégradation) et en minéralisation (TOC, bilan matière), demeurent stables en fonction des cycles successifs d'utilisation^{86,87}.

Pour conclure cette présentation des mousses alvéolaires, on peut citer les travaux de Yamamoto et Imai⁸⁸, qui ont réalisé directement la synthèse d'une mousse de dioxyde de titane par calcination d'un gel polyacrylamide contenant de l'urée et des sulfates de titanyle. A titre de comparaison avec la P25 ou la ST01, la structure ouverte obtenue (taille de cellule de 100 μm à 1000 μm), constituée de nanoparticules d'anatase, permet d'obtenir une vitesse de dégradation du bleu de méthylène dans l'eau et de l'acétaldéhyde dans l'air respectivement 2,5 et 4 fois supérieure.

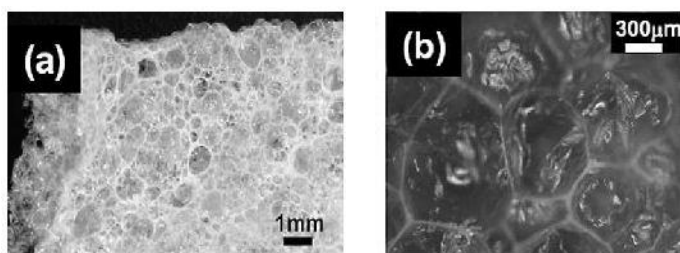


Figure 45. *Mousses alvéolaires de TiO_2 synthétisées par Yamamoto et Imai⁸⁸.*

Enfin, Carn *et al.* ont synthétisé différentes mousses alvéolaires (taille de cellule de 100 μm à 500 μm) en dioxyde de titane de surface spécifique élevée (10-70 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), selon le concept de chimie intégrative, combinant chimie douce et chimie supramoléculaire⁸⁹. Cette approche prometteuse pourrait être un moyen d'immobiliser le photocatalyseur TiO_2 tout en structurant le photoréacteur en s'affranchissant de tout emploi d'un support et donc des problèmes d'adhérence et de stabilité qui y sont afférents. Cependant, ces matériaux n'ont, à notre connaissance, pas été testés de manière significative et semblent, pour le moment, ne pas pouvoir répondre aux contraintes d'une utilisation industrielle à grande échelle par rapport aux autres mousses alvéolaires utilisés comme support.

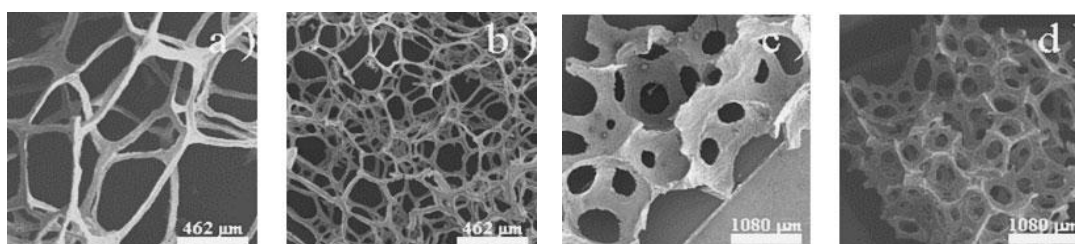


Figure 46. *Mousses alvéolaires de TiO_2 synthétisées par Carn *et al.* avant a) c) et après b) d) traitement thermique à 650°C⁹⁰.*

⁸⁶ N.A. Kouamé, D. Robert, V. Keller, N. Keller, C. Pham, P. Nguyen, *TiO₂/SiC foam structured photoreactor for continuous waste water treatment*, Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19, 3727-3734

⁸⁷ N.A. Kouamé, D. Robert, V. Keller, N. Keller, C. Pham, P. Nguyen, *Preliminary study of the use of β -SiC foam as a photocatalytic support for water treatment*, Catalysis Today, 2011, 161, 3-7

⁸⁸ A. Yamamoto, H. Imai, *Preparation of titania foams having an open cellular structure and their application to photocatalysis*, Journal of Catalysis, 2004, 226, 462-465

⁸⁹ F. Carn, M.F. Achard, O. Babot, H. Deleuze, S. Reculosa, R. Backov, *Syntheses and characterization of highly mesoporous crystalline TiO_2 macrocellular foams*, Journal of Materials Chemistry, 2005, 15, 3887-3895

⁹⁰ F. Carn, A. Colin, M.-F. Achard, H. Deleuze, C. Sanchez, R. Backov, *Anatase and rutile TiO_2 macrocellular foams : air-liquid foaming sol-gel process towards controlling cell sizes, morphologies and topologies*, Advanced Materials, 2005, 17, 62-66

3.6. Les médias photocatalytiques commerciaux

Le média **Quartzel®**, développé et commercialisé par Saint-Gobain Quartz, est un feutre constitué de fibres de quartz enchevêtrées (pureté > 99,99%, diamètre 8-12 μm) sur lesquelles est supporté un photocatalyseur synthétisé par méthode sol-gel (figure 47). Il se présente sous la forme d'un feutre de 1 cm d'épaisseur environ, et possède en valeur nominale un grammage de 120 g.m^{-2} (80 g.m^{-2} pour le support seul auquel se rajoute 40 g.m^{-2} de TiO_2). Notons que certains documents discordent quant aux grammages, où des valeurs de 100 ou 200 g.m^{-2} sont parfois reportées. Ce média présente trois avantages majeurs, à savoir une excellente transmission de la lumière, des pertes de charge modérées et une bonne surface exposée. Utilisé dans des applications de traitement de l'air ou de l'eau, ce média peut alors travailler en mode de lit léchant ou, ce qui est plus intéressant, en flux traversant, l'épaisseur utile étant limitée par la transmission du rayonnement et les pertes de charge induites (voir chapitre 4).

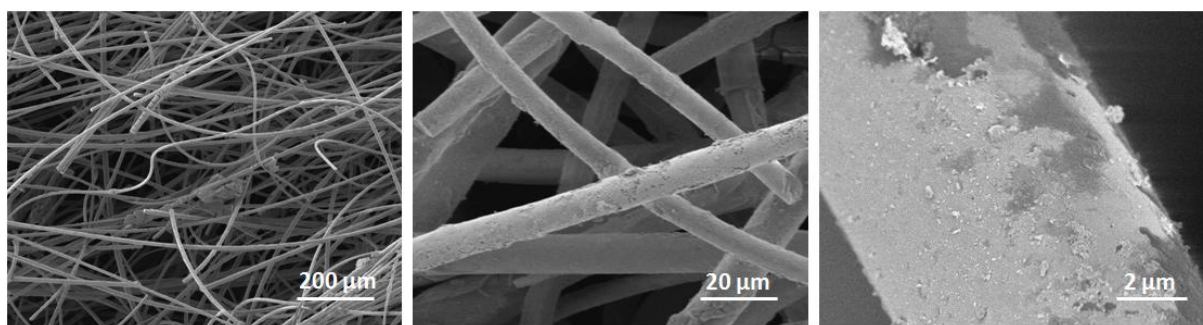


Figure 47. Clichés MEB des fibres du feutre Quartzel®⁹¹.

Par opposition, le média développé et breveté par la firme papetière finlandaise AHLSTROM (figure 48) se présente sous forme d'un papier cellulosique non tissé, fibreux, opaque, sur lequel est compressé un photocatalyseur commercial (TiO_2 PC500, voir chapitre 3)⁹² Le gainage des fibres de cellulose avec un liant inorganique (silice colloïdale SNOWTEX 50⁹³), résistante à l'oxydation photocatalytique, assure la protection des fibres et l'accroche mécanique du photocatalyseur. Cependant, il diminue fortement la surface active accessible en encapsulant totalement ou partiellement des particules de TiO_2 PC500.

Des adsorbants peuvent être incorporés au sein du liant (zéolithe UOP 2000 à 2 g.m^{-2}) ou sandwichés entre deux couches de non tissé (charbon actif), pour améliorer les capacités d'adsorption des polluants et des intermédiaires de réaction, et ainsi augmenter l'efficacité de minéralisation et parvenir à lisser des pics occasionnels de pollution. De par son opacité, ce type de média ne peut être utilisé en flux traversant, et il souffre alors notamment des limitations de transfert de masse liées au fonctionnement des réacteurs en lit léchant, et du

⁹¹ G.P. Atheba, *Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé*, Thèse de l'Université Paul Verlaine, 2009

⁹² AHLSTROM, brevet européen EP 1069950 B1

⁹³ NISSAN CHEMICAL, SNOWTEX®, <http://www.nissanchem-usa.com/snowtex.php>, consulté le 21 mars 2012

faible volume utile des réacteurs. Ses performances sont également limitées par l'encapsulation du photocatalyseur.

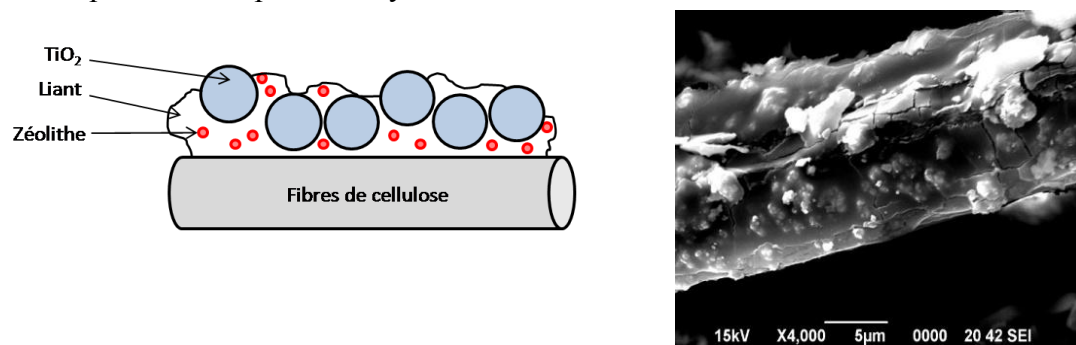


Figure 48. Schéma et cliché MEB de papier AHLSTROM^{91,94}.

Le couplage avec du charbon activé est d'ores et déjà commercialisé dans des systèmes de désodorisation sous forme de structure anti-odeur. La structure (bâche/tente/bâtiment) est installée au-dessus de la source de molécules odorantes. Dans la configuration du média utilisé ici, ces dernières s'adsorbent sur le charbon activé (côté intérieur) puis diffusent sur le dioxyde de titane (côté extérieur) activé par la lumière solaire (figure 49).



Figure 49. (g.) Exemple de structure démontable pour traitement des odeurs par photocatalyse⁹⁵.

Il est possible de trouver à l'heure actuelle ces deux types de médias dans des épurateurs d'air commercialisés par différentes sociétés. D'autres start-up développent également directement des médias photocatalytiques.

⁹⁴ R. Huchon, *Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« médias ») : application à la conception d'un photoréacteur pilote*, Thèse de l'université Claude Bernard, 2001

⁹⁵ ICARE INDUSTRIE, <http://www.icare-industries.com/p/desodorisation,22.html>, consulté le 21 mars 2012

4. Polluants ciblés

Trois molécules représentatives des problématiques du traitement des effluents industriels et de l'air intérieur ont été sélectionnées comme modèles afin d'évaluer les performances des photocatalyseurs : un composé organique volatil (COV), la méthyléthylcétone, un composé soufré, le sulfure d'hydrogène et un composé azoté, l'ammoniac.

Cette section présente brièvement (car cela ne constitue pas le cœur de nos travaux) les mécanismes réactionnels impliqués dans la dégradation photocatalytique de ces trois molécules cibles.

4.1. La méthyléthylcétone

La 2-butanone, ou méthyléthylcétone (MEC), est un solvant utilisé dans la fabrication de colle, d'adhésif et de revêtement. A température ambiante, c'est un liquide incolore, volatil, inflammable, au seuil de détection olfactive bas et dont quelques caractéristiques sont synthétisées dans le tableau 3 ci-dessous :

Formule	C ₄ H ₈ O
Masse molaire	72,1 g.mol ⁻¹
Numéro CAS	78-93-3
Seuil de détection olfactive	5 ppm
Valeur limite d'exposition professionnelle (France, 8 h)	200 ppm
Pression de vapeur saturante	10,33 kPa à 20°C
Facteur de conversion à 25°C (1 atm)	1 ppm = 2,95 mg.m ⁻³

Tableau 3. Caractéristiques de la 2-butanone⁹⁶.

La MEC est utilisée depuis longtemps comme COV modèle en laboratoire, depuis quelque temps de plus en plus en lien avec la problématique du traitement de l'air intérieur. Elle peut être complètement minéralisée en CO₂ et H₂O et ses intermédiaires réactionnels ne désactivent pas la surface du catalyseur, à la différence des intermédiaires aromatiques partiellement oxydés issus de l'oxydation des COVs de type BTX (Benzène-Toluène-Xylène).

Les mécanismes de dégradation de la MEC identifiés par Chum *et al.* en 1983⁹⁷, puis complétés par Raillard *et al.*^{98,99}, et plus récemment par Vincent *et al.*^{100,101} indiquent que les

⁹⁶ INRS (2009), *Butanone*, Fiche Toxicologique 14

⁹⁷ H.L Chum, M. Ratcliff, F.L. Posey, J.a. Turner, A.J Nozik, *Photoelectrochemistry of levulinic acid on undoped platinumized n-TiO₂ powders*, Journal of Physical Chemistry, 1983, 87, 3089-3093

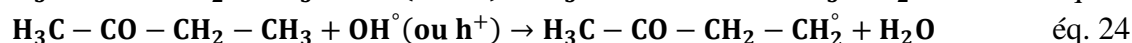
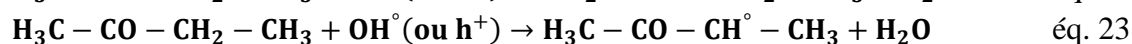
⁹⁸ C. Le Bideau-Raillard, *Oxydation photocatalytique de composés organiques volatils*, Thèse de l'Université de Nantes, 2004

⁹⁹ C. Le Bideau-Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand, *Comparison of different TiO₂ photocatalyst for the gas phase oxidation of volatile organic compounds*, Water Science & Technology, 2004, 241, 250

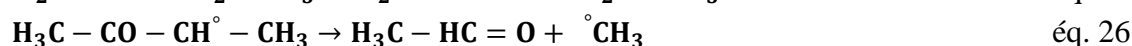
¹⁰⁰ G. Vincent, *Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique : application aux COVs*, Thèse de l'Université de Nancy, 2008

¹⁰¹ G. Vincent, A. Queffeuilou, P.M. Marquaire, O. Zahraa, *Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone(MEK)*, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 2007, 191, 42-50

principaux intermédiaires de réactions sont l'acétaldéhyde, l'acétone et l'acide acétique. La formation d'éthane, de méthane, de méthanol et de méthyle formate a parfois été rapportée, mais dans des proportions plus faibles, et dans leurs conditions de test. Dans leurs travaux, l'équipe d'Orfan Zahraa ne détecte que l'acétaldéhyde comme intermédiaire de réaction. Ils indiquent que la dégradation de la MEC se déroule en cinq étapes principales. Après la génération des espèces oxydantes (h^+ , OH° , O_2°), la MEC peut réagir avec les radicaux hydroxyles ou les trous à la surface du catalyseur pour former 3 radicaux alkyles différents par métathèse (éq. 22, 23 et 24) :



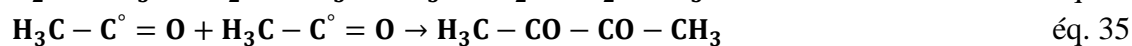
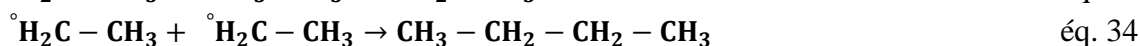
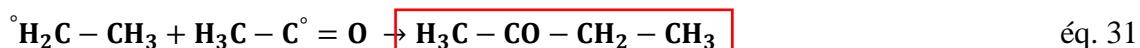
Puis, ces radicaux alkyles peuvent être décomposés par β -scission d'une liaison C-C produisant un radical alkyle et une molécule organique. A basse température, la β -scission est favorisée, car l'énergie de la liaison C-C est plus faible que celle de la liaison C-H (85 kcal.mol⁻¹ contre 100 kcal.mol⁻¹) :



Les différents radicaux formés peuvent réagir avec la MEC (notée μH) pour former l'acétaldéhyde (éq. 28), l'éthane (éq. X) ou encore le méthane (éq. X) :



Les radicaux formés peuvent aussi se combiner entre eux et expliquer la formation de MEC (éq. 31), d'acétone (éq. 37) ou encore de méthanol (éq. 38) :



Le schéma réactionnel proposé dans les travaux de l'équipe de Zahraa permet d'expliquer la formation des sous-produits observés par d'autres auteurs.

En parallèle à cet aspect mécanistique, les travaux sur l'interaction entre la MEC et la surface du TiO₂ sont peu fréquents. On peut procéder par analogie entre la MEC (cétone en C₄) et l'acétone (cétone en C₃) pour décrire l'interaction entre la surface du TiO₂ et la MEC. En effet Vorontsov *et al.* ont mis en évidence deux sites d'adsorption distincts pour l'acétone à la surface du TiO₂ : le Ti⁴⁺ du réseau et les fonctions hydroxyles –OH de surface¹⁰². Chaque site possède ses propres constantes de vitesse et d'adsorption dans un modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les deux sites présenteraient une réactivité identique tandis que la constante d'adsorption des –OH serait de deux ordres de grandeur inférieure à celle des Ti⁴⁺. A faible concentration, l'acétone s'adsorberait sur les sites Ti⁴⁺, forts, jusqu'à saturation, puis sur les sites –OH, d'adsorption plus faible. Sur les sites Ti⁴⁺, l'adsorption s'effectuerait par interaction nucléophile avec la chaîne carbonée, tandis que l'adsorption aurait lieu par liaison hydrogène entre les –OH et la fonction cétone. A chaque site peut correspondre un mécanisme d'oxydation spécifique. Il faut également considérer le rôle joué par les intermédiaires de réaction à la surface du TiO₂ : les alcools vont s'adsorber sur les fonctions –OH de surface, sans bloquer les sites Ti⁴⁺, tandis que les aldéhydes vont s'adsorber sur les sites Ti⁴⁺.

4.2. Le sulfure d'hydrogène

Le sulfure d'hydrogène (H₂S) est un gaz irritant, toxique, inflammable, associé à l'odeur d'œuf pourri, présent dans l'atmosphère de sources naturelles (biodégradation anaérobie, éruption volcanique) ou issu d'activités industrielles impliquant des molécules soufrées, notamment les industries papetières, chimiques et nucléaires (production d'acide sulfurique, d'eau lourde,...), pétrochimiques et métallurgiques. Au delà de la gêne olfactive, H₂S est avant tout une molécule de toxicité aiguë et chronique dont l'exposition, même à faible concentration, entraîne au mieux des irritations des yeux et de la gorge, mais peut également, selon la durée et la concentration, conduire à la destruction du nerf olfactif, à des troubles de la mémoire, à la perte de connaissance, et finalement à la mort de l'individu exposé. De plus, H₂S est connu pour être un gaz réducteur, corrosif, problématique en terme de maintenance des appareillages et se comportant comme un poison pour les catalyseurs métalliques.

Formule	H ₂ S
Masse molaire	34,08 g.mol ⁻¹
Numéro CAS	7783-06-4
Seuil de détection olfactive	< 0.1 ppm
Valeur limite d'exposition professionnelle (France, 8 h)	5 ppm
Pression de vapeur saturante	1780 kPa à 20°C
Facteur de conversion à 25°C (1 atm)	1 ppm = 1,4 mg.m ⁻³

Tableau 4. Caractéristiques du sulfure d'hydrogène¹⁰³.

¹⁰² A.V. Vorontsov, I.V. Stoyanova, D.K. Kozlov, V.I. Simagina, E.N. Savinov, *Kinetics of the photocatalytic oxidation of gaseous acetone over platinumized titanium dioxide*, Journal of Catalysis, 2000, 189, 360-369

¹⁰³ INRS (2009), *Sulfure d'hydrogène*, Fiche Toxicologique 32

Les mécanismes de la dégradation d'H₂S par photocatalyse ne sont pas encore totalement déterminés : dans la plupart des études, les sous-produits détectés sont majoritairement le dioxyde de soufre (SO₂) en phase gazeuse et les sulfates (SO₄²⁻) sous forme solide dont l'accumulation en surface du catalyseur est responsable de sa désactivation^{104,105}.

Récemment, Angela Alonso-Tellez *et al.* ont réalisé une étude paramétrique de la réaction d'oxydation photocatalytique d'H₂S sur TiO₂ P25^{106,107}. Le schéma ci-dessous synthétise les chemins réactionnels mis en avant. Le chemin réactionnel [1] serait réalisé par réaction entre le radical sulfure HS° et l'oxygène adsorbé selon les réactions 40 et 41.

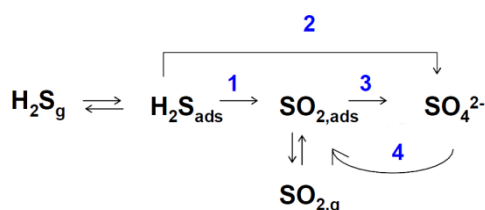


Figure 50. Schéma réactionnel proposé par Alonso-Tellez et al.



Le SO₂ formé peut alors soit désorber, soit réagir avec l'oxygène et conduire à la formation de sulfates, selon les réactions 42 et 43 [3]. La cinétique rapide de la réaction d'hydratation de SO₃ pour former l'acide sulfurique empêche le relargage de SO₃ et explique sa non détection dans la phase gazeuse :



Ces réactions sont conceptuellement intéressantes pour expliquer la formation des produits observés, mais présentent l'inconvénient de ne pas être stœchiométriquement équilibrées. On se réfèrera par exemple aux travaux de thèse de R. Portela¹⁰⁸ et A. Alonso-Tellez pour des précisions supplémentaires^{106,107}.

Notons que le radical HS° est au préalable obtenu par réaction entre H₂S adsorbé et un trou photogénéré (éq. 44) ou un radical OH° (éq. 45) :



¹⁰⁴ S. Kato, Y. Hirano, M. Iwata, T. Sano, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, *Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide*, Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 57, 109-115

¹⁰⁵ S. Kataoka, E. Lee, M.I. Tejedor, M.A. Anderson, *Photocatalytic degradation of hydrogen sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO₂*, 2005, 61, 159-163

¹⁰⁶ A. Alonso-Tellez, *Oxydation d'H₂S sur des photocatalyseurs à base de TiO₂*, Thèse de l'université de Strasbourg, 2011

¹⁰⁷ A. Alonso-Tellez, D. Robert, N. Keller, V. Keller, *A parametric study of the UV-A photocatalytic oxidation of H₂S over TiO₂*, Applied Catalysis B : Environmental, 2012, 115-116, 209-218

¹⁰⁸ R. Portela, *Photocatalytic removal of H₂S in air with TiO₂ supported on UV-A transparent substrates*, PhD thesis, CIEMAT-Universidad Santiago de Compostela (Spain), 2008



Une voie de formation directe des sulfates [2], qui qu'assez défavorable, a été proposée par Canela *et al.*, selon les équations 46 et 47¹⁰⁹:



Enfin, il a été récemment proposé par Portela *et al.* et Alonso-Tellez *et al.* que la formation du radical sulfate $\text{SO}_4^{\circ-}$ par réaction entre un trou photogénéré et SO_4^{2-} pourrait expliquer le phénomène de réactivation du TiO_2 observé sous flux, qui conduit à l'oxydation d' H_2S en SO_2 ^{107,110}.



En termes d'adsorption de l' H_2S sur TiO_2 , il a été rapporté que la molécule d' H_2S forme difficilement des liaisons hydrogènes avec les groupements $-\text{OH}$, les groupements S-H dans H_2S formant difficilement des liaisons avec les fonctions hydroxyles $-\text{OH}$ en surface de TiO_2 . L'adsorption d' H_2S sur les sites $-\text{OH}$ est donc assez défavorisée. En accord avec les travaux de Yanxin *et al.*¹¹¹, Alonso-Tellez *et al.* ont proposé une adsorption d' H_2S sur les site $\text{Ti}^{4+}\text{-O}$ par l'intermédiaire de l'atome de soufre de la molécule d' H_2S . Cette possibilité avait été avancée par M. Grandcolas lors de la dégradation photocatalytique du diéthylsulfure, avec une adsorption via l'atome de soufre sur les sites Ti^{4+} ¹¹².

4.3. L'ammoniac

L'ammoniac est un gaz toxique, inflammable, corrosif en présence d'humidité dont les principales sources sont liées à l'élevage, à l'utilisation de certains produits d'entretien et aux émissions industrielles :

Formule	NH_3
Masse molaire	17,03 g.mol ⁻¹
Numéro CAS	7664-41-7
Seuil de détection olfactive	32,6 ppm
Pression de vapeur saturante	860 kPa à 20°C
Valeur limite d'exposition professionnelle (France, 8 h)	10 ppm
Facteur de conversion à 25°C (1 atm)	1 ppm = 0,696 mg.m ⁻³

Tableau 5. Caractéristiques de l'ammoniac¹¹³.

¹⁰⁹ M.C. Canela, R.M. Alberici, W.F. Jardim, *Gas phase destruction of H₂S using TiO₂ UV-Vis*, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 1998, 112, 73-80

¹¹⁰ R. Portela, B. Sanchez, J.M. Coronado, R. Candal, S. Suarez., *Selection on TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long terme use limitations for H₂S removal*, Catalysis today, 2007, 129, 223-230

¹¹¹ C. Yanxin, J. Yi, L. Wenzhao, J. Rongchao, T. Shaozhen, H. Wenbin, *Adsorption and interaction of H₂S/SO₂ on TiO₂*, Catalysis Today, 1999, 50, 39-47

¹¹² M. Grandcolas, *Etude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques*, Thèse de l'Université de Strasbourg, 2009

¹¹³ INRS (2007), *Ammoniac et solutions aqueuses*, Fiche Toxicologique 16

Dans les années 1990s, Low *et al.* ont étudié la dégradation photocatalytique en phase liquide de composés azotés sur TiO₂ P25. Les produits finals de la dégradation sont les ions ammonium, nitrites et nitrates, dont les proportions varient selon la molécule azotée initiale et selon la durée du test¹¹⁴. Un des composés étudiés, la pipéridine, mène à la formation d'ammoniac. Ils ont proposé un schéma réactionnel de dégradation de l'ammoniac, au cours duquel l'ammoniac est dégradé par photocatalyse en un certain nombre d'intermédiaires [1], dont les pics détectés par chromatographie ionique n'ont pu être identifiés, convertis successivement en ions nitrite [2], puis en ions nitrate [3]. Ce schéma réactionnel a par la suite été validé par Pollema *et al.*¹¹⁵, ou encore Wang *et al.*¹¹⁶. La difficulté rencontrée lors de l'oxydation photocatalytique de NH₃^(-III) est de parvenir à être sélectif envers N₂⁽⁰⁾, et non envers les nitrates, qui correspondent à l'état le plus oxydé de l'azote (N^{+V}), en raison du fort pouvoir oxydant des radicaux hydroxyles OH[°].

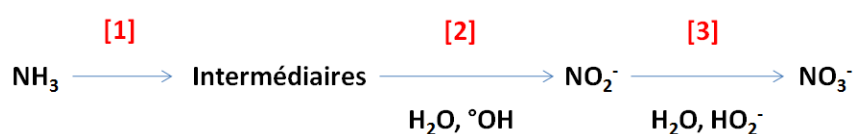


Figure 51. Schéma réactionnel de la dégradation photocatalytique de NH₃ en phase liquide proposé par Low *et al.*¹¹⁴.

Dans leur étude de la dégradation de (CH₃)_nNH_{4-n}⁺ (0 ≤ n ≤ 4), Kim et Choi propose NH₃ comme un des intermédiaires, qui serait ensuite oxydé selon la séquence¹¹⁷ :

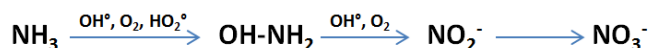


Figure 52. Schéma réactionnel de la dégradation photocatalytique de NH₃ en phase liquide proposé par Kim *et Choi*¹¹⁷.

La dégradation photocatalytique de l'ammoniac en phase gazeuse est encore moins étudiée que celle du sulfure d'hydrogène et les mécanismes sont très complexes à étudier.

Dans les années 70s, Mozzanega *et al.* ont proposé que la dégradation photocatalytique de l'ammoniac entraînait principalement la formation de N₂ et N₂O¹¹⁸, en s'inspirant de deux anciens mécanismes existant pour l'oxydation catalytique de NH₃ sur des oxydes.

¹¹⁴ G.K.-C. Low, S.R. McEvoy, R.W. Matthews, *Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms*, Environmental Science and Technology, 1991, 25, 460-467

¹¹⁵ C.H. Pollema, E.B. Milosavljevic, J.L. Hendrix, L. Solujic, J.H. Nelson, *Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia (ammonium ion) to nitrite or nitrate at TiO₂ particles*, Monatshefte für Chemical Monthly, 1992, 123, 333-339

¹¹⁶ A. Wang, J.G. Edwards, J.A. Davies, *Photooxidation of aqueous ammonia with titania-based heterogeneous catalysts*, Solar Energy, 1994, 459-466

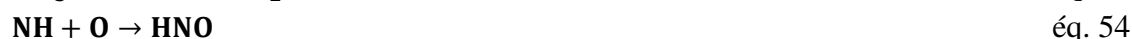
¹¹⁷ S. Kim, W. Choi, *Kinetics and mechanisms of photocatalytic degradation of (CH₃)_nNH_{4-n}⁺ (0 ≤ n ≤ 4) in TiO₂ suspension: The role of OH radicals*, Environmental Science and Technology, 2002, 9, 2019-2025

¹¹⁸ H. Mozzanega, J.-M. Herrmann, P. Pichat, *NH₃ oxidation over UV-irradiated TiO₂ at room temperature*, Journal of Physical Chemistry, 1979, 83, 2251-2255

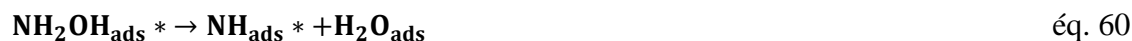
Mécanisme 1¹¹⁹ :



Mécanisme 2¹²⁰:



Mozzanega *et al.* proposent un mécanisme impliquant deux types d'espèces oxygénées adsorbées : un premier, avec de l'oxygène dissocié, activé par les trous photogénérés et responsable de l'attaque des molécules de NH_3 adsorbées et de la formation du radical NH_3O (et de sa forme tautomère $\text{NH}_2\text{OH}^\circ$), un deuxième, avec de l'oxygène moléculaire, qui oxyderait les radicaux NH en l'intermédiaire de réaction HNO . Les auteurs suggèrent ainsi que l'oxygène serait présent sous forme dissociée à la surface du TiO_2 sous UV¹²¹. Les équations proposées sont les suivantes :



N_2 et N_2O seraient les principaux produits finals formés selon les réactions :



Puis, en 1992, Cant et Cole ont proposé un mécanisme de réaction totalement différent, avec la formation des intermédiaires NH_2 , NO et NO_2 , et des nitrates¹²². Selon eux, la dissociation de O_2 conduirait à la formation de O_{ads} (éq. 64), qui réagirait avec NH_3 pour former NH_2 (éq. 65), puis NO (éq. 67). En parallèle, NH_2 pourrait aussi être formé par réaction entre NH_3 et un radical OH° (éq. 66). NH_2 pourrait alors réagir avec NO et O_2 pour former respectivement N_2 (éq. 68) et N_2O (éq. 70).



¹¹⁹ N. Giordano, E. Cavaterra, D. Zema, J. Catal., 1966, 5, 1325

¹²⁰ J. Zawadski, Faraday Discuss., 1950, 8, 140

¹²¹ J.-M. Herrmann, J. Disdier, M.-N. Mozzanega, P. Pichat, *Heterogeneous photocatalysis: In situ photoconductivity study of TiO_2 during oxidation of isobutane into acetone*, Journal of Catalysis, 1979, 60, 369-377.

¹²² N. W. Cant, J.R. Cole, *Photocatalysis of the reaction between ammonia and nitric oxide on TiO_2 surface*, Journal of Catalysis, 1992, 134, 317-330



Les auteurs ont aussi proposé que la séquence $\text{NO}_{\text{ads}} \rightarrow \text{NO}_2_{\text{ads}} \rightarrow \text{nitrates}$ se produise selon :



Plus récemment, un schéma réactionnel a été proposé par C. Vallet pour la dégradation photocatalytique de NH_3 ¹²³:

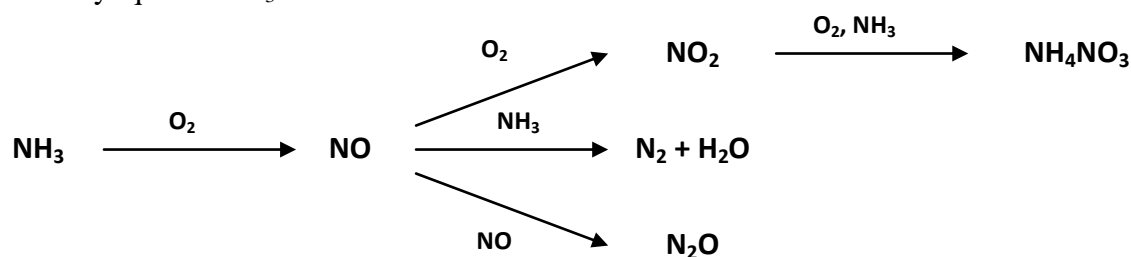


Figure 53. Schéma réactionnel de la dégradation photocatalytique de NH_3 proposé par C. Vallet¹²³.

Il a mis en évidence la production majoritaire de N_2 , la formation de NO comme intermédiaire réactionnel et la part minoritaire des voies de transformation de NO en N_2O ou en nitrates via NO_2 . La voie centrale étant majoritaire, ces travaux peuvent être rapprochés de ceux de Teramura *et al.*¹²⁴ sur la dégradation par photocatalytique de NO en présence de NH_3 et O_2 .

TiO_2/UV :

- NH_3 est adsorbé sur un site acide de Lewis Ti^{4+} . NH_3 et NO s'adsorbent sur les mêmes sites, mais NH_3 a une affinité plus importante que NO avec Ti^{4+} .
- La réaction se déroule entre une espèce adsorbée, NH_3 , et une espèce gazeuse, NO (ou faiblement liée). Sous UV, un électron est transféré de Ti^{4+} à l'atome d'azote de NH_3 pour former le radical amine Ti-NH_2° .
- Le radical amine réagit avec NO sous forme gazeuse, pour produire l'intermédiaire nitrosamine NH_2NO .
- NH_2NO se décompose en N_2 et H_2O .

¹²³ C. Vallet, *Dégradation photocatalytique de composés odorants en phase gazeuse : application aux effluents d'élevage porcin*, Thèse de l'Université de Rennes, 2006

¹²⁴ K. Teramura, T. Tanaka, S. Yamazoe, K. Arakaki, T. Funabiki, *Kinetic study of photo-SCR with NH_3 over TiO_2* , Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 53, 29-36

- Les sites Ti^{3+} sont réoxydés en Ti^{4+} via l'oxygène moléculaire, qui joue le rôle d'accepteur d'électrons.

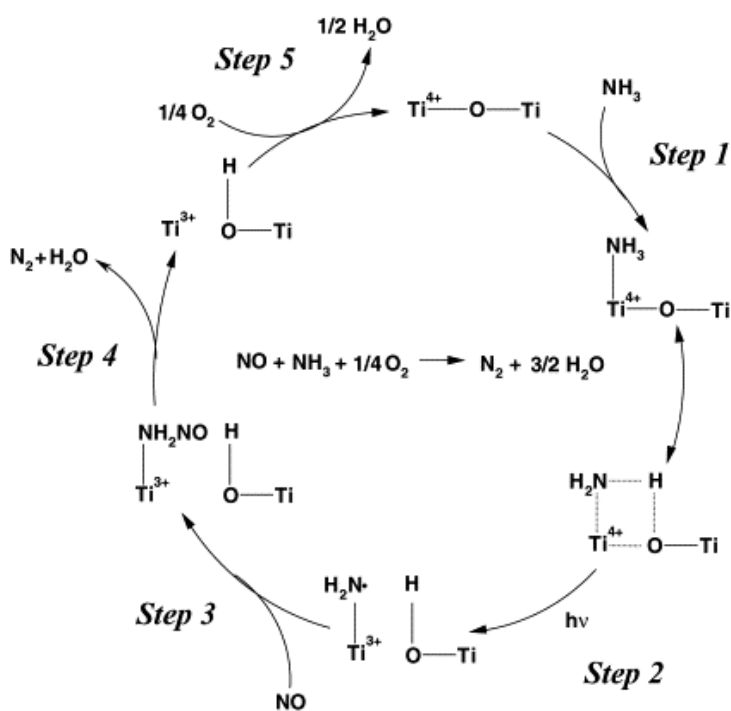


Figure 54. Mécanisme de dégradation photocatalytique de NH_3 en présence de NO (SCR : Selective Catalytic Reduction par NH_3), proposé par Teramura *et al.*¹²⁴.

L'auteur note que si les sites Ti^{4+} ne sont pas saturés en NH_3 , NO s'adsorbe et peut être oxydé en présence d' O_2 en NO_2 puis en NO_3^- . Ces derniers peuvent s'allier à l'ammoniac pour former le nitrate d'ammonium, très stable.

Enfin, d'après Vallet, la formation initiale de NO à partir de NH_3 pourrait être le résultat de l'attaque du radical aminate $Ti-NH_2^\circ$ par les radicaux OH° et $O_2^{\circ-}$ en formant des intermédiaires hydroxylamine NH_2OH et peroxyde NH_2OO . Les deux intermédiaires supposés pourraient être à l'origine de la formation de NO . Par ailleurs, Teramura *et al.* précisent que NO s'oxyde en NO_2 en phase gazeuse qui réagit ensuite spontanément avec NH_3 en présence d' O_2 (sans catalyseur) car l'énergie libre de réaction est négative. La production de N_2 est cependant accélérée en présence de TiO_2/UV . La production de N_2O est attribuée à un défaut d' O_2 , NO jouant alors le rôle d'accepteur d'électrons.

5. Limites, risques et santé

La large utilisation du TiO₂ dans les cosmétiques, crèmes solaires ou colorants alimentaires résulte de sa stabilité et de son innocuité. Cependant, lorsqu'il est utilisé sous forme de nanoparticules, comme cela peut être le cas en photocatalyse, il n'est alors plus considéré comme sans danger^{125,126}.

De nombreuses études réalisées sur des nanoparticules, dont le TiO₂ entre autres, montrent que l'inhalation ou la mise en contact avec des composés de taille inférieure à 50 nm est potentiellement dangereux : par exemple l'exposition de rongeurs à une atmosphère contenant des nanoparticules a entraîné des lésions pulmonaires et a augmenté les probabilités de développer un cancer¹²⁷. Des simulations effectuées par le CEA et l'Université Joseph Fourier ont récemment montré que les nanoparticules de TiO₂ pourraient être à l'origine d'inflammations cérébro-vasculaires et entraîner une accumulation de nanoparticules dans le cerveau comme observé chez le rat. Par ailleurs, des tests effectués sur des cellules ont montré que le TiO₂ sous forme de nanoparticules pouvait avoir un effet cytotoxique^{128,129}.

Même si la problématique est bien évidemment plus globale et liée au développement des nanotechnologies, cette incertitude au sujet de la possible toxicité des nanoparticules de TiO₂ est à prendre en compte dans la mise en œuvre du TiO₂ et de la photocatalyse à l'échelle industrielle, ainsi que dans la conduite d'actions de transfert de technologie hors des laboratoires académiques. On peut citer comme exemple le canton de Genève qui, en 2008, a rendu un rapport très sévère sur l'utilisation de revêtement photocatalytique pour le traitement de l'air extérieur, principalement au titre que « *les connaissances actuelles du TiO₂ sont de loin trop lacunaires pour proposer des méthodes d'application* »¹³⁰.

¹²⁵ INRS (2007), *Le dioxyde de titane, cancérigène pour l'homme*, Actualité

¹²⁶ M. Faure, F. Gerardin, O. Zahraa, O. Rastoix, J.C. André, *Photocatalyse en dépollution : quelques problèmes avant une industrialisation sûre ?*, Environnement, risques et santé, 2009, 8, 335-342

¹²⁷ D.B. Warheit, T.R. Webb, C.M. Sayes, V.L. Colvin, K.L. Reed, *Pulmonary instillation studies with nanoscale TiO₂ rods and dots in rats : Toxicity is not dependent upon particle size and surface area*, Toxicological Sciences, 2006, 91, 227-236

¹²⁸ *Les nanoparticules de dioxyde de titane altèrent, in vitro, la barrière hémato-encéphalique*, Site internet du CEA, Actualité, 26 octobre 2011, http://www.cea.fr/le_cea/actualites/nano-tio2_et_bhe-66353

¹²⁹ S. Barillet, A. Simon-Deckers, N. Herlin-Boime, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud, D. Cassio, B. Gouget, M. Carrière, *Toxicological consequences of TiO₂, SiC nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes exposure in several mammalian cell types : an in vitro study*, Journal of Nanoparticle Research, 2010, 12, 61-73

¹³⁰ F. Dalang, M.-A. Bianco, *Rapport du Conseil d'Etat à la motion M1741 : Genève, capitale de l'environnement, à la pointe des technologies nouvelles*, 2008

Chapitre 2. Méthodes expérimentales

Ce second chapitre traite des techniques de caractérisation des matériaux ainsi que des dispositifs expérimentaux mis au point pour la réalisation de cette étude. Il commence par une présentation succincte des principes théoriques de chaque technique, des informations que l'on peut obtenir, ainsi que des conditions dans lesquelles les mesures ont été effectuées. Ensuite, les dispositifs expérimentaux sont présentés en détail (micropilotes et chambre de test, réacteurs, systèmes analytiques), ainsi que les différentes méthodes de calcul utilisées pour mettre en forme les résultats obtenus.

1. Techniques de caractérisation

1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Principe :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive permettant d'identifier les différentes phases cristallines d'un matériau, ainsi que leurs proportions relatives et les tailles de leurs domaines cohérents de diffraction. Dans un solide cristallin, les atomes sont organisés de manière régulière et forment un réseau dans lequel la distance entre chaque atome est de l'ordre de l'angström (Å). Lorsque ce réseau est soumis à un rayonnement de longueur d'onde appropriée (de l'ordre de la distance inter atomique), ce dernier peut être diffracté de manière constructive selon la loi de Bragg ¹³¹:

$$2d_{hkl} * \sin\theta = n * \lambda \quad \text{éq.76}$$

Où d_{hkl} représente la distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl (Å), θ l'angle de diffraction de Bragg correspondant au demi-angle de déviation ($^\circ$), n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde d'excitation (Å).

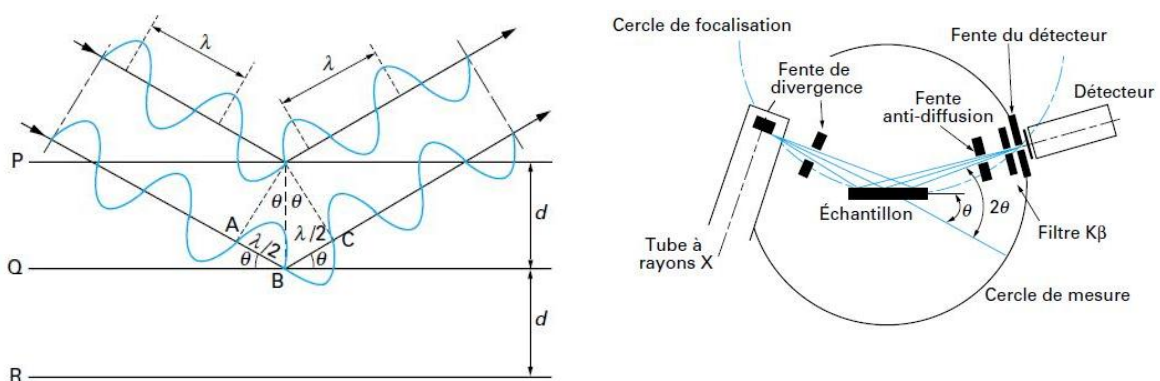


Figure 55. (g) Principe de diffraction des rayons X (d) schéma d'un diffractomètre¹³¹.

L'acquisition des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle d'incidence entre les rayons incidents et l'échantillon permet de tracer le diffractogramme de l'échantillon (figure 55).

¹³¹ N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*, Techniques de l'ingénieur, P 1080

La recherche parmi une base de données internationale (Center for Diffraction Data) regroupant les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Files), amène à identifier la ou les phases cristallines de l'échantillon. Les phases anatase et rutile correspondent respectivement aux fiches JCPDS 21-1272 et 21-1276. La taille moyenne des cristallites est estimée à partir de l'intensité des pics de diffraction via la relation de Scherrer, en considérant chaque cristallite comme sphérique et par conséquent isotrope :

$$\langle R \rangle = \frac{K\lambda}{b\cos(\theta)} \quad \text{éq. 77}$$

Où $\langle R \rangle$ représente la taille moyenne des cristallites (Å), λ la longueur d'onde des rayons X (Å), K la constante de Scherrer, fixée à 0,9 lorsque la largeur à mi-hauteur est utilisée, b la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (rad), θ l'angle de diffraction du pic de diffraction (rad).

Conditions d'analyse :

Les échantillons sont tout d'abord broyés puis immobilisés sur un support en verre à l'aide d'une solution d'éthanol que l'on évapore.

L'appareil utilisé dans ce travail est un diffractomètre à poudre, modèle BRUKER D8 Advance (figure 56), équipé d'une anticathode en cuivre utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ de longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$. Les conditions d'analyses sont les suivantes :

balayage :	de 5° à 90° (en 2θ)
pas de mesure :	$0,04^\circ$
temps de comptage par pas :	0,5 s



Figure 56. Diffractomètre BRUKER D8 Advance utilisé au LMSPC.

1.2. Mesure de surface spécifique par méthode BET et porosimétrie

Les propriétés d'adsorption et donc de réactivité d'un matériau sont ainsi étroitement liées à sa surface spécifique et à sa distribution poreuse. Un pore est une cavité dans un matériau dont la taille et le volume dépendent de la méthode de synthèse du matériau. On distingue la surface géométrique externe de la surface totale ou spécifique qui elle, tient compte de la surface développée par les pores. Les solides poreux possèdent ainsi une surface spécifique bien supérieure à leur surface externe en raison de la contribution de leurs pores. On définit en

général la surface spécifique comme la surface totale par unité de masse, accessible aux molécules en phase gaz. On distingue les pores entre eux en fonction de leur taille ¹³²:

- ultramicropores : < 0,7 nm
- micropores : < 2 nm
- mésopores : 2 à 50 nm
- macropores : > 50 nm

La morphologie des pores peut être représentée selon 3 modèles : les fentes, les cylindriques et les espaces inter-solides :

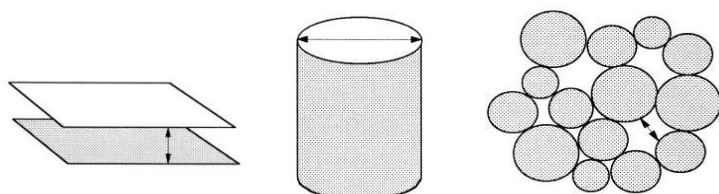


Figure 57. Modèles de pores¹³².

Cependant, ces modèles ne tiennent pas compte des irrégularités naturelles des pores. Certains peuvent être en forme d'entonnoir, avec une ouverture plus large que le corps, ou en forme de bouteille d'encre, avec inversement une ouverture plus fine que le corps. Les pores peuvent aussi bien être fermés, ouvert d'un seul coté ou encore interconnectés et formant un réseau poreux.

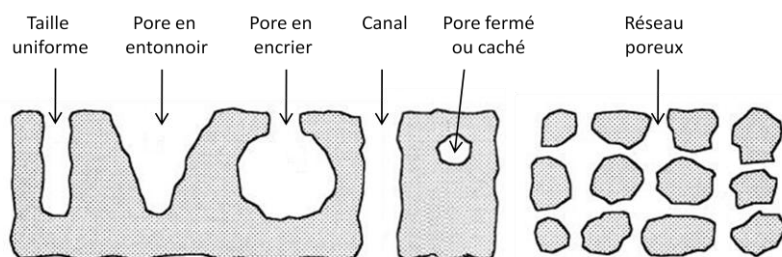


Figure 58. Types de pores¹³².

Mesure de surface spécifique :

La surface spécifique peut entre autre être déterminée via le modèle développé par Brunauer Emmett et Teller dans les années 1940, ou méthode BET, basée sur les propriétés d'adsorption et de désorption des gaz à la surface d'un solide. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules d'un gaz (adsorbat) peuvent se fixer de manière réversible à la surface d'un solide par l'intermédiaire d'interactions dites faibles ou secondaires, généralement de type Van der Waals (physisorption) ou de liaisons chimiques (chimisorption) principalement à basse température. Le phénomène inverse, la désorption, résulte notamment de l'élévation de la température et de la baisse de pression.

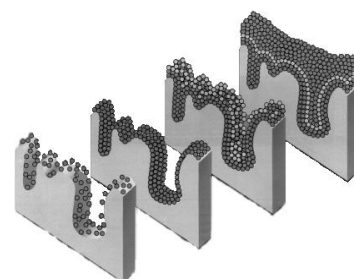


Figure 59. Schéma d'adsorption de gaz sur un solide¹³³.

¹³² G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli., *Surface area and pore texture of catalysts*, Catalysis Today, 1998, 41, 207-219

¹³³ Université du Québec à Montréal, <http://www.er.uqam.ca/nobel/r27734/solcon/surfasp.html>, consulté le 24 avril 2012

Dans ce modèle, la surface spécifique est calculée à partir de l'isotherme d'adsorption, obtenue expérimentalement, qui représente le volume d'adsorbat, dans notre cas de l'azote à sa température d'ébullition (-196°C), en fonction de la pression relative, définie comme le rapport entre la pression du gaz et la pression de vapeur saturante du gaz à la température d'analyse. La surface d'un solide peut être représentée par un nombre fini de sites, occupés au fur et à mesure que l'on augmente la pression relative.

$$\frac{P}{V(P^0-P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{P}{P^0} * \frac{C-1}{CV_m} \quad \text{éq. 78}$$

Où P représente la pression d'équilibre, P⁰ la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure, V le volume du gaz adsorbé à la pression P par gramme de solide, V_m le volume de la monocouche de gaz adsorbée par gramme de solide, C la constante BET, caractéristique du système gaz-solide étudié.

L'équation BET (éq. 78) permet de déterminer le volume de la monocouche adsorbée V_m et d'en déduire la surface spécifique du solide selon l'équation 79.

$$S_{\text{BET}} = \frac{\sigma * V_m * N_A}{V_M} \quad \text{éq. 79}$$

Où σ représente la surface occupée par une molécule d'adsorbat ($\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$ pour N₂ à 77 K), V_m le volume de la monocouche de gaz adsorbée par gramme de solide, N_A le nombre d'Avogadro ($6,0224 * 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$), V_M le volume molaire ($22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$). L'équation BET demeure valide dans l'intervalle de pression relative P/P₀ 0,05-0,3.

La méthode dite du t-plot peut être couplée à la méthode BET pour estimer la surface microporeuse. La méthode t-plot exclut en effet les micropores du calcul, tandis que la méthode BET les considère, même si elle les assimile à des mésopores. La méthode t-plot, en discrétisant l'épaisseur de la couche d'adsorbat, la relie à la quantité d'azote adsorbé.

Mesure de la distribution poreuse par l'équation de Kelvin et isothermes :

Le modèle développé par Barrett, Joyner et Halenda (BJH) permet d'avoir accès à la distribution poreuse du solide, soit le volume poreux en fonction de la taille des pores. Il assimile le rayon d'un pore à la somme du rayon de Kelvin et de l'épaisseur de la multicouche adsorbée, en considérant des pores cylindriques. L'équation de Kelvin relie la pression de vapeur à l'équilibre dans un pore à celle sur une surface plane. Les distributions poreuses sont alors obtenues en discrétisant l'isotherme de désorption.

Selon la classification IUPAC, on trouve 6 types d'isotherme d'adsorption qui peuvent nous renseigner sur le type de porosité, dont 4 sont le plus souvent observés lors de la caractérisation des catalyseurs :

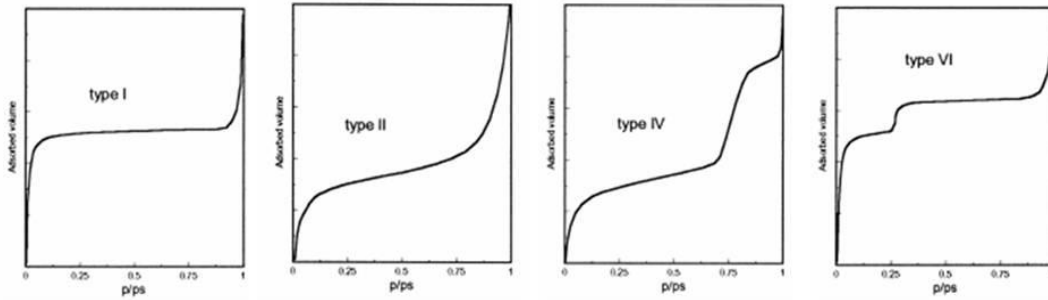


Figure 60. Différentes isothermes d'adsorption¹³².

- isotherme de type I : caractéristique des solides microporeux, l'adsorption se fait à des pressions relatives basses, en raison d'une forte interaction entre l'adsorbat et les parois des pores.
- isotherme de type II : caractéristique des solides non poreux ou macroporeux, l'adsorption de la monocouche se fait à basse pression relative, à plus haute pression, on observe la formation de multicouches.
- isotherme de type IV : caractéristique des solides mésoporeux, pour lesquels on retrouve une adsorption typique des macropores à basse pression relative, puis à haute pression. Cependant, l'adsorption dans les mésopores entraîne un phénomène de condensation et une forte augmentation du volume d'adsorption à haute pression.
- isotherme de type VI : caractéristique des solides ultramicroporeux.

La désorption, phénomène inverse de l'adsorption, est réalisée après saturation par l'adsorbat. L'évaporation dans les mésopores se faisant à des pressions plus basses que la condensation, l'isotherme de désorption diffère de celle d'adsorption et forme une hystérèse. Toujours selon la classification de l'IUPAC, on regroupe les courbes d'hystérèse en 4 groupes :

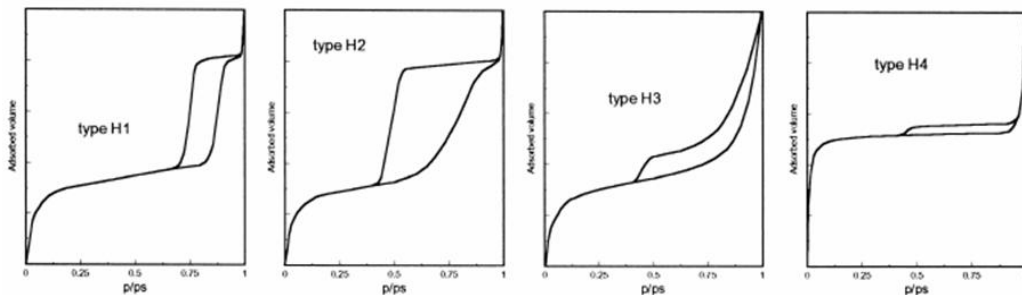


Figure 61. Différentes hystérèses¹³².

- hystérèse de type H1 et H2 : caractéristiques des solides à canaux cylindriques ou formés de particules sphériques consolidées (agrégats) ou non consolidées (agglomérats) aux pores uniformes (H1) ou non (H2).
- hystérèse de type H3 et H4 : caractéristiques des solides formés de fentes uniformes (H3) ou non (H4).

Il est important de préciser que les isothermes réelles obtenues expérimentalement correspondent rarement à un type de classification IUPAC et possèdent en général plusieurs contributions.

Conditions d'analyse :

Les mesures sont réalisées sur un appareil volumétrique de marque MICROMETRICS et de type TRISTAR 300 (figure 62) qui utilise l'azote comme adsorbat. Après un dégazage durant 8 h à une température adaptée (qui ne modifie pas la structure de l'échantillon, en règle générale 100°C) pour désorber l'eau, le CO₂ et les éventuels résidus organiques, la cellule de mesure contenant l'échantillon est plongée dans de l'azote liquide à -196°C (77K). L'isotherme est déterminée par introduction séquentielle de quantités connues d'adsorbat : l'adsorption du gaz entraîne une diminution de la pression et les mesures successives des quantités adsorbées et des pressions d'équilibres permettent de construire l'isotherme d'adsorption.



Figure 62. Appareillage MICROMETRICS TRISTAR 300 disponible au LMSPC.

1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe :

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant de visualiser la surface d'un échantillon à l'échelle microscopique. Cette technique consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons et d'analyser les électrons issus des interactions matière-rayonnement.

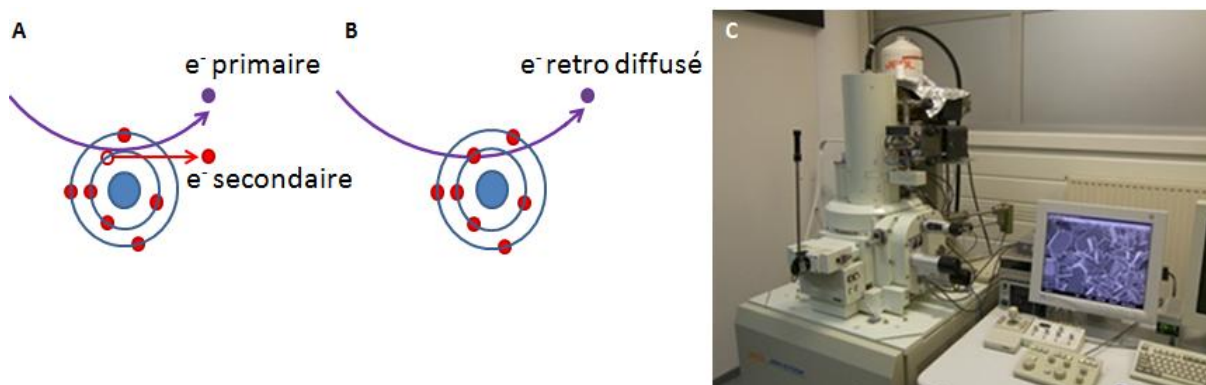


Figure 63. (A) Formation d'électrons secondaires et (B) d'électrons rétrodiffusés (C) microscope JEOL-JSM-6700.

Lors d'un choc entre un électron, dit primaire, et les atomes d'un échantillon, une partie de l'énergie de l'électron incident peut être transmise à un ou plusieurs électrons des couches externes de l'atome, faiblement liés (figure 63). Ces électrons issus des couches superficielles de l'échantillon (dits secondaires), sont éjectés de l'échantillon et peuvent être collectés et analysés. La quantité d'électrons secondaires collectée est très sensible aux variations de surface de l'échantillon, ce qui permet de réaliser une image de la topographie de l'échantillon. Lors de la collision avec le noyau d'un atome, les électrons primaires peuvent aussi être réfléchis sans perdre d'énergie. La quantité d'électrons, dits rétrodiffusés, est proportionnelle au numéro atomique des atomes, ce qui peut permettre de différencier les différents éléments présents dans le volume d'analyse de l'échantillon.

Conditions d'analyse :

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur un microscope JEOL-JSM-6700 F opérant sous une tension d'accélération de 1 à 10 kV, situé à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) (figure 63). Pour éviter les effets d'accumulation de charge à la surface des échantillons peu conducteurs, un dépôt d'or de quelques angströms est effectué sous vide.

1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la détection infrarouge (IR)

Cette technique consiste à mesurer les variations de masse d'un solide (pertes et gains) en fonction de la température. Les mesures sont effectuées avec un appareil TGA 5000 couplé avec un spectromètre IR NICOLET iS10 de marque THERMO SCIENTIFIC (figure 64). L'appareil d'ATG est constitué d'une chambre thermostatée contenant une microbalance (sensible à 0,1 μg) au sein de laquelle on dépose entre 1 et 20 mg d'échantillon dans une nacelle en platine. Un flux de gaz balaye continuellement l'échantillon et peut être analysé en continu par un spectromètre IR pour analyser les produits issus de l'échantillon soumis à des variations de température.

Les analyses sont réalisées sous atmosphère oxydante (25 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'air synthétique et 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hélium) en appliquant une rampe de température de 20°C. min^{-1} jusqu'à 900°C.

Figure 64. Appareillage TGA 5000 et spectromètre IR NICOLET iS10.



Spectroscopie IR :

Cette technique est utilisée pour l'identification de molécules à partir de leur longueur d'onde d'absorption dans le domaine de l'infrarouge moyen. Le flux gazeux issu de l'appareil d'ATG est éclairé par un faisceau IR, de longueur d'onde comprise entre 2,5 μm (400 cm^{-1}) et 25 μm (4000 cm^{-1}). Lorsque l'énergie du faisceau IR est égale à l'énergie de vibration d'une liaison d'une molécule contenue dans le flux, l'énergie est absorbée par la molécule et n'est pas

transmise au détecteur. La comparaison des longueurs d'onde d'absorption à une base de données permet d'identifier les molécules contenues dans le flux issu de l'ATG.

1.5. Mesure d'irradiance et de transmission de la lumière

L'irradiance est la puissance d'un rayonnement électromagnétique par unité de surface (W.m^{-2}). Les mesures d'irradiance sont effectuées avec un radiomètre modèle ILT 900-C de chez INTERNATIONAL LIGHT TECHNOLOGY (figure 65) pour mesurer le spectre d'émission des sources lumineuses, et l'irradiance en fonction du domaine de longueur d'onde (Visible, UV-A, UV-B, UV-C,...) reçue par les revêtements photocatalytiques selon leur densité en TiO_2 (mg.cm^{-2}).



Figure 65. (g) Mesure effectuée à travers un dépôt de TiO_2 , (d) mesure de la transmission à travers une mousse de $\beta\text{-SiC}$.

Les mesures d'irradiance réalisées à travers différentes épaisseurs du support permettent aussi de mesurer la transmission de la lumière du support (mousse, ...). Dans le cas des mousses, elle est définie comme le rapport entre l'intensité lumineuse au maximum d'émission de la lampe reçue par le radiomètre en fonction de l'épaisseur de mousse traversée (I_t) et celle émise par la lampe (I_0). Elle s'exprime donc par :

$$I_t = \frac{I_t}{I_0} \quad \text{éq. 80}$$

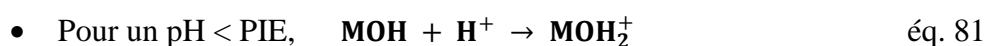
Il s'agit du facteur de transmission intrinsèque à une mousse donnée.

1.6. Mesure de point isoélectrique (PIE) par zétamétrie

Principe :

Cette technique permet de mesurer le pH auquel, pour un solide en solution, les charges de surface sont nulles. Le point isoélectrique (PIE) est ainsi le point de charge nulle (PZC). Certains oxydes possèdent des propriétés amphotères qui se traduisent par une surface au caractère acide ou basique, en fonction du pH.

En général, la surface des oxydes métalliques est couverte de groupements hydroxyles (M-OH) :



- Pour un $\text{pH} > \text{PIE}$, $\text{MOH} \rightarrow \text{MO}^- + \text{H}^+$ éq. 82

La mesure du PIE d'un matériau est nécessaire lorsque l'on étudie le caractère acide ou basique d'une surface, mais aussi lorsque l'on recherche la meilleure dispersion d'un solide dans une solution. En effet, plus on s'éloigne du PIE, plus la surface de l'échantillon est chargée, entraînant une répulsion électrostatique des particules (liaisons de Van der Waals, responsables de l'agrégation).

Inversement, lorsque l'on souhaite déposer en phase liquide un catalyseur sur un support, il est nécessaire de se placer dans un domaine de pH où les charges de surface sont nulles, pour limiter les répulsions électrostatiques, ou au contraire choisir un pH pour lequel les matériaux ont des charges de surface opposées pour créer des liaisons électrostatiques. Une contrainte additionnelle est qu'il est préférable que les particules en suspension soit le moins agrégées possible (répulsion électrostatique), ce qui implique que le pH de la phase liquide soit éloigné du PIE des poudres à supporter.

Conditions d'analyse :

Les mesures de PIE ont été réalisées à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) sur un appareil de type ZetaSizer de marque MALVERN à titrage automatique.

Le principe de l'analyse est de mesurer le potentiel de surface à différents pH pour un échantillon de 5 mg dispersé dans de l'eau, en utilisant des solutions acides et basiques de différentes molarités.

1.7. Spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS)

Principe :

La technique d'XPS, aussi nommée ESCA (*Electron Spectroscopy for Surface Analysis*), est une méthode d'analyse non destructive qui permet d'étudier la composition et l'état électronique des éléments qui constituent les premières couches de la surface d'un matériau. Cette technique réalisée sous ultra haut-vide (10^{-9} Torr environ) consiste à mesurer l'énergie des photoélectrons émis par un échantillon, soumis à un faisceau de rayons X monochromatique. En irradiant un matériau avec des photons d'énergie supérieure à celle qui maintient les électrons liés à l'atome, des électrons peuvent être éjectés du matériau avec une énergie cinétique (E_C) équivalant à la différence entre l'énergie des photons X et l'énergie de liaison (E_L), au travail de sortie près. La correspondance entre le spectre d'énergie cinétique et celui en énergie de liaison est obtenu par la relation d'Einstein :

$$E_L = h\nu - E_C - \phi \quad \text{éq. 83}$$

Où E_C est l'énergie cinétique (en J), E_L l'énergie de liaison ou d'ionisation (en J), h la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J), ν la fréquence des rayons X (en s^{-1}) et ϕ le travail de sortie de l'électron, lié au spectromètre et indépendant du matériau (en J).

Profondeur d'analyse :

Malgré une profondeur de pénétration des photons X de l'ordre de 1-10 μm , le libre parcours moyen des photoélectrons restreint l'épaisseur d'analyse. Seuls les photoélectrons dont le libre parcours moyen leur permet de conserver une énergie cinétique non nulle sont collectés par l'analyseur, donc ce sont les électrons des couches les plus externes qui pourront être éjectés du matériau (de quelques angströms à quelques nanomètres de profondeur selon les éléments). La spectroscopie photoélectronique des rayons X est ainsi une technique de surface principalement qualitative. L'identification de l'état chimique des éléments est obtenue par la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie. Bien que principalement qualitative, des analyses semi-quantitatives peuvent aussi être réalisées à partir de la surface de pics et des sections efficaces d'ionisation.

Correction de l'effet de charge et référence d'énergie :

Un effet d'accumulation de charges positives à la surface du solide peut se produire lorsque des photoélectrons sont éjectés. Pour un semi-conducteur, ces charges sont difficilement évacuées et augmentent l'énergie d'ionisation, réduisant l'énergie cinétique des photoélectrons. Ainsi, il s'avère souvent nécessaire de normaliser les analyses, en corrigeant les valeurs à partir du pic du carbone de contamination (raie 1s à 284,6 eV) que l'on mesure pour chaque échantillon exposé à l'atmosphère.

Le déplacement chimique

La spectroscopie de photoélectrons X fournit des indications sur les liaisons chimiques entre l'atome émetteur et ses voisins: l'énergie de liaison d'orbitales atomiques peut subir de petites variations appelées "déplacement chimique", corrélables à des états de valence, de coordination ou de degrés d'oxydation définis. Ce déplacement des pics se comprend par le modèle électrostatique des atomes: les électrons de valence sont les électrons participant aux liaisons. Selon l'électronégativité des atomes impliqués dans la liaison, ces électrons de valence sont plus ou moins éloignés de l'atome, générant des sphères de valence enrichies ou appauvries des atomes impliqués. Ces variations induisent des modifications du potentiel électrostatique affectant les électrons du cœur, qui seront plus ou moins liés. Par exemple, dans le cas d'un oxyde MO_x , le métal est moins électronégatif que l'oxygène, donc il aura une sphère de valence appauvrie en électrons et donc, les électrons de cœur du métal seront plus liés à l'atome et l'énergie de liaison augmentera. Ainsi, les pics du métal dans le spectre XPS seront déplacés vers des énergies plus élevées. L'effet contraire sera observé pour les pics de l'oxygène.

Conditions d'analyse :

Les mesures ont été réalisées sur un appareil Thermo VG Scientific équipé d'une double source de rayonnement X (VG Microtech) utilisant la raie $K\alpha$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV). L'échantillon est placé dans un enceinte en acier inoxydable, ou l'ultravide est atteint par

un système de pompage primaire, turbomoléculaire puis ionique et équipé d'un sas d'isolement permettant d'effectuer des bombardements ioniques à l'argon.

Analyse des spectres :

Les spectres obtenus pour chaque élément analysé sont déconvolués en utilisant un programme établi à partir des données de Doniach-Sunjic¹³⁴ en soustrayant un bruit de fond de Shirley¹³⁵, et en traduisant les principes physiques théoriques mis en jeu dans les processus de photoémission. Le programme de déconvolution permet de varier les paramètres suivants :

- Le nombre de composantes individuelles.
- L'énergie de liaison de ces composantes.
- L'intensité de ces contributions.
- Le coefficient γ (demi-hauteur de la lorentzienne).
- Le facteur d'asymétrie α (lié à l'élargissement de forme gaussienne).

Le paramètre α sera petit pour un métal mais devient plus importante pour les oxydes. Le paramètre γ varie le plus souvent entre 0,1 et 0,9. L'introduction de ces paramètres et leurs variations peuvent induire une certaine dose de subjectivité lors de la déconvolution du spectre brut obtenu.

L'analyse semi-quantitative permet de déterminer les rapports atomiques de surface, c'est-à-dire les concentrations surfaciques des atomes localisés dans la zone d'analyse. Par exemple, pour un matériau contenant du titane et du silicium, le rapport atomique de surface Ti/Si s'écrit :

$$C_{Ti}/C_{Si} = I_{Ti}/I_{Si} * \sigma_{Si}/\sigma_{Ti} * (E_{cSi}/E_{cTi})^{1/2} * D_{Si}/D_{Ti} * n_{Si}/n_{Ti} \quad \text{éq. 84}$$

Avec :

I : surface des pics enregistrés

σ : section efficace d'ionisation, tabulée par Scofield¹³⁶. Elle détermine le rendement en photoélectrons de chaque niveau électronique et dépend de l'élément et de la nature de l'orbitale.

E_c : énergie cinétique

D : facteur de transmission de l'appareil dépendant de E_c . On considère que D_{Si}/D_{Ti} vaut 1 pour des énergies cinétiques E_{cTi} et E_{cSi} voisines.

N : nombre de passages d'acquisition.

Malgré les diverses précautions prises, la précision des mesures est de l'ordre de 10% en relatif.

¹³⁴ S. Doniach, M. Sunjic, *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra fro metals*, Journal of Physics C: Solid State Physics, 1970, 3, 285-291

¹³⁵ S. P. Kowalczyk, L. Ley, F.R. Mc Feely, D.A. Shirley, *Multiplet splitting of manganese 2p and 3p levels in MnF₂ single crystals*, Physical Revue B, 1975, 11, 1721-1727

¹³⁶ J.H. Scofield, *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1976, 8, 129-137

2. Dispositif expérimental

2.1. Normes

La photocatalyse étant une technologie en émergence, il n'existe pas encore de méthode de référence reconnue à l'échelle mondiale permettant d'évaluer les performances d'un photocatalyseur ou d'un nouveau réacteur pour le traitement de l'air. En France, on peut citer les travaux actuels réalisés par la commission de normalisation AFNOR B44A qui proposent actuellement différentes méthodes de test telles que¹³⁷ :

- AFNOR XP B44-011 : méthode d'essais pour l'évaluation des matériaux photocatalytiques vis-à-vis de la dégradation des NO_x
- AFNOR XP B44-013 : méthode d'essais et d'analyses pour la mesure d'efficacité de systèmes photocatalytiques pour l'élimination des composés organiques volatils/odeurs dans l'air intérieur en recirculation - Test en enceinte confinée
- ISO 10678 :2010 : céramiques techniques, détermination de l'activité photocatalytique des surfaces dans un milieu aqueux par dégradation du bleu de méthylène

2.2. Pilote de test en mode mono-passage

L'étude de l'activité photocatalytique des matériaux et des principaux paramètres réactionnels est réalisée sur un micropilote modulable et fonctionnant en mode mono-passage conçu au laboratoire. Celui-ci se divise en 3 parties :

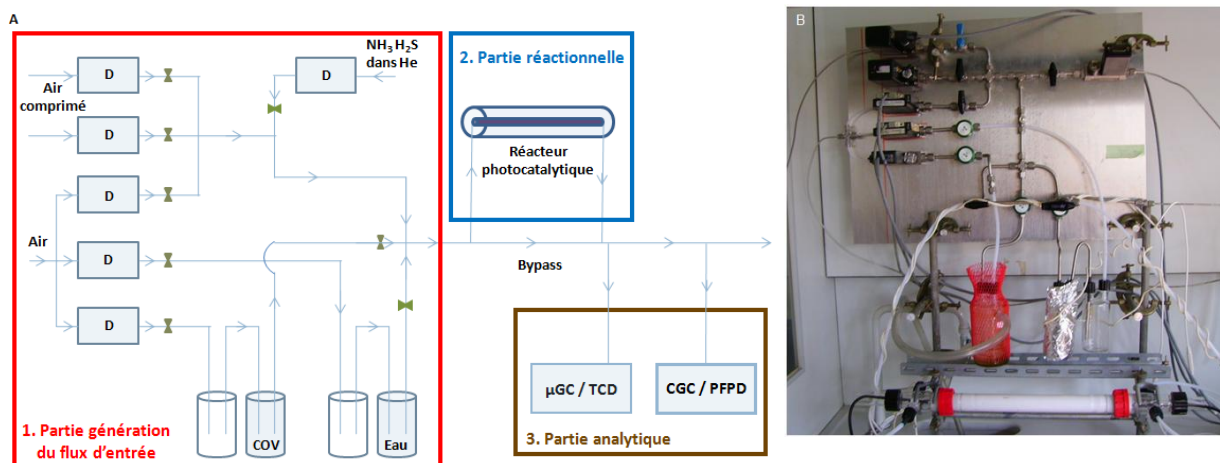


Figure 66. Schéma/photographie du montage expérimental.

- **1** : la partie « génération du flux d'entrée » est composée de plusieurs débitmètres, saturateurs et systèmes de régulation thermique qui permettent d'ajuster la concentration en polluants, le taux humidité relative et le débit. Un capteur de pression et des thermomètres permettent de vérifier les conditions expérimentales.

¹³⁷ AFNOR, programme de normalisation en photocatalyse AFNOR/B44A

- **2** : la partie réactionnelle contient le réacteur photocatalytique, comprenant notamment la source d'irradiation et le matériau photocatalytique.
- **3** : la partie analytique est constituée des chromatographes en phase gazeuse qui analysent le flux en entrée ou en sortie de réacteur. Le microchromatographe à détecteur TCD utilisé principalement est en dérivation du flux principal, tandis que le chromatographe/PFPD utilisé pour H₂S/SO₂ est situé en série.

En raison de la nature corrosive de certains composés étudiés (polluants, intermédiaires ou produits de dégradation), cette partie du micropilote en mode mono-passage est réalisée en matériaux adaptés : acier inoxydable SS-316 pour la partie rigide (SWAGELOCK) et PTFE (FISCHERSIENTIFIC) pour la partie souple du système de mélange des gaz. L'emploi de fils chauffants permet de limiter l'adsorption et d'éviter la condensation dans les tubes. Suivant la nature du test réalisé, le micropilote permet de générer différents flux :

- tests à faible débit d'air (inférieur à 500 mL.min⁻¹) : mélange d'air synthétique (AIRLIQUIDE) avec un rapport volumique N₂/O₂ de 80%/20%.
- tests à débit d'air élevé (de 1 à 20 L.min⁻¹) : air comprimé (ambient) purifié des COVs par un générateur Air Zero 2020 (CLAIND), contenant une quantité variable de CO₂ (200-400 ppm).
- tests de dégradation d'ammoniac en atmosphère contrôlée : mélange spécifique sans N₂ (MESSER France) avec un rapport volumique He/O₂ de 80%/20%, de manière à pouvoir mettre en évidence la formation d'azote.

L'humidité relative est régulée par le passage d'un flux d'air sec dans un saturateur double enveloppe thermostaté contenant de l'eau distillée à l'état liquide. La pression de vapeur saturante de l'eau peut être estimée à partir de l'équation d'Antoine :

$$\log_{10}(P_{\text{sat}}) = A - \frac{B}{T+C} \quad \text{éq. 85}$$

$$P_{\text{sat}} = 10^{(A - \frac{B}{T+C})} \quad \text{éq. 86}$$

Où P_{sat} représente la pression de vapeur saturante (Pa), A, B et C des constantes liées à la molécule et aux unités de pression et température, T la température (°C), avec A = 10,23, B = 1750, C = 235.

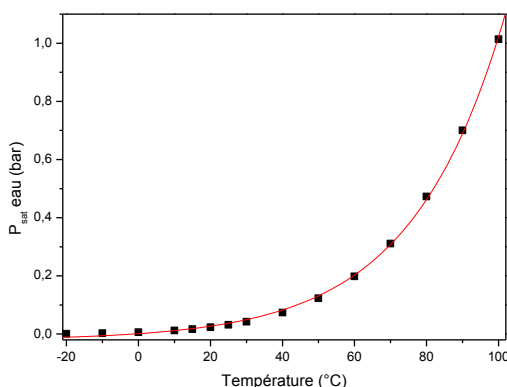


Figure 67. P_{sat} de l'eau en fonction de la température.

L'humidité relative est définie comme le rapport entre la pression partielle de l'eau dans l'air et la pression de vapeur saturante :

$$HR(\%) = \frac{P_{\text{eau}}}{P_{\text{sat eau}}} * 100 \quad \text{éq. 87}$$

Où HR(%) représente l'humidité relative, P_{eau} la pression partielle de l'eau, $P_{\text{sat eau}}$ la pression de vapeur saturante de l'eau.

On définit une humidité relative de 100% comme la pression de vapeur saturante de l'eau à 25°C à pression atmosphérique, soit environ 0,03 bar ou 30000 ppm.

Méthyléthylcétone :

La teneur souhaitée en MEC est régulée par le passage d'un flux d'air dans un saturateur double enveloppe thermostaté contenant de la MEC (SIGMA ALDRICH > 99%) à l'état liquide, dont la pression de vapeur saturante P_{sat} peut être estimée à partir de l'équation d'Antoine :

$$\log_{10}(P_{\text{sat}}) = A - \frac{B}{T+C} \quad \text{éq. 88}$$

$$P_{\text{sat}} = 10^{(A - \frac{B}{T+C})} \quad \text{éq. 89}$$

Où P_{sat} représente la pression de vapeur saturante (mmHg), $T(^{\circ}\text{C})$ la température de la MEC et A/B/C sont des constantes spécifiques au composé considéré et aux unités de P_{sat} et T, avec $A = 7,29427$, $B = 1400,37$, $C = 237,655$.

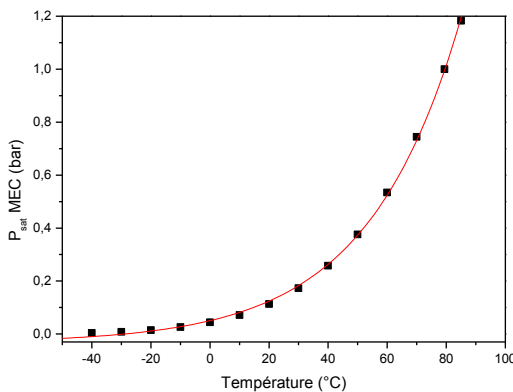


Figure 68. P_{sat} de la MEC en fonction de la température.

Hydrogène sulfuré :

La teneur souhaitée en H_2S est contrôlée par dilution avec un flux d'air d'un flux d' H_2S dans de l'hélium à 206 ppm \pm 10 ppm (AIR LIQUIDE ou MESSER France).

Ammoniac :

La teneur souhaitée en NH_3 est contrôlée par dilution avec un flux d'air d'un flux d' NH_3 dans de l'hélium à 2,02% \pm 0,1% (MESSER France, pureté 2.2).

2.3. Chambre de test / test en mode recirculation

Des tests en mode de recirculation du flux dans le réacteur ont été réalisés dans une chambre de test hermétique (figure 69), dont les parois sont en PTFE peu adsorbant, et dont le volume intérieur est de 2 m³ (longueur 110 cm, largeur 110 cm, hauteur 165 cm). Le polluant utilisé comme modèle est introduit dans la chambre à l'état liquide avec une seringue SGE de 100 µL via un septum, et après vaporisation rapide dans la chambre, sa concentration dans l'air est mesurée par une chromatographie gazeuse reliée directement à la chambre (Agilent 3000A).

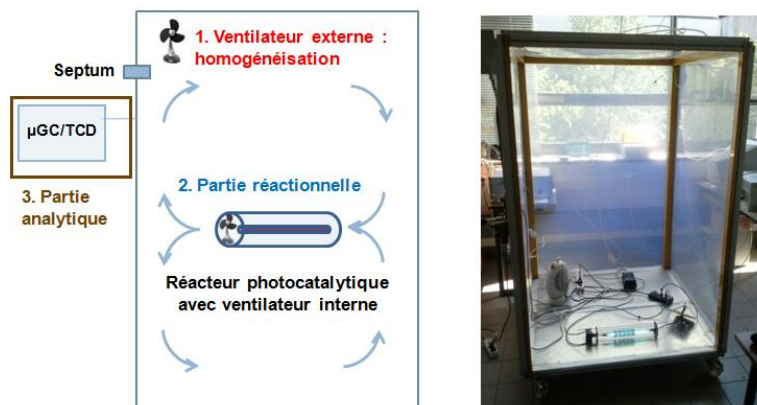


Figure 69. Schéma (A) et photographie (B) de la chambre de test en mode de recirculation du flux

La recirculation de l'air dans le réacteur est assurée par un ventilateur ARX Ceradyna Fan modèle FD1260-C0151E/R2, 4500 tour.min⁻¹ dont le débit en aspiration est théoriquement de 33,3 m³.h⁻¹ en absence de pertes de charge. Un ventilateur externe permet d'homogénéiser l'air dans la chambre après injection de la molécule, avant la mise en route du dispositif photocatalytique. Il est éteint lorsque la lampe UV-A et le ventilateur interne sont mis en marche.

2.4. Caractéristiques des réacteurs

Réacteur annulaire type « wall coated » :

Le réacteur utilisé pour les tests en mono-passage des catalyseurs non supportés est un réacteur double enveloppe en pyrex, de type annulaire concentrique où la source UV-A, placée dans le tube interne, éclaire directement le catalyseur déposé à 0,35 cm sur la paroi interne du tube externe :

Longueur utile du réacteur (cm)	Surface utile du réacteur (cm ²)	Volume utile du réacteur (cm ³)
10	91	28,1
20	182	55,2
26,5	241	74,5

$\varnothing_{\text{ext}}^{\text{int}}$: 2,2 cm
 $\varnothing_{\text{int}}^{\text{ext}}$: 2,9 cm
 section : 2,8 cm²

Tableau 6. Surfaces et volumes utiles du réacteur en fonction de sa longueur.

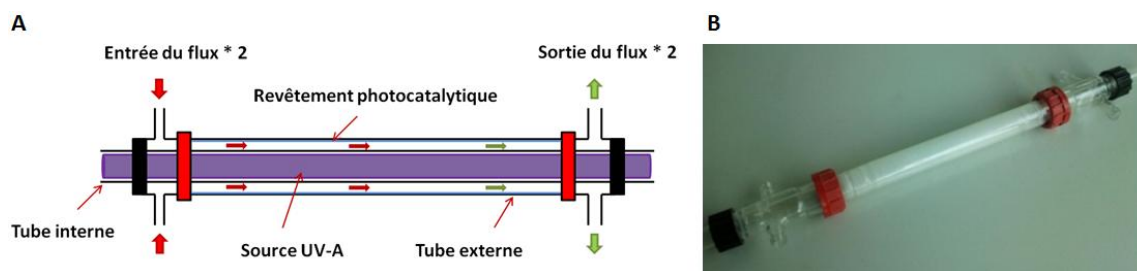


Figure 70. (A) Schéma et (B) photographie du réacteur annulaire classique (ici avec revêtement de TiO_2).

Ce type de réacteur fonctionnant en mode de lit léchant (figure 70) est utilisé couramment au laboratoire depuis plusieurs années, et permet d'évaluer les performances et le comportement sous flux des photocatalyseurs sous forme pulvérulente ainsi que l'influence des paramètres réactionnels.

Le dépôt des photocatalyseurs commerciaux sur le réacteur consiste à mettre en suspension le solide (25-500 mg) dans de l'éthanol (20 mL) sous forte agitation durant une nuit, puis sous ultrasons 10 min avant le dépôt. La suspension est introduite avec une pipette pasteur dans le réacteur chauffé, mis en rotation axiale pour recouvrir progressivement la surface interne du réacteur en évaporant l'éthanol (figure 71).



Figure 71. Dépôt sur réacteur en pyrex par évaporation du solvant.

Pour finir, le réacteur est placé durant 1h dans une étuve à 110°C pour éliminer l'éthanol résiduel.

Réacteur annulaire structuré :

L'utilisation de mousses alvéolaires dans un réacteur annulaire concentrique a entraîné quelques modifications par rapport au réacteur classique décrit précédemment (figure 72, tableau 7). L'enveloppe centrale qui protégeait la source UV-A a notamment été supprimée. Ce réacteur peut fonctionner soit en mode de lit léchant avec un dépôt de photocatalyseur sur la surface interne du tube, soit en mode de flux traversant, en comblant le volume par un média photocatalytique comme les mousses alvéolaires imprégnées de TiO_2 ou le média Quartzel® (figure 73). En plaçant un ventilateur en amont, il peut être adapté au fonctionnement en mode de recirculation du flux.

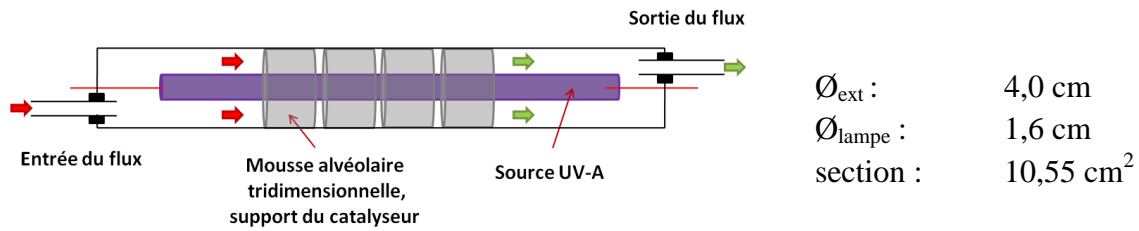
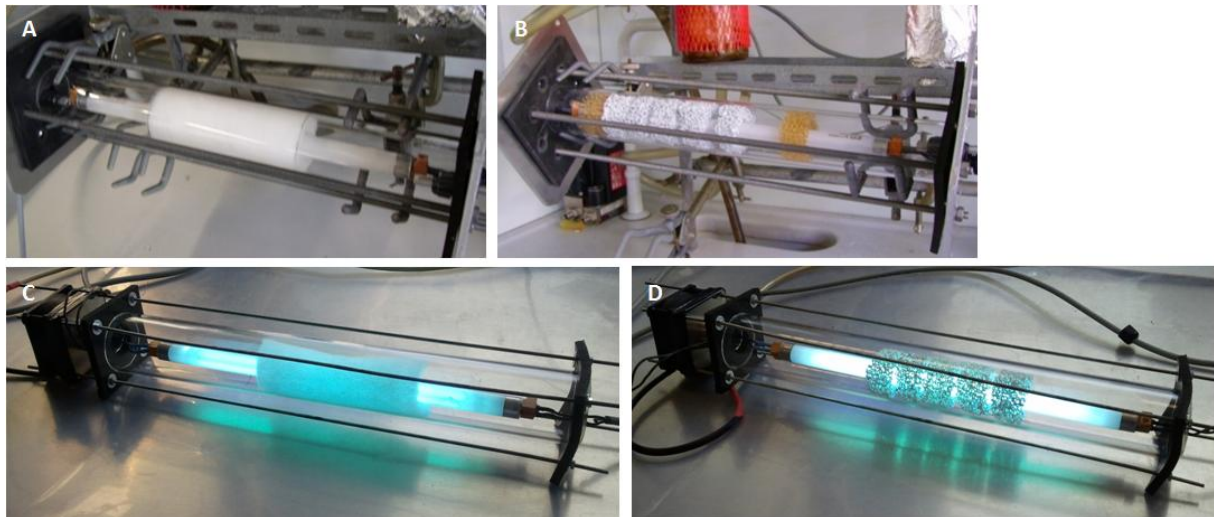


Figure 72. Schéma du réacteur annulaire fonctionnant en flux traversant avec des mousses alvéolaires.

Nombre de mousses	Longueur effective (cm)	Volume utile (cm ³)	Surface utile du réacteur « wall-coated » équivalent (cm ²)
1	2,2 ± 0,2	23,2 ± 2,1	27,6 ± 2,5
2	4,4 ± 0,4	46,4 ± 4,2	55,3 ± 5
3	6,6 ± 0,6	69,6 ± 6,3	82,9 ± 7,5
5	11 ± 1	116 ± 10,5	138,2 ± 12,5
7	15,4 ± 1,4	162 ± 14,7	193,5 ± 17,6
12	26,4 ± 2,4	279 ± 44,3	332 ± 30,1

Tableau 7. Longueur, volume utile et surface équivalente en mode « wall-coated » du réacteur en fonction du nombre de mousse.



Le dépôt du revêtement photocatalytique sur les parois du réacteur est réalisé selon le même protocole que pour le réacteur classique. Le dépôt du photocatalyseur sur les mousses sera détaillé dans le chapitre 4.

On définit le temps de résidence (ou de séjour) (éq. 90) et la vitesse v de passage (éq. 91) dans le réacteur comme suit :

$$t_R(s) = \frac{\text{volume utile du réacteur (cm}^3\text{)}}{\text{flux réactionnel (cm}^3\text{/min)}} * 60 \quad \text{éq. 90}$$

$$v(\text{cm/s}) = \frac{\text{flux réactionnel (cm}^3\text{/min)}}{\text{section de réacteur (cm}^2\text{)}} * \frac{1}{60} \quad \text{éq. 91}$$

2.5. Spectres d'émission et d'irradiance des lampes UV-A

Les sources d'irradiation utilisées sont des tubes fluorescents dont le maximum d'irradiance est centré à 365 nm, dans le domaine des UV-A. La figure 74 présente leurs spectres d'irradiance, mesurés directement au contact de la lampe (tableau 8) :

- SYLVANIA Blacklight Blue F8W/BLB T5 (longueur 28,8 cm, diamètre 1,6 cm)
- SYLVANIA Blacklight F15W/T5/BL350 (longueur 28,8 cm, diamètre 1,6 cm)
- SYLVANIA PBO 25W 2.5 (longueur 51,7 cm, diamètre 1,6 cm)

Puissance électrique	Irradiance totale (W.m ⁻²)	UV-C (220-280nm) (W.m ⁻²)	UV-B (280-315nm) (W.m ⁻²)	UV-A (315-400nm) (W.m ⁻²)	Visible (400-800nm) (W.m ⁻²)
8W UV-A	55,1	0,002	0,08	53,6	1,5
15W UV-A	103	0,06	1,03	84,2	17,7
25W UV-A	127	0,09	1,90	107	17,9

Tableau 8. Irradiance des lampes en fonction du domaine de longueur d'onde.

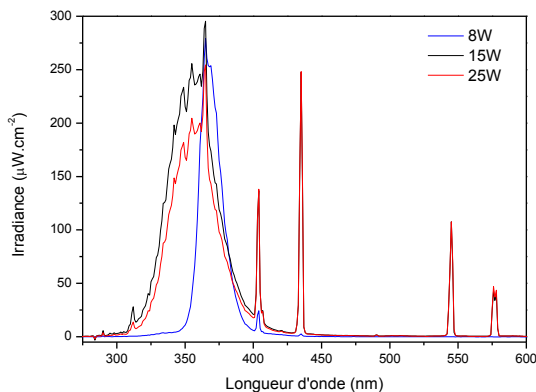


Figure 74. Spectre d'irradiance des sources UV-A

La figure 75 (g.) ci-dessous montre que l'irradiance est homogène sur plus de 80% de la longueur de la lampe, et décroît seulement au niveau de ses extrémités. Par ailleurs, faut moins d'une minute pour que la lampe atteigne son maximum d'irradiance. Les performances de ce type de lampe sont très sensibles à la température qui conditionne la pression de vapeur saturante du mercure dans le tube : à basse température, la quantité de mercure est trop faible, alors qu'à haute température, une trop grande quantité de mercure entraîne des phénomènes d'auto absorption. Dans notre cas, les lampes T5 (diamètre de 1,6 cm) ont un maximum d'efficacité à 35°C.

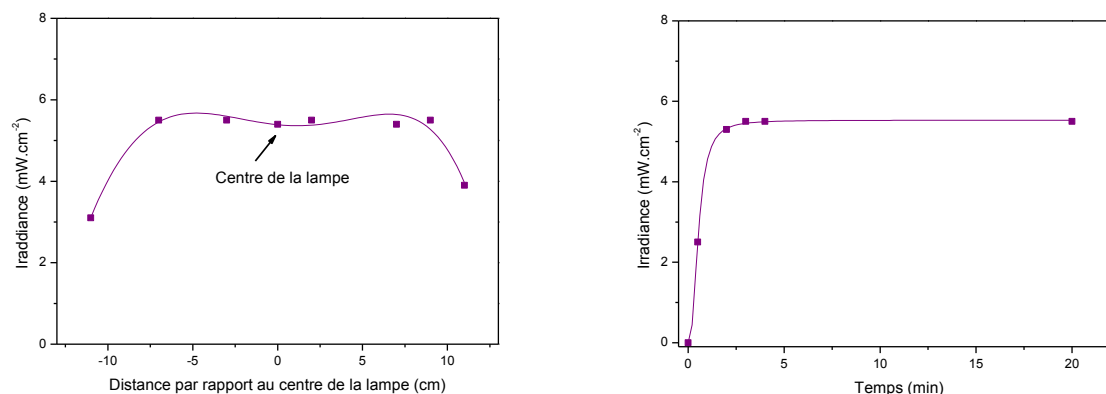


Figure 75. (g.) Distribution de l'irradiance sur la longueur de la lampe 8W (d.) Variation de l'irradiance de la lampe 8W en fonction du temps.

2.6. Chromatographie

La chromatographie est une méthode de séparation des composés en fonction de leur affinité avec une phase stationnaire¹³⁸. Un chromatographe est composé de 3 modules principaux : un injecteur, une colonne et un détecteur. Que l'échantillon soit sous forme liquide (chromatographie ionique, liquide, liquide haute performance) ou gazeux (chromatographie gazeuse), il est entraîné après injection dans un tube de faible section dont les parois (colonne capillaire) ou l'intérieur (colonne remplie ou à garnissage) contiennent une phase active. Les molécules qui traversent la colonne peuvent être ralenties ou non par la phase active en fonction de leur affinité. Le détecteur, en sortie de colonne, détecte les molécules contenues dans le flux en fonction du temps passé dans la colonne après injection, ou temps de rétention. Un étalonnage est nécessaire pour identifier (en fonction du temps de rétention) et pour quantifier (en fonction de la surface du pic) les molécules détectées.

Chromatographie en phase gazeuse :

L'échantillon à analyser est introduit sous forme gazeuse dans l'injecteur (typiquement quelques centaines de microlitres) qui a pour double fonction de porter ou de maintenir l'échantillon sous forme de gaz et d'amener celui-ci en entrée de colonne. Les molécules de

¹³⁸ F. Rouessac, A. Rouessac, *Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales*, 7^e édition, DUNOD

l'échantillon sont entraînées dans la colonne thermostatée par un gaz vecteur (le plus souvent He, N₂ ou Ar) à une pression réglable.

Chromatographie/TCD :

Les mesures de concentrations en polluants (excepté pour les tests à faible teneur en H₂S) sont effectuées en ligne sur une micro-chromatographie en phase gazeuse 4 voies de type AGILENT 3000A (SRA Instrument) avec l'hélium pour gaz vecteur (figure 76). Chaque voie est composée d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur TCD dont les températures et les pressions sont ajustables. Les réglages sont les suivants (tableau 9) :

Nom	Phase stationnaire	Température injecteur (°C)	Longueur colonne (m)	Pression colonne (PSI)	Température colonne (°C)
MS5A	Tamis moléculaire zéolite 5A	90	10	22	80
PPU	Divinylbenzène éthylèneglycol	90	8	25	90
Stabilwax	Polyéthylène glycol	90	10	25	90
OV1	Diméthylpolysiloxane	90	14	20	60

Tableau 9. Conditions opératoires de la μ GC AGILENT 3000A.

Après optimisation des conditions opératoires, la correspondance entre molécule détectées et colonnes est établie comme suit (tableau 10) :

Colonne	Molécule	Temps de rétention (s)
Molesieve 5Å	N ₂	66
	CO	110
PoraPlot U	CO ₂	38
	NH ₃	53
	H ₂ S	58
	SO ₂	226
	Acétone	22
Stabilwax	MEC	25
	Ethanol	26
	H ₂ O	36
	OV1	Acétaldéhyde

Tableau 10. Temps de rétention des molécules en fonction de la colonne pour la μ GC AGILENT 3000A.

Chromatographie/PFPD :

Les tests à basse concentration en H₂S (15 ppm) ont nécessité l'utilisation d'une chromatographie en phase gazeuse VARIAN GC-3800 (figure 76) équipée d'un détecteur à flamme pulsée (PFPD), spécifique aux composés soufrés et installée en ligne.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Injecteur : température 250°C
- Colonne WCOT FUSED SILICA CPSil 5CB :
 - phase stationnaire : diméthylpolysiloxane
 - gaz vecteur : azote
 - longueur : 30 m
 - diamètre externe : 0,70 mm
 - diamètre interne 0,53 mm
 - température : 30°C
- Détecteur PFPD : température 250°C

Dans ces conditions, H₂S et SO₂ possèdent respectivement des temps de rétention de 1,6 et 1,8 min.



Figure 76. Chromatographie en phase gazeuse (g.) AGILENT 3000A (d.) VARIAN GC-3800.

Chromatographie ionique :

Dans ce type de chromatographie, l'échantillon à analyser est introduit sous forme liquide à l'aide d'une seringue dans l'injecteur (typiquement quelques centaines de microlitre). Les ions contenus dans l'échantillon à identifier sont entraînés dans la colonne via un éluant liquide.

Conditions d'analyse :

Les mesures ont été réalisées sur un appareil de type DIONEX ICS-900 à l'IUT de Saint-Avold, équipé d'une colonne à échange anionique ion-PacAS22 (longueur 250 mm, diamètre intérieur 4 mm) ou d'une colonne à échange cationique Ion-Pac SCS1 (longueur 250 mm, diamètre intérieur 2 mm), avec un détecteur conductimétrique DS5. Lors du dosage des anions, la phase mobile est une solution à 4,5 mM de carbonate de sodium (Na₂CO₃, SIGMA ALDRICH, 99,95%) et à 1,4 mM de bicarbonate de sodium (NaHCO₃, SIGMA ALDRICH, 99,5%), à un débit de 1,2 mL.min⁻¹. Pour les cations, la phase mobile est une solution d'acide méthanesulfonique (CH₃SO₃H, SIGMA ALDRICH 99,5%) à 3 mM, à un débit de 0,25 mL.min⁻¹.

2.7. Calculs et méthodes

Tests en mode mono-passage :

Le test se déroule en 3 étapes :

- le mélange réactionnel est d'abord stabilisé sur le by-pass, pour fixer les conditions réactionnelles.
- le flux réactionnel stabilisé est ensuite basculé sur le réacteur pour atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption dans le noir.
- l'équilibre atteint, le t_0 de l'expérience correspond à l'allumage de la lampe.

La figure 77 présente les concentrations des composés détectés par chromatographie en phase gazeuse lors d'un test d'activité photocatalytique en mode mono-passage (dégradation de la MEC ici).

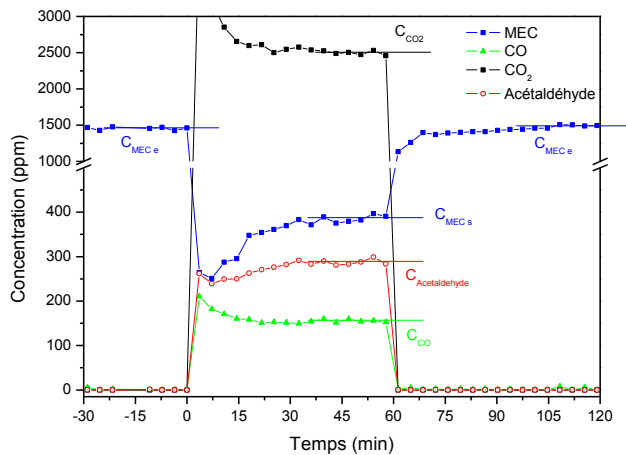


Figure 77. Evolution des concentrations des composés dans le flux en sortie de réacteur lors d'un test de dégradation de la MEC, en fonction du temps.

Le taux de conversion ou de dégradation représente la fraction d'un réactif qui a réagi après un passage dans le réacteur photocatalytique. Il renseigne uniquement sur la quantité de réactif qui a disparu.

$$\text{Taux de dégradation (\%)} = \frac{[\text{Polluant}]_e - [\text{Polluant}]_s}{[\text{Polluant}]_e} \times 100 \quad \text{éq. 92}$$

Où $[\text{Polluant}]_e$ et $[\text{Polluant}]_s$ représentent respectivement la concentration d'entrée du polluant (moyenne sur 5 points avant illumination) et celle de sortie (moyenne sur 5 points aussi).

La sélectivité envers un produit est définie comme le rapport de la quantité de produit formée sur la quantité théorique liée au réactif converti.

Lors de la dégradation de la MEC, on calcule principalement la sélectivité en dioxyde de carbone, acétaldéhyde et monoxyde de carbone. La formule de calcul de la sélectivité en un produit dépend du nombre de moles de ce produit que l'on pourrait former à partir d'une mole de MEC, en raisonnant donc sur le nombre de mole de carbone. La sélectivité en un produit s'écrit donc :

$$\text{Selectivite}(\%) = \frac{[\text{produit}] * n}{([\text{MEC}]_e - [\text{MEC}]_s) * 4} * 100 \quad \text{éq. 93}$$

Où [produit] représente la concentration en produit en sortie de réacteur (ppm), [MEC]_e et [MEC]_s respectivement la concentration en MEC en entrée de réacteur et celle de sortie de réacteur (ppm) en MEC et n le nombre de mole de carbone dans le produit.

Dans le cas de l'acétaldéhyde et du CO₂, principal intermédiaire et produit de réaction :

$$S_{\text{acetaldehyde}} = \frac{[\text{Acetaldehyde}] * 2}{([\text{MEC}]_e - [\text{MEC}]_s) * 4} * 100 \quad \text{éq. 94}$$

$$S_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{[\text{CO}_2]}{([\text{MEC}]_e - [\text{MEC}]_s) * 4} * 100 \quad \text{éq. 95}$$

Le taux de minéralisation de la MEC en CO₂ représente la fraction de polluant convertie en CO₂ et est égal au produit du taux de dégradation par la sélectivité en CO₂ :

$$T_{\text{minéralisation CO}_2}(\%) = \text{Taux de dégradation MEC} * S_{\text{CO}_2} / 100 \quad \text{éq. 96}$$

Lors de la dégradation de NH₃, la seule sélectivité qui peut être calculée au temps t est celle en N₂. Les sélectivités en ions nitrates et ammonium ne peuvent être calculées au temps t, car les nitrates et les espèces ammonium ne sont dosés qu'en fin de test. De plus, la formation de nitrates sous forme NO₃ ou sous forme ammonium NH₄NO₃ modifie *de facto* la sélectivité en nitrates d'un facteur 2.

$$\text{Selectivite}_t(\%) = \frac{[\text{N}_2]_t * 2}{([\text{NH}_3]_{\text{ini}} - [\text{NH}_3]_t)} * 100 \quad \text{éq. 97}$$

Où [N₂]_t représente la concentration en N₂ au temps t (ppm), [NH₃]_e et [NH₃]_t respectivement la concentration d'entrée en NH₃ et celle de sortie au temps t (ppm).

Lors de la dégradation de H₂S, on peut calculer la sélectivité en SO₂, molécule quantifiée en phase gazeuse :

$$\text{Selectivite}_t(\%) = \frac{[\text{SO}_2]_t}{([\text{H}_2\text{S}]_e - [\text{H}_2\text{S}]_t)} * 100 \quad \text{éq. 98}$$

Où [SO₂]_t représente la concentration en SO₂ au temps t, [H₂S]_e et [H₂S]_t respectivement les concentrations en entrée de réacteur en H₂S et celle en sortie du réacteur au temps t (ppm).

Lors de leurs travaux sur H₂S, Alonso-Tellez *et al.* ont montré que SO₂ et les sulfates étaient les principaux produits de dégradation¹⁰⁶. Ainsi, la sélectivité en sulfates peut être obtenue ainsi :

$$S_{\text{sulfates}}(\%) = 100 - S_{\text{SO}_2}(\%) \quad \text{éq. 96}$$

Tests en mode de recirculation :

Une loi de vitesse de type Langmuir-Hinshelwood est en général utilisée pour décrire les réactions en phase gazeuse en photocatalyse hétérogène^{139,140,141}. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes : (1) l'adsorption suit le modèle de Langmuir, (2) les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, et (3) la transformation chimique n'implique que les espèces adsorbées et des sites libres¹⁴². Il s'applique aux réactions monomoléculaires, avec une chimisorption moléculaire, en négligeant l'impact de l'adsorption des intermédiaires et des produits de dégradation que sont le CO₂ et l'acétaldéhyde principalement.

Pour des systèmes dilués, la réaction suit une cinétique apparente du 1^{er} ordre, et l'équation de Langmuir-Hinshelwood se simplifie comme suit :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} * t \quad \text{éq. 97}$$

Où C₀ et C représente respectivement la concentration initiale en polluant et C la concentration au temps t, k_{app} la constante de vitesse apparente liée au revêtement photocatalytique.

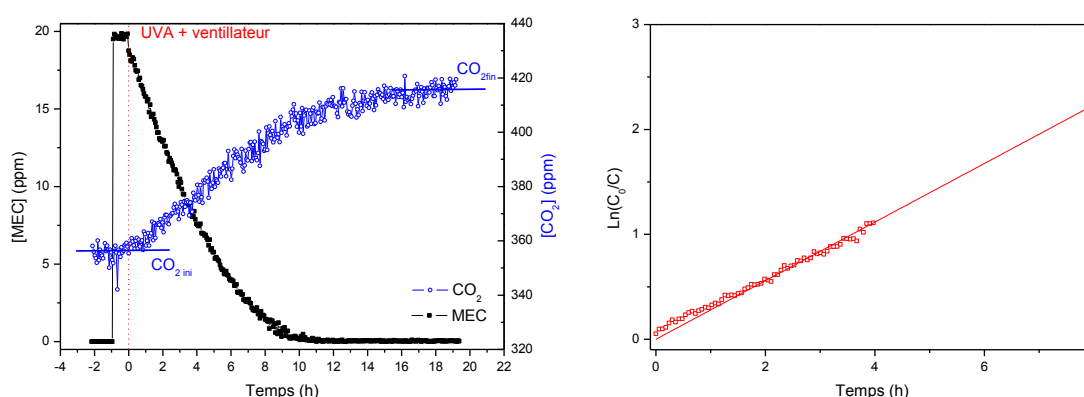


Figure 78. (g.) Exemple d'évolution de la concentration en MEC en fonction du temps lors d'un test de dégradation en mode de recirculation dans la chambre de test, (d.) exemple de régression linéaire $\ln(C_0/C)=f(t)$ pour calculer la constante de vitesse apparente k_{app} .

Accroche du catalyseur sur son support :

Pour évaluer l'ancrage du catalyseur sur son support, le matériau photocatalytique est lavé sous un flux d'eau de 4 L.min⁻¹ durant 30 s puis séché à l'étuve durant 12 h. La masse de catalyseur restant après cette étape de lavage correspond à la masse utile de catalyseur.

$$\text{Perte en masse} = \text{Masse déposée} - \text{Masse après lavage} \quad \text{éq. 98}$$

¹³⁹ R.M. Alberici, W.F. Jardim, *Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide*, Applied Catalysis B: Environmental, 1997, 14, 55-68

¹⁴⁰ M.A. Fox, M.T. Dulay, *Heterogeneous photocatalysis*, Chemical Reviews, 1993, 93, 341-357

¹⁴¹ S.B. Kim, S.C Hong, *Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 35, 305-315

¹⁴² A. Queffeuilou, *Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009

Chapitre 3. Etude des photocatalyseurs commerciaux pulvérulents

Ce chapitre est consacré aux travaux préliminaires réalisés sur un réacteur annulaire concentrique, de type « wall coated », dans l'optique d'étudier le comportement sous flux de photocatalyseurs commerciaux avant leur dépôt sur les mousses de β -SiC et de sélectionner trois d'entre eux à supporter ensuite sur les mousses (chapitre 4). Leur caractérisation permettra alors de mettre en évidence d'éventuelles modifications inhérentes à la méthode de préparation des photocatalyseurs supportés. Il est divisé en 6 sections, présentant tout d'abord les principales caractéristiques de six catalyseurs commerciaux ainsi que leurs efficacités lors de la dégradation de trois polluants représentatifs des thématiques de traitement de l'air : un COV (la méthyléthylcétone), un composé soufré (le sulfure d'hydrogène) et un composé azoté (l'ammoniac). Les différents paramètres principaux pouvant influencer les performances obtenues dans ce chapitre sont présentés.

1. Etude des catalyseurs commerciaux

Dans un réacteur photocatalytique, le support joue un rôle central en termes d'ancrage, mais n'est pas le matériau actif en temps que tel. Le rôle de matériau actif est tenu par le photocatalyseur, dont l'efficacité intrinsèque va déterminer le niveau de performances d'un procédé photocatalytique. Les performances sont bien sûr influencées par un certain nombre de paramètres intrinsèques (nature du photocatalyseur, surface spécifique, distribution poreuse,..) et extrinsèques (température, humidité, géométrie du réacteur, concentration en polluant, irradiance,...). Comme il est très vraisemblable que la nature du photocatalyseur influencera son accroche sur la mousse de β -SiC et ses performances, il nous a semblé nécessaire de ne pas nous restreindre à l'étude d'un seul photocatalyseur, mais d'élargir nos travaux à l'étude de plusieurs matériaux. C'est pourquoi six photocatalyseurs ont été sélectionnés.

Les photocatalyseurs commerciaux sont majoritairement composés de dioxyde de titane, sous forme pulvérulente ou de dispersion, mais diffèrent notamment en termes de proportion anatase/rutile, de surface spécifique, de porosité, et d'impureté liée à leur méthode de synthèse (présence de sulfates par exemple). Afin d'étudier l'influence des différents paramètres d'imprégnation des mousses alvéolaire de β -SiC (solvant, concentration, pH, ...), cette étude se limite cependant aux photocatalyseurs disponibles sous forme pulvérulente et exclut de ce fait les suspensions d'imprégnation commerciales qui comprennent en général des stabilisateurs organiques. Généralement, le photocatalyseur référent est le TiO₂ DEGUSSA P25, obtenu par la voie chlorure, et dont l'activité photocatalytique est la plus élevée pour la majorité des réactions photocatalytiques décrites dans la littérature. Cependant, les raisons de cette supériorité ne font pas consensus et restent encore sujettes à discussion. C'est pourquoi, en plus de la P25, nous avons décidé d'intégrer à notre étude les TiO₂ :

- P90, produit par EVONIK-DEGUSSA selon le procédé chlorure mais dont, entre autre, le rapport anatase/rutile diffère de celui du TiO₂ P25.

- Hombikat UV100, fabriqué par SACHTLEBEN selon le procédé sulfate, et cité dans quelques études comme pouvant présenter des performances supérieures à celles du TiO₂ P25.
- PC500, synthétisé par MILLENIUM-CRYSTAL selon le procédé sulfate, et intégré au media photocatalytique papier de ALHSTROM.
- ST01, fourni par ISHIHARA SANGYO KAISHA et synthétisé selon le procédé sulfate, souvent cité comme photocatalyseur de référence au Japon.
- FINNTI100, fourni par KEMIRA et obtenu selon le procédé sulfate.

Caractérisation des photocatalyseurs :

Le tableau 11 résume les principales caractéristiques mesurées sur les différents photocatalyseurs commerciaux, détaillées une à une par la suite.

	P25	P90	FINNTI100	ST01	UV100	PC500
Composition (%)	A : 80 R : 20	A : 90 R : 10	A : 100	A : 100	A : 100	A : 100
Tailles de domaines de diffraction cohérente (nm)	A : 22 R : 32	A : 13 R : 23	A : 11	A 9	A : 9	A 7
S _{GEO} (m ² .g ⁻¹)	65	108	140	171	171	220
S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	55	90	136	312	330	336
t-plot (m ² .g ⁻¹)	55	90	97	220	87	114
Microporosité	0	0	38	91	243	222
Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	0,12	0,24	0,13	0,59	0,22	0,21
Point isoélectrique	6,25	5,5	4,75	4,4	5,5	5,25
Perte de masse à 500°C (%)	1,7	3	4,4	11,1	10,5	12,1

Tableau 11. Principales caractéristiques mesurées sur les TiO₂ P25, P90, FINNTI100, ST01, UV100 et PC500.

Les **diffractogrammes des rayons X** (figure 79) témoignent des différences cristallographiques entre les photocatalyseurs commerciaux : les TiO₂ UV100, PC500, ST01 et FINNTI100 sont composés uniquement d'anatase (dans la limite de détection de la DRX), alors que les TiO₂ P25 et P90 sont formés d'un mélange des phases anatase et rutile, en accord avec les données fournisseurs. Selon les études, la composition du TiO₂ P25 varierait de 70 à 80% d'anatase, pour respectivement 30 à 20% de rutile, alors que le TiO₂ P90, commercialisé plus récemment, serait composé de 90% d'anatase et 10% de rutile selon les données fournisseurs. Certaines études indiquent en plus la présence d'une phase amorphe de dioxyde de titane dans les photocatalyseurs commerciaux, comme pour les TiO₂ P25 et

UV100 par exemple¹⁴³, mais sans pour autant établir clairement l'influence de cette phase amorphe sur l'activité photocatalytique¹⁴⁴.

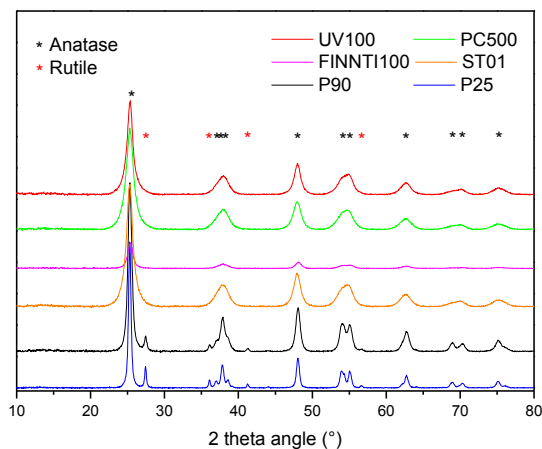


Figure 79. Diagrammes de diffraction des rayons X pour les TiO₂ P25, P90, FINNTI100, ST01, UV100 et PC500.

Dès 1991, Bickley *et al.* ont observé par microscopie électronique à transmission que le TiO₂ P25 possédait une microstructure complexe et variée¹⁴⁵. A côté de particules isolées d'anatase et de rutile, ils indiquent que le TiO₂ P25 contient également des cristallites composés d'anatase et de rutile juxtaposés de manière intime, parfois sous la forme de « surcouche », parfois sous la forme de cristallites d'anatase partiellement transformées en rutile. Cette co-existence de phases résulterait d'après eux du procédé de synthèse employé, au cours duquel la croissance des particules se produit à la surface : ils proposent alors que les phases les plus stables thermodynamiquement soient formées en surface. Ce procédé dynamique conduirait à une variété de particules multiphasiques. En revanche, Datye *et al.* concluent que les particules d'anatase et de rutile monocristallines existent séparément dans le TiO₂ P25¹⁴⁶. Ils n'ont cependant pas pu les observer, ce qu'ont réussi Ohno *et al.*¹⁴⁷. Ces derniers ont, par ailleurs, également mis en évidence la présence d'une phase amorphe distincte des phases cristallisées, à la différence de Bickley *et al.* Malgré la publication de nombreuses études sur le TiO₂ P25, les raisons de sa supériorité font encore débat, notamment avec l'existence ou non d'un effet de synergie anatase/rutile. Avec nettement moins de travaux réalisés, il est clair que la compréhension des autres systèmes (TiO₂ PC500, P90, ST01, FINNTI100 et UV100) est encore inférieure.

Le calcul de la **taille moyenne des cristallites**, réalisé selon méthode de Scherrer, montre que les domaines cohérents de diffraction des catalyseurs commerciaux sont de l'ordre de la

¹⁴³ H. Jensen, K.D. Joensen, J.-E. Jørgensen, J.S. Pedersen, E.G. Søggaard, *Characterization of nanosized crystalline photocatalysts*, *Journal of Nanoparticle Research*, 2004, 6, 519-526

¹⁴⁴ B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, *What is Degussa (Evonik) P25 ? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, 216, 179-182

¹⁴⁵ R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts*, *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, 92, 178-190

¹⁴⁶ A.K. Datye, G. Riegel, J.R. Bolton, M. Huang, M.R. Prairie, *Microstructural characterization of a fumed titanium dioxide photocatalys*, *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, 115, 236-239

¹⁴⁷ T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases*, *Journal of Catalysis*, 2001, 203, 82-86

dizaine de nanomètres. Les domaines de diffraction cohérente du TiO₂ P90 sont plus petits (13 nm pour l'anatase, 23 nm pour le rutile) que ceux du TiO₂ P25 (22 nm pour l'anatase et 32 nm pour le rutile), mais restent plus grands que ceux des TiO₂ UV100 (9 nm), PC500 (7 nm), ST01 (9 nm) et FINNTI100 (12 nm).

L'analyse des **isothermes d'adsorption et de désorption** est un peu délicate (figure 80), car les isothermes ne correspondent pas directement à un type d'isotherme de la classification, mais possèdent plusieurs contributions. Elles montrent que l'ensemble des TiO₂ possède une forte contribution macroporeuse, hormis le TiO₂ FINNTI100 qui semble principalement mésoporeux. Les TiO₂ P25 et P90 sont des solides macroporeux, avec une contribution mésoporeuse résultant de l'agrégation des particules, comme l'indique la forme de l'hystérèse. L'hystérèse, qui reflète la mésoporosité du solide, est plus marquée sur les échantillons de TiO₂ ST01 et PC500.

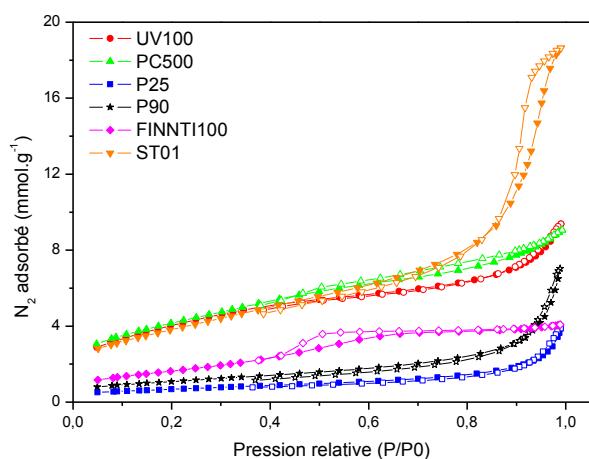


Figure 80. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour les TiO₂ UV100 (○), PC500 (Δ), P25 (□), P90 (☆), FINNTI100 (◇) et ST01 (▽).

Les surfaces spécifiques, mesurées selon la méthode BET, sont liées à la taille des cristallites : les TiO₂ dont les tailles de domaines de diffraction cohérente sont les plus grands développent les surfaces spécifiques les plus faibles (respectivement 55, 90 et 120 m².g⁻¹ pour les TiO₂ P25, P90 et FINNTI100), et inversement les TiO₂ dont les domaines de diffraction cohérente sont de taille inférieure à 10 nm (TiO₂ UV100, PC500 et ST01) développent une surface spécifique supérieure à 300 m².g⁻¹.

La méthode **t-plot**, qui exclut les micropores de la mesure de la surface spécifique indique que les TiO₂ P25 et P90 ne sont pas microporeux, avec une surface t-plot identique à la surface BET (tableau 12). Les TiO₂ ST01, UV100, FINNTI100 et PC500 présentent une composante microporeuse, qui contribue même de façon majoritaire à la surface spécifique des matériaux UV100 et PC500, à hauteur respectivement de 243 m².g⁻¹ et 222 m².g⁻¹ pour une surface spécifique d'environ 330 m².g⁻¹.

L'origine de la forte microporosité des TiO₂ comme pour le TiO₂ UV100 est peu mentionnée dans la littérature. Hidalgo *et al.* indiquent que la surface spécifique du TiO₂ UV100 est

purement externe et attribuent sa microporosité à l'existence de pores de très petite taille formés par l'agglomération des cristallites sous forme de particules¹⁴⁸.

	P25	P90	FINNTI100	ST01	UV100	PC500
S_{GEO} (m ² .g ⁻¹)	65	108	140	171	171	220
S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	55	90	136	312	330	336
t-plot (m ² .g ⁻¹)	55	90	97	220	87	114
microporosité	0	0	38	91	243	222

Tableau 12. Comparaison des surface géométriques théoriques, BET, et t-plot pour les TiO₂ P25, P90, FINNTI100, ST01, UV100 et PC500.

La comparaison entre la surface spécifique calculée selon la méthode BET et la surface géométrique théorique nous renseigne sur l'existence éventuelle d'une porosité interne aux particules ou sur la présence de joints de grain (tableau 12). La **surface géométrique théorique** des TiO₂ peut être estimée par l'équation 99, en approximant les domaines de diffraction cohérente à des particules sphériques :

$$S_{GEO} = \frac{6}{\rho * D} \quad \text{éq. 99}$$

Avec ρ , la masse volumique en g.m⁻³ (3893000 pour l'anatase et 4120000 pour le rutile) et D , le diamètre moyen des cristallites en m calculé à partir de la méthode de Scherrer.

Bien que cette méthode reste approximative en raison des hypothèses de départ (particules sphériques, taille des cristallites déterminées par DRX...), il est cependant possible d'avancer que la surface spécifique des TiO₂ P25, P90 et FINNTI100 serait purement externe avec peu de joints de grain. En revanche, les TiO₂ PC500, UV100 et ST01 possèdent une surface spécifique largement supérieure à leur surface géométrique calculée. Ceci semblerait montrer que ces poudres posséderaient une (micro)porosité interne. Cependant, on atteint ici une des limites de ce calcul, basé uniquement sur les domaines diffractants. Or, par exemple, le TiO₂ UV100 possède une quantité non négligeable de TiO₂ sous forme amorphe¹⁴⁹. Jensen *et al.* ont estimé la teneur en TiO₂ amorphe à 37% pour le TiO₂ UV100, contre 9% seulement pour la référence P25¹⁴⁹. Cette phase amorphe serait prise en compte dans la mesure de la surface spécifique, mais ne diffractant pas, elle fausserait l'estimation de la surface géométrique. Il est donc plus probable d'attribuer la microporosité à une porosité inter-cristallites, plutôt qu'à une porosité interne. Cependant, il faut noter que la détermination des taux de phase amorphe au sein des TiO₂ commerciaux est peu documentée à ce jour.

¹⁴⁸ M.C. Hidalgo, G. Colon, J.A. Navio, *Modification of the physicochemical properties of commercial TiO₂ sample by soft mechanical activation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 148, 341-348

¹⁴⁹ H. Jensen, K.D. Joensen, J.-E. Jorgensen, J.S. Pedersen, G. Sogaard, *Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts*, Journal of Nanoparticle Research, 2004, 6, 519-526

L'analyse des courbes de **distribution poreuse** donne accès aux mésopores et aux petits macropores (figure 81). Elle confirme le caractère macroporeux des TiO₂ P25, P90, UV100, PC500 et ST01, et non macroporeux du TiO₂ FINNTI100 (en plus des micropores que la méthode BJH n'analyse pas). L'agglomération des particules explique l'existence d'un volume poreux intergranulaires, dont la taille de pore dépend principalement de la taille de particule. Les particules élémentaires de plus petite taille (TiO₂ UV100, PC500, ST01) conduiraient alors à une porosité d'agrégation de plus petite taille.

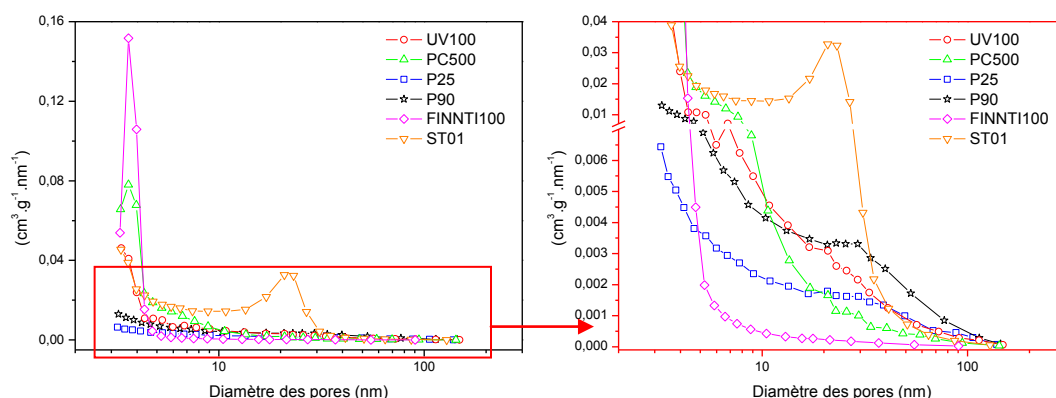


Figure 81. Distribution du volume poreux des TiO₂ UV100 (○), PC500 (Δ), P25 (□), P90 (☆), FINNTI100 (◇) et ST01 (▽).

Les mesures de point isoélectrique (PIE) révèlent peu de différences entre les différents TiO₂, puisque les valeurs de PIE mesurées dans l'eau distillée demeurent comprises entre 4,4 pour le catalyseur TiO₂ ST01 et 6,25 pour le TiO₂ P25 (figure 83). Ainsi l'ensemble des TiO₂ étudiés présente une légère acidité de surface, plus marquée pour les TiO₂ ST01 et FINNTI100, et très faible pour le TiO₂ P25.



Figure 82. Schéma des charges de surface du TiO₂ en fonction du pH par rapport à son PIE

Les PIE mesurés peuvent se classer dans l'ordre suivant : ST01 (4,4) < FINNTI 100 (4,75) < PC500 (5,25) < UV100 = P90 (5,5) < P25 (6,25). D'après les équilibres ci-dessous, l'addition d'une solution de pH inférieur au PIE déplace l'équilibre (éq. 100) vers la gauche augmentant ainsi le nombre de charges positives à la surface : le solide se comporte ainsi comme un échangeur d'anions. Inversement, l'addition d'une solution de pH supérieur au PIE déplace l'équilibre (éq. 101) vers la droite : le nombre de charges négatives et donc le caractère d'échangeur cationique du solide augmentent. Le point isoélectrique est également le pH auquel les particules de TiO₂ sont les moins stables et s'agrègent en suspension de manière plus marquée. En effet, lorsque le pH de la solution est éloigné du point isoélectrique du

solide, une meilleure stabilité de la suspension est observée, en raison des interactions électrostatiques répulsives entre les particules chargées, tandis que proche du PIE, l'existence des liaisons de Van der Waals entre les particules stabilise la suspension.

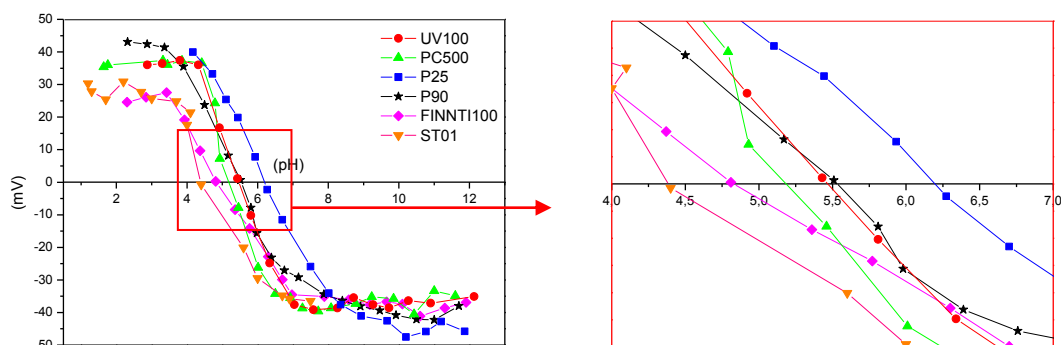


Figure 83. Mesure du point isoélectrique des TiO_2 UV100 (\circ), PC500 (Δ), P25 (\square), P90 (\star), FINNTI100 (\diamond) et ST01 (∇).

Les analyses thermogravimétriques sous air illustrent les disparités en termes de surfaces spécifiques des TiO_2 commerciaux (figure 84) : en effet, plus la surface spécifique du TiO_2 est importante, plus sa perte de masse est marquée lors de la montée en température.

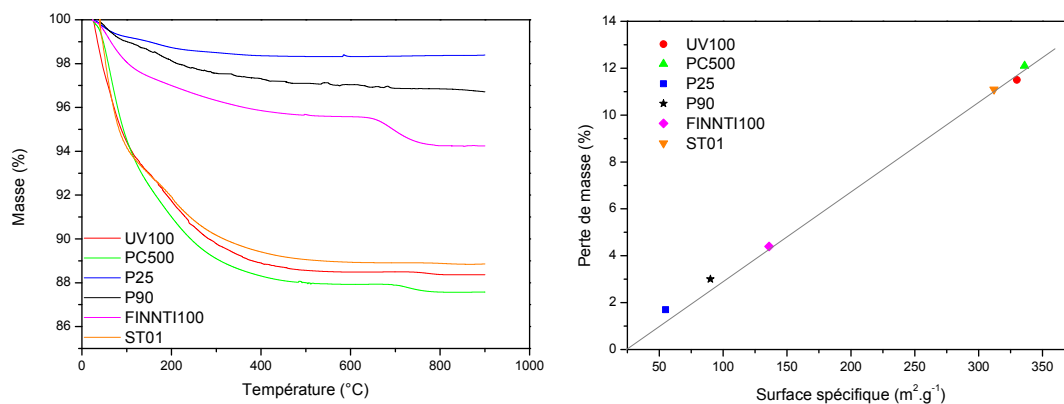


Figure 84. Analyse thermogravimétrique ($20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $35\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et évolution de la perte de masse à 600°C en fonction de la surface spécifique pour les TiO_2 UV100 (\circ), PC500 (Δ), P25 (\square), P90 (\star), FINNTI100 (\diamond) et ST01 (∇).

Entre 25°C et 100°C , les pertes de masse correspondent à la désorption de molécules adsorbées (très majoritairement de l'eau) à la surface du catalyseur. Puis, entre 100°C et 600°C , elles coïncident avec la déshydroxylation de la surface du catalyseur et des pertes de masse de 1,7% 3% 4,4% 11,1%, 11,5% et 12,1% sont respectivement observées à 600°C pour les TiO_2 P25, P90, FINNTI100, ST01, UV100 et PC500. On peut donc en déduire que les TiO_2 UV100, PC500 et ST01 présentent plus de groupements hydroxyles en surface par unité de masse. Cependant, en rapportant cette quantité de groupements hydroxyles à la surface spécifique du matériau, on obtient un taux d'hydroxylation identique quel que soit le photocatalyseur. La perte de masse à 700°C , plus ou moins importante selon le

photocatalyseur, peut être attribuée à la transition anatase-rutile, pour laquelle le changement de structure du catalyseur conduit à la formation d'eau, à la dégradation d'un composé autre que le dioxyde de titane ajouté au catalyseur, ou à un résidu de synthèse (sulfates,...).

Les clichés de **microscopie électronique à balayage** (figure 85) témoignent de l'agglomération des particules élémentaires, commune aux différents photocatalyseurs, dont il est malheureusement difficile d'évaluer la taille avec précision en raison des effets de charges.

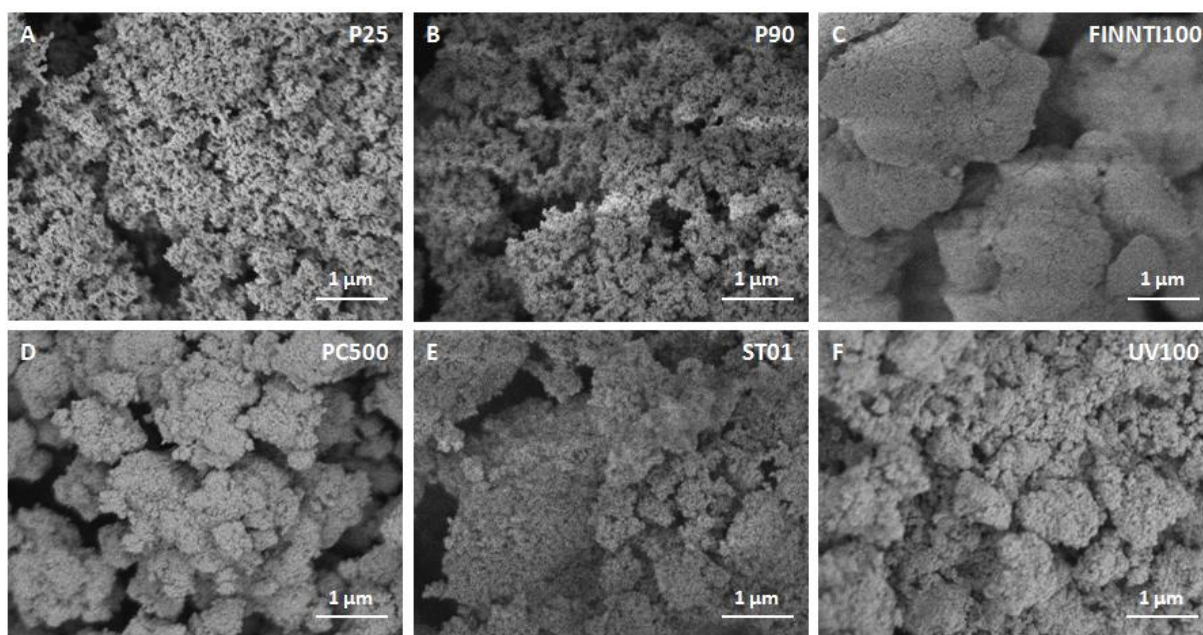


Figure 85. Clichés MEB des TiO_2 P25 (A), P90 (B), FINNTI100 (C), PC500 (D), ST01 (E), UV100 (F).

Les analyses XPS permettent d'évaluer l'état de surface des photocatalyseurs. La figure 86 présente les zones spectrales correspondant au titane Ti_{2p} et à l'oxygène O_{1s} .

La surface des échantillons est composée uniquement de titane Ti^{4+} à des énergies comprises entre 457,9-463,6 eV et 458,5-464,2 eV. Si les deux contributions du doublet des orbitales 2p sont symétriques pour les TiO_2 P25, P90, PC500, ST01 et FINNTI100, il a été nécessaire d'introduire une asymétrie dans chaque contribution aux hautes énergies pour le TiO_2 UV100. Cette asymétrie résulte probablement de la présence de TiO_2 amorphe en quantité non négligeable. En effet, l'effet de charge étant corrigé par rapport à la contribution principale (le TiO_2 anatase), cette correction n'est pas adéquate pour le TiO_2 amorphe, qui possède un effet de charge plus élevé. Ceci contribue à rendre les pics du TiO_2 asymétriques aux hautes énergies. On ne peut également totalement éliminer la possibilité de l'existence de très petits cristallites (2-3 nm), pour lesquelles un effet de taille quantique (quantum size effect) pourrait être observé¹⁵⁰. Cet effet se traduit alors par des sites Ti^{4+} possédant un état électronique différent, ce qui introduirait une asymétrie dans les pics des orbitales Ti_{2p} .

¹⁵⁰ A. Kubacka, M. Fernandez-Garcia, G. Colon, *Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications*, Chemical Reviews, 2012, 112, 1555-1614

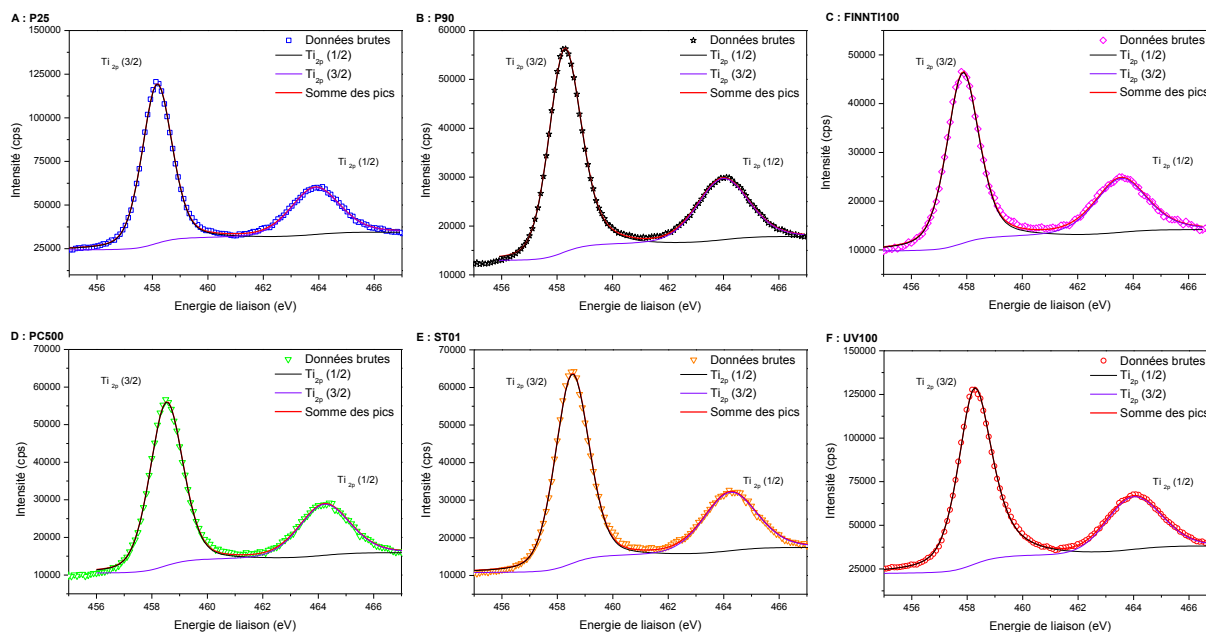


Figure 86. Spectres XPS correspondant au titane Ti_{2p} pour les TiO_2 P25 (A), P90 (B), FINNT1100 (C), PC500 (D), ST01 (E) et UV100 (F).

La raie de l'oxygène $1s$ est définie par trois contributions, correspondant aux liaisons O-Ti dans TiO_2 (oxygène du réseau) à 529,5-529,8 eV, aux liaisons Ti-O-H correspondant aux groupes hydroxyles en surface à 531,3-531,5 eV et à l'oxygène des molécules d'eau résiduelles adsorbées en surface à 532,5-533,3 eV. Le spectre de la raie O_{1s} du TiO_2 P25 est présenté dans la figure 87 à titre d'exemple.

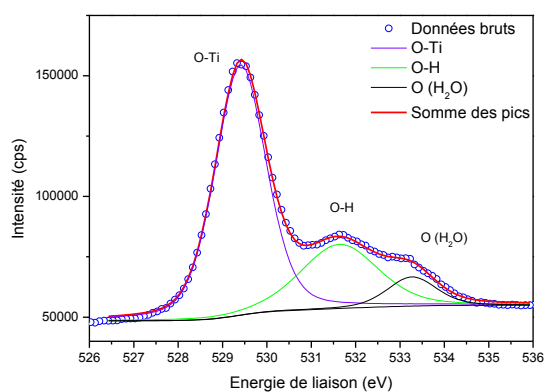


Figure 87. Spectre XPS correspondant à l'oxygène O_{1s} pour le TiO_2 P25.

2. Dégradation de la MEC par photocatalyse

L'objectif de cette section est de présenter les résultats des tests d'activité photocatalytique réalisés sur les 6 références commerciales présentées dans la section précédente, avec la MEC comme COV modèle.

2.1. Conditions de test et reproductibilité

Les paramètres réactionnels des tests photocatalytiques sont, hors étude spécifique, les suivants :

- [MEC]: 0-1500 ppm (0-4425 mg.m⁻³)
- Masse de catalyseur : 0-500 mg
- Densité surfacique : 0-2,07 mg.cm⁻²
- Température : 50°C (chauffage causé par la lampe)
- Humidité relative : environ 50%
- Pression atmosphérique
- Débit : 440 mL.min⁻¹
- Vitesse : 2,6 cm.s⁻¹
- Temps de séjour : 10,2 s
- Lampe : 8W
- Irradiance UV-A : 3,5 mW.cm⁻²
- Surface exposée : 241 cm²

Les principaux produits/intermédiaires identifiés en sortie de réacteur lors de l'oxydation photocatalytique de la MEC sont le dioxyde de carbone, l'acétaldéhyde, l'acétone et le monoxyde de carbone. Cependant, la présence de certains pics non identifiés et de très faibles intensités sur les chromatogrammes témoigne de la formation de différents produits/intermédiaires que l'on peut détecter dans le flux en sortie de réacteur, sans pour autant les identifier ou les quantifier. Ces intermédiaires de réaction sont surtout visibles pour des concentrations en MEC élevées et des taux de conversion de MEC importants, et seules les sélectivités en CO₂ (produit de la minéralisation) et acétaldéhyde (intermédiaire très majoritaire) sont ici présentées.

Expériences témoins :

En absence de rayonnement UV-A, le dioxyde de titane seul ne permet pas de minéraliser la MEC. De la même façon, aucune photolyse n'a été observée sous illumination UV-A, en absence de photocatalyseur. La dégradation de la MEC est donc bien photocatalytique.

Reproductibilité des tests :

La reproductibilité des tests d'activité photocatalytique a été évaluée en réalisant deux séries de 5 tests dans les mêmes conditions expérimentales. Tout d'abord, la reproductibilité sur un même dépôt/réacteur a été étudiée en réalisant 5 tests successifs sur un même dépôt afin d'évaluer l'impact des fluctuations de l'ensemble des paramètres expérimentaux autres que le dépôt du photocatalyseur (stabilisation de l'humidité relative, placement de la lampe dans le réacteur, variation de température dans le laboratoire, réglage des débits, incertitudes liées au système analytique, ...). Le tableau 13 présente les résultats obtenus sur un même dépôt/réacteur (UV100 420 mg, [MEC] = 1500 ppm).

Même dépôt 5 tests	Taux de dégradation (%)	CO ₂ (ppm)	Acétaldéhyde (ppm)	Sélectivité CO ₂ (%)	Sélectivité acétaldéhyde (%)	Taux de minéralisation en CO ₂ (%)
Moyenne	70,7	1985	145	56,6	8,3	40,0
Ecart type	1,3 (±2%)	38 (±2%)	4,6 (±3%)	1,1 (±2%)	0,3 (±4%)	0,9 (±4%)

Tableau 13. Incertitude calculée sur 5 tests réalisés sur un même réacteur, et donc sur le même dépôt de TiO₂ UV100.

Les tests réalisés sur 5 revêtements différents (tableau 14) aboutissent en moyenne aux mêmes résultats que ceux effectués cinq fois de suite sur le premier réacteur. Certes l'écart type calculé est environ quatre fois plus important, cependant il demeure relativement faible et acceptable.

5 dépôts 5 tests	Taux de dégradation (%)	CO ₂ (ppm)	Acétaldéhyde (ppm)	Sélectivité CO ₂ (%)	Sélectivité acétaldéhyde (%)	Taux de minéralisation en CO ₂ (%)
Moyenne	70,6	1977	134	56,8	7,7	37,8
Ecart type	4,1 (± 6%)	138 (± 7%)	14,6 (± 11%)	1,0 (± 2%)	1,0 (± 13%)	2,3 (± 6%)

Tableau 14. Incertitude calculée sur 5 tests réalisés sur des réacteurs et donc des dépôts de TiO₂ UV100 différents.

Cette petite étude rapide nous a permis de mettre en évidence la bonne reproductibilité des dépôts et plus généralement des tests photocatalytiques, étape préliminaire indispensable pour valider les comparaisons entre les matériaux.

2.2. Influence de la densité de surface

L'estimation de la densité surfacique optimale pour chaque catalyseur est la première étape de l'évaluation des TiO₂ commerciaux. Les tests sont réalisés pour la dégradation de 1500 ppm de MEC avec une densité surfacique de TiO₂ variant de 0,1 à 2 mg.cm⁻² (tableau 15).

Masse déposée (mg)	25	50	100	200	300	400	500
Densité de surface (mg.cm ⁻²)	0,1	0,21	0,42	0,83	1,24	1,67	2,07

Tableau 15. Densité surfacique en fonction de la masse de TiO₂ déposée sur le réacteur.

En général, la dégradation d'un polluant augmente avec la charge de photocatalyseur, en raison d'une plus grande surface disponible pour l'adsorption et la réaction. Cependant, il existe une charge/densité surfacique optimale au-delà de laquelle les performances n'augmentent plus, en raison des limitations afférentes à l'augmentation de l'épaisseur du revêtement, que sont la profondeur de pénétration des UV-A incidents et le transfert de

matière interne. L'augmentation de la densité surfacique, et donc de l'épaisseur du revêtement photocatalytique, accentue l'opacité du dépôt et se traduit par une réduction exponentielle de sa transmission de la lumière. Ainsi, les couches inférieures du revêtement sont non seulement soumises aux contraintes de diffusion interne du polluant, mais aussi exposées à une irradiance plus faible. La détermination de cette densité optimale permet d'éviter l'emploi inutile de TiO_2 en excès, qui impacterait sur le coût du procédé mais aussi sur l'adhérence du revêtement qui décroît malheureusement avec l'épaisseur du revêtement.

La figure 88 présente les performances sous flux des poudres commerciales en fonction de la densité surfacique en TiO_2 :

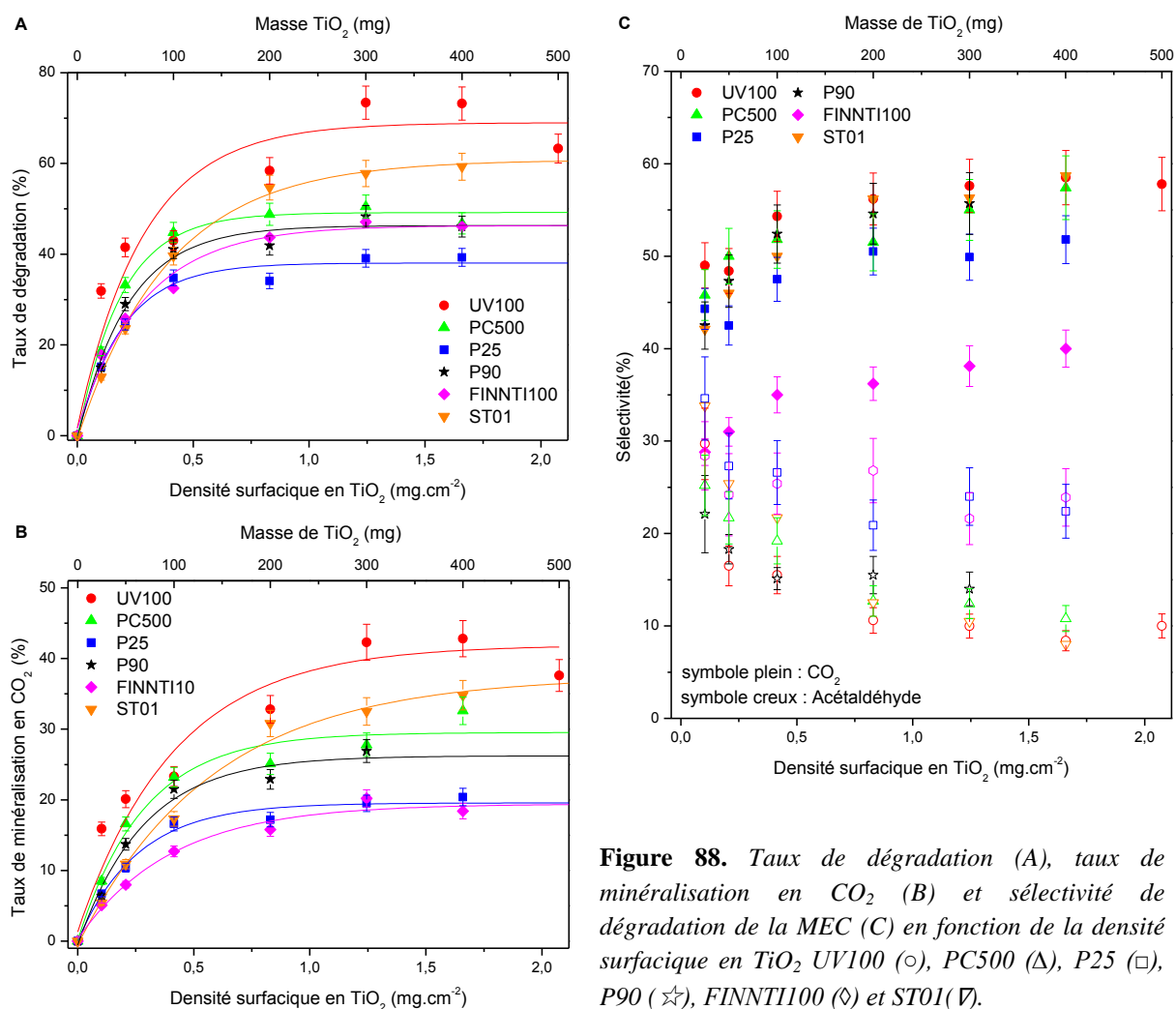


Figure 88. Taux de dégradation (A), taux de minéralisation en CO_2 (B) et sélectivité de dégradation de la MEC (C) en fonction de la densité surfacique en TiO_2 UV100 (\circ), PC500 (Δ), P25 (\square), P90 (\star), FINNT1100 (\diamond) et ST01 (∇).

Le taux de dégradation de la MEC et le taux de minéralisation en CO_2 augmentent avec la charge de photocatalyseur jusqu'à atteindre un palier, en raison de l'effet d'écrantage des couches inférieures du revêtement présenté préalablement. Ces deux taux peuvent être modélisés sous forme de l'équation suivante :

$$y = y_0 - y_0 * e^{x/-\tau}$$

éq. 102

Où y représente le taux de dégradation/minéralisation en CO_2 , x la densité surfacique, y_0 le niveau de dégradation/minéralisation stabilisé une fois le palier atteint, et τ la constante liée au revêtement en TiO_2 .

Pour comparer les performances des photocatalyseurs sous flux, on peut s'intéresser au palier de taux de dégradation (y_0), qui correspond aux performances maximales atteintes dans des conditions optimales de densité surfacique, mais aussi au coefficient (τ) qui caractérise le gain en taux de dégradation avec l'augmentation de la teneur en TiO_2 et l'élaboration du revêtement.

Le tableau 16 présente les constantes liées au TiO_2 ainsi que les taux de dégradation une fois le palier atteint, qui permettent de classer les revêtements en TiO_2 du plus actif au moins actif : UV100 (68%) > ST01 (61%) > PC500 (50%) > P90 (48%) > FINNTI100 (47%) > P25 (39%).

TiO_2	P25	FINNTI100	P90	PC500	ST01	UV100
Taux de dégradation à 2 mg.cm^{-2} (y_0) (%)	39	47	48	50	61	68
Coefficient (τ)	$0,20 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,08$

Tableau 16. Taux de dégradation et coefficient de dégradation de la MEC pour les différents TiO_2 commerciaux.

Le coefficient τ permet de comparer les valeurs de densité surfacique pour lesquelles le palier est atteint : plus le coefficient est faible, plus le palier est atteint pour une densité surfacique faible. Le palier est atteint dès $1\text{-}1,25 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour les TiO_2 P25, PC500 et P90 dont le coefficient (τ) est de l'ordre de 0,2, alors qu'il est atteint vers $1,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour les TiO_2 UV100 et FINNTI100, dont la constante est de 0,29, et au delà de $1,75 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour le TiO_2 ST01 dont le coefficient est de 0,39. Le gain en taux de dégradation du TiO_2 ST01 étant plus lent que celui des autres revêtements, la comparaison de son taux de dégradation par rapport à ceux obtenus avec les autres références dépend fortement de la densité surfacique : alors qu'il est au niveau du TiO_2 P25 à $0,25 \text{ mg.cm}^{-2}$, il dépasse les TiO_2 P90 et PC500 autour de $0,5\text{-}0,6 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour se rapprocher du TiO_2 UV100 une fois son optimum atteint ($1,75\text{-}2 \text{ mg.cm}^{-2}$). Il est donc nécessaire, pour que la comparaison des TiO_2 ait un sens, de bien se placer dans les conditions optimales de chacun des photocatalyseurs.

Concernant les sélectivités en CO_2 et acétaldéhyde, on observe globalement le même comportement pour la sélectivité en CO_2 , produit final de l'oxydation, avec une légère augmentation avec la densité surfacique puis un palier. Le comportement inverse est observé pour la sélectivité en acétaldéhyde, puisque c'est l'intermédiaire principal de la réaction de dégradation de la MEC, qui une fois formé, peut se réadsorber sur le TiO_2 pour être oxydé. La sélectivité en acétaldéhyde diminue ainsi avec l'augmentation de la densité surfacique, puis se stabilise. Les sélectivités en CO_2 obtenues sur les TiO_2 UV100, PC500, P90, ST01 et P25 sont proches (50-55%, à part pour le TiO_2 P25 pour lequel la sélectivité est de l'ordre de 45-50%). En revanche, celle obtenue sur le TiO_2 FINNTI100 est nettement inférieure (environ 35%). Il

en est de même pour les sélectivités en acétaldéhyde, qui se stabilisent autour de 10% pour les TiO₂ UV100, PC500, P90 et ST01, et 20-25% pour les TiO₂ FINNTI100 et P25.

Le tableau 17 présente le bilan du carbone en tenant compte des sélectivités en CO₂ et acétaldéhyde :

TiO ₂	P25	P90	UV100	PC500	ST01	FINNTI100
Sélectivité en CO ₂ (%)	52	58	58	58	58	40
Sélectivité en acétaldéhyde (%)	22	8	9	11	10	20
Total (%)	74	66	67	69	68	60
Autre (%)	26	34	33	31	32	40

Tableau 17. Bilan des sélectivités de dégradation de la MEC obtenues avec les différents photocatalyseurs commerciaux pour une densité surfacique de 1,75 mg.cm⁻² (420 mg).

La majorité du carbone (60% à 75% selon le TiO₂) contenu initialement dans la MEC peut être retrouvé après dégradation photocatalytique sous forme de CO₂ et d'acétaldéhyde en phase gaz, qui sont respectivement le produit final et le principal intermédiaire de la dégradation de la MEC. Le TiO₂ FINNTI100 présente quant à lui un comportement différent, avec une sélectivité en CO₂ inférieure aux autres poudres, qui n'est que partiellement compensée par une sélectivité supérieure en acétaldéhyde. Le bilan carbone plus faible obtenu signifie l'augmentation de la part des autres intermédiaires non quantifiés (40%).

Le taux de minéralisation en CO₂ combine le taux de dégradation de la MEC et la sélectivité en CO₂, et correspond ainsi à la fraction de MEC en entrée de réacteur convertie en CO₂ en sortie. Il évolue selon la même tendance avec une hausse en fonction de la densité surfacique jusqu'à atteindre un plateau. En raison de l'existence moins nette du plateau pour la sélectivité en CO₂, le taux de minéralisation en CO₂ semble se stabiliser pour une densité surfacique en TiO₂ légèrement plus élevée. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que des couches plus profondes, non illuminées, pourraient permettre d'augmenter « artificiellement » le temps de séjour des intermédiaires de réaction au sein du revêtement en TiO₂. Les revêtements en TiO₂ peuvent ainsi être classés selon leur taux de minéralisation en CO₂ : UV100 (42%) > ST01 (36%) > PC500 (29%) > P90 (26%) > P25 (19%) = FINNTI100 (19%). Par comparaison au classement des TiO₂ selon le taux de dégradation, la hiérarchie est globalement conservée (UV100 > ST01 > PC500 > P90). Seul le TiO₂ FINNTI100 se retrouve au même niveau que le TiO₂ P25, en raison d'une sélectivité en CO₂ plus faible.

Pour comprendre l'évolution de l'activité photocatalytique selon la densité surfacique en TiO₂, nous avons mesuré la **transmission de la lumière à 365 nm d'un revêtement de TiO₂ pour différentes densités surfaciques**. La transmission de la lumière dans un revêtement

peut être modélisée sous forme d'une courbe exponentielle décroissante du premier ordre, de forme :

$$T_d = T_0 * e^{-d/\tau} \quad \text{éq. 103}$$

Où T_d représente la transmission pour une densité surfacique d de TiO_2 , T_0 la transmission pour une densité nulle (100%), et τ le coefficient caractéristique de la transmission de la lumière à travers le revêtement, qui s'exprime alors en $mg.cm^{-2}$, et qui est propre à chaque revêtement en TiO_2 .

En traçant le taux de dégradation, les sélectivités de dégradation de la MEC et la transmission du revêtement en fonction de la densité surfacique (figures 90 et 91), on observe que leurs évolutions sont liées, inversement proportionnelle l'une à l'autre : le palier en masse est ainsi atteint lorsque la quasi-totalité du rayonnement UV-A incident est absorbé par le revêtement, et montre que seules les couches de TiO_2 irradiées par les rayons UV-A dégradent la MEC.

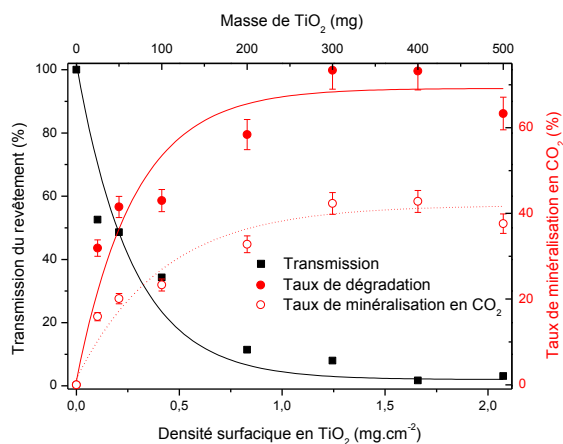


Figure 89. Evolution du taux de dégradation de la MEC (●), du taux de minéralisation en CO_2 (○) et de la transmission des UV-A du revêtement photocatalytique (■) en fonction de la densité surfacique en TiO_2 UV100.

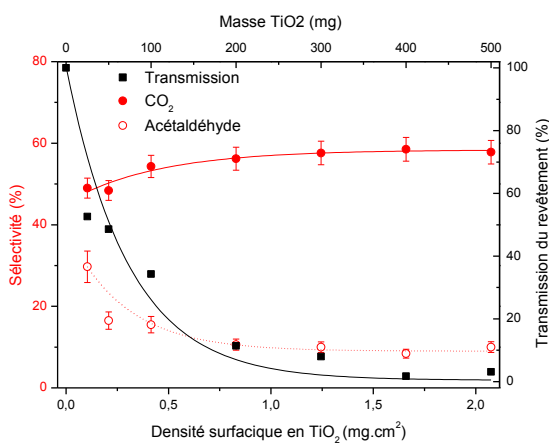


Figure 90. Evolution de la sélectivité en CO_2 (●) et en acétaldéhyde (○) et de la transmission des UV-A du revêtement photocatalytique (■) en fonction de la densité surfacique en TiO_2 UV100.

La figure 91 et le tableau 18 présentent les transmissions de la lumière des revêtements en fonction de la densité surfacique pour les différentes références commerciales.

TiO_2	P25	P90	UV100	PC500	ST01	FINNTI100
Coefficient ($mg.cm^{-2}$)	$0,15 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,07$	$0,31 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,04$	$0,33 \pm 0,04$

Tableau 18. Coefficient de transmission de la lumière (UV-A, 365 nm) des revêtements à base de TiO_2 commerciaux.

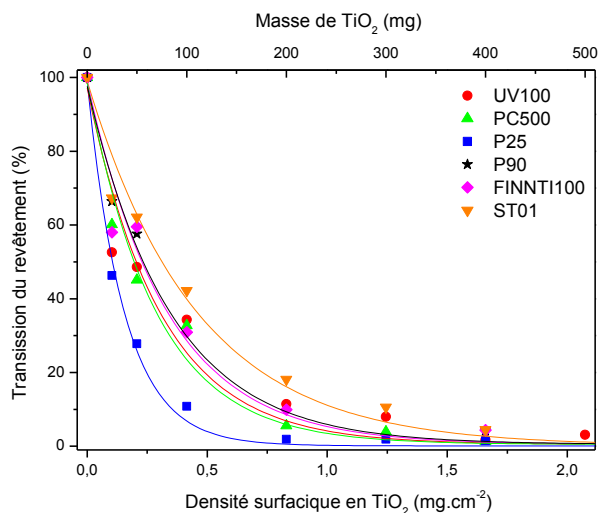


Figure 91. Evolution de la transmission de la lumière en fonction de la densité surfacique en TiO_2 UV100 (\circ), PC500 (Δ), P25 (\square), P90 (\star), FINNTI100 (\diamond) et ST01 (∇).

Bien que les photocatalyseurs soient tous majoritairement composés de dioxyde de titane, la transmission de la lumière des dépôts peut varier du simple au double selon le photocatalyseur. Les coefficients de transmission de la lumière permettent de classer la transmission des revêtements de TiO_2 selon cet ordre : P25 (0,15) < PC500 (0,29) ~ UV100 (0,31) ~ FINNTI100 (0,33) < P90 (0,35) < ST01 (0,46). Ainsi à 1 mg.cm^{-2} , la transmission du revêtement du TiO_2 P25 est déjà inférieure à 1%, alors qu'elle varie entre 3 et 5% pour les TiO_2 PC500, UV100, P90 et FINNTI 100, et qu'elle est de 12% pour le TiO_2 ST01.

Ces différences de transmission expliquent pourquoi le palier de densité surfacique en TiO_2 est atteint plus rapidement pour le TiO_2 P25, et beaucoup plus tard par exemple pour le TiO_2 ST01, le revêtement de TiO_2 ST01 transmettant mieux la lumière, pour une même densité surfacique. Le revêtement élaboré à partir de TiO_2 P25 est ainsi plus opaque que ceux constitués des autres photocatalyseurs. Mehrvar *et al.* ont observé ce phénomène lors de la dégradation du 1,4-dioxane en phase liquide avec TiO_2 pulvérulent¹⁵¹. Dans leur étude, pour une même concentration de TiO_2 en suspension, la suspension de TiO_2 P25 était plus opaque que celle de TiO_2 UV100, ce qui entraînait une différence en termes de concentration optimale (paramètre équivalent à la densité surfacique en phase liquide). Cela se traduisait lors des tests d'activité photocatalytique par une teneur optimale en TiO_2 de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ pour le TiO_2 P25 et de $3\text{-}4 \text{ g.L}^{-1}$ pour le TiO_2 UV100. A une teneur inférieure à 1 g.L^{-1} , le TiO_2 P25 se révélait donc le plus actif, alors que le TiO_2 UV100 était 2 fois plus actif à 4 g.L^{-1} . Un comportement similaire a été observé par Zhang *et al.* lors la dégradation du méthanol dans l'eau¹⁵²: dans leur cas, le TiO_2 P25 était supérieur au TiO_2 UV100 pour une concentration inférieure à $2,5 \text{ g.L}^{-1}$, et ce comportement s'inversait pour une concentration supérieure à $2,5 \text{ g.L}^{-1}$. Wang *et al.*¹⁵³ ont aussi observé que le TiO_2 UV100 pouvait surpasser le TiO_2 P25 lors de la réduction photocatalytique de Hg(II) en solution lorsque la concentration en TiO_2 était

¹⁵¹ M. Mehrvar, W.A. Anderson, M. Moo-Young, *Comparison of the photoactivities of two commercial titanium dioxide powders in the degradation of 1,4-dioxane*, International Journal of Photoenergy, 2002, 4, 141-146

¹⁵² C.-Y. Wang, J. Rabani, D.W. Bahnemann, *Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO_2 photocatalysts*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 148, 169-179

¹⁵³ X Wang, S.O Pehkonen, A.K. Ray, *Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO_2 catalysts*, Electrochimica Acta, 2004, 49, 1435-1444

supérieure à 2 g.L^{-1} . Bien que cette observation ait été réalisée en phase liquide, pour laquelle la dispersion du photocatalyseur a un impact direct sur les propriétés de transmission de la lumière, nous avons ainsi montré qu'elle peut être généralisée aux tests en phase gazeuse et aux revêtements de photocatalyseur.

Une transmission de la lumière plus importante à travers le revêtement va avoir deux conséquences majeures :

- pour une même densité surfacique du revêtement, l'irradiance reçue par les particules de TiO_2 au sein du revêtement est plus élevée, ce qui augmente les vitesses de réaction de façon proportionnelle.
- une pénétration de la lumière plus profonde au sein du revêtement ce qui permet à une quantité de TiO_2 plus importante d'être activée, et donc de participer aux réactions.

Afin de poursuivre notre étude dans des conditions optimales de densité surfacique pour chaque photocatalyseur, une masse de 420 mg, correspondant à une densité surfacique de TiO_2 de $1,75 \text{ mg.cm}^{-2}$ a été choisie.

2.3. Adsorption dans le noir

La figure 92 montre l'évolution de la concentration en MEC en sortie de réacteur en absence de rayonnement lorsque le flux d'air bascule du by-pass au réacteur, avec une densité surfacique de $1,75 \text{ mg.cm}^{-2}$.

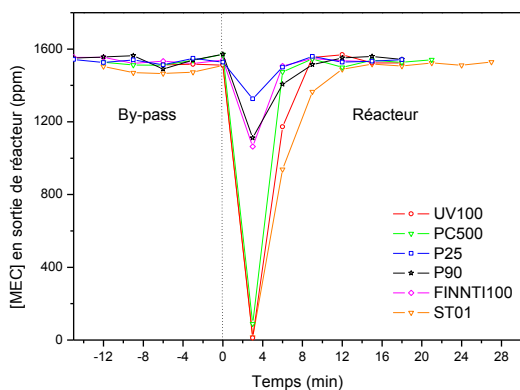


Figure 92. Evolution de la concentration de MEC en fonction du temps pour les TiO_2 UV100 (○), PC500 (Δ), P25 (□), P90 (☆), FINNTI100 (◇) et ST01 (∇) lors de la phase d'adsorption dans le noir.

La chute de la concentration en MEC permet de quantifier et comparer, certes de manière approximative, la quantité de MEC adsorbée à la surface du photocatalyseur sous flux: celle-ci augmente en fonction de la surface spécifique. Cependant, une fois rapporté à la surface spécifique (tableau 19), il est difficile de conclure en raison de la forte incertitude des mesures. Seul le TiO_2 FINNTI100 pourrait adsorber une quantité plus faible de MEC par unité de surface, ce qui serait à rapprocher de son comportement déjà différent en termes de sélectivité en CO_2 et en acétaldéhyde. Pour les autres TiO_2 , ceci semble confirmer un mode d'adsorption semblable pour la MEC en présence de 50% d'humidité relative sous flux, la

quantité adsorbant dépendant uniquement, en première approximation, de la surface spécifique du TiO₂.

TiO ₂	P25	P90	FINNT1100	ST01	UV100	PC500
Concentration						
adsorbée intégrée (ppm.min)	245	576	498	2006	1876	1502
S _{BET}	55	90	136	312	330	336
Adsorption/S _{BET}	4,5 ± 1	6,4 ± 1	3,6 ± 1	7,6 ± 1	5,7 ± 1	4,5 ± 1

Tableau 19. Concentration de MEC adsorbée intégrée sur la durée de l'étape d'adsorption pour une densité surfacique en TiO₂ de 1,75 mg.cm⁻² et surface BET des TiO₂ commerciaux.

3. Dégradation de NH₃ par photocatalyse

Après avoir étudié la minéralisation de la MEC, il s'agit dans cette brève partie de confirmer le choix des photocatalyseurs à supporter sur mousses de β-SiC (chapitre 4) en étudiant, certes de manière non approfondie, leurs performances vis-à-vis de la dégradation de deux autres molécules de nature chimique très différente : NH₃ (section 3) et H₂S (section 4). Les tests ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- [NH₃] : 1000 ppm (696 mg.m⁻³)
- Masse de catalyseur : 420 mg
- Densité surfacique : 1,75 mg.cm⁻²
- Température : 50°C (chauffage causé par la lampe)
- Humidité relative : environ 50%
- Pression atmosphérique
- Débit : 470 mL.min⁻¹
- Vitesse : 2,8 cm.s⁻¹
- Temps de séjour : 9,5 s
- Lampe : 8W
- Irradiance UV-A : 3,5 mW.cm⁻²
- Surface exposée : 241 cm²

La densité surfacique en TiO₂ choisie est celle qui a été optimisée avec la MEC comme molécule modèle et qui correspond aux paliers de conversion et de minéralisation, soit 1,75 mg.cm⁻².

Expérience témoin :

En absence de rayonnement UV-A, le dioxyde de titane seul ne permet pas de dégrader l'ammoniac. De la même façon, aucune photolyse n'a été observée sous illumination UV-A, en absence de photocatalyseur. La dégradation de l'ammoniac est donc bien photocatalytique.

Comparaison des photocatalyseurs commerciaux :

La figure 93 montre l'évolution du taux de dégradation de 1000 ppm de NH₃ en fonction du temps pour les différents TiO₂. On observe trois comportements différents sous flux :

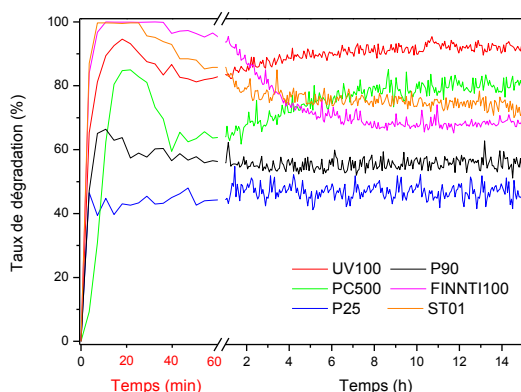


Figure 93. Evolution du taux de dégradation de 1000 ppm de NH_3 en fonction du temps sous flux pour les TiO_2 UV100, PC500, P25, P90, FINNTI100 et ST01.

- Pour les TiO_2 P25 et P90, le taux de dégradation se stabilise rapidement à environ 45% et 55% respectivement. Le TiO_2 P90 voit ses performances décroître très légèrement de 65% à 55% entre 20 min et 2h de test.
- Pour les TiO_2 UV100 et PC500, le taux de dégradation atteint rapidement un maximum de respectivement 95% et 85% en début de test, avant de diminuer pour atteindre respectivement 82% et 63% après environ 1 h sous flux, puis de se stabiliser à la hausse à respectivement 92% et 78%.
- Le taux de dégradation obtenu sur les TiO_2 ST01 et FINNTI100 atteint 100% en début de test, puis décroît lentement avant de se stabiliser après 10 h sous flux à respectivement 70% et 75%.

En termes de taux de dégradation de l'ammoniac, les photocatalyseurs les plus actifs seraient, par ordre décroissant, les TiO_2 UV100, PC500, ST01, FINNTI100, P90 et P25. Selon les modèles et hypothèses présentés préalablement (chapitre 1, section 4.3), la dégradation photocatalytique de l'ammoniac peut entraîner la formation de différents produits, observés à la surface du photocatalyseur ou en phase gazeuse. En phase gazeuse, la formation de N_2 est préférable bien sûr à celle de NO_x . En surface du photocatalyseur, la présence d'ions ammonium comme intermédiaire, de même que la formation d'un dépôt de type nitrate, sous forme ammonium NH_4NO_3 ou non, peut désactiver le photocatalyseur. On peut donc imaginer que les différences de comportement entre les TiO_2 proviendraient de sélectivités différentes envers les produits de dégradation de l'ammoniac, et plus particulièrement envers ceux pouvant empoisonner la surface du photocatalyseur. Le dispositif expérimental ne pouvant pas être réellement utilisé pour les différents NO_x , seule la sélectivité en N_2 peut être directement calculée, à condition de réaliser des tests en atmosphère privée d'azote initialement. Notons que la méthode consistant à récupérer le photocatalyseur après test et à le peser s'est révélée trop peu précise en raison des faibles masses déposées et des inévitables pertes de masse lors de la récupération du photocatalyseur après test.

Dépôt en surface :

Des analyses thermogravimétriques ($20^\circ C \cdot min^{-1}$ sous air) ont été réalisées sur les TiO_2 avant et après test de dégradation de l'ammoniac. La différence entre les pertes de masses enregistrées lors des ATG des photocatalyseurs avant et après test peut être attribuée à la présence des produits de réaction azotés à la surface du photocatalyseur. L'analyse du spectre

IR des gaz issus de l'analyse thermogravimétrique permet d'identifier les molécules issues de la décomposition de ces produits (nitrates, ...) comme le montre le tableau 20 (pics les plus représentatifs).

Dans le cas du TiO_2 FINNTI100, l'ATG réalisée après test de dégradation photocatalytique de l'ammoniac (20 h) révèle la présence d'un ou de plusieurs composés additionnels dont la décomposition thermique sous air intervient entre 150°C et 450°C et engendre une perte de masse supplémentaire avec un maximum à 250°C par comparaison au photocatalyseur brut avant test (figure 94).

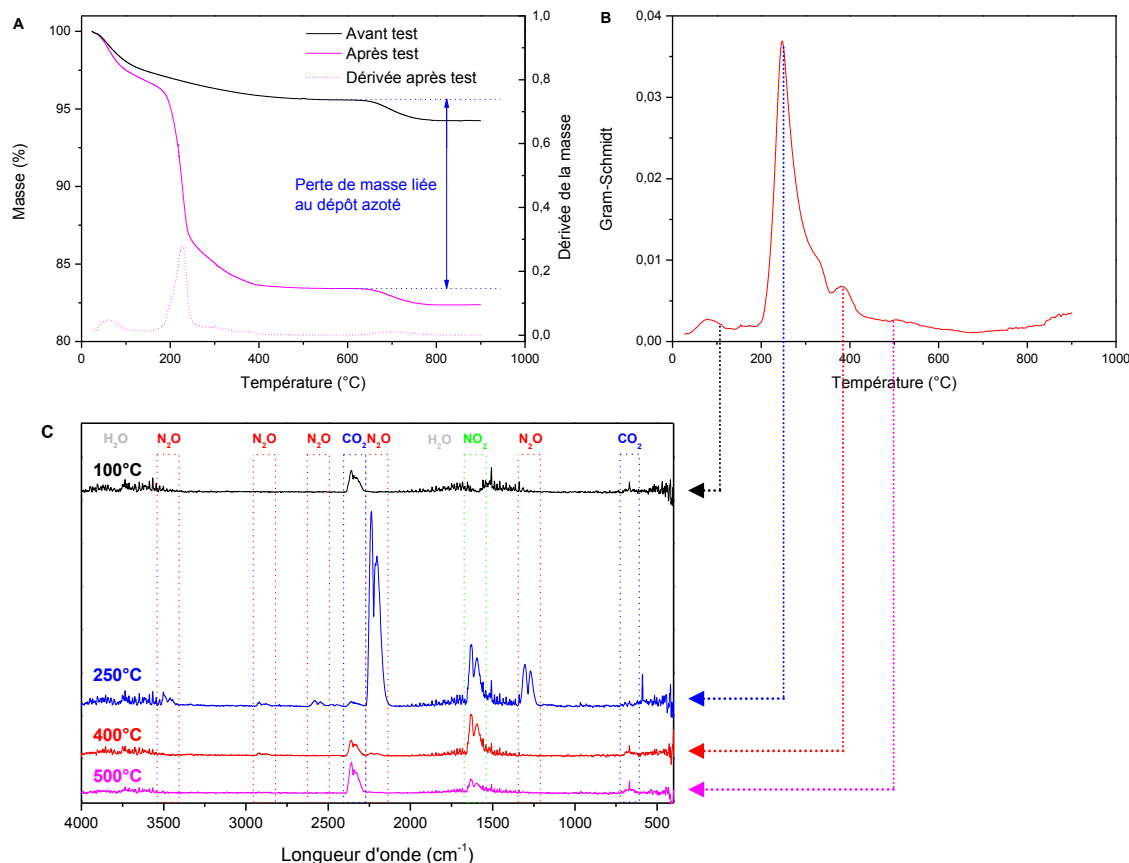


Figure 94. (A) Comparaison des ATG du TiO_2 FINNTI100 avant et après le test de dégradation de NH_3 , (B) intensité du spectre IR lors de l'ATG de l'échantillon de TiO_2 après test, (C) spectres IR des gaz issus de l'échantillon de TiO_2 , après test de dégradation de NH_3 , à 100°C, 250°C, 400°C et 500°C.

Cette décomposition se traduit par une augmentation du signal IR avec un maximum à 250°C. L'analyse du spectre d'absorption IR à différentes températures lors de l'ATG montre que :

- avant 150°C, la perte de masse correspond à la désorption de l'eau adsorbée.
- la décomposition du dépôt se déroule en deux parties, avec une première perte de masse élevée qui débute à 200°C, avec un maximum à 250°C suivie d'une seconde plus faible entre 300°C et 500°C. L'analyse par spectrométrie IR révèle la présence en phase gazeuse de molécules contenant de l'azote et d'une faible quantité l'eau (par comparaison au signal à 100°C). Outre la présence d'ammoniac, qui se désorbe lors de

la montée en température (120°C à 150°C, spectre IR non montré), la décomposition à 250°C dégage majoritairement du protoxyde d'azote, avec un peu de dioxyde d'azote. A 400°C, la décomposition se fait en grande partie sous forme de dioxyde d'azote. Après 500°C, aucune molécule azotée n'est détectée lors de l'analyse IR.

Composé	H ₂ O	CO ₂	NO ₂	N ₂ O	NH ₃
Longueur d'onde d'absorption (cm ⁻¹)	<ul style="list-style-type: none"> • 4000-3400 • 2000-1200 • < 660 	<ul style="list-style-type: none"> • 2360 et 2341 • 669 	<ul style="list-style-type: none"> • 1630 et 1593 • 2961 2882 	<ul style="list-style-type: none"> • 2235 et 2201 • 1301 et 1270 	<ul style="list-style-type: none"> • 936 et 929

Tableau 20. Principales longueurs d'onde d'absorption selon les composés¹⁵⁴

Dans le cas du TiO₂ UV100, l'ATG après test de dégradation photocatalytique de l'ammoniac montre une différence de perte de masse plus faible que pour le TiO₂ FINNTI100, et la décomposition thermique sous air des produits en surface se déroule entre 300 et 500°C (figure 95). Elle se fait exclusivement sous forme de protoxyde d'azote, en très faible quantité en comparaison de la désorption d'eau observée à basse température.

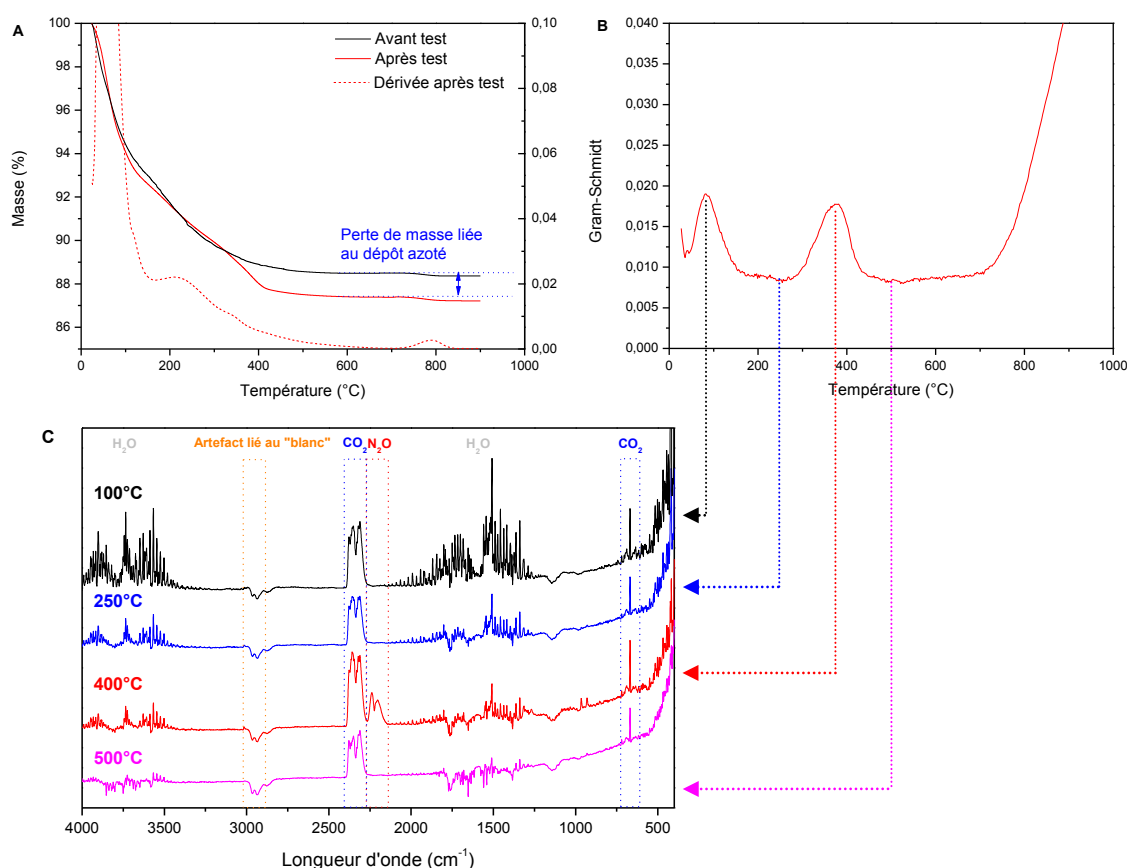


Figure 95. (A) Comparaison des ATG du TiO₂ UV100 avant et après le test de dégradation de NH₃, (B) intensité du spectre IR lors de l'ATG de l'échantillon de TiO₂ après test, (C) spectres IR des gaz issus de l'échantillon de TiO₂, après test de dégradation de NH₃, à 100°C, 250°C, 400°C et 500°C.

¹⁵⁴ Base de données "HR TGA vapor phase", THERMO SCIENTIFIC

La perte de masse observée correspond donc à priori aux nitrates présents en surface. De la même manière que pour les phases de type sulfate, la température de décomposition des nitrates à la surface de TiO_2 dépend fortement de leur interaction avec le TiO_2 , et des températures entre 250°C et 500°C ne sont pas surprenantes. L'ATG se révèle être une méthode rapide de mise en évidence de l'accumulation de ce dépôt, qui semble varier d'un photocatalyseur à l'autre. Des ATG ont donc été réalisées sur chaque TiO_2 commercial, après stabilisation du taux de dégradation de l'ammoniac (figure 96).

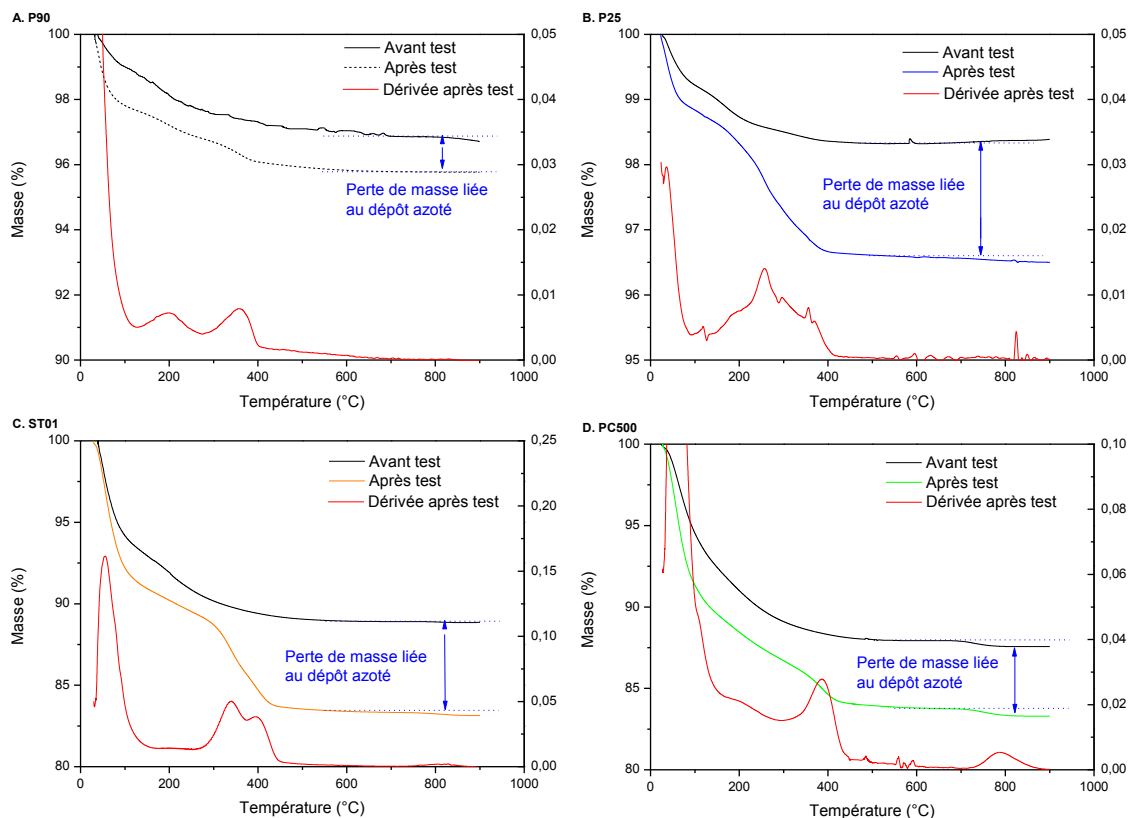


Figure 96. Comparaison des ATG avant et après le test de dégradation de NH_3 pour les TiO_2 P90 (A), P25 (B), ST01 (C) et PC500 (D).

L'analyse des ATG est délicate, en raison de la perte de masse observée à basse température, qui pour certains échantillons est plus importante après test qu'avant test. Il est en effet tout à fait possible que le TiO_2 exposant des nitrates en surface, adsorbe plus d'eau par exemple. En première approximation, on peut définir une perte de masse « corrigée », obtenue après correction de la perte de masse liée à la désorption d'eau additionnelle (*i.e.* en plus de celle observée sur le TiO_2 frais) à basse température (tableau 21).

La perte de masse totale attribuée à la présence de ce dépôt azoté est respectivement de $1\% < 1,5\% < 1,7\% < 4\%$, 6% , $12,2\%$ pour les TiO_2 UV100, P90, P25, PC500, ST01 et FINNTI100. La perte de masse « corrigée » est estimée respectivement à $0,5\% < 1\% < 1,5\% < 1,7\% < 4\% < 11,1\%$ pour les TiO_2 P25, P90, PC500, UV100, ST01 et FINNTI100. Aucune des deux pertes de masse ne semble dépendre de la surface spécifique : la perte la plus importante ($11,1\%$) est pour le TiO_2 FINNTI100, dont la surface BET est de l'ordre de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

TiO ₂	P25	P90	UV100	PC500	ST01	FINNTI100
Perte de masse (%)	1,7	1,5	1,7	4	6	12,2
Perte de masse corrigée (%)	0,5	1	1,7	1,5	4	11,1
Rapportée à la surface spécifique	0,031	0,017	0,005	0,012	0,02	0,09
Rapportée à la surface spécifique après correction	0,01	0,01	0,005	0,005	0,013	0,09
PIE	6,25	5,5	6,25	5,25	4,4	4,75

Tableau 21. Pertes de masse correspondant aux nitrates mesurées après stabilisation du taux de dégradation de l'ammoniac. Elles ont été corrigées ou non de la désorption d'eau additionnelle à basse température, et ont été rapportées à la surface spécifique.

Taux de dégradation et pertes de masse :

Les TiO₂ UV100 et TiO₂ FINNTI100, dont les comportements sous flux diffèrent, ont été utilisés pour réaliser des tests de différentes durées (de 30 min à 20 h pour le TiO₂ FINNTI100, et de 30 min à 4 h pour le TiO₂ UV100). Les photocatalyseurs usagés ont été ensuite analysés par ATG-IR.

La figure 97 montre les évolutions conjointes du taux de dégradation de l'ammoniac obtenu sur le **TiO₂ FINNTI100** et de la perte de masse mesurée par ATG enregistrée sur le photocatalyseur usagé. La perte de masse augmente rapidement en début de test (2,2 % à 30 min, 9,3% dès 2 h, 10,8% après 4 h, 11,1% à 20 h), avant de se stabiliser après 6-8 h sous flux. Cela signifie que la sélectivité envers les différents produits de dégradation évolue au cours du test, et qu'après 6-8 h, soit il n'y a plus formation de nitrates, soit une réaction les consomme au fur et à mesure qu'ils sont produits. L'accumulation de ces produits en surface du photocatalyseur limite l'accès aux sites actifs et entraîne une désactivation progressive, qui se traduit par la chute du taux de dégradation, qui se stabilise lorsque la teneur en ces produits se stabilise.

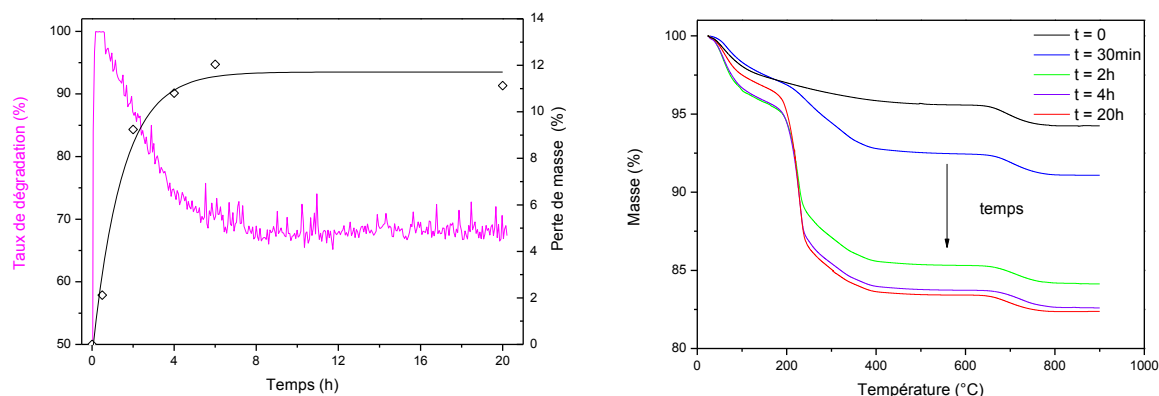


Figure 97. (g.) Évolutions conjointes du taux de dégradation et de la perte de masse du TiO₂ FINNTI100 après test (d.) ATG du TiO₂ FINNTI100 après différentes durées de test de dégradation de NH₃.

Le taux de dégradation de l'ammoniac à un temps t est ainsi directement lié à la perte de masse, et donc à la teneur en nitrates dosée par ATG à ce même temps t (figure 98).

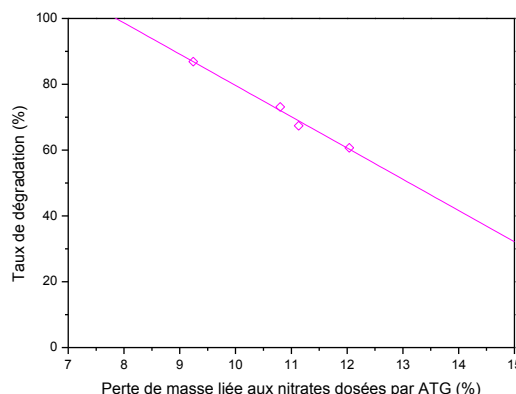


Figure 98. Evolution du taux de dégradation de NH_3 en fonction de la quantité de nitrate dosée par ATG sur le catalyseur FINNTI100 après test.

Dans le cas du TiO_2 UV100, l'évolution du dépôt azoté se fait à une échelle six fois inférieure que pour le TiO_2 UV100 (0,6% à 1h, 0,9% à 2h set seulement 1,7% après 20h), sans entrainer de chute du taux de dégradation durant le test (figure 99). La sélectivité envers les produits azotés s'accumulant en surface est donc bien plus faible, et évolue peu au cours du test.

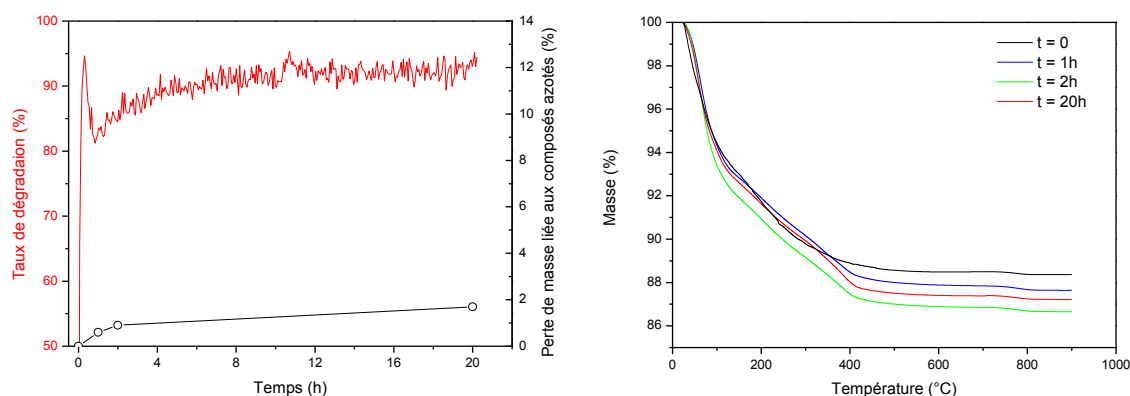


Figure 99. (g.) Evolutions conjointes du taux de dégradation et de la perte de masse du TiO_2 UV100 après test (d.) ATG du TiO_2 UV100 après différentes durées de test de dégradation de NH_3 .

La chute du taux de dégradation de l'ammoniac en début de test peut donc être expliquée par l'empoisonnement progressif de la surface du photocatalyseur qui limite l'accès aux sites actifs. La « ré-activation » du photocatalyseur sous flux après la phase de désactivation initiale est plus surprenante. On peut émettre l'hypothèse suivante, toutefois sans que rien ne vienne l'étayer. On pourrait transposer aux nitrates la ré-activation de TiO_2 sous flux observée lors de l'oxydation d' H_2S en sulfates, expliquée par la formation d'un radical sulfate $SO_4^{\cdot-}$ au pouvoir oxydant, par oxydation des sulfates SO_4^{2-} de surface par un trou h^+ . Ce radical oxyde H_2S en SO_2 . Dans le cas des nitrates, on pourrait imaginer l'oxydation des nitrates NO_3^- par h^+ en radical nitrate, qui pourrait oxyder NH_3 ou un intermédiaire de réaction, en NO_x ou en N_2 , ce qui stabiliserait la teneur en nitrates et donc le taux de conversion.

Les ATG, même réalisées à différents temps sous flux, ne nous renseignent malheureusement pas ni sur la nature exacte des produits azotés (nitrates) accumulés, ni sur leurs quantités formées en fonction du temps sous flux. Elles ne permettent donc pas de calculer la sélectivité en nitrates par exemple, qui peut varier du simple au double si l'on considère les nitrates sous forme HNO_3 ou ammonium NH_4NO_3 . La solubilisation du dépôt azoté a été réalisée en plaçant 100 mg de TiO_2 (UV100 ou FINNTI100 après test) dans 50 mL d'eau distillée durant une nuit sous agitation. L'analyse de la composition ionique de par chromatographie ionique l'eau (après filtration du TiO_2) a mis en évidence la présence de deux ions contenant de l'azote, les ions ammonium et nitrates, ainsi que l'absence d'ions nitrites. Les quantités d'ions dosées sont de l'ordre du mg et varient d'un facteur 5-6 (comme les pertes de masse enregistrées par ATG) entre les TiO_2 UV100 et FINNTI100 : 2,3 mg d'ions ammonium et 0,5 mg d'ions nitrate pour le TiO_2 UV100 après 20h de test, contre 10,4 mg d'ions ammonium et 2,9 mg d'ions nitrate pour le TiO_2 FINNTI100. Il est possible, ensuite, de calculer la perte de masse engendrée par la décomposition de ces composés à la surface du photocatalyseur sous cette forme lors d'une ATG (tableau 22). Elle serait l'ordre de 0,6% pour le TiO_2 UV100 (20 h) et de 3,1% pour le TiO_2 FINNTI100 (4 h), alors que les pertes de masses enregistrées sont respectivement de 1,7% et 9,7% (après correction de l'eau additionnelle). Ces pertes de masse théoriques sont donc inférieures à celles mesurées, et correspondent à 35% dans les deux cas. Il est donc très probable que la solubilisation n'ait pas été complète.

		UV100 20h	FINNTI100 4h	FINNTI100 6h
NH_4^+	mg	2,3	10,4	11,4
	mole	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
NO_3^-	mg	0,5	2,9	3,36
	mole	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$
Perte de masse théorique en ATG (%)		0,6	3,1	3,4

Tableau 22. *Quantité d'ions dosés à la surface des photocatalyseurs après test de dégradation de l'ammoniac et perte de masse équivalente théorique s'ils sont adsorbés sous cette forme.*

Nature de la surface :

En revanche, l'XPS nous renseigne sur la surface des photocatalyseurs après test. Les analyses XPS ont été réalisées sur le TiO_2 FINNTI100 après 30 min et 20 h de test (figure 100). Tout d'abord, malheureusement, le spectre de la raie N 1s ne permet pas de mettre en évidence la présence de nitrates, qui devraient être observés à environ 406-407 eV. Seule une contribution de faible intensité est observée à environ 399,5 eV, qui correspond à de l'azote de contamination, qui peut être contenu dans des molécules organiques, non désorbées sous vide. Elle pourrait également correspondre à l'azote des ions ammonium, mais dans ce cas on devrait aussi observer la contribution des nitrates à plus haute énergie. Les faibles intensités enregistrées proviennent de la faible réponse des orbitales N_{1s} au faisceau, mais également à la contribution des couches internes du revêtement, moins chargées en nitrates, et qui

moyenne les données (test réalisé à une densité surfacique de $1,77 \text{ mg.cm}^{-2}$). Par contre, même s'il n'a pas été possible de déconvoluer le spectre avec suffisamment de précision, la raie de l'oxygène O_{1s} montre l'apparition d'une nouvelle contribution et la diminution de la contribution $O\text{-Ti}^{4+}$, qui modifient très fortement l'enveloppe du spectre. Cette contribution pourrait correspondre à l'oxygène des nitrates présents en surface.

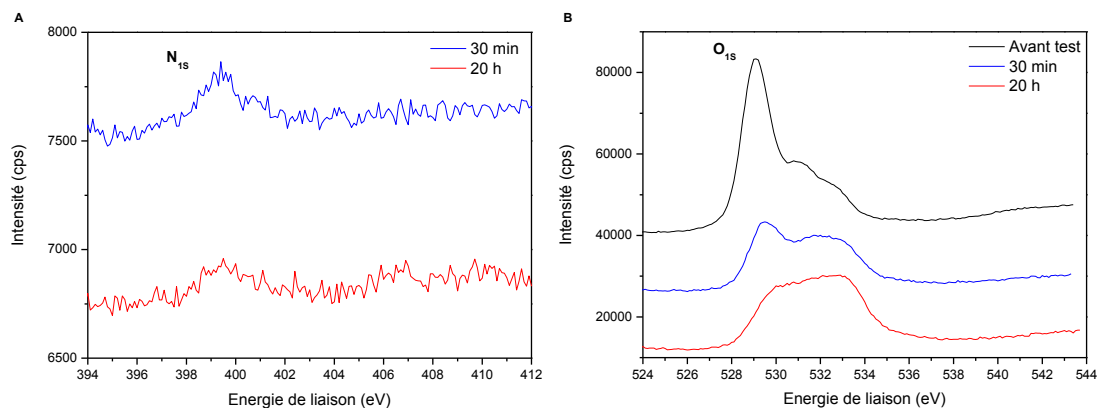


Figure 100. Spectre XPS (A) de l'azote N_{1s} et (B) de l'oxygène O_{1s} du TiO_2 FINNTI100 avant et après test de dégradation de l'ammoniac (30 min et 20 h)

Molécules en phase gazeuse :

La sélectivité en N_2 a été évaluée en réalisant la dégradation de NH_3 sous flux d' O_2/He (20/80 volumique), toutes conditions égales par ailleurs. Les TiO_2 FINNTI100 et UV100 ont été retenus pour cette étude en raison de leur comportement différent en fonction du temps sous flux. En effet, les faibles concentrations de N_2 produites rendent impossibles leur quantification au sein d'une matrice O_2/N_2 (20/80 volumique). N_2 est le produit de dégradation de l'ammoniac le moins dangereux, pour lequel on souhaite donc une sélectivité maximale, de préférence aux NO_x ou aux produits azotés tels que les nitrates qui s'accumulent en surface du photocatalyseur et entraînent la désactivation du photocatalyseur. La figure 101 montre l'évolution conjointe du taux de dégradation de l'ammoniac et de la sélectivité en N_2 en fonction du temps sous flux.

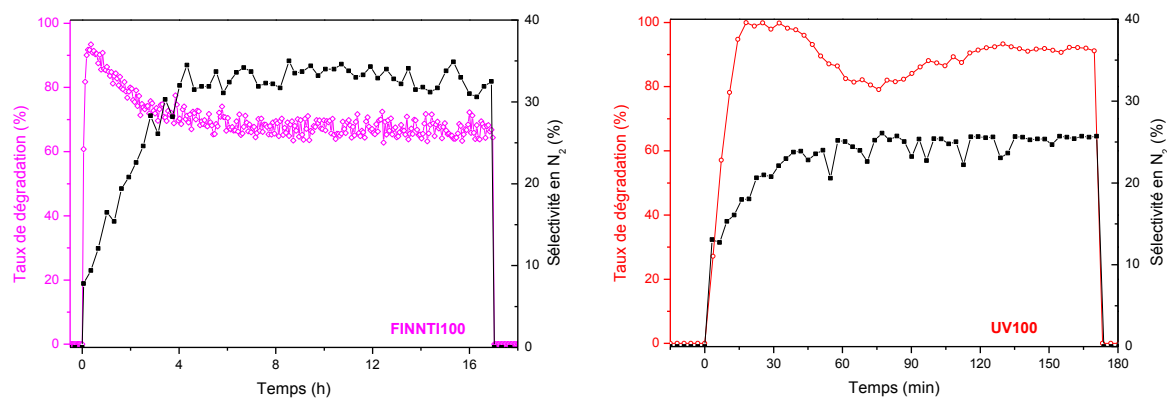


Figure 101. Taux de dégradation et sélectivité en N_2 en fonction du temps lors de la dégradation de 1000 ppm de NH_3 pour les TiO_2 (g.) FINNTI100 (◇) et (d.) UV100 (○). Conditions de réaction décrites page 97, excepté la matrice O_2/He (20/80 volumique).

L'évolution des taux de dégradation de NH_3 sous atmosphère contrôlée suit globalement les mêmes tendances que sous air. La sélectivité en N_2 augmente au cours du temps pour les deux TiO_2 puis se stabilise à respectivement 34% et 25% pour les TiO_2 FINNTI100 et UV100 après respectivement 8 h et 1,5 h sous flux, ce qui correspond également à la stabilisation du taux de dégradation. Comme mentionné précédemment dans le manuscrit, des pics correspondant probablement à des NO_x ont été observés par chromatographie, mais ils ne peuvent hélas être quantifiés. La sélectivité en ces molécules ne peut être estimée. Il en est de même pour celle en nitrates, qui peut varier du simple au double si l'on considère les nitrates sous forme HNO_3 ou la forme ammonium NH_4NO_3 .

Pour le TiO_2 FINNTI100, la stabilisation nécessite plus de temps, probablement en raison de la sélectivité en N_2 plus élevée. La teneur en nitrates accumulées est certes plus élevée, mais elle est accumulée sur un laps de temps plus large. Il est possible que la nature de la surface du TiO_2 FINNTI100, avec un PIE nettement plus faible que ceux des autres TiO_2 , influence ces sélectivités, en modifiant l'adsorption du réactif et/ou des intermédiaires.

4. Dégradation d' H_2S par photocatalyse

L'évaluation de l'activité photocatalytique des photocatalyseurs commerciaux avec le sulfure d'hydrogène comme molécule modèle a été réalisée selon le mode opératoire utilisé par Alonso-Tellez *et al.*^{155,156} lors d'une précédente étude, dans les conditions suivantes :

- $[\text{H}_2\text{S}]$: 15 ppm (29 mg.m^{-3})
- Masse de catalyseur : 420 mg
- Densité surfacique : $1,75 \text{ mg.cm}^2$
- Température : 50°C (chauffage causé par la lampe)
- Humidité relative : environ 50%
- Pression atmosphérique
- Débit : 460 mL.min^{-1}
- Vitesse de passage : $2,7 \text{ cm.s}^{-1}$
- Temps de séjour : 9,7 s
- Lampe : 8W
- Irradiance UV-A : $3,5 \text{ mW.cm}^{-2}$
- Surface exposée : 241 cm^2

La densité surfacique en TiO_2 retenue est celle optimisée pour la dégradation de la MEC et également mise en œuvre pour la dégradation de NH_3 .

Expérience témoin :

En absence de rayonnement UV-A, le dioxyde de titane seul ne permet pas de dégrader le sulfure d'hydrogène. De la même façon, aucune photolyse n'a été observée sous illumination UV-A, en absence de photocatalyseur. La dégradation du sulfure d'hydrogène est donc bien photocatalytique.

¹⁵⁵ A. Alonso-Tellez, *Oxydation d' H_2S sur des photocatalyseurs à base de TiO_2* , Thèse de l'Université de Strasbourg, 2011

¹⁵⁶ A. Alonso-Tellez, D. Robert, N. Keller, V. Keller, *A parametric study of the UV-A photocatalytic oxidation of H_2S over TiO_2* , Applied Catalysis B : Environmental, 2012, 115-116, 209-218

Comparaison des photocatalyseurs commerciaux :

Dans ces conditions de test à faible teneur en polluant, la totalité du sulfure d'hydrogène est convertie par photocatalyse. Durant les premières heures du test, aucun composé soufré n'est détecté en phase gazeuse. Puis, après quelques heures, du dioxyde de soufre commence à être détecté en phase gazeuse en quantité croissante (figure 102). Alonso-Tellez *et al.* ont montré qu'en début de test, le produit de la dégradation du sulfure d'hydrogène correspond aux sulfates, dont l'accumulation en surface du catalyseur entrainerait sa désactivation. Puis, la sélectivité en sulfates se réduit au cours du test au détriment de la sélectivité en SO_2 . Bien que ce ne soit pas montré ici, la sélectivité en SO_2 peut atteindre 100% si la durée du test est prolongée.

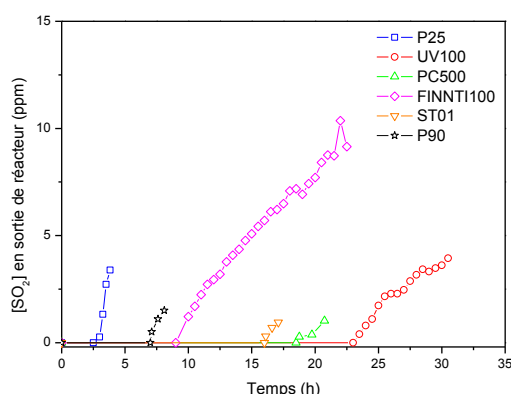


Figure 102. Evolution de la concentration en SO_2 en sortie de réacteur lors de la dégradation d' H_2S en fonction du temps pour les différents TiO_2 UV100 (\circ), PC500 (Δ), P25 (\square), P90 (\star), FINNTI100 (\diamond) et ST01 (∇).

Ces conditions d'évaluation des performances de TiO_2 commerciaux diffèrent de celles des tests réalisés préalablement : la concentration en polluant (15 ppm) est plus proche des conditions réelles d'application d'un procédé de dépollution de l'air. Dans ces conditions, le taux de dégradation est maintenu à 100%. Le dioxyde de soufre est un gaz extrêmement toxique qu'il faut éviter de former : tant que le dioxyde de soufre n'est pas détecté en phase gazeuse, on considère que le produit final de dégradation est les sulfates à l'état solide. Le critère d'évaluation des performances des TiO_2 de ce test est ainsi la durée durant laquelle le réacteur de laboratoire maintient un taux de dégradation du sulfure d'hydrogène de 100% en sulfates. Dès que du sulfure d'hydrogène ou du dioxyde de soufre sont détectés en phase gazeuse, on considère que le procédé photocatalytique ne remplit plus son rôle de dépollution de l'air et que le photocatalyseur doit être régénéré ou remplacé. Dans nos conditions de test, le dioxyde de soufre est détecté en phase gazeuse après 2h30 pour le TiO_2 P25, 9 h pour le TiO_2 FINNTI100, 18 h pour le TiO_2 PC500 et 23 h pour le TiO_2 UV100.

	P25	P90	FINNTI100	PC500	ST01	UV100
Temps sans SO_2 (h)	2,5	7,1	9	18	16,1	23
S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	55	90	136	336	312	330

Tableau 23. Surface BET et durée de conversion totale en sulfates (temps sous flux avant détection de SO_2 dans le flux en sortie de réacteur) pour les différents TiO_2 commerciaux.

Le tableau 23 montre que la durée de conversion totale en sulfates, c'est-à-dire le temps avant que le SO_2 ne soit détecté en phase gazeuse augmente en fonction de la surface spécifique. La modification de la sélectivité en sulfates au profit du dioxyde de soufre est d'autant plus lente que la surface de stockage des sulfates est importante, même si d'autres paramètres doivent aussi intervenir.

La présence de sulfates à la surface des TiO_2 après test a été mise en évidence par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) (figure 103 pour les TiO_2 P25, P90 et UV100) par Alonso-Tellez *et al.*^{155,156}. Après test, les spectres correspondant au soufre S_{2p} sont composés de deux contributions, attribuées au doublet $\text{S}_{2p_{3/2}}-\text{S}_{2p_{1/2}}$ localisé à 168,2-169,6 eV, avec un couplage spin-orbite de 1,4 eV, et correspondant au soufre S^{6+} des espèces sulfates de surface¹⁵⁶. On ne peut pas exclure que ces spectres soient légèrement élargis par la présence d'espèces polysulfates dues à une polymérisation partielle et locale des sulfates en surface, ou par la présence de sulfates avec différents modes de coordination au Ti^{4+} ¹⁵⁶.

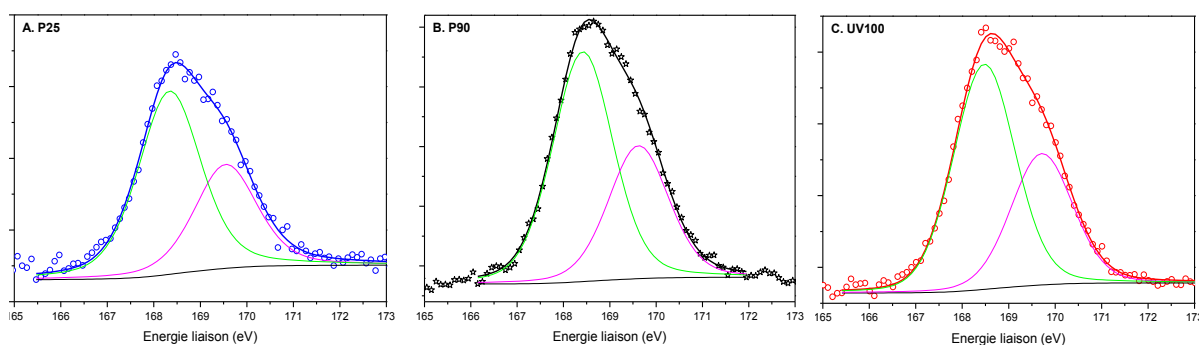


Figure 103. Spectres XPS du soufre S_{2p} des photocatalyseurs TiO_2 P25 (A), TiO_2 P90 (B) et TiO_2 UV 100 (C) après test photocatalytique avec H_2S .

La formation de sulfates est également visualisée sur les spectres O_{1s} , pour lesquels une contribution supplémentaire correspondant aux liaisons O-S dans les sulfates doit être ajoutée (non montré).

Les sulfates ont également été visualisés par ATG couplée en ligne à la spectroscopie IR. La figure 104 révèle des différences en termes de perte de masse entre du TiO_2 UV100 analysé avant et après test de dégradation de H_2S . Plus globalement, la perte de masse observée dépend de la durée du test de dégradation. L'ATG réalisé sur le TiO_2 UV100 après test ($20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sous air) présente ainsi une perte de masse supérieure à celle du TiO_2 frais. Après désorption de l'eau adsorbée à la surface du TiO_2 ($T < 150^\circ\text{C}$), la décomposition du dépôt soufré s'effectue sous air entre 400°C et 800°C : l'analyse IR des gaz issus de cette décomposition (pics les plus représentatifs, tableau 24) nous informe que celle-ci s'opère sous forme de SO_2 . Ceci corrobore les observations de Grandcolas *et al.*, pour qui la température de décomposition des sulfates pouvait varier selon la nature de TiO_2 , et celles de Barraud *et al.*, pour qui la décomposition sous air des sulfates dans du titane sulfaté ($\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2$), obtenu par traitement à l'acide sulfurique d'un gel amorphe $\text{Ti}(\text{OH})_4$, s'effectuait entre 600°C et

750°C^{157, 158}. La température de la décomposition peut être influencée par la force de l'interaction avec le Ti⁴⁺ et/ou le mode d'adsorption.

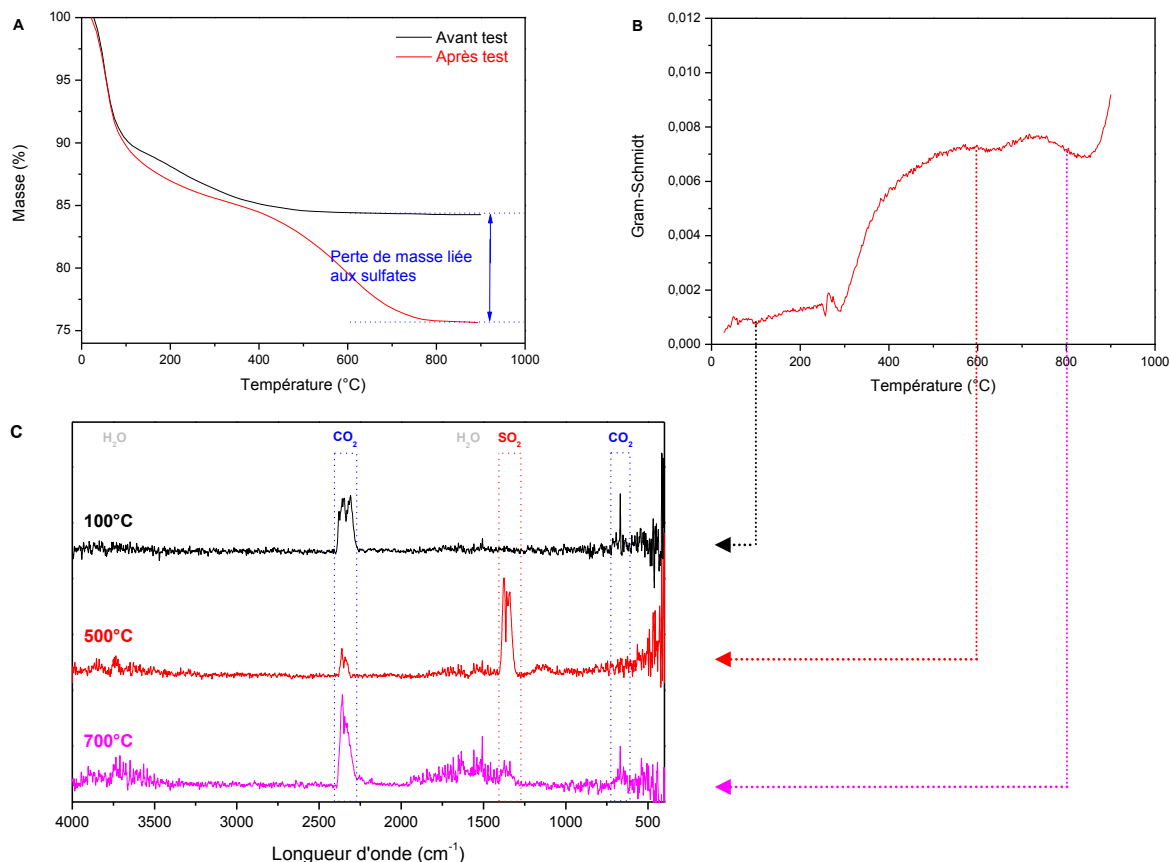


Figure 104. Comparaison des ATG du TiO₂ UV100 avant et après le test de dégradation d'H₂S (B) intensité du spectre IR lors de l'ATG de l'échantillon de TiO₂ UV100 après test, (C) spectres IR des gaz issus de l'échantillon de TiO₂, après test de dégradation d'H₂S, lors de l'ATG à 100°C, 500°C et 700°C.

Composé	H ₂ O	CO ₂	SO ₂
Longueur d'onde d'absorption (cm ⁻¹)	<ul style="list-style-type: none"> • 4000-3400 • 2000-1200 • < 660 	<ul style="list-style-type: none"> • 2360 et 2341 • 669 	<ul style="list-style-type: none"> • 1375, 1358 et 1338 • 1150

Tableau 24. Principales longueurs d'onde d'absorption selon les composés¹⁵⁹.

La caractérisation des TiO₂ désactivés après la dégradation photocatalytique de composés soufrés a été réalisée en détail au LMSCP par Alonso-Tellez et *al.* pour H₂S¹⁵⁵ et Grandcolas et *al.* pour le diéthylsulfure (DES)¹⁵⁸. On se référera à leurs travaux pour des caractérisations plus complètes. Ils ont respectivement montré que la dégradation photocatalytique d'H₂S et

¹⁵⁷ E. Barraud, F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, *Gas phase photocatalytic removal of toluene effluents on sulfated titania*, Journal of Catalysis, 2005, 235, 318-326

¹⁵⁸ M. Grandcolas, *Etude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques*, Thèse de l'Université de Strasbourg, 2009

¹⁵⁹ Base de données "HR TGA vapor phase", THERMO SCIENTIFIC

du DES entraînait la formation d'un dépôt solide soufré (sulfates) à la surface du photocatalyseur, qui pouvait être étudié par XPS, ATG, TPO-MS et IRTF.

5. Discussion sur les principaux paramètres influant les performances photocatalytiques des revêtements en TiO₂.

Les performances photocatalytiques des différents revêtements ont été étudiées en utilisant trois molécules très différentes comme polluants modèles, à savoir la MEC, H₂S et NH₃. En effet, si des performances stables sont obtenues sous flux avec la MEC comme polluant cible, les photocatalyseurs sont sujets à désactivation lors de la dégradation sous flux d'H₂S et de NH₃, respectivement en raison du dépôt de sulfates et de nitrates en surface des photocatalyseurs lors des tests. La désactivation des photocatalyseurs et la modification de leurs surfaces en fonction du temps sous flux rendent nettement plus complexes les analyses que dans le cas de la minéralisation d'un composé organique volatile sans hétéroatome comme la MEC, pour lequel les photocatalyseurs montrent des performances stables sous flux. C'est pourquoi les études réalisées sur H₂S et NH₃ ont été plus succinctes que celle réalisée avec la MEC, et ont surtout permis de conforter notre choix de trois photocatalyseurs commerciaux, parmi les six évalués, à supporter dans une deuxième étape sur les mousses de β-SiC. En effet, il aurait été dommageable que les photocatalyseurs retenus pour leurs performances en minéralisation de la MEC, se révèlent en fait inefficaces pour la dégradation d'autres familles de polluants, et notamment de polluants contenant un hétéroatome.

En fait, il existe peu d'études évaluant les activités d'un grand nombre de photocatalyseurs. Agui *et al.* ont comparé l'activité de 10 catalyseurs commerciaux¹⁶⁰ fournis par Kronos (UVLP 7500, VLP 7000, VLP 7101), Evonik-Degussa (P25), Millenium-Crystal (PC50, PC105, PC500), Sachtleben (UV100) et Tayka (AMT100) sous forme de film mince ou incorporés dans une peinture (TiO₂ à 9% en masse) pour la dégradation de NO dans l'air selon la norme ISO 22197-1:2007(E). Les résultats diffèrent selon que le TiO₂ évalué est sous forme de film ou que la peinture est évaluée : les poudres les plus performantes sont les TiO₂ UVLP 7500, VLP 7000 et VLP 7101, alors que les peintures les plus performantes sont celles incorporant les TiO₂ PC500, UV100 et PC105. Malheureusement, ils concluent qu'ils n'ont pu trouver de relation directe entre les propriétés du TiO₂ et leur activité photocatalytique. C'est pourquoi au vu des nombreux paramètres intervenant dans l'activité photocatalytique, - qu'il s'agisse de molécules avec ou sans hétéroatomes, donc pour lesquelles une désactivation est observée ou non -, il aurait été nécessaire pour pouvoir aller plus loin dans la réflexion de réaliser des caractérisations supplémentaires, qui auraient peut-être permis d'avancer dans la compréhension. En effet, **le but de ce chapitre était de sélectionner trois photocatalyseurs pulvérulents pour la suite des travaux à réaliser sur mousses de β-SiC**, et non de parvenir à la compréhension complète de ces systèmes. Par ailleurs, il faut également mettre en avant que la plupart des études comparant deux ou trois photocatalyseurs commerciaux sont contradictoires dans leurs résultats, même lorsque la comparaison est réalisée entre deux des

¹⁶⁰ C. Aguiã, J. Angelo, L.M. Madeira, A. Mendes, *Photo-oxidation of NO using an exterior paint – Screening of various commercial titania in powder pressed and paint films*, Journal of Environmental Management, 2011, 92, 1724-1732

photocatalyseurs les plus utilisés, que sont les TiO₂ P25 et PC500. C'est pourquoi nous avons préféré mettre en avant l'influence des paramètres physico-chimiques et opérationnels principaux pour expliquer et discuter les performances obtenues dans le cadre de ce chapitre.

La teneur en anatase est le premier paramètre à considérer, la phase anatase étant plus active sous UV-A que la phase rutile. Cependant, seuls les TiO₂ P25 et P90 contiennent une fraction de phase rutile, donc cela ne peut pas être un paramètre clé différenciant les TiO₂ PC500, UV100, ST01 et FINNTI100. En outre, un possible couplage entre les deux phases semi-conductrices anatase et rutile pourrait être bénéfique à l'activité, en permettant un transfert vectoriel des charges photogénérées ce qui améliorerait le transfert de charge et réduirait les recombinaisons¹⁶¹. Peu d'information existe en revanche sur le taux optimal, car il est fort probable que ce taux soit variable selon les TiO₂, et dépende fortement de l'intimité du contact entre les deux phases. Singh *et al.* ont comparé la dégradation de deux pesticides (uracil et 5-bromouracil) dans l'eau par photocatalyse pour les TiO₂ P25 PC500 et UV100 (1 g.L⁻¹)¹⁶². Autant la vitesse de dégradation de l'uracile par le TiO₂ P25 est très nettement supérieure à celle des TiO₂ PC500 et UV100, autant celle de dégradation du 5-bromouracil est presque équivalente.

Il est plus important en premier lieu de rappeler **la dépendance directe de l'activité photocatalytique avec l'irradiance** (ou le flux lumineux), qui constitue un des cinq paramètres physiques gouvernant la cinétique des réactions. Herrmann indique que la vitesse des réactions est proportionnelle à l'irradiance jusqu'à des valeurs de 25 mW.cm⁻²¹⁶³. Avec une irradiance reçue par la couche externe du revêtement de 3,5 mW.cm⁻², nous nous situons parfaitement dans la gamme de linéarité. La transmission de la lumière au sein des revêtements photocatalytiques serait très favorable au TiO₂ ST01, et défavorable au TiO₂ P25, et, serait intermédiaire - mais relativement comparable - pour les TiO₂ PC500, UV100, P90 et FINNTI100. Ces différences de transmission de la lumière ont deux conséquences majeures. Tout d'abord, à densité surfacique identique, les vitesses de réaction sont augmentées car les particules de photocatalyseurs bénéficient d'une irradiance plus élevée, ce qui permet au revêtement photocatalytique d'être plus actif. Ensuite, si l'accroche des particules de photocatalyseur dans le réacteur le permet, la meilleure transmission de la lumière au sein du revêtement permet de rendre active une quantité plus importante de particules, ce qui revient à mettre en œuvre une densité plus importante de TiO₂ illuminé (c'est-à-dire actif) par unité de surface éclairée du réacteur : 1,75 mg.cm⁻² de TiO₂ UV100 sont actifs, tandis que seuls 0,75 mg.cm⁻² de TiO₂ P25 le sont.

Un deuxième paramètre important est **la surface spécifique du TiO₂**, car une surface spécifique plus élevée permet en règle générale d'augmenter **la capacité d'adsorption** en polluant du photocatalyseur, que l'adsorption se déroule sur les sites Ti⁴⁺ ou les sites -OH de

¹⁶¹ D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, *Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR*, Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107, 4545-4549

¹⁶² H.K. Singh, M. Saquib, M.M. Haque, M. Muneer, *Heterogeneous photocatalyzed degradation of uracil and 5-bromouracil in aqueous suspensions of titanium dioxide*, Journal of Hazardous Materials, 2007, 142, 425-430

¹⁶³ J.-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catalysis Today, 1999, 53, 115-129

surface. En effet, l'étape d'adsorption constitue la première étape de la photocatalyse qui se déroule en phase adsorbée à la surface du matériau (c'est-à-dire après les étapes de transfert externe et interne des polluants, respectivement dans le fluide et dans la porosité). Les TiO₂ PC500, UV100 et ST01 ont en effet montré une capacité d'adsorption de la MEC en présence d'humidité relative (en conditions de test) nettement plus importante que celles des TiO₂ P90 et FINNTI qui ont des surfaces spécifiques intermédiaires, et encore plus par rapport à celle du TiO₂ P25 qui possède la surface la plus faible. Cette capacité d'adsorption est également importante pour les intermédiaires de réaction, qui ont alors une probabilité plus élevée de se réadsorber pour être oxydés. Une surface spécifique plus élevée permet aussi de générer des quantités plus importantes de **radicaux hydroxyles OH°** par unité de masse de photocatalyseur, par réaction entre les trous photogénérés et l'eau adsorbée (et en quantités identiques par unité de surface des TiO₂).

Une surface spécifique plus élevée est également très positive lorsque la molécule cible possède **un hétéroatome**, ici le soufre et l'azote. En effet, on observe que la désactivation résultant du dépôt/stockage des sulfates ou des nitrates en surface est d'autant plus ralentie que la surface spécifique des poudres est importante. Cet intérêt a déjà été mis en avant dans les travaux de Colon *et al.*^{164,165} et Hidalgo *et al.*¹⁶⁶, qui ont expliqué la supériorité du TiO₂ UV100 par rapport au TiO₂ P25 dans la réduction photocatalytique du chrome Cr(VI) en phase liquide, par sa surface spécifique plus élevée qui lui permet de stocker des quantités plus importantes de chrome, ce qui améliore sa résistance à la désactivation. Wang *et al.*¹⁶⁷ ont aussi observé que le TiO₂ UV100 pouvait surpasser le TiO₂ P25 lors de la réduction photocatalytique de Hg(II) en solution lorsque la concentration en TiO₂ était supérieure à 2 g.L⁻¹. La même raison peut être avancée ici. La surface spécifique élevée du TiO₂ UV100 est également avancée par Vorontsov *et al.* pour expliquer ses meilleures performances par rapport au TiO₂ P25 lors de la dégradation du sulfure de diéthyle en phase gazeuse, en réduisant la vitesse de désactivation causée par les intermédiaires soufrés présents en surface du photocatalyseur¹⁶⁸. In a réalisé une des rares études sur le TiO₂ P90, et a comparé ses performances à celles du TiO₂ P25 avec la dégradation du méthyl-tert-butyl-ether dans l'air comme modèle¹⁶⁹. Bien que l'activité du TiO₂ P90 soit supérieure à celle du TiO₂ P25, l'auteur montre que, une fois rapporté à la surface spécifique, l'activité du TiO₂ P25 demeurait supérieure. Cependant cela n'a pas grand sens, car si la réaction se déroule bien en surface, le volume de la particule est activé.

¹⁶⁴ G. Colon, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, *Influence of carboxylic acid on the photocatalytic reduction of Cr(VI) using commercial TiO₂*, Langmuir, 2001, 17, 7174-7177

¹⁶⁵ G. Colon, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, *Photocatalytic deactivation of commercial TiO₂ samples during simultaneous photoreduction of Cr(VI) and photooxidation of salicylic acid*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 138, 79-85

¹⁶⁶ M.C. Hidalgo, G. Colon, J.A. Navio, *modification of the physicochemical properties of commercial TiO₂ samples by soft mechanical activation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 148, 341-348

¹⁶⁷ X Wang, S.O Pehkonen, A.K. Ray, *Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO₂ catalysts*, Electrochimica Acta, 2004, 49, 1435-1444

¹⁶⁸ A.V. Vorontsov, E.V. Savinov, L. Davydov, P.G. Smirniotis, *Photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide over TiO₂*, Applied Catalysis B : Environmental, 2001, 32, 11-24

¹⁶⁹ S.I. In, *Comparison of photocatalytic performance of Degussa TiO₂ P25 and P90 in gas phase*, Asian Journal of Chemistry, 2011, 23, 2629-2631

Des contre-exemples existent également. Chen *et al.* ont mesuré une cinétique de dégradation photocatalytique du 4-nitrophénol dans l'eau plus rapide avec le TiO₂ P25 qu'avec le TiO₂ UV100, et ce à 2 g.L⁻¹¹⁷⁰. Behnajady *et al.*¹⁷¹ ont aussi montré que la cinétique de dégradation du colorant acid red 88 était plus rapide pour le TiO₂ P25, mais cependant à 0,2 g.L⁻¹. Dans une étude comparative des cinétiques de dégradation photocatalytique d'acides benzenesulfoniques dans l'eau par les TiO₂ P25, PC50, PC100, PC105, PC500, Rachel *et al.* ont observé que le TiO₂ P25 est nettement supérieur aux autres poudres pour la dégradation de l'acide 3-nitrobenzenesulfonique, alors que le TiO₂ PC500 dominait lors de la dégradation de l'acide 2,5-anilinedisulfonic¹⁷². Dans le cas de l'acide 3-nitrobenzenesulfonique, aucune corrélation entre les performances et la surface spécifique n'a été observée, tandis que pour l'acide 2,5-anilinedisulfonic, les performances supérieures du TiO₂ PC500 sont attribuées à sa surface spécifique plus élevée. Ces tests ont été réalisés à des concentrations en TiO₂ de 0,5 g.L⁻¹ à 2 g.L⁻¹, pour éviter les erreurs de concentration optimale différente selon le TiO₂.

La surface spécifique développée est influencée par **la taille des cristallites**, qui peut impacter directement les performances photocatalytiques. Il est possible que la taille de cristallite du TiO₂ UV100, à environ 8 nm, permette un meilleur rapport (une meilleure optimisation) entre les recombinaisons de volume et celles de surface. Zhang *et al.* ont proposé une taille optimale à environ 10 nm dans la décomposition du chloroforme, qui résulterait d'un compromis entre les recombinaisons de volume et de surface¹⁷³. En effet, les temps caractéristiques des transferts de charge dépendant du carré de la taille des cristallites¹⁷⁴, et une diminution de la taille de particule augmentant le nombre de sites actifs de surface, les vitesses de transfert de charge interfacial sont ainsi augmentées^{175,176} et en conséquence les recombinaisons de volume diminuées. L'optimum en taille de particules résulte alors de l'apparition de recombinaisons de charge prépondérante en surface par rapport à celles en volume pour des particules de trop petite taille^{177,178,179}. Zayani *et al.* ont comparé l'activité photocatalytique des TiO₂ UV100, P25, P50 et ST01 (1g.L⁻¹) avec la dégradation du colorant

¹⁷⁰ D. Chen, A.K. Ray, *Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension*, Water Reserach, 1998, 32, 3223-3234

¹⁷¹ M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, H. Elham, A. Zeininezhad, *The effect of particle size and crystal structure of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties*, Journal of Environmental Science and Health – Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2008, 43, 460-467

¹⁷² A. Rachel, M. Sarakha, M. Subrahmanyam, P. Boule, *Comparison of several titanium dioxides for the photocatalytic degradation of benzenesulfonic acids*, Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 37, 293-300

¹⁷³ Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, *Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalyst*, Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102, 10871-10878

¹⁷⁴ A. Hagfeld, M. Grätzel, *Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems*, Chemical Reviews, 1995, 95, 49-68

¹⁷⁵ M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, Chemical Reviews, 1995, 95, 69-96

¹⁷⁶ A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr, *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results*, Chemical Reviews, 1995, 95, 735-758

¹⁷⁷ N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, E. Pelizzetti, *Subnanosecond relaxation dynamics in TiO₂ colloidal sols (particle sizes $R_p = 1.0-13.4$ nm). Relevance to heterogeneous photocatalysis*, Journal of Chemical Chemistry, 1995, 99, 16655-1661

¹⁷⁸ M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals*, Journal of Physical Chemistry, 1996, 100, 468-471

¹⁷⁹ A.R. Kortan, R. Hull, R.L. Opila, M.G. Bawendi, M.L. Steigwald, P.J. Carroll, L.E. Brus, *Nucleation and growth of CdSe on ZnS quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media*, Journal of the American Chemical Society, 1990, 112, 1327-1332

bleu acide 113 dans l'eau comme modèle¹⁸⁰. Ils montrent que, dans ces conditions de test, le photocatalyseur le plus performant est le TiO₂ UV100 > PC50 > P25 > ST01 : il présenterait, selon eux, le meilleur compromis entre une petite taille de particule (grande surface spécifique) et un taux de recombinaison des charges plus faible.

Pour les TiO₂ possédant une petite taille moyenne de cristallite (PC500, UV100 et ST01), il ne nous est pas possible d'éliminer totalement la présence possible de cristallites de très petite taille, par exemple de 2-3 nm de diamètre, pour lesquelles un effet de taille quantique (**quantum size effect**) pourrait être observé¹⁸¹. Dans ce cas, les sites Ti⁴⁺ de surface possèderaient une réactivité supérieure, et les trous photogénérés dans la bande de valence auraient un pouvoir oxydant accru.

Un paramètre rarement considéré est **la porosité du revêtement photocatalytique**, et plus précisément **des agrégats de TiO₂**. En effet, la présence de pores de petites dimensions – avec une forte proportion de microporosité – dans les revêtements de TiO₂ UV100, ST01 ou PC500, pourrait conduire à une augmentation artificielle du temps de séjour des polluants au sein du revêtement photocatalytique. Cette porosité augmenterait la tortuosité pour le flux gazeux et pourrait être bénéfique aux performances. En effet, les molécules à minéraliser (ainsi que les intermédiaires de réaction) pourraient plus rapidement être évacuées d'un revêtement de TiO₂ P25 que d'un revêtement de TiO₂ UV100, en raison d'un réseau poreux plus large. Ainsi elles auraient une probabilité plus faible de s'adsorber ou de se réadsorber en surface des cristallites de TiO₂, ce qui conduirait à des conversions et des taux de minéralisation plus faibles. Il est nécessaire de préciser que cette porosité plus fine ne doit pas être néfaste à la pénétration de la lumière, ce qui ne semble pas être le cas, puisque le revêtement de TiO₂ ST01 possède la transmission de la lumière la plus élevée, et celui de TiO₂ P25 la plus faible. On peut noter que cette notion n'est en rien orthogonale avec le temps de séjour du polluant dans le réacteur, qui est défini et fixé par le rapport entre le volume du réacteur et le débit. C'est pourquoi on préfère parler ici d'une augmentation (artificielle) du temps de séjour du polluant au sein du revêtement photocatalytique, qui ne constitue qu'une infime partie du volume du réacteur.

En corollaire, **la taille des molécules modèles** pourrait aussi avoir une influence sur les performances photocatalytiques des revêtements en TiO₂. Suivant la taille de la molécule, la diffusion interne dans les couches du revêtement est plus ou moins ralentie, selon le rapport entre la taille de la molécule et la distribution poreuse des agrégats de TiO₂ qui forment le revêtement. La diffusion interne sera d'autant plus ralentie lorsque le TiO₂ possède un volume microporeux important et que la taille de molécule est importante. Les trois molécules de notre étude (MEC, H₂S et NH₃) sont de faible taille en comparaison à celle de certains colorants couramment utilisés comme modèle, et ne sont pas impactées par ce phénomène.

¹⁸⁰ G. Zayani, L. Bousselmi, P. Pichat, F. Mhenni, A. Ghrabi, *Photocatalytic degradation of the Acid Blue 113 textile azo dye in aqueous suspensions of four commercialized TiO₂ samples*, Journal of Environmental Science en Health Part A, 2008, 43, 202-209

¹⁸¹ A. Kubacka, M. Fernandez-Garcia, G. Colon, *Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications*, Chemical Reviews, 2012, 112, 1555-1614

Cependant, ce paramètre devrait être pris en compte pour des molécules de taille plus importante.

Enfin, **le taux de phase amorphe** dans les TiO_2 est un paramètre qui n'est en général pas mis en avant, et d'ailleurs très peu de données existent, ni dans la littérature, ni bien évidemment de la part des fournisseurs de TiO_2 , qui on peut le comprendre, ne communiquent pas sur ce point. Il est plus ou moins admis à présent que le TiO_2 P25 contient une fraction de TiO_2 amorphe de l'ordre de quelques pourcents : Jensen *et al.* rapportent une teneur de 9%¹⁸². Les mêmes auteurs mesurent une teneur en TiO_2 amorphe de l'ordre de 33 % pour le TiO_2 P25. Il semble donc dans tous les cas que le TiO_2 UV100 possède une part non négligeable de TiO_2 amorphe. Or Ohtani *et al.* ont montré que le TiO_2 amorphe possédait une activité photocatalytique négligeable¹⁸³. On peut donc mettre en avant que le TiO_2 UV100 souffre de sa relativement faible cristallinité. Malgré cela, les revêtements en TiO_2 UV100 permettent d'obtenir les performances photocatalytiques les plus élevées des six photocatalyseurs évalués. Plus généralement, il est clair que la présence de phase amorphe est globalement néfaste, séparée ou non des cristallites de TiO_2 , de même que la présence de défauts dans les cristallites et de joints de grains entre les cristallites augmente le taux de recombinaison des charges photogénérées, que cela soit en volume ou en surface.

Le **rôle du point isoélectrique** est malheureusement difficile à déterminer précisément. Il semble que l'acidité de surface joue peut être un rôle lors de la dégradation de l'ammoniac, car les deux photocatalyseurs avec le point isoélectrique le plus faible (4,4 et 4,75 respectivement pour les TiO_2 ST01 et FINNTI100) sont les deux photocatalyseurs souffrant de la plus forte désactivation sous flux. Ceci pourrait résulter de leur acidité de surface, qui modifierait les équilibres d'adsorption/désorption des intermédiaires de type NO_x , ce qui influencerait directement les différentes sélectivités, et ainsi celle en nitrates.

Nous avons ainsi sélectionné pour l'étude réalisée sur les mousses de β -SiC, **le TiO_2 UV100** qui montre les performances les plus élevées, **le TiO_2 P25** qui présente l'activité la plus faible – mais qui demeure une des références commerciales – et **le TiO_2 PC500** qui possède une activité intermédiaire. Il est important de préciser que la plupart des travaux rapportant l'intérêt d'utiliser le **TiO_2 UV100** mettent en avant sa surface spécifique élevée pour permettre le stockage de chrome ou de mercure, par exemple, c'est-à-dire en fait du produit final de la réaction (oxydation ou réduction). Ceci est exact, mais nous ajoutons que les revêtements en TiO_2 UV100 possèdent une activité photocatalytique supérieure même pour la dégradation de molécules carbonées sans hétéroatomes, donc pour lesquelles les aspects de stockage du produit de la réaction ne sont pas à prendre en compte. Ceci en ferait donc un photocatalyseur de choix en substitution du TiO_2 P25 par exemple, et ce malgré son taux non négligeable de phase TiO_2 amorphe.

¹⁸² H. Jensen, K.D. Joensen, J.-E. Jorgensen, J.S. Pedersen, G. Sogaard, *Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts*, Journal of Nanoparticle Research, 2004, 6, 519-526

¹⁸³ B. Ohtani, Y. Ogawa, and S.-I. Nishimoto, Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions, Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101, 3746-3752

6. Conclusions

Les performances sous flux des revêtements de six TiO₂ commerciaux (P25, P90, PC500, UV100, FINNTI100 et ST01) ont été étudiées dans un réacteur annulaire afin de déterminer les TiO₂ d'intérêt à supporter dans un deuxième temps sur les mousses alvéolaires de β-SiC.

Trois polluants différents ont été choisis comme molécules cibles :

- la méthyléthylcétone (MEC) qui conduit à des performances stables sous flux,
- des molécules possédant un hétéroatome, l'ammoniac (NH₃) et le sulfure d'hydrogène (H₂S), pour lesquelles une désactivation partielle des photocatalyseurs est observée en raison respectivement de l'accumulation de nitrates et de sulfates en surface. Pour NH₃, les performances sont directement liées (et inversement proportionnelle) à la quantité de nitrates formée et le taux de dégradation de NH₃ se stabilise lorsque la quantité de nitrates en surface est stable.

L'évolution de la conversion de MEC, des sélectivités et de la minéralisation en CO₂ en fonction de la densité surfacique en TiO₂ a permis de déterminer la **densité surfacique optimale** des revêtements en TiO₂ pour chaque photocatalyseur au-dessus de laquelle les performances sous flux ne peuvent plus être augmentées. Ceci résulte directement des limitations afférentes à l'augmentation de l'épaisseur du revêtement, que sont la profondeur de pénétration des UV-A incidents et le transfert de matière interne : les couches inférieures du revêtement sont non seulement soumises aux contraintes de diffusion interne du polluant, mais aussi exposées à une irradiance plus faible.

Le palier de densité surfacique varie de 1 mg.cm⁻² pour les TiO₂ P25, P90 et PC500, 1,5 mg.cm⁻² pour les TiO₂ UV100 et FINNTI100 à 1,75 mg.cm⁻² pour le TiO₂ ST01, principalement en raison d'une différence d'opacité aux UV-A. Une pénétration des UV-A plus profonde dans le revêtement permet d'utiliser efficacement une quantité plus importante de photocatalyseur par unité de volume du réacteur. La détermination de ce plateau permet de comparer les différents photocatalyseurs commerciaux dans leurs conditions optimales de fonctionnement.

Quelle que soit la nature de la molécule à dégrader, les revêtements **les plus performants se sont révélés être ceux constitués de TiO₂ UV100, ST01 et PC500**. Différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer cette supériorité :

- une meilleure transmission de la lumière dans le revêtement par rapport à celle montrée par le revêtement de la référence TiO₂ P25.
- une surface spécifique importante (>300 m².g⁻¹), qui permet d'adsorber plus de réactifs et de molécules d'eau en surface du photocatalyseur, ce qui permet de générer une quantité de radicaux OH° plus importante. Dans le cas d'H₂S et de NH₃, cette surface spécifique élevée augmente la capacité de stockage des photocatalyseurs

respectivement en sulfates et en nitrates, ce qui limite leur désactivation et permet d'être moins sensibles à leur formation. Dans le cas d'H₂S, ceci permet également de retarder l'observation de SO₂ en phase gazeuse.

On a pu aussi mettre en avant :

- le rôle que pourrait jouer la microporosité du revêtement, qui pourrait conduire à une augmentation « artificielle » du temps de séjour des polluants et des intermédiaires de réaction au sein du revêtement photocatalytique.
- la petite taille des particules de TiO₂ UV100, ST01 et PC500 (7-9 nm) par rapport à celle de la P25, qui pourrait permettre de diminuer les recombinaisons de volume et de réaliser un meilleur compromis avec celles de surface.

Dans le cas du TiO₂ UV100, on peut également envisager que les performances obtenues soient légèrement sous-estimées en raison de la présence d'une quantité non négligeable de TiO₂ amorphe, en règle générale non prise en compte dans les travaux.

Ainsi, ce chapitre nous a permis de sélectionner les TiO₂ **UV100 et PC500** en raison de leurs performances sous flux, **en plus du TiO₂ P25** au titre de photocatalyseur de référence, **pour poursuivre l'étude des photocatalyseurs supportés sur mousses alvéolaires de β -SiC.**

Chapitre 4. Etude des photocatalyseurs supportés sur mousses de β -SiC

Ce quatrième chapitre concentre la plupart des travaux réalisés sur les mousses de β -SiC. Il commence par une présentation détaillée des propriétés du SiC et des mousses alvéolaires de β -SiC, des fournisseurs et des voies de synthèse des mousses, en insistant particulièrement sur la synthèse à mémoire de forme utilisée par l'entreprise SICAT pour fabriquer les mousses utilisées dans cette étude. Les TiO_2 commerciaux sélectionnés d'après les résultats du chapitre 3 sont les TiO_2 UV100, PC500 et P25. Les photocatalyseurs TiO_2 /mousses de β -SiC sont ensuite caractérisés, puis évalués en mode de test mono-passage dans un réacteur annulaire et en mode de recirculation dans une chambre de test, dans les deux cas en utilisant la MEC comme molécule modèle. Leurs performances sont comparées à celles obtenues avec le média commercial Quartzel® et avec le réacteur de type « wall-coated » opérant en mode de flux léchant. La dernière section de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'influence des principaux paramètres physiques sur le comportement des matériaux TiO_2 /mousses de β -SiC.

1. Propriétés du SiC et des mousses de β -SiC

1.1. Propriétés du carbure de silicium

Le SiC est un minéral cristallisé, très peu abondant sur Terre à l'état naturel, formé par un empilement alterné de plans compacts de paires Si-C (figure 105). On dénombre plus de 200 polytypes pour le SiC, formés à partir de différentes séquences de plans à base de paires Si-C, dont les plus utilisés sont le 6H-SiC (α -SiC, ou Carborundum®), et le 3C-SiC (β -SiC, ou moissanite)¹⁸⁴.

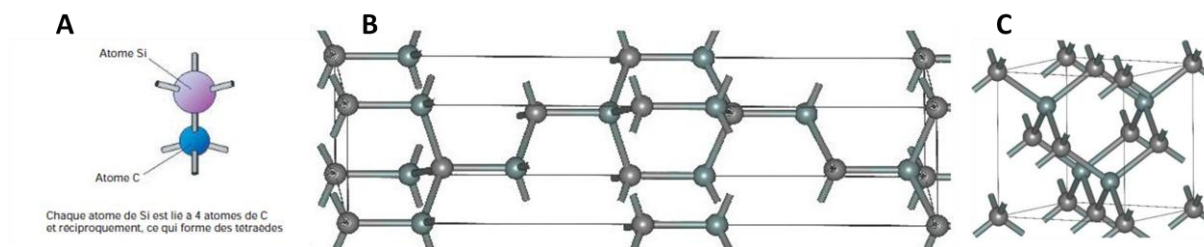


Figure 105. (A) Paire Si-C, (B) maille élémentaire de α -SiC, (C) de β -SiC¹⁸⁵.

Les propriétés du SiC proviennent de sa liaison covalente, qui lui confère sa dureté proche de celle du diamant (dureté de 9.6/10 sur l'échelle de Mohs), sa résistance chimique et thermique. Le Carborundum® (α -SiC, ou 6H-SiC) est la forme la plus utilisée dans l'industrie comme :

- abrasif
- matériau de renfort
- revêtement céramique
- disperseur de chaleur
- substrat ou matériau dans la fabrication de diode électroluminescente

¹⁸⁴ C. Raynaud, *Propriétés physiques et électroniques du carbure de silicium (SiC)*, Techniques de l'ingénieur D 3119

¹⁸⁵ Wikipedia, *Silicon carbide*, http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_carbide, consulté le 18 mars 2012

Depuis la fin des années 1980, dans l'optique de la recherche de nouveaux supports, le carbure de silicium a commencé à être étudié dans le domaine de la catalyse hétérogène, en raison de ses propriétés physico-chimiques adaptées aux besoins de la catalyse thermique :

- sa conductivité thermique évite la formation de points chauds et homogénéise la température dans le système catalytique, ainsi qu'entre le cœur et la surface d'un grain
- sa résistance thermique et son faible coefficient d'expansion thermique lui procurent une excellente stabilité thermique à haute température, sans qu'aucun dopage du matériau ne soit nécessaire pour permettre des applications à haute température.
- sa forte résistance à l'oxydation permet de travailler à des températures élevées en présence d'oxydants, notamment grâce à une couche d'oxyde passivant la surface et limitant la diffusion de l'oxygène.
- son inertie chimique permet une utilisation dans des conditions agressives acides ou basiques sans compromettre l'intégrité du support, et limite les réactions parasites entre le support et la phase active.
- sa résistance mécanique confère une bonne stabilité au matériau, importante lors des différentes étapes de la mise en œuvre d'un catalyseur dans un procédé.

1.2. Synthèse du carbure de silicium

Un bon support en catalyse doit posséder une surface spécifique adaptée au dépôt d'une phase active, de préférence supérieure à $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (même si une surface de quelques dizaines de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ peut également suffire), ainsi qu'une porosité permettant le dépôt de la phase active et le transfert des fluides lors des réactions. La voie de synthèse la plus répandue industriellement pour produire le SiC est le procédé Acheson, breveté par Edward Goodrich Acheson en 1892 et basé sur la réaction entre du carbone et de la silice à haute température (1600 à 2500°C) dans un four à électrode de carbone. Le carbure de silicium synthétisé par ce procédé est de type alpha et développe une surface spécifique très faible ($<1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), insuffisante pour des applications catalytiques. De plus, sa mise en forme nécessite l'utilisation de différents liants (SiO_2 , Al_2O_3 ,...) qui sont néfastes au maintien de certaines propriétés et restreignent ses conditions d'utilisation.

La nécessité de préparer des matériaux poreux de surface spécifique plus importante a mené au développement de nouvelles voies de synthèse de β -SiC, en phase gazeuse de type solide-solide ou solide-gaz¹⁸⁶, en utilisant une source de carbone interne ou externe, par dépôt chimique en phase vapeur¹⁸⁷, par carboréduction d'un mélange de silice et carbone obtenu par voie sol-gel^{188,189}.

¹⁸⁶ R. Moene, M. Makkee, J.A. Moulijn, *High surface area silicon carbide as catalyst support characterization and stability*, Applied Catalysis A: General, 1998, 167, 321-330

¹⁸⁷ M.B.J Wijesundara, G. Valente, W.R. Ashurst, R.T. Howe, A.P. Pisano, C. Carraro, R. Maboudian, *Single-Source Chemical Vapor Deposition of 3C-SiC Films in a LPCVD Reactor I. Growth, Structure, and Chemical Characterization*, Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151, C210-C214

¹⁸⁸ Z. Liu, W. Shen, W. Bu, H. Chen, Z. Hua, L. Zhang, L. Li, J. Shi, S. Tan, *Low-temperature formation of nanocrystalline β -SiC with high surface area and mesoporosity via reaction of mesoporous carbon and silicon powder*, Macroporous and Mesoporous Materials, 2005, 82, 137-145

Quel que soit son mode de préparation, le carbure de silicium se trouve sous forme de poudre après synthèse, et il est ainsi nécessaire de le mettre en forme afin de pouvoir l'utiliser en catalyse (extrudés, grains, monolithes, mousses,...). Les différentes méthodes de synthèse développées sont néanmoins peu ou pratiquement pas mises en œuvre hors des laboratoires, en raison de la complexité des procédés ou du rejet de sous-produits indésirables à l'échelle industrielle. C'est pourquoi, en collaboration avec PECHINEY, Ledoux *et al.* ont développé à partir de la fin des années 1980 une méthode de synthèse, appelée Synthèse à Mémoire de Forme, permettant de préparer du SiC de surface spécifique élevée (au moins quelques dizaines de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et de s'affranchir de l'étape de mise en forme post-synthèse. Sa simplicité de mise en œuvre a permis son transfert à l'échelle industrielle¹⁹⁰.

Parmi les applications actuelles du carbure de silicium comme support en catalyse, on peut citer notamment l'oxydation partielle et sélective du n-butane en anhydride maléique¹⁹¹, l'oxydation sélective du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire¹⁹², le traitement des gaz d'échappement¹⁹³, la combustion des particules de suie¹⁹⁴, la formation de gaz de synthèse par oxydation catalytique partielle de méthane¹⁹⁵, la déshydratation du méthanol en oléfines légères¹⁹⁶, l'hydrogénation sélective du CO en CH_4 ¹⁹⁷.

1.3. La synthèse à mémoire de forme

Le principe de cette synthèse est d'attaquer une préforme carbonée avec des vapeurs de SiO pour la convertir en β -SiC. La préforme carbonée garde sa forme macroscopique durant la synthèse, d'où le nom de « synthèse à mémoire de forme » ou « Shape Memory Synthesis » (SMS)^{198,199}.

Les vapeurs de SiO sont générées par réaction entre du silicium et de la silice entre 1000°C et 1300°C (éq. 104), puis réagissent avec le squelette carboné (éq. 105) entre 1200 et 1300°C :

¹⁸⁹ G.-Q. Jin, X.-Y. Guo, *Synthesis and characterization of mesoporous silicon carbide*, Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 60, 207-212

¹⁹⁰ M.J. Ledoux, S. Hantzer, C.P. Huu, J. Guille, M.P. Desaneaux, *New synthesis and uses of high-specific-surface SiC as a catalytic support that is chemically inert and has high thermal resistance*, Journal of Catalysis, 1988, 114, 176-185

¹⁹¹ M.J. Ledoux, C. Crouzet, C. Pham-Huu, V. Turines, K. Kourtakis, P.L. Mills, J.J. Lerou, *High-yield butane to maleic anhydride direct oxidation on vanadyl pyrophosphate support on heat-conductive materials: β -SiC, Si_3N_4 , and BN*, Journal of Catalysis, 2001, 203, 495-508.

¹⁹² N. Keller, C. Pham-Huu, C. Crouzet, M.J. Ledoux, S. Savin-Poncet, J.-B. Nougayrede, J. Bousquet, *Direct oxidation of H_2S into S. New catalysts and processes based on SiC support*, Catalysis Today, 1999, 53, 535-542

¹⁹³ M.B. Kizling, P. Stenius, S. Andersson, A. Frestad, *Characterization and catalytic activity of silicon carbide powder as catalyst support in exhaust catalysis*, Applied Catalysis B, Environmental, 1992, 1, 149-168

¹⁹⁴ L. Pesant, *Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β -SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur diesel*, Thèse de l'université de Strasbourg, 2005

¹⁹⁵ C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, P. Leroi, S. Savin-Poncet, J. Bousquet, *Method for obtaining synthesis gas by partial catalytic oxidation*, WO/2003/000398

¹⁹⁶ S. Ivanova, B. Louis, B. Madani, J.P. Tessonnier, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *ZSM-5 coatings on β -SiC monoliths: possible new structured catalyst for the methanol to olefins process*, Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111, 4368-4374

¹⁹⁷ M.A. Vannice, Y.-L. Chao, R.M. Fridman, *The preparation and use of high surface area silicon carbide catalyst supports*, Applied Catalysis, 1986, 20, 91-107

¹⁹⁸ M.J. Ledoux, J. Guille, S. Hantzer, D. Dubots, U.S. Pat No. 4914070 (1990)

¹⁹⁹ M.J. Ledoux, N. Keller, C. Pham-Huu, *Le carbure de silicium: un nouveau support pour la catalyse hétérogène*, Actualité Chimique, 2002, 10, 8-18



Un atome de silicium vient remplacer un atome de carbone sur 2, ce qui permet la conversion de la structure carbonée en une structure en carbure de silicium, tout en gardant la même morphologie sans effondrement de la structure. La réaction se déroule en absence d'oxygène sous vide dynamique afin de déplacer l'équilibre de la réaction 105 vers le SiC en éliminant le CO, et donc en créant une force motrice en faveur de la formation du carbure. Le SiC obtenu possède une surface spécifique élevée (entre 10 et 200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ selon les conditions de synthèse et la préforme de carbone utilisée), en raison de la basse température de synthèse (entre 1200°C et 1300°C) et de la porosité développée par le SiC. La porosité intrinsèque développée par le β -SiC résulte notamment de l'évacuation des molécules de CO. Ainsi, la nature et la morphologie de la préforme carbonée définissent la morphologie finale pour le β -SiC :

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| • grains de charbon actif | grains de β -SiC |
| • microtubes de carbone | microtubes de β -SiC |
| • nanotubes ou nanofibres de carbone | nanotubes de β -SiC |
| • nanodiamants | nanoparticules de β -SiC |
| • mousses alvéolaires de polyuréthane | mousses alvéolaires de β -SiC |

Le β -SiC peut par ailleurs être modifié par ajout d'un agent dopant avant carburation pour modifier les propriétés de surface et de volume du matériau (surface spécifique, acidité, résistance mécanique), ou par ajout d'un porogène pour modifier sa porosité.

La méthode de synthèse développée au laboratoire a par la suite été modifiée par PECHINEY pour répondre aux contraintes économiques en optimisant principalement le contact entre le silicium et le carbone, pour réduire les pertes de SiO, et en travaillant sous flux de gaz inerte pour éviter les contraintes liées à l'utilisation du vide. L'ensemble de ces travaux a permis la création en 2001 d'une PME nommée SICAT, spécialisée dans le développement des matériaux en β -SiC de haute surface spécifique, localisée initialement à Otterswiller (France), puis à Willstätt (Allemagne) depuis 2010. La société produit notamment à ce jour des extrudés, des sphères, des anneaux de β -SiC (figure 106).

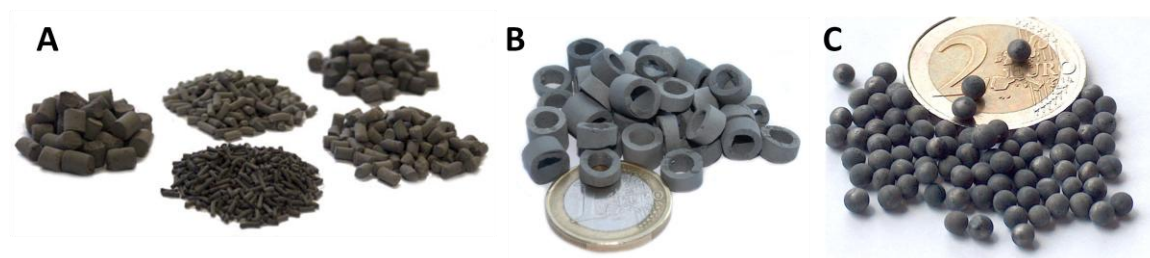


Figure 106. (A) Extrudés, (B) anneaux et (C) sphères en β -SiC obtenu par synthèse à mémoire de forme²⁰⁰.

²⁰⁰ SICAT Catalyst, <http://www.sicatcatalyst.com/en/Products/extrudates.php>, consulté le 24 avril 2012

1.4. Synthèse des mousses alvéolaires céramiques

La synthèse de mousses céramiques s'apparente à celles des autres matériaux cellulaires²⁰¹. Elle peut se faire par (a) réplique d'une préforme déjà structurée, (b) sacrifice d'une phase dispersée au sein de la céramique ou des précurseurs de céramique, ou (c) incorporation de gaz dans la suspension céramique ou de précurseurs de céramique (figure 107).

La méthode la plus utilisée est celle inspirée de Schwartzwalder et Sommers, qui consiste à répliquer un matériau cellulaire (polyuréthane, carbone, coraux, bois) en l'imprégnant d'une suspension céramique, puis en éliminant la structure initiale par pyrolyse²⁰². Cette méthode permet certes de conserver la morphologie initiale de la préforme en matériau cellulaire, mais conduit à la formation d'une réplique céramique à la structure creuse, dont la surface est parfois craquelée suite à la pyrolyse et dont les propriétés mécaniques sont ainsi réduites par rapport à une mousse pleine. L'étape finale de frittage à haute température conduit à des structures de très faibles surfaces spécifiques.

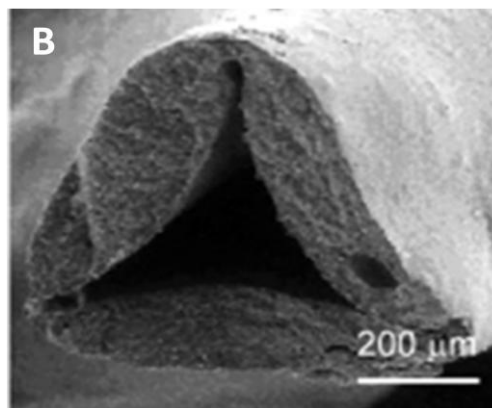
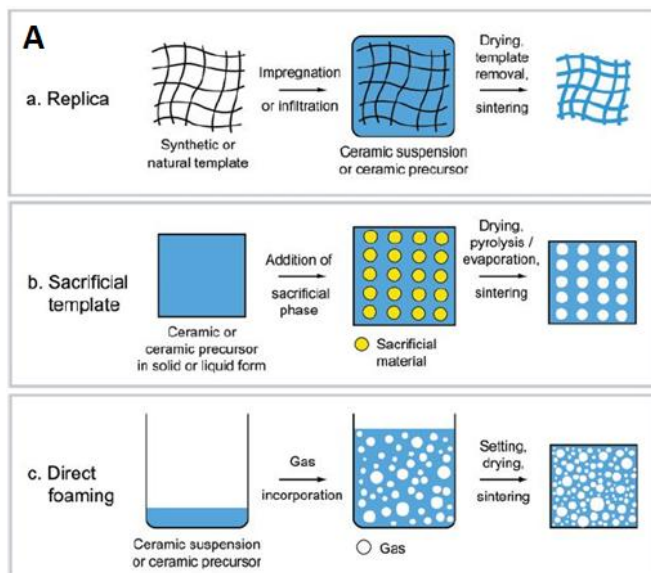


Figure 107. (A) Méthodes de fabrication des mousses céramique²⁰¹ (B) pont creux d'une mousse de SiC obtenue par réplique d'une mousse PU²⁰¹.

1.5. Synthèse des mousses alvéolaires de β -SiC

Pour les mousses alvéolaires, l'étape de mise en forme du mélange mère (Si + C + résine) est remplacée par une étape d'infiltration par la résine de la mousse en polyuréthane utilisée comme préforme et source de carbone. Ainsi, le procédé de synthèse des mousses alvéolaires de β -SiC de SICAT est le suivant :

- Tout d'abord, une mousse alvéolaire en polyuréthane (matrice carbonée), infiltrée par une résine phénolique contenant du silicium micronisé, est traitée sous air entre 150°C

²⁰¹ A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler, *Processing routes to macroporous ceramics: a review*, Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89, 1771-1789

²⁰² K. Schwartzwalder, A.V. Somers, 1963, *Method of Making Porous Ceramic Articles*, US Pat. No. 3090094, May 21

et 250°C pour polymériser la résine. Du noir de carbone peut éventuellement être ajouté à la résine.

- Ensuite dans un four à 1300°C sous flux d'argon, les vapeurs de SiO formées par réaction entre le silicium et les composés oxygénés issus de la pyrolyse de la résine réagissent avec le carbone provenant du squelette carboné de la mousse et de la résine pour former le β -SiC tout en conservant la morphologie initiale.
- Enfin, une post-calcination à 700°C sous air permet d'éliminer l'excédent de carbone (carbone résiduel).

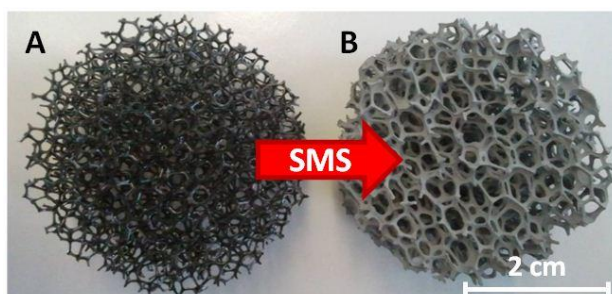


Figure 108. (A) Mousse de polyuréthane servant de template à la synthèse SMS d'une (B) mousse de β -SiC 5400 μm .

Cette voie de synthèse a comme principal avantage de permettre la synthèse de mousses primaires de β -SiC de surface spécifique intéressante pour la catalyse et dont la forme macroscopique, la taille d'alvéole et la porosité sont contrôlables, en jouant sur les conditions de synthèse et la morphologie de la préforme (figure 108).

Fournisseurs de mousses alvéolaires en SiC :

Outre la société SICAT, on peut aussi citer d'autres fournisseurs de mousses en SiC comme :

- ERG MATERIALS AND AEROSPACE : entreprise américaine spécialisée dans les mousses métalliques, céramiques et de carbone qui propose une gamme de mousses en α -SiC (DOCEL®), dont la surface spécifique est très faible (mesurée à $< 1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). <http://www.ergaerospace.com/>
- GRAFTECH INTERNATIONAL : entreprise américaine spécialisée dans le graphite de synthèse et les matériaux carbonés qui propose une gamme de mousses de carbone et de SiC. <http://www.graftech.com/>
- ULTRAMET : entreprise américaine spécialisée dans les mousses de carbone vitreux, sur lesquelles des céramiques (dont le SiC) ou des métaux peuvent être déposés par CVD ou CVI pour former des mousses secondaires. <http://www.ultramet.com/>
- CTI-SA : entreprise française spécialisée dans les filtres et les mousses en grains de α -SiC (80% de SiC et 20% de liants oxydes), de faible surface spécifique ($1-2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) <http://www.ctisa.fr>
- ACECHEMPACK TOWER PACKING : <http://www.tower-packing.com>
- DAHUA CASTING & NEW MATERIALS : <http://www.dhcasting.com/>
- CHINAJINTI : <http://www.ceramic-honeycombs.com/>

Chapitre 4. Etude des photocatalyseurs supportés sur mousses de β -SiC

La gamme de mousse proposée par ERG AEROSPACE et CTI-SA est de type α -SiC, et souffre d'une surface spécifique très faible, qui n'aide pas à l'accroche d'un revêtement à sa surface. Les mousses de ULTRAMET, quant à elles, sont produites par dépôt de SiC sur une mousse de carbone par CVD ou CVI à des températures entraînant une surface spécifique faible là aussi. Il semblerait donc qu'à l'heure actuelle, seul SICAT propose une gamme de mousse primaire de β -SiC.

2. Caractérisation des mousses de β -SiC

A l'échelle **macroscopique**, les mousses fournies par SICAT peuvent être caractérisées par leur taille moyenne d'alvéoles, de ponts et de cellules (tableau 25). **La porosité externe** (de cellule) des mousses de β -SiC est du même ordre que celle de la préforme en polyuréthane, soit environ de 95% pour des mousses dont la taille moyenne d'alvéole est de 5400 μm (figure 109). Les ponts en β -SiC constituant la structure alvéolaire de la mousse sont formés de particules de β -SiC agrégées.

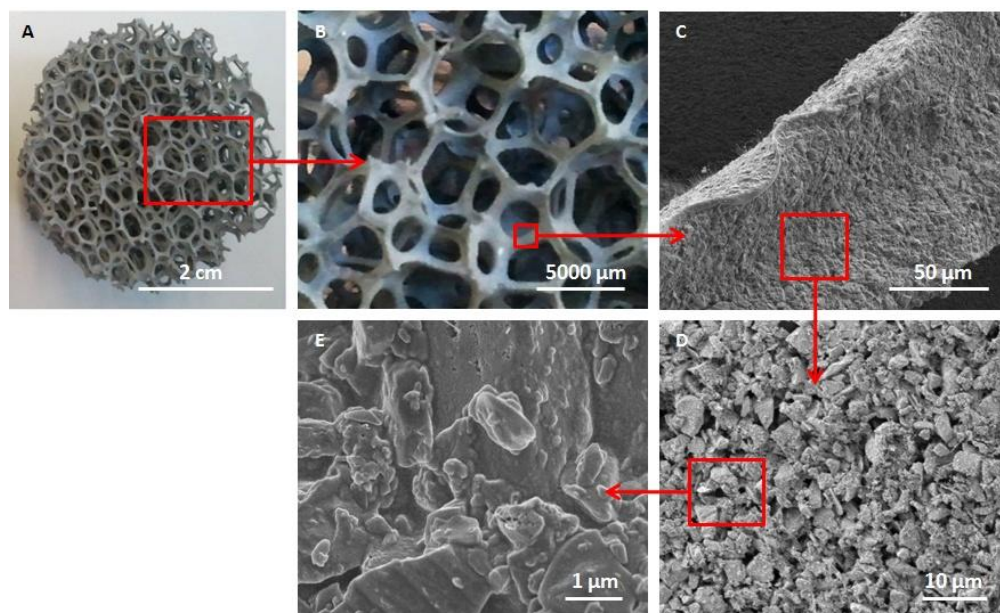
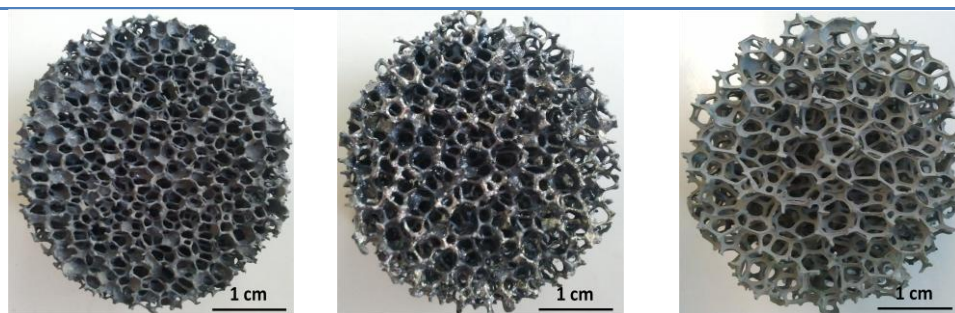


Figure 109. (A) et (B) Mousse alvéolaire de β -SiC, (C) (D) et (E) Surface d'un pont de mousse de β -SiC observée par microscopie électronique à balayage.



Taille moyenne des alvéoles (μm)	2900 ± 220	3600 ± 400	5400 ± 700
Taille moyenne des cellules (μm)	1400 ± 400	1600 ± 450	2300 ± 600
Taille moyenne des ponts (μm)	320 ± 50	450 ± 70	575 ± 80

Tableau 25. Caractéristiques macroscopiques des mousses de β -SiC.

La figure 110 présente le **diffractogramme des rayons X** d'une mousse alvéolaire en SiC, dont les principaux pics de diffraction sont caractéristiques du β -SiC de structure cubique

faces centrées (fiche JCPDS Moissanite-3C 1-1119, raie principale (111) à $2\theta = 35,7^\circ$), avec une taille de domaine de diffraction cohérente de l'ordre de 24 nm (loi de Scherrer). Le très léger épaulement à $2\theta = 34,1^\circ$ est caractéristique du plan (101) du polytype α -SiC de structure hexagonale. Des études précédentes ont mis en évidence par microscopie électronique à transmission la présence de défauts d'empilement dans la direction [111] du β -SiC. Le β -SiC possède alors un désordre unidimensionnel avec l'absence d'un ordre à longue distance dans la direction [111] et la succession sur de courtes distances des polytypes α et β du SiC²⁰³. L'absence de pic à $2\theta = 38,2^\circ$, correspondant au plan (103) de l' α -SiC et théoriquement de même intensité, confirmerait que seule une direction est concernée. Cette propriété, a priori liée au mode de croissance des domaines du β -SiC, est observée par d'ailleurs pour l'ensemble des matériaux synthétisés selon la méthode de synthèse à mémoire de forme, quelle que soit leur morphologie. Selon le rapport silicium sur carbone durant la synthèse, du silicium peut éventuellement être retrouvé sous forme d'impureté dans la mousse ($2\theta = 28,6^\circ$, $47,4^\circ$ et $56,2^\circ$).

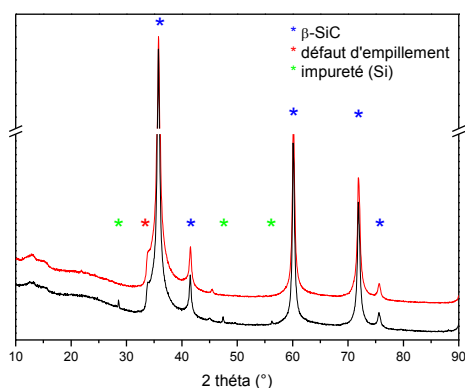


Figure 110. Diagrammes de diffraction des rayons X de mousses de β -SiC avec et sans impureté (silicium).

La figure 111 montre l'**isotherme d'adsorption et de désorption** d'une mousse de β -SiC, correspondant à un comportement de type II, caractéristique des solides méso et macroporeux. La surface spécifique mesurée selon le modèle BET est de $20 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, non microporeuse, par comparaison avec celle obtenue selon la méthode t-plot. La distribution poreuse réalisée à l'azote montre l'existence de mésopores (4-50 nm) ainsi que de macropores ($> 50 \text{ nm}$).

La porosité des ponts en β -SiC (ou porosité interne, par opposition à la porosité externe qui correspond à celle liée aux cellules), inexistante sur la préforme en polyuréthane, provient du changement de densité lors de la conversion du squelette carboné en carbure de silicium et du dégagement de monoxyde de carbone gazeux lors de la réaction. La détermination des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote donnent accès uniquement à la porosité spécifique des ponts, les résultats obtenus sont semblables à ceux obtenus sur des morphologies pulvérulentes de β -SiC.

²⁰³ N. Keller, C. Pham-Huu, M.-J. Ledoux, C. Estournes, J. Guille, *Influence of the preparation conditions on the synthesis of high surface area SiC for use as a heterogeneous catalyst support*, Journal of Materials Science, 1999, 34, 3189-3202.

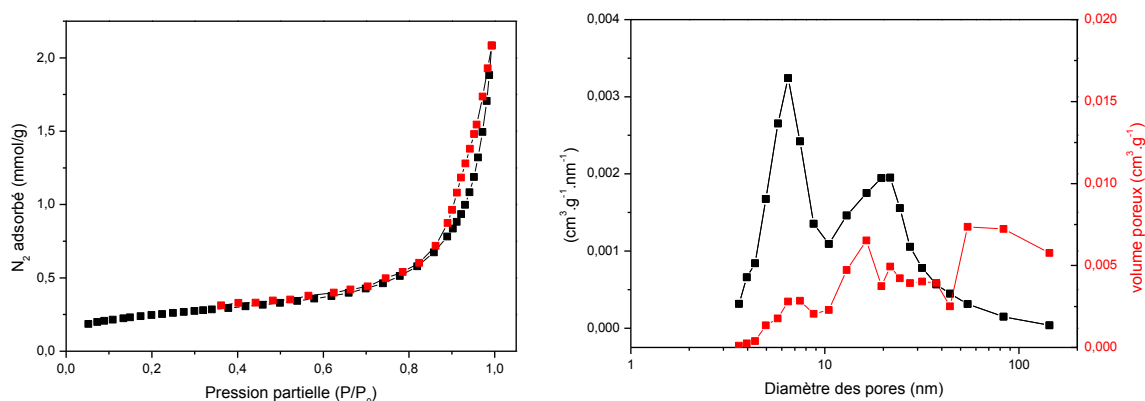


Figure 11. (g.) Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote (d.) distribution du volume poreux d'une mousse de β -SiC.

Les analyses par microscopie électronique à transmission (figure 112) et XPS (figure 113) de la surface des mousses de β -SiC obtenues par synthèse à mémoire de forme a mis en évidence la présence d'une fine couche d'épaisseur homogène (1-4 nm) composée de SiO_2 et de SiO_xC_y recouvrant partiellement la mousse²⁰⁴. Formée lors de la synthèse ou lors de la décarbonisation sous air, elle protège la mousse d'une oxydation massive au cœur du matériau. La nature mixte de cette phase de surface (SiO_2 et SiO_xC_y) est visualisée par analyse XPS. Des résultats similaires ont été rapportés par différents auteurs sur des carbures ou des nitrures de silicium^{205, 206, 207}, et différentes stœchiométries ont même été proposées ($\text{SiO}_{1,52}\text{C}_{0,6-1,05}$ pour Mozdzierz *et al.*²⁰⁸).

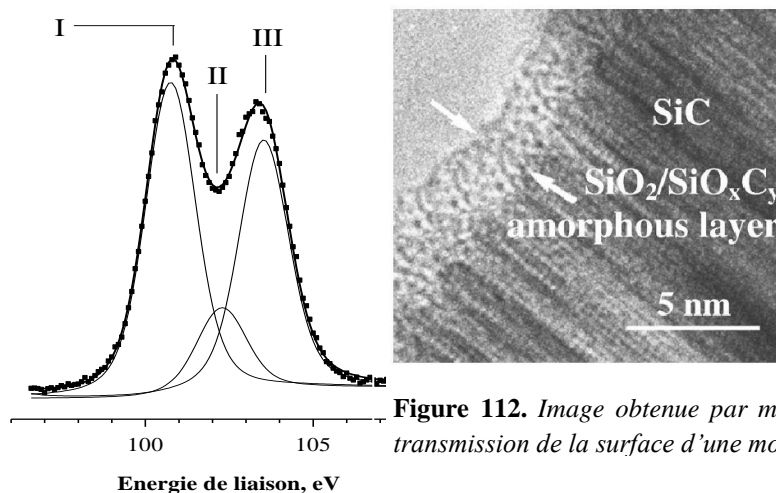


Figure 12. Image obtenue par microscopie électronique à transmission de la surface d'une mousse de β -SiC²⁰⁴.

Figure 113. Spectre XPS Si_{2p} du β -SiC obtenu par SMS. I : SiC, II : SiO_xC_y et III : SiO_2 .

²⁰⁴ N. Keller, F. Di Gregorio, C. Pham-Huu, V. Keller, *Towards the oxygenated phase coverage rate of β -SiC surface*, *Diamond & Related Materials*, 2008, 17, 1867-1870

²⁰⁵ R. Pampuch, W. Ptak, S. Jonas, J. Stoch, *Mat. Sci. Monographs*, 6 (1980) 435

²⁰⁶ L. Porte, A. Sarte, *Evidence for a silicon oxycarbide phase in the Nicalon silicon carbide fiber*, *Journal of Materials Science*, 1989, 24, 271-275

²⁰⁷ M.N. Rahaman, Y. Boiteux, L.C. de Jonghe, *Surface characterization of silicon nitride and silicon carbide powders*, *American Ceramic Society Bulletin*, 1986, 8, 1171-1176

²⁰⁸ N. Mozdzierz, M. Backaus-Ricout, D. Imhoff, *Proc. 13th Int. Congr. El. Micro.*, Les Editions de Phys. B, Jouffrey, Colliex (Eds.), 1994, p. 325

Il a été proposé par Keller *et al.* que cette phase amorphe pourrait être localisée principalement dans les pores du solide, dont la surface expose des plans à hauts indices de Miller, plus riches en défauts, et plus réactifs vis-à-vis de l'oxygène²⁰⁹. Cette couche de passivation de surface peut être considérée comme une couche naturelle de washcoat et pourrait ainsi jouer un rôle dans l'ancrage du photocatalyseur sur le support. Partie intégrante du support, elle évite les problèmes liés à la stabilité mécanique, que l'on peut rencontrer avec certains washcoats et certains monolithes.

La figure 114 présente l'évolution de la masse d'un échantillon de mousse en β -SiC lors d'une analyse thermogravimétrique sous air à $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, dont le profil obtenu se divise en 3 parties :

- **1** : entre 25°C et 600°C , les très faibles pertes de masse (0,5%) correspondent à la désorption d'eau de la surface du matériau à basse température et à la déshydroxylation de surface à plus haute température.
- **2** : à partir de 600°C , la perte de masse observée (2,5%) coïncide avec un dégagement de CO_2 , détecté par IR (doublet à 2360 cm^{-1} et 2320 cm^{-1} , 669 cm^{-1}), et résulte de l'oxydation du carbone résiduel présent dans la mousse de β -SiC après la synthèse SMS.
- **3** : à partir de 800°C , le gain de masse correspond à l'oxydation superficielle du SiC en SiO_2 .

L'épaisseur de la couche de passivation à la surface de la mousse peut être ainsi augmentée par traitement thermique sous air à une température supérieure à 800°C . Il est probable qu'elle soit alors plus homogène sur l'ensemble de la surface, et totalement sous forme de SiO_2 .

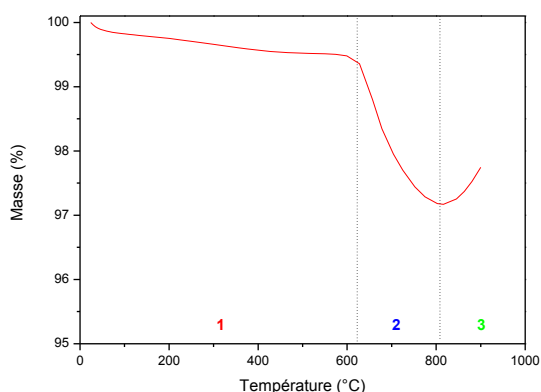


Figure 114. Analyse thermogravimétrique sous air d'un échantillon de mousse de β -SiC ($3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Diffusion de la lumière :

La structure ouverte des mousses permet la diffusion (ou transmission) de la lumière au sein du monolithe, avec une profondeur de pénétration qui dépend en première approximation

²⁰⁹ N. Keller, C. Pham-Huu, C. Estournès, M.J. Ledoux, *Low temperature use of SiC-supported NiS₂-based catalysts for selective H₂S oxidation: Role of SiC surface heterogeneity and nature of the active phase*, Applied Catalysis A: General, 2002, 234, 191-205

essentiellement de la taille moyenne des alvéoles. La source lumineuse émettant dans toutes les directions, de manière générale, l'irradiance est ainsi maximale au contact de la lampe, puis décroît exponentiellement dans l'air avec la distance lampe/point de mesure (figure 115).

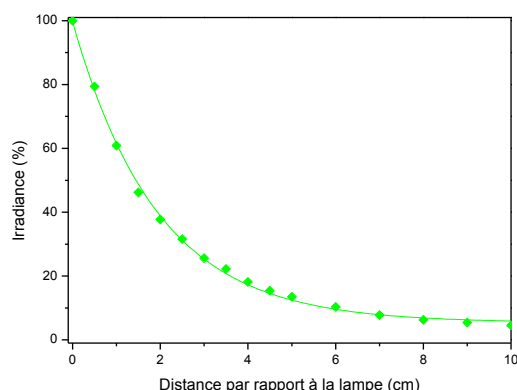


Figure 115. Variation de l'irradiance mesurée en fonction de l'éloignement vis-à-vis de la source (diffusion de la lumière dans l'air)

L'existence d'un gradient d'irradiance au sein de la mousse, résulte donc simultanément de la diffusion de la lumière dans l'air et de sa transmission à travers les alvéoles, liée à la morphologie de la mousse. On peut définir l'irradiance à une distance x (I_x) de la lampe comme le produit entre l'irradiance initiale (I_0) et deux coefficients de perte d'irradiance liée à la distance (C_d) et à la morphologie de la mousse (C_m).

$$I_x = I_0 * C_d * C_m \quad \text{éq. 106}$$

Mesurer l'irradiance directement dans les conditions d'utilisation du réacteur revient à déterminer la transmission de la lumière à travers la mousse de β -SiC, ce qui permet de comparer différentes mousses (1900, 2800 et 5400 μm) entre elles. La figure 116 montre que l'irradiance décroît en fonction de l'épaisseur x de la mousse, et peut être modélisée sous forme d'une courbe exponentielle décroissante de premier ordre, de forme :

$$I_x = I_0 * e^{-x/\varphi} \quad \text{éq. 107}$$

Où I_x représente l'irradiance à une distance x , I_0 l'irradiance au contact de la lampe, et φ le coefficient d'atténuation de l'irradiance en cm.

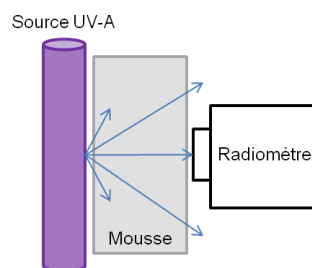
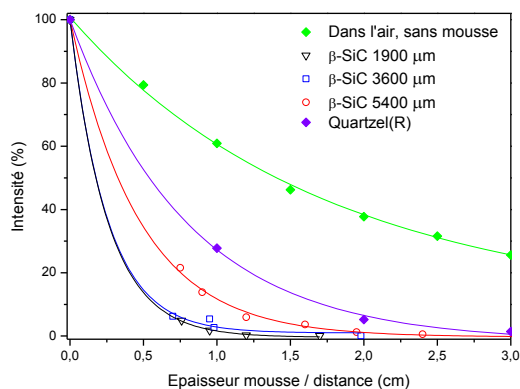


Figure 116. (g.) Transmission de la lumière dans les mousses de β -SiC pour différentes tailles d'alvéole (d.) schéma de la méthode de mesure de la transmission de la lumière

La réduction de l'intensité est d'autant plus importante que la taille moyenne d'alvéole est petite, ce qui est en accord avec les précédentes mesures réalisées sur des mousses en polyuréthane et carbone. Après 2 cm de mousse, l'irradiance reçue est presque nulle quelle que soit la taille d'alvéole des mousses de β -SiC.

Taille moyenne d'alvéole (μm)	1900	2800	5400	Quartzel®
Coefficient d'atténuation de l'irradiance ϕ (cm)	$0,25 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,06$

Tableau 26. Coefficient d'atténuation de l'irradiance selon la taille moyenne d'alvéoles des mousses de β -SiC et pour le média Quartzel®

Le tableau 27 ci-dessous montre la bonne reproductibilité des mesures de transmission de la lumière à travers les mousses de β -SiC de même taille moyenne d'alvéole (5400 μm). Les mesures effectuées sur une même mousse (4 cm de diamètre, 1,2 cm d'épaisseur, taille d'alvéole 5400 μm , 20 mesures) montrent que la transmission varie faiblement avec la localisation du détecteur à la surface de la mousse. Les légères variations résultent principalement de la variation de la taille d'alvéole et de la présence éventuelle d'alvéoles bouchées. Les mesures de transmission de la lumière réalisées sur 5 mousses différentes présentent des variations certes plus importantes, mais néanmoins modérées. La reproductibilité des synthèses des mousses de β -SiC est essentielle pour valider les tests d'activité photocatalytique. Les mesures montrent également que le positionnement exact des mousses autour de la lampe aura un impact peu significatif sur les performances, ce qui valide également les tests d'activités réalisés.

	Transmission dans 1,2 cm de mousse	Ecart type
sur une même mousse (20 mesures)	0,045	0,003 (6,6%)
sur 5 mousses différentes	0,045	0,008 (17,8%)

Tableau 27. Incertitude sur les mesures de transmission de la lumière (mousse de β -SiC, taille moyenne d'alvéole 5400 μm).

Connaitre la fraction absorbée par la mousse de β -SiC peut être nécessaire pour la modélisation d'un réacteur. Pour cela, on peut calculer en première approximation le rapport entre l'irradiance avec mousse et l'irradiance sans mousse. Cette correction permet de s'affranchir de la perte d'irradiance dans l'air et on obtient alors la courbe que l'on obtiendrait en utilisant une source de lumière sans perte d'intensité sur les distances de mesure (quelques centimètres), telle que par exemple une source de type laser (figure 117). Cependant, le profil obtenu, s'il ne diffère pas sensiblement du précédent, n'est pas directement représentatif de la fraction de la lumière reçue par un revêtement photocatalytique ancré sur la mousse selon sa localisation dans le monolithe.

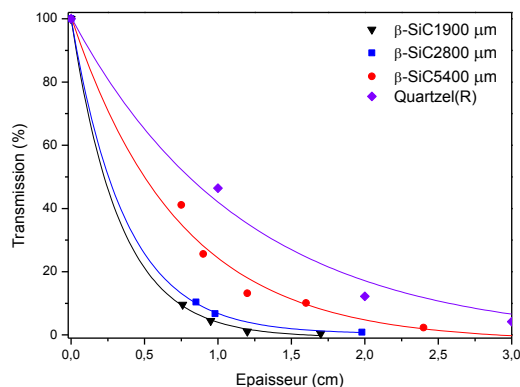


Figure 117. Transmission de la lumière pour différentes tailles d'alvéole des mousses de β -SiC et pour le média Quartzel®, après correction de la perte d'irradiance dans l'air.

Ces résultats confirment une des propriétés principales du média Quartzel®, sa bonne transmission des UV-A.

3. Tests d'activité photocatalytique en mode mono-passage

Cette section présente les travaux réalisés sur le pilote de test d'activité photocatalytique en mode mono-passage. Il présente les différentes méthodes d'imprégnation des mousses de β -SiC utilisées, les matériaux TiO_2/β -SiC obtenus, ainsi que leurs performances sous flux avec la MEC comme molécule modèle. Enfin, les matériaux les plus performants sont comparés dans un même réacteur opérant en mode de flux traversant (même longueur/volume de travail) au média Quartzel® et à un réacteur de type « wall-coated » fonctionnant en mode de lit léchant.

3.1. Méthode d'imprégnation des mousses

Avant imprégnation, les mousses de β -SiC sont lavées durant 30 min dans un bain à ultrasons contenant un mélange eau/éthanol à 50% chauffé à 50°C, puis séchées à l'étuve (110°C) durant une nuit, afin de nettoyer la surface des mousses des éventuels résidus de synthèse. Le centre de la mousse est creusé pour permettre le passage de la lampe dans la configuration annulaire concentrique (figure 118).

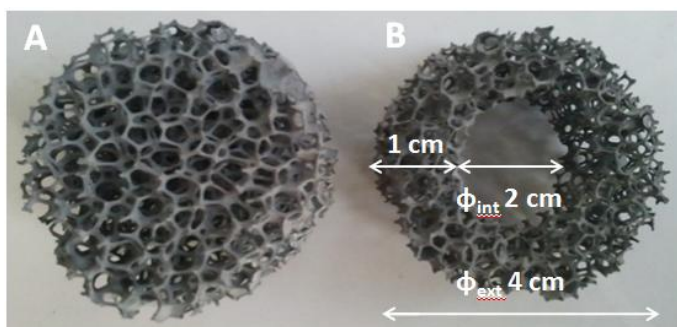


Figure 118. Dimension des mousses de β -SiC avant (A) et après (B) découpe.

Les mousses utilisées lors des tests photocatalytiques se présentent sous forme d'un monolithe cylindrique de $4 \text{ cm} \pm 0,1 \text{ cm}$ de diamètre, dont le centre est creusé sur $2 \text{ cm} \pm 0,2 \text{ cm}$ et d'une longueur de $2,2 \text{ cm} \pm 0,2 \text{ cm}$. Il permet le passage de la lampe centrale, tout en laissant une épaisseur de mousse d'environ 1 cm autour de la lampe. Cette épaisseur a été fixée afin de ne pas absorber la totalité de la lumière et de limiter les zones peu ou pas éclairées.

Pour les mousses imprégnées de **TiO₂ commercial**, la suspension d'imprégnation est préparée en dispersant le TiO₂ pulvérulent dans un solvant (en général l'éthanol) à une concentration entre 25 g.L^{-1} et 150 g.L^{-1} , sous agitation pendant une nuit (figure 119). La suspension est déposée sur la mousse par dip-coating en immergeant totalement la mousse durant 5 s, puis la mousse est séchée avec un flux d'air chaud (environ 60°C), pour éviter de colmater les alvéoles. Les étapes de trempe et de séchage se succèdent jusqu'à obtention de la masse désirée. La mousse est finalement séchée à l'étuve (110°C) durant une nuit pour évaporer le solvant résiduel.

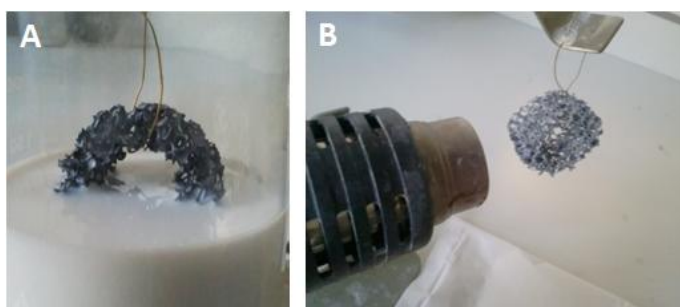


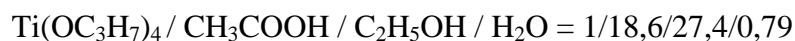
Figure 119. (A) Trempe des mousses dans la suspension d'imprégnation et (B) séchage intermédiaire des mousses imprégnées.

Dans le cas des **mousses imprégnées de TiO₂ sol-gel**, la méthode utilisée est celle développée au LMSPC par Natalie Amino-Kouamé lors de son travail de thèse sur l'emploi de mousses TiO₂/ β -SiC pour le traitement des eaux par photocatalyse²¹⁰, dont le protocole est le suivant:

- 20,5 mL de tétraisopropoxide de titane (ALDRICH, > 97%) sont dispersés dans 70 mL d'éthanol ultra pur (FLUKA, > 99,8%) sous agitation durant 30 min dans un ballon fermé pour éviter la présence d'humidité.
- Ensuite, un mélange de 74 mL d'acide acétique (ALDRICH, > 97%), de 40 mL d'éthanol ultra pur, et de 1 mL d'eau distillée est ajouté au goutte à goutte via une ampoule isobare.
- Après un mûrissement de 24h, les mousses sont imprégnées du sol par dip-coating (trempes successives) puis séchées durant une nuit à 100°C.
- Enfin, les mousses imprégnées sont calcinées sous air à 450°C durant 2h, puis rincées à l'eau pour éliminer les éventuels résidus de synthèse.

Le rapport molaire entre les différents réactifs de la synthèse est le suivant :

²¹⁰ N.A. Kouamé, D. Robert, V. Keller, N. Keller, C. Pham, P. Nguyen, *Preliminary Study of the use of β -SiC foam as photocatalytic support for water treatment*, *Catalysis Today*, 2011, 161, 3-7.



La méthode de **dépôt du TiO_2 par LbL** sur les mousses est celle optimisée successivement au LMSPC par Mathieu Grandcolas, Anne Roemer et Janina Moeller dans le cadre la fonctionnalisation de textiles par des nanoparticules de TiO_2 . Elle est adaptée au mousse de β -SiC avec le protocole opératoire suivant :

- la mousse de β -SiC est immergée dans une solution de polyéthylène imine (PEI)(BASF, 98%) à 8 g.L^{-1} dans de l'eau distillée pendant 15min, suivi de 3 lavages successif d'une durée de 3 min à l'eau distillée.
- ensuite, la mousse est plongée durant 15 min dans une suspension de TiO_2 à 5 g.L^{-1} dans un mélange eau/éthanol (50/50) dont le pH est ajusté à 9 par ajout d'hydroxyde d'ammonium, suivi là aussi de 3 lavages successifs de 3 min à l'eau distillée.

Cette alternance de trempes permet la formation d'une bi-couche. Elle est répétée autant de fois que souhaité.

3.2. Remarques préliminaires sur le choix du solvant

Le TiO_2 pulvérulent ne peut être déposé directement sur un support à l'état de poudre. Une méthode simple consiste à le disperser dans un solvant, puis à imprégner le support dans la suspension contenant le TiO_2 dispersé et à évaporer le solvant. Le choix du solvant dépend de nombreux paramètres comme son coût, sa toxicité, sa température d'évaporation et bien évidemment ses propriétés chimiques (organique, aqueux, polarité, viscosité ...). Dans un souci de transfert technologique le plus aisé possible, notre étude s'est limitée aux solvants entraînant le moins de contrainte en termes de coût et de sécurité, comme l'eau, l'acétone, l'éthanol et le mélange eau/éthanol à 50% volumique.

La figure 120 montre l'évolution de la teneur en TiO_2 UV100 des mousses TiO_2/β -SiC ($5400 \mu\text{m}$) en fonction du nombre de trempes dans la suspension d'imprégnation (TiO_2 UV100 à 50 g.L^{-1}) pour différents solvant :

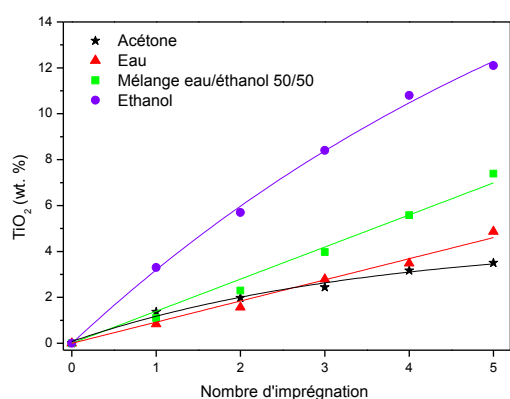


Figure 120. Teneur en TiO_2 des mousses UV100/ β -SiC ($5400 \mu\text{m}$) en fonction du nombre d'imprégnation ($\text{UV100 } 50 \text{ g.L}^{-1}$) pour différents solvants.

L'éthanol est le solvant qui permet de déposer le plus de TiO_2 par imprégnation. Pour un même nombre de trempes (5), la teneur des mousses avec l'éthanol comme solvant (~12%) est deux fois plus importante qu'avec le mélange eau/éthanol (~7%), et trois/quatre fois plus importante qu'avec de l'eau distillée (~4%) ou de l'acétone (~3%).

L'observation au MEB de la surface des mousses de $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ après deux imprégnations dans une suspension de TiO_2 UV100 à 50 g.L^{-1} dans différents solvants est présentée dans la figure 121. A faible grossissement, on observe que l'ensemble de la mousse est recouverte après 2 imprégnations, quel que soit le solvant. La morphologie des revêtements est globalement la même, quel que soit le solvant. Dans le cas de l'acétone, le revêtement est légèrement fissuré en raison de l'évaporation rapide, à plus basse température, du solvant. Cette observation a déjà été réalisée lors du dépôt de TiO_2 P25 dispersé dans de l'acétone sur des mousses de polyuréthane²¹¹. A noter qu'il est possible de réduire la formation de fissures dans le cas des mousses de polyuréthane en réalisant l'imprégnation et l'évaporation progressive du solvant à basse température (0-4°C).

L'éthanol a été choisi comme solvant pour le reste de cette étude pour des raisons pratiques et de transfert de technologie : il permet de déposer plus de TiO_2 que les autres solvants pour un même nombre de trempes, il s'évapore à une température inférieure à celle de l'eau sans engendrer trop de craquelure dans le revêtement, tout en étant bon marché et peu toxique.

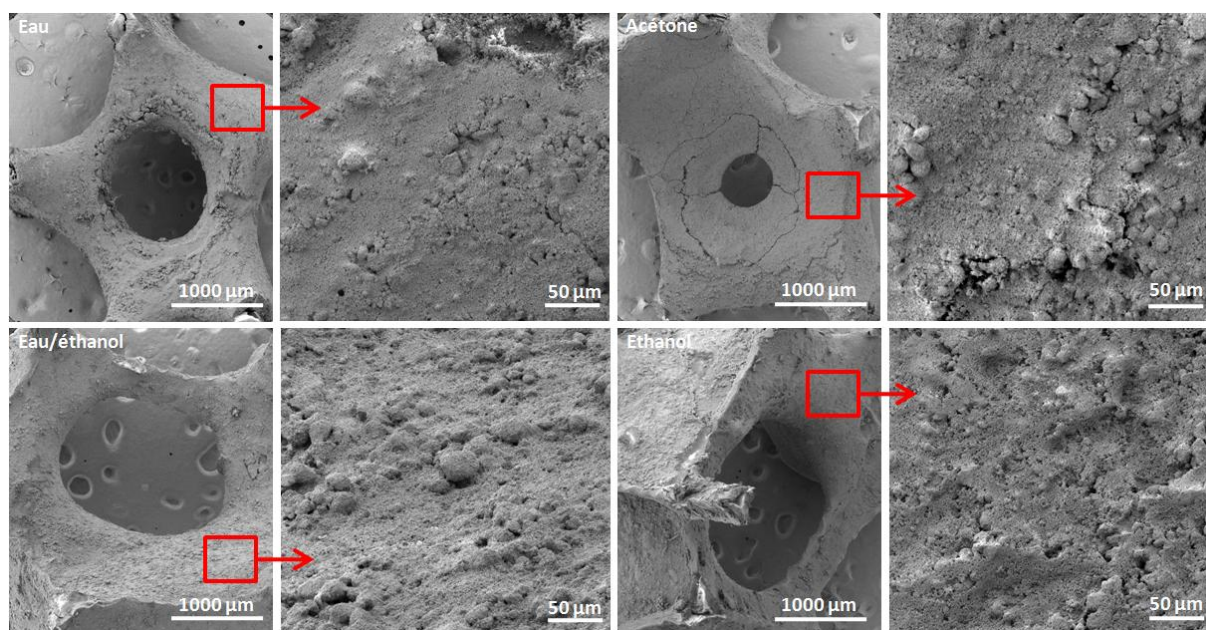


Figure 121. Clichés MEB de mousses de $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ imprégnées de TiO_2 UV100 (2 trempes, 50 g.L^{-1}) dispersé dans différents solvants.

²¹¹ N. Würtz, N. Keller, V. Keller, LMSPC, résultats non publiés, 2008

Influence de la concentration de la suspension

La figure 122 montre l'augmentation de la teneur en TiO_2 (UV100 dans de l'éthanol pur) d'une mousse de β -SiC ($5400 \mu\text{m}$) en fonction du nombre d'imprégnation pour différentes concentrations (25 à 150 g.L^{-1}).

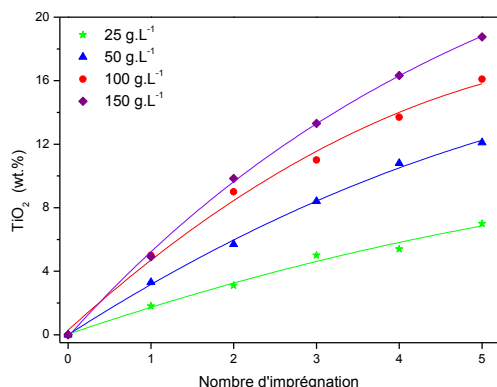


Figure 122. Teneur en TiO_2 des mousses UV100/ β -SiC ($5400 \mu\text{m}$) en fonction du nombre d'imprégnation dans une suspension de TiO_2 de 25 à 150 g.L^{-1} .

La quantité déposée à chaque trempe est d'autant plus importante que la solution est concentrée. Cependant, la masse déposée avec une solution à 100 g.L^{-1} n'est pas 2 fois plus importante que celle déposée à 50 g.L^{-1} : au-delà de 50 g.L^{-1} (pour l'UV100 dans de l'éthanol pur), la solution commence à saturer et le dioxyde de titane n'est plus dispersé convenablement dans la solution et sédimente.

Une concentration de 100 g.L^{-1} a été fixée pour le reste de cette étude. Elle est un bon compromis entre masse déposée et accroche du TiO_2 sur la mousse (résultats non présentée ici).

3.3. Incertitude et reproductibilité

Les tests d'activité photocatalytique des mousses alvéolaires imprégnées de TiO_2 ont été réalisés avec la **MEC comme molécule modèle**, de préférence à l'ammoniac ou au sulfure d'hydrogène dont les intermédiaires de réaction ou le produit final de l'oxydation désactivent le photocatalyseur.

Tout d'abord, **une expérience témoin** a été réalisée sur des mousses de β -SiC seules, non imprégnées de TiO_2 , afin de vérifier qu'elles n'interviennent pas lors de la dégradation du polluant. L'absence de dioxyde de carbone ou d'acétaldéhyde en phase gazeuse en sortie de réacteur sous irradiation UV-A confirme l'absence d'activité catalytique ou photocatalytique des mousses de β -SiC, ainsi que l'absence de photolyse de la MEC sous UV-A.

La reproductibilité des tests d'activité photocatalytique des photocatalyseurs supportés sur mousse de β -SiC a été évalué lors de tests réalisés sur cinq monolithes de β -SiC différents, imprégnés d'une même quantité de TiO_2 (12% en masse), dans les conditions suivantes :

- Concentration : 1100 ppm (3245 mg.m⁻³)
- Masse de catalyseur : 12 wt.%
- 1 mousse de β -SiC 5400 μ m (longueur : 2,2 cm, Φ_{EXT} : 4 cm, Φ_{INT} : 2 cm)
- Température : 50°C (chauffage causé par la lampe)
- Humidité relative : environ 50%
- Débit : 440 mL.min⁻¹
- Vitesse : 0,7 cm.s⁻¹
- Temps de séjour : 3 s
- Pression atmosphérique
- Lampe : 8W
- Irradiance UV-A : 5,4 mW.cm⁻²

Chaque monolithe de mousse est unique : il peut ainsi développer une surface géométrique, des propriétés de transmission de la lumière qui diffèrent plus ou moins d'un échantillon à l'autre, selon la qualité et la reproductibilité de la voie de synthèse. L'objectif de ces tests est donc de déterminer l'impact de ces différences sur les performances sous flux, tout autre paramètre fixe. Le tableau 28 présente les résultats moyens obtenus sur 5 mousses différentes et l'écart type calculé, qui correspond à 8%, 3,5% et 9,2%, respectivement pour la conversion, la sélectivité en CO₂ et le taux de minéralisation en CO₂. La préparation des matériaux photocatalytiques supportés et leur méthode sont donc bien reproductibles, puisque les écarts types sont du même ordre que pour les tests de photocatalyseurs pulvérulents en mode « wall-coated ».

5 Mousses	Taux de dégradation (%)	CO ₂ (ppm)	Acétaldéhyde (ppm)	Sélectivité CO ₂ (%)	Sélectivité acétaldéhyde (%)	Taux de minéralisation en CO ₂ (%)
Moyenne	28,9	600	120	49,0	19,7	14,2
Ecart type	2,3 (\pm 8%)	57 (\pm 9,6%)	15,6 (\pm 13%)	1,7 (\pm 3,5%)	2 (\pm 10,1%)	1,3 (\pm 9,2)

Tableau 28. Incertitudes calculées sur 5 tests réalisés sur 5 mousses différentes (TiO₂/ β -SiC 10% en masse)

Bien que cette incertitude ait été calculée pour des mousses de β -SiC dont la taille moyenne d'alvéoles est de 5400 μ m, on peut considérer qu'elle est généralisable aux mousses de β -SiC obtenues par synthèse à mémoire de forme de taille moyenne d'alvéoles différente (2900 et 3600 μ m).

3.4. Influence de la nature du photocatalyseur

Comme nous avons montré que le seuil de densité surfacique en TiO₂ dans un réacteur de type « wall-coated » (couches minces de TiO₂) fonctionnant en mode de lit léchant pouvait varier selon le type de TiO₂, nous allons maintenant étudier l'influence de la quantité de TiO₂ déposée sur les mousses de β -SiC sur les performances sous flux, pour différentes sources de TiO₂ et différentes méthodes d'imprégnation.

Plutôt que de raisonner en fonction de la masse de TiO₂ déposée (mg), nous avons préféré raisonner en fonction de la teneur en TiO₂ (%) des TiO₂/ β -SiC, qui équivaut à la masse de TiO₂ déposée divisée par la masse totale de la mousse de TiO₂/ β -SiC. Cette voie de calcul permet de prendre en compte les disparités entre les monolithes de mousse dont la masse et la

surface géométrique peuvent varier après découpe : 50 mg de TiO_2 sur une mousse de 2850 mg (1,8% en masse) ne représente pas la même épaisseur de revêtement TiO_2 que 50 mg sur une mousse de 3250 mg (1,5% en masse).

Les tests d'activité photocatalytique des différents TiO_2 supportés sur mousse de β -SiC ont tous été réalisés dans les mêmes conditions suivantes :

- Concentration : 1100 ppm (3245 mg.m^{-3})
- Masse de catalyseur : 0-30 wt. %
- 1 mousses de β -SiC $5400 \mu\text{m}$ (longueur : 2,2 cm, Φ_{EXT} : 4 cm, Φ_{INT} : 2 cm)
- Température : 50°C (chauffage causé par la lampe)
- Humidité relative : environ 50%
- Débit : 440 mL.min^{-1}
- Vitesse : $0,7 \text{ cm.s}^{-1}$
- Temps de séjour : 3 s
- Pression atmosphérique
- Lampe : 8W
- Irradiance UV-A : $5,4 \text{ mW.cm}^{-2}$

TiO_2 commerciaux déposés par imprégnation en voie humide.

Suite aux tests préliminaires réalisés avec des photocatalyseurs pulvérulents (voir chapitre 3), les TiO_2 P25, PC500 et UV100 ont été retenus pour poursuivre l'étude des photocatalyseurs commerciaux. Différentes mousses de β -SiC ($5400 \mu\text{m}$) ont été imprégnées à des teneurs en TiO_2 P25, PC500 et UV100 variant de 0 à 30% en masse (figure 123).

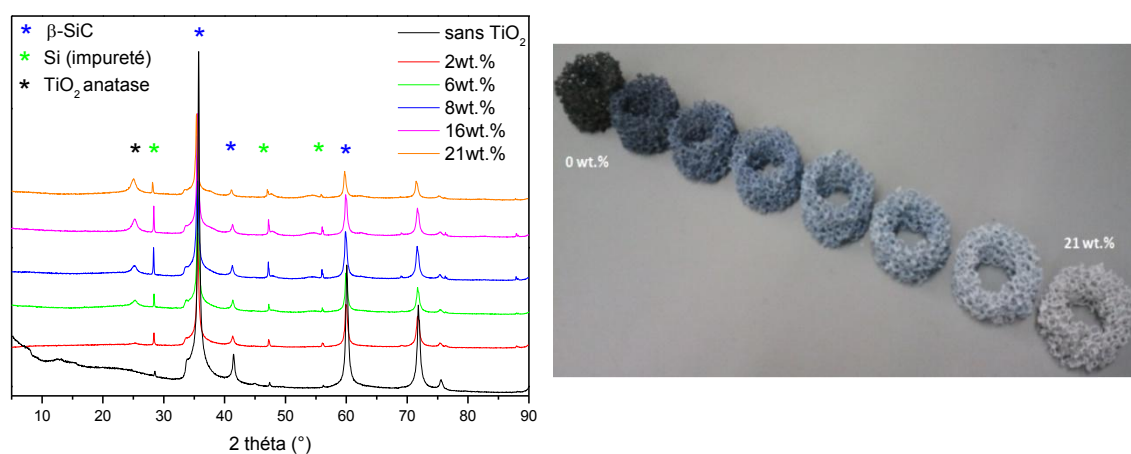


Figure 123. Diffractogrammes des rayons X (g.) et aspect (d.) des mousses de β -SiC à différentes teneurs en TiO_2 UV100.

A l'échelle macroscopique, on observe qu'après imprégnation, la mousse de β -SiC (grise/noire initialement) tend à prendre progressivement la couleur blanche du TiO_2 lorsque la quantité déposée augmente. A l'échelle microscopique, les clichés MEB (figure 124) montrent qu'après imprégnation, la surface rugueuse du β -SiC est intégralement recouverte de petits agglomérats de TiO_2 . Selon la teneur en TiO_2 , l'épaisseur du revêtement formé peut varier de la dizaine à la centaine de microns.

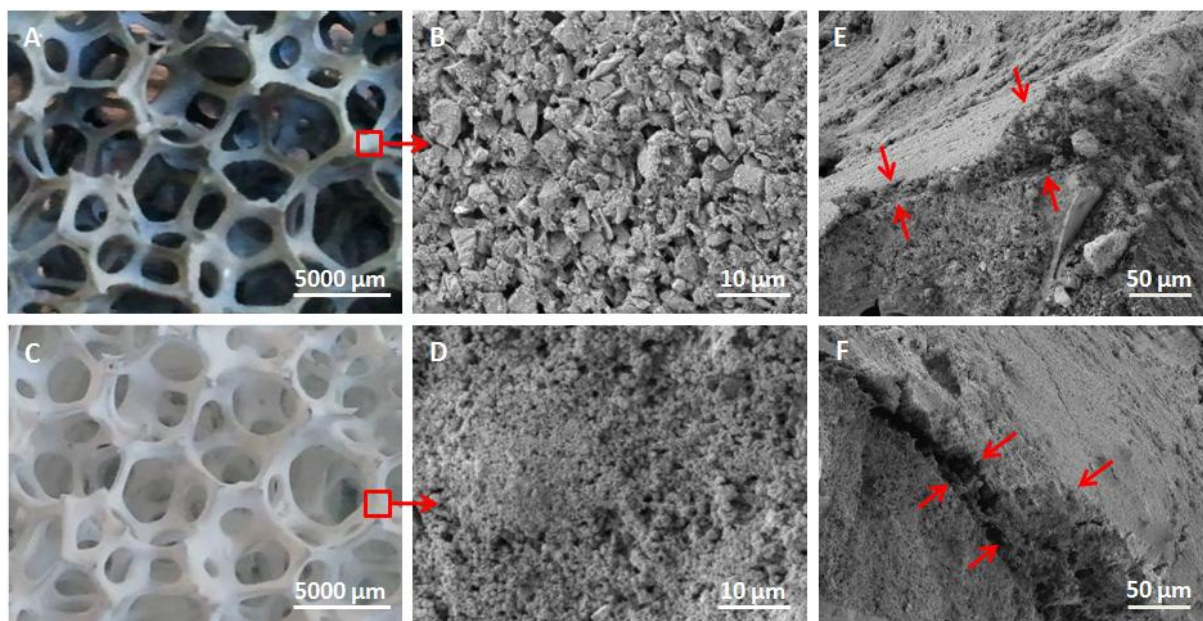
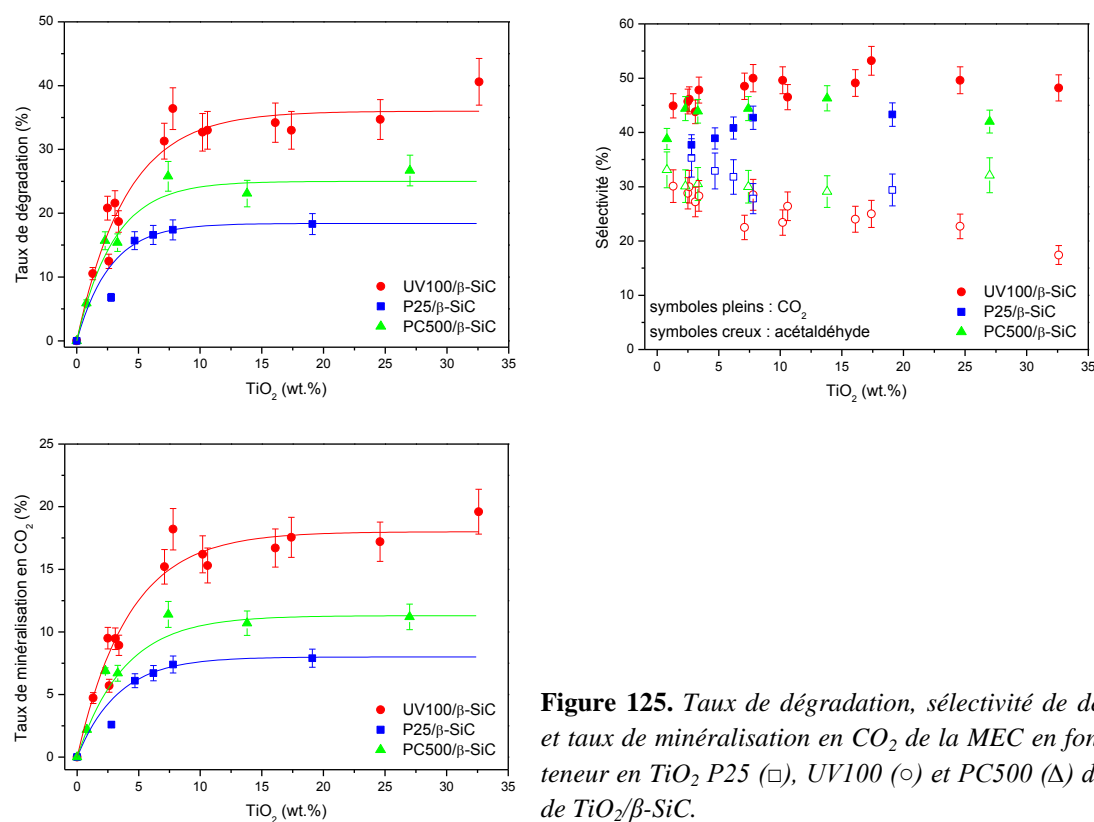


Figure 124. Mousse de β -SiC avant (A, B) et après (C, D) imprégnation de TiO_2 UV100 (26,7% en masse). Mousses UV100/ β -SiC à 6% (E) et 16% (F) en masse.

La figure 125 présente les performances sous flux des TiO_2 supportés sur mousse de β -SiC en termes de taux de dégradation de la MEC, de sélectivité de dégradation, et de taux de minéralisation en CO_2 .



L'évolution générale des performances en fonction de la teneur en TiO_2 est la même que celle observée lors des tests des photocatalyseurs pulvérulents sous forme de couches minces :

- les taux de dégradation et de minéralisation augmentent avec la teneur en TiO_2 jusqu'à atteindre un plateau
- la sélectivité en acétaldéhyde chute au profit de celle en dioxyde de carbone. Comme lors des tests sur poudres, l'effet est moins marqué pour les sélectivités

Les taux de dégradation et de minéralisation peuvent être modélisés par une courbe exponentielle de premier ordre de type :

$$y = y_0 - y_0 * e^{x/-\tau} \quad \text{éq. 108}$$

Où y représente le taux de dégradation/minéralisation en CO_2 , x la teneur en TiO_2 , y_0 le taux de dégradation/minéralisation stabilisé une fois le palier atteint, et τ la constante liée au revêtement en TiO_2 .

Le tableau 29 présente les constantes liées au TiO_2 ainsi que les taux de dégradation et de minéralisation une fois le palier atteint qui permettent de classer les TiO_2 du plus actif au moins actif, c'est-à-dire du plus efficace au moins efficace : UV100 (37%/18%) > PC500 (25,5%/11,3%) > P25 (19,3%/8%).

TiO_2	P25	PC500	UV100
Taux de dégradation sur le plateau (y_0) (%)	19,4	25,5	36,0
Coefficient τ (wt.%)	2,7	3,1	4,0
Taux de minéralisation sur le plateau (y_0) (%)	8,0	11,3	18,0
Coefficient τ (wt.%)	3,3	3,8	4,2

Tableau 29. Taux de dégradation et de minéralisation de la MEC sur le plateau, et constantes τ correspondantes (en wt.%) liées aux revêtements des TiO_2 commerciaux.

Les mousses UV100/ β -SiC permettent d'obtenir une sélectivité en dioxyde de carbone (47% à 51%) supérieure à celles obtenues sur les mousses PC500/ β -SiC (41% à 49%) et sur les mousses P25/ β -SiC (38% à 46%). Inversement, la sélectivité en acétaldéhyde est plus faible (29% à 18%), alors qu'elle est de 32% à 22% avec les mousses PC500/ β -SiC, et de 33% à 24% avec les mousses P25/ β -SiC.

Le tableau 30 présente le bilan du carbone en tenant compte des sélectivités en CO_2 et en acétaldéhyde. Globalement, 70% du carbone initialement contenu dans la MEC se retrouve après dégradation sous forme de dioxyde de carbone ou d'acétaldéhyde en phase gazeuse en sortie de réacteur, quel que soit le photocatalyseur. Un même ordre de grandeur avait été calculé lors des tests des photocatalyseurs non supportés.

TiO ₂	P25	UV100	PC500
Sélectivité en CO ₂ (%)	46,2	51,1	48,9
Sélectivité en acétaldéhyde (%)	23,9	17,9	22,2
Total (%)	70,1	69,0	71,1
Autre (%)	29,9	31,0	28,9

Tableau 30. Bilan des sélectivités de dégradation de la MEC obtenues sur les revêtements des différents photocatalyseurs commerciaux supportés pour une teneur en TiO₂ de 30% en masse.

Le tableau 31 compare les performances sous flux des photocatalyseurs commerciaux pulvérulents et supportés. Le TiO₂ UV100 est choisi comme photocatalyseur de référence dont **les performances en termes de taux de dégradation et de minéralisation en CO₂ sont alors normalisées à 100%**.

TiO ₂	Pulvérulent		Supporté	
	Dégradation	Minéralisation	Dégradation	Minéralisation
UV100	100	100	100	100
PC500	73,5	69	70,8	62,7
P25	57,3	45,2	57,4	44,4

Tableau 31. Performances sous flux des TiO₂ P25 et PC500 pulvérulents et supportés à titre de comparaison avec le TiO₂ UV100.

Sous forme pulvérulente et supportée, le TiO₂ PC500 atteint respectivement à 73,5% et 70,8% des performances du TiO₂ UV100 en termes de taux de dégradation, et respectivement 69% et 62,7% en termes de taux de minéralisation en CO₂. Quant au TiO₂ P25, ses performances en termes de taux de dégradation correspondent à 57,3% et 53,4% de celles obtenues avec le TiO₂ UV100 respectivement sous forme pulvérulente et supportée, et pour la minéralisation en CO₂ à respectivement 45,2% et 44,4%.

Ces résultats quasi équivalents montrent que les performances relatives des différents photocatalyseurs sont identiques pour les deux modes de test, en mode de lit léchant sous forme de couches déposées sur la paroi du réacteur, ou en mode de flux traversant, avec un média photocatalytique structuré en β -SiC. En outre, le support a ici un rôle purement passif, inerte, d'un point de vue photocatalytique.

L'ajout de TiO₂ permet d'améliorer les performances jusqu'à atteindre un palier. Cependant, l'ajout progressif de TiO₂ entraîne l'épaississement du dépôt, qui peut atteindre plusieurs centaines de micromètres et colmater certaines des fenêtres les plus étroites, comme le montre la figure 126 pour la mousse chargée à 43,6%. Au-delà de 25% en masse en TiO₂, les alvéoles les plus petites, dont le diamètre peut être inférieur à 1000 μ m voient leur taille se réduire pour être totalement obstruées comme sur l'échantillon à 43,6% en masse. De plus, l'accroche mécanique du TiO₂ dans ces conditions est considérablement réduite.

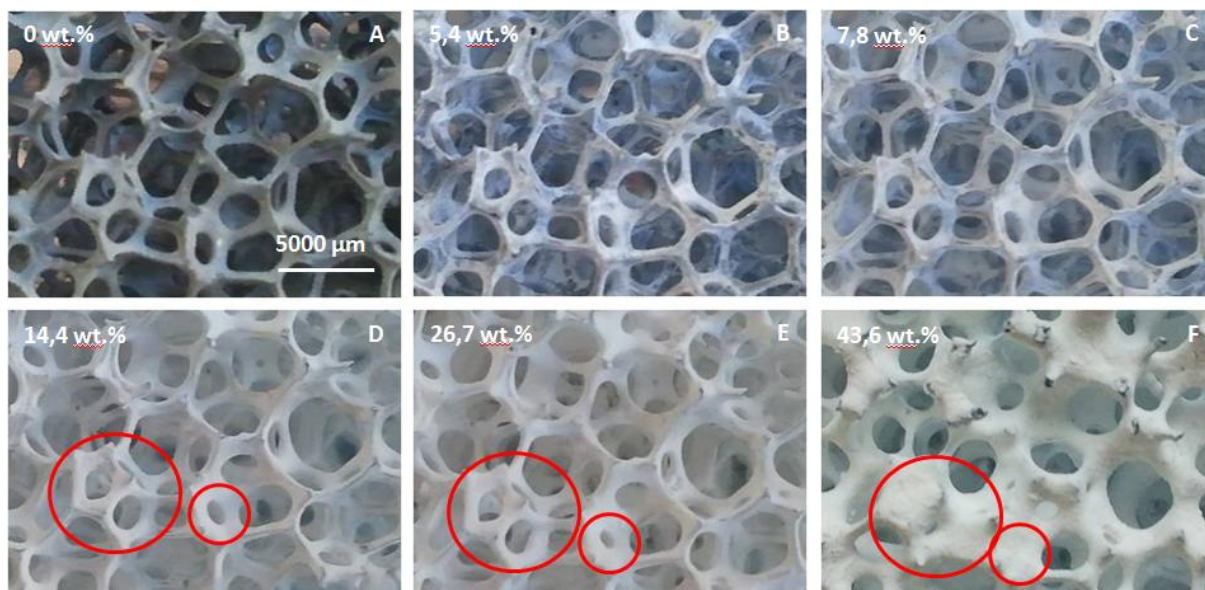


Figure 126. Influence de la masse de TiO_2 UV100 sur une même mousse de β -SiC 5400 μm , mise en évidence du colmatage progressif des alvéoles.

En toute logique, ce colmatage progressif des alvéoles, visible à l'œil nu, devrait engendrer une réduction de la transmission de la lumière de la mousse après imprégnation. La figure 127 montre l'évolution de l'irradiance transmise à travers une mousse de β -SiC (5400 μm) de 0,5 cm d'épaisseur, pour différents teneurs en TiO_2 . La transmission est ainsi normalisée à 100% pour une mousse nue, sans TiO_2 . Afin de tenir compte des possibles variations importantes de transmission d'une mousse à l'autre, ces mesures ont été réalisées sur des mousses différentes pour chaque masse afin de prendre en compte les variations de transmission d'une mousse à l'autre.

$$\text{Irradiance transmise} = \frac{\text{Irradiance avec photocatalyseur}}{\text{Irradiance sans catalyseur}} * 100 \quad \text{éq. 109}$$

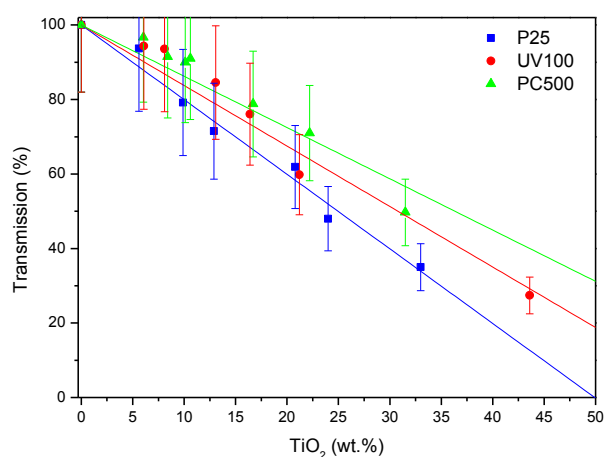


Figure 127. Transmission de la lumière à travers une mousse de β -SiC (5400 μm) en fonction de la teneur des mousses en TiO_2 P25 (\square), UV100 (\circ) et PC500

Ces résultats montrent que le dépôt de dioxyde de titane sur la mousse réduit effectivement la transmission des UV-A à travers la mousse, et ce même à basse teneur. Cette réduction est relativement importante, même à des teneurs en TiO_2 faible, puisque qu'on mesure une perte

de 10% à 20% de l'irradiance sur des mousses à 10% en masse seulement. Pour une même masse déposée, la réduction est légèrement plus importante avec le TiO_2 P25 qu'avec les TiO_2 PC500 et UV100. Cette propriété du revêtement en TiO_2 P25 a aussi été observée lors de la mesure de transmission de la lumière au travers d'une couche mince de TiO_2 .

Augmenter la quantité de TiO_2 à la surface de la mousse de β -SiC influence donc positivement l'activité photocatalytique, en augmentant le nombre de sites actifs, mais cela tend à réduire la transmission des UV-A au sein de la structure, et donc l'irradiance reçue par les particules de TiO_2 . Le palier de performance en flux n'est donc pas seulement lié à un effet d'écrantage des couches inférieures du revêtement, mais aussi à la diminution générale de l'irradiance : le gain lié à l'ajout de TiO_2 est compensé par la réduction d'irradiance. Il est tout à fait probable qu'à des teneurs beaucoup trop importantes (> 40% en masse), les performances sous flux chutent en raison du colmatage des alvéoles et de l'augmentation de la fraction non éclairée du revêtement.

Pour les teneurs inférieures à celles pour lesquelles le palier est observé, les résultats obtenus semblent montrer que les différences de performances entre les TiO_2 s'expliquent de la même manière, sous forme pulvérulente (lit léchant), ou supporté (lit traversant). Il semble ainsi que la différence en termes de transmission de la lumière dans les mousses (mesurée pour 0,5 cm de mousse) soit moins significatif que les autres paramètres. Ceci est d'autant plus vrai que l'épaisseur de mousse traversée augmente, pour laquelle la transmission de la mousse nue, sans TiO_2 , est déjà plus faible. Comme dans le cas du réacteur en verre, les différences de transmission peuvent à priori résulter de morphologies différentes pour les dépôts de TiO_2 , dues à leur agrégation et leur taille de particules différentes.

La valeur seuil observée dépend de la nature du TiO_2 déposé, et varie entre 12% et 16% en masse pour des mousses de β -SiC (5400 μm), ce qui équivaut à 500-600 mg de TiO_2 sur une mousse 5400 μm ($\Phi_{\text{EXT}} = 4$ cm, $\Phi_{\text{INT}} = 2$ cm, longueur = 2,2 cm).

TiO₂ sol-gel synthétisé sur les mousses de β -SiC:

Des mousses de β -SiC (5400 μm) ont été imprégnées de différentes quantités de TiO_2 sol-gel (0% à 22% en masse). La figure 128 montre l'aspect des mousses lors des différentes étapes d'imprégnation et synthèse du TiO_2 . Même à 20% en masse en TiO_2 , les mousses de TiO_2/β -SiC conserve la couleur grisée du β -SiC, ce qui diffère des mousses imprégnées de TiO_2 commerciaux.

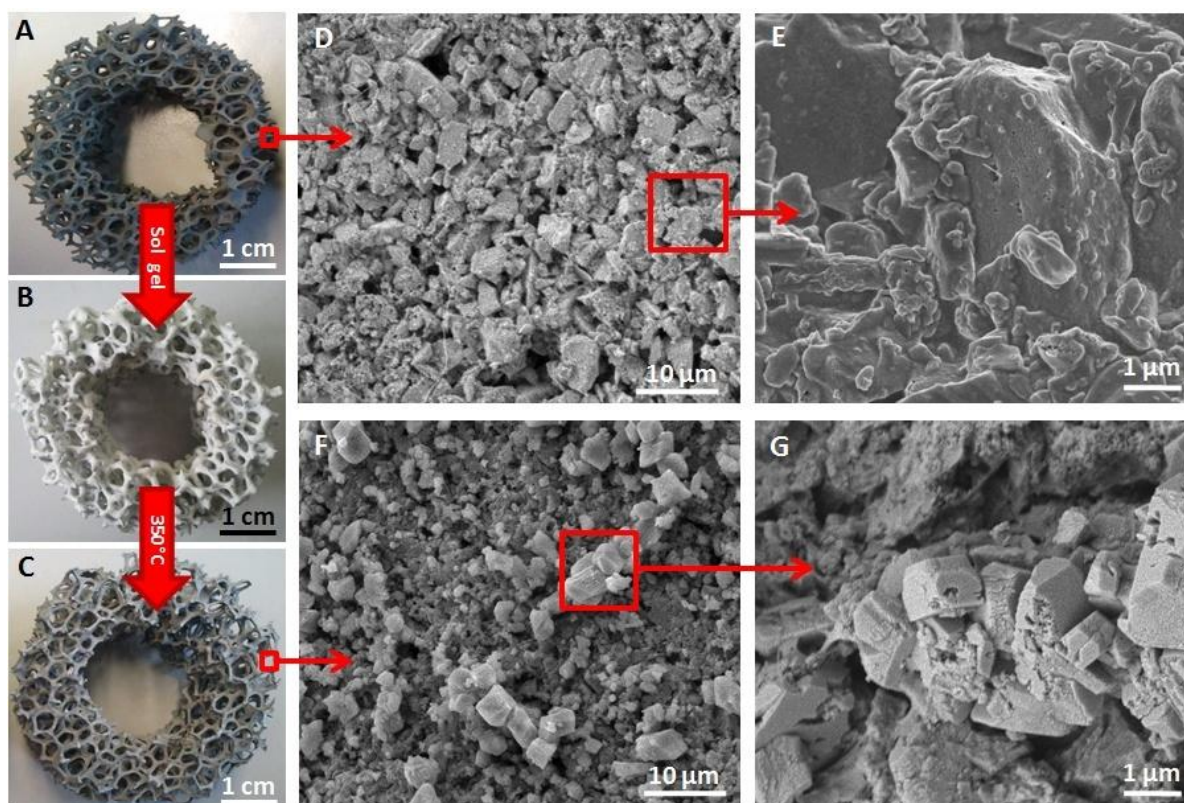


Figure 128. *Mousses de β -SiC (A) nue, (B) après imprégnation de la solution sol-gel et séchage, (C) après calcination à 450°C sous air durant 2 heures.*

L'analyse du diffractogramme des rayons X d'une mousse TiO_2/β -SiC à 8% et 20% en masse (figure 129) montre que le TiO_2 synthétisé par la méthode sol-gel est de type anatase, dont la taille de domaine de diffraction cohérente est d'environ de respectivement 15 et 30 nm.

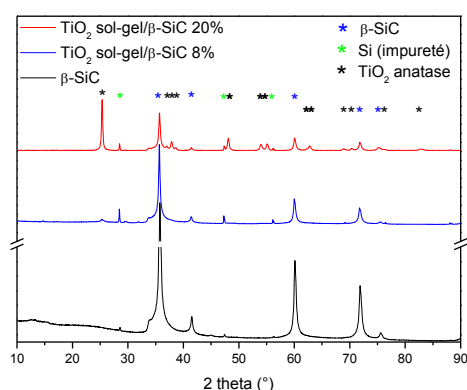


Figure 129. *Diffractogramme des mousses de β -SiC avant et après imprégnation par du TiO_2 sol-gel.*

La figure 130 présente les performances sous flux des mousses imprégnées à différentes teneurs en TiO_2 sol-gel. Comme pour les mousses imprégnées de TiO_2 commerciaux, les performances sous flux des mousses imprégnées de TiO_2 sol-gel augmentent avec la teneur en TiO_2 avant d'atteindre un palier. Le palier de taux de dégradation est atteint vers 15% en masse.

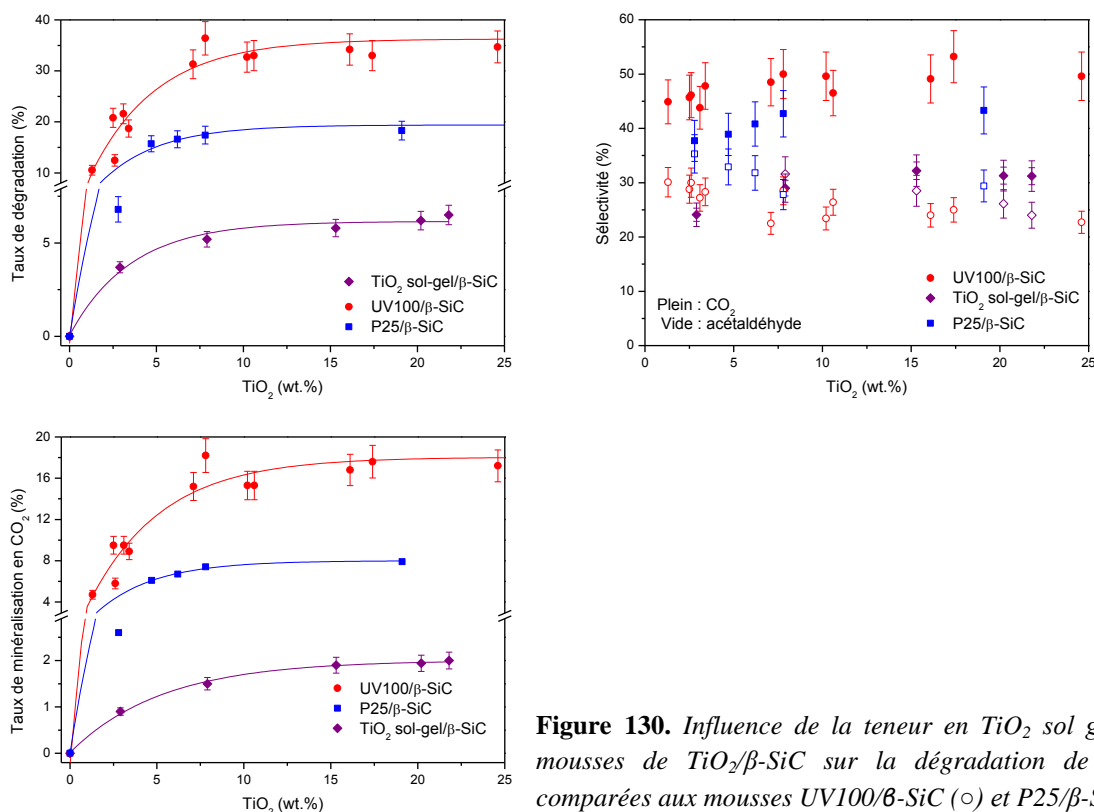


Figure 130. Influence de la teneur en TiO_2 sol gel (\diamond) des mousses de $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ sur la dégradation de la MEC, comparées aux mousses UV100/ $\beta\text{-SiC}$ (\circ) et P25/ $\beta\text{-SiC}$ (\square).

L'activité photocatalytique des mousses TiO_2 sol-gel/ $\beta\text{-SiC}$ est 3 fois inférieure à celle des mousses P25/ $\beta\text{-SiC}$ en termes de taux de dégradation (6,1% pour 19,4%) et 4 fois en termes de taux de minéralisation (2% pour 8%). Elle est 6 fois inférieure à celles des mousses UV100/ $\beta\text{-SiC}$ en termes de taux de dégradation (6,1% pour 36%), et 9 fois inférieure en termes de taux de minéralisation (2% pour 18%). La sélectivité en CO_2 croît de 25,6% à 33,2% (47% à 51% pour UV100/ $\beta\text{-SiC}$) au détriment de celle en acétaldéhyde 33,2% à 23,6% (29% à 18% pour UV100/ $\beta\text{-SiC}$).

Le bilan carbone dans le cas des mousses TiO_2 sol-gel/ $\beta\text{-SiC}$ est ainsi inférieur à celui obtenu pour les mousses UV100/ $\beta\text{-SiC}$, 57% contre 69%. Ceci correspond probablement à la formation d'intermédiaires de réaction secondaires plus importants, en lien avec l'activité photocatalytique plus faible des médias $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ préparés par voie sol-gel.

L'activité photocatalytique de ces mousses TiO_2 sol-gel/ $\beta\text{-SiC}$ est très inférieure à celle des mousses imprégnées de TiO_2 commerciaux. Les conditions de cette synthèse ont été optimisées (température de calcination et rapport molaire acide acétique/Ti) dans le cas des matériaux pulvérulents pour conduire à des poudres de TiO_2 présentant une activité environ 1 à 3 fois celle du TiO_2 P25 pour l'élimination du Durion® en phase liquide²¹². Cependant, cette comparaison n'a pas pu être réalisée sur mousse de $\beta\text{-SiC}$ car le matériau P25/ $\beta\text{-SiC}$ ne présentait pas une stabilité suffisante des particules de TiO_2 P25 pour permettre la réalisation

²¹² N. A. Kouamé, *Nouveaux matériaux photocatalytiques structurés à base de $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ et conception d'un photoréacteur intégré pour le traitement de l'eau*, Thèse de l'Université de Strasbourg, 2012.

de tests fiables en phase liquide. Il est donc possible que la synthèse optimisée en poudres ne le soit pas *in fine* lorsqu'elle est réalisée sur mousse de β -SiC, en raison :

- de l'interaction entre la surface des mousses de β -SiC et les précurseurs de TiO_2 qui peut modifier la germination et la croissance des cristallites de TiO_2 . Par exemple, la présence de carbone à l'interface avec le β -SiC (phase SiO_xC_y de surface) peut aussi modifier la croissance des cristallites d'anatase.
- des propriétés de conductibilité thermique du SiC qui peuvent modifier les profils thermiques à l'interface TiO_2 -SiC.

Le TiO_2 sol-gel obtenu selon cette voie de synthèse est fortement ancré à la surface de la mousse de β -SiC, même à 20% en masse, comme il sera précisé dans le chapitre 5.

Dépôt de photocatalyseurs commerciaux selon la méthode LbL :

Le dépôt de TiO_2 P25 et UV100 par méthode LbL sur des mousses de β -SiC modifie peu l'aspect visuel des mousses, contrairement aux autres méthodes où le TiO_2 est plus ou moins visible en surface de la mousse de β -SiC à l'œil nu, et cela en raison des (très) faibles quantités déposées : c'est d'ailleurs un des atouts de la technique de dépôt LbL qui permet de fonctionnaliser une surface sans en changer l'aspect visuel. Après le dépôt de 10 couches, il reste difficile d'évaluer la quantité de TiO_2 déposée par comparaison à la masse initiale de la mousse. Cependant, la microscopie électronique à balayage permet de vérifier qu'il y a effectivement du TiO_2 à la surface de la mousse (par EDX), comme nous le montre la figure 131 pour 10 bicouches de PEI et de TiO_2 P25. Par contre, la surface semble être vierge de TiO_2 pour l'échantillon constitué de 10 bicouches de PEI/ TiO_2 UV100, ce qui est confirmé par l'analyse EDX.

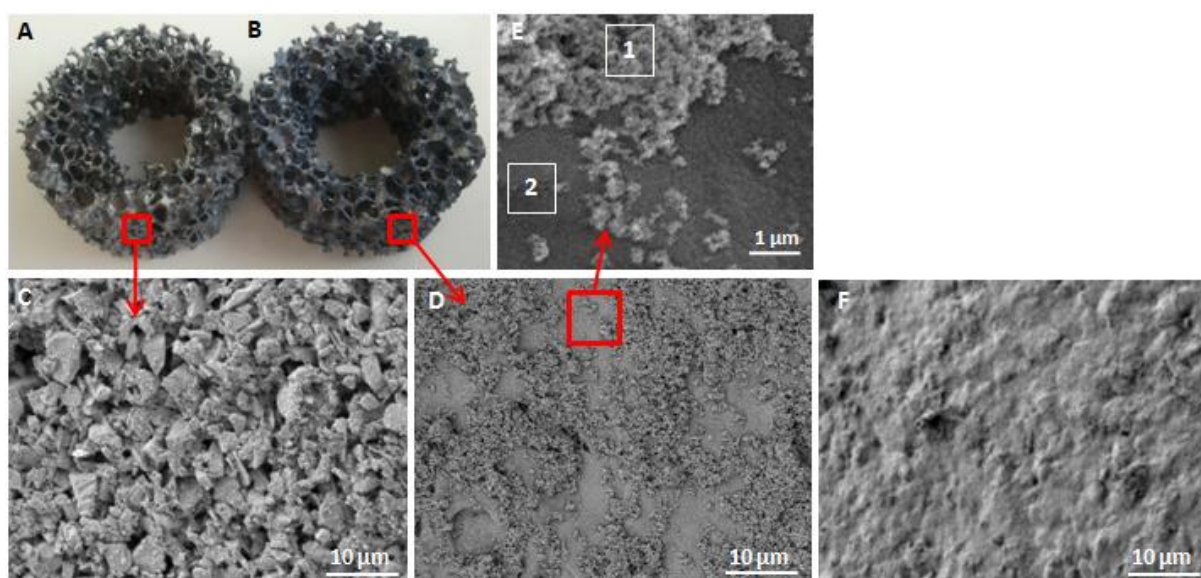


Figure 131. Comparaison des mousses de β -SiC avant (A,C) et après (B,D,E) dépôt de TiO_2 P25 par méthode LbL. Absence de TiO_2 pour l'échantillon à 10 bicouches PEI/UV100 (F).

L'analyse par EDX de la surface de l'échantillon à 10 bicouches de PEI/P25 confirme que le revêtement de TiO_2 n'est pas uniforme et ne recouvre pas complètement la couche de PEI avec des zones riches en TiO_2 (1) et des zones sans TiO_2 (2) (figure 132). L'absence de TiO_2 à la surface de l'échantillon PEI/UV100 est aussi confirmée par EDX. Il semble que les conditions opératoires du dépôt LbL ne soient pas adéquates pour le TiO_2 UV100.

L'activité photocatalytique de ces matériaux a été évaluée dans les mêmes conditions que les TiO_2 commerciaux/ β -SiC : aucune activité n'est mesurée sur les mousses imprégnées de TiO_2 UV100 (20 bicouches), ni en termes de MEC dégradée, ni en termes de CO_2 produit (conditions à $[\text{MEC}] = 1500$ ppm définie en page 137). Une faible quantité de CO_2 (14 ppm) et d'acétaldéhyde (15 ppm) a été mesuré pour l'échantillon de TiO_2 P25 (20 bicouches), mais la quantité de MEC dégradée est trop faible pour être mesurée. La formation d'acétaldéhyde indique bien qu'il s'agit d'une dégradation de la MEC et non d'une dégradation du film. A titre de comparaison, la quantité de CO_2 formée par une mousse UV100/ β -SiC à teneur optimale est de 700 ppm dans les mêmes conditions réactionnelles.

Bien que la technique de dépôt LbL ait déjà permis de fonctionnaliser les surfaces de différents supports, elle ne semble pas adaptée au dépôt de grandes quantités de TiO_2 . Au vu des faibles activités enregistrées, il ne nous a pas semblé nécessaire de poursuivre les investigations dans cette direction.

3.5. Taille d'alvéoles et effet palier

La taille moyenne des alvéoles des mousses de β -SiC est le paramètre structurel principal qui détermine les propriétés des mousses en termes de surface géométrique, de transmission de la lumière, de pertes de charge, ... Des mousses de différentes tailles moyennes d'alvéoles (2900, 3600 et 5400 μm) ont été imprégnées de TiO_2 UV100 puis testées sous flux avec la MEC comme modèle. L'intérêt de ces tests est de mettre en évidence l'impact de la taille moyenne d'alvéoles sur les performances sous flux, afin de déterminer la taille optimale d'un point de vue de l'activité photocatalytique pour un procédé de traitement de l'air.

- Concentration : 1100 ppm (3245 mg.m^{-3})
- Masse de catalyseur : 0-16 wt. %
- 1 mousse de β -SiC 4500 μm (longueur : 2,1 cm, $\Phi_{\text{EXT}} : 4$ cm, $\Phi_{\text{INT}} : 2$ cm)
- Température : 50°C (chauffage causé par la lampe)
- Humidité relative : environ 50%
- Débit : 440 mL.min^{-1}
- Vitesse : 0,7 cm.s^{-1}
- Temps de séjour : 3 s
- Pression atmosphérique
- Lampe : 8W
- Irradiance UV-A : 5,4 mW.cm^{-2}

Masse déposée en fonction de la taille moyenne d'alvéole

Avant de commencer les tests d'activité photocatalytique, nous avons cherché à évaluer l'influence de la taille d'alvéoles (et par voie de conséquence de la taille de ponts et de la surface géométrique) sur la masse de TiO_2 déposée à chaque imprégnation avec la suspension

de TiO_2 . Les différentes mousses en β -SiC ont des tailles moyennes d'alvéoles de 2900 μm , 3600 μm et 5400 μm , et possèdent respectivement des diamètres moyens de ponts de 320 μm \pm 50 μm , 450 μm \pm 70 μm , 575 μm \pm 80 μm .

En posant l'hypothèse que la masse de TiO_2 déposée à chaque imprégnation dans la suspension de TiO_2 dépend directement de la surface géométrique de la mousse, on peut comparer les mousses de différentes tailles d'alvéole selon la quantité de TiO_2 déposée lors de trempe dans une solution d'imprégnation de même concentration. La figure 132 montre l'évolution de la masse de TiO_2 P25 (100 g.L^{-1} dans de l'éthanol) déposée sur des mousses de β -SiC de taille moyenne d'alvéole 2900 μm , 3600 μm et 5400 μm .

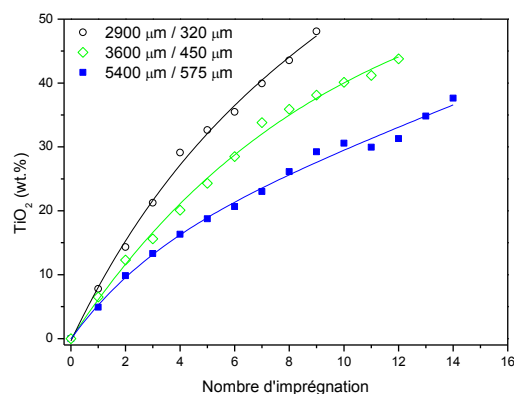


Figure 132. Masse de TiO_2 P25 (100 g.L^{-1} dans de l'éthanol) déposée sur une mousse de β -SiC en fonction de la taille d'alvéole et de celle des ponts.

La teneur en TiO_2 augmente plus rapidement pour les faibles tailles d'alvéole, qui correspondent à des mousses de densité volumique plus élevées. Ceci est lié à l'augmentation de la surface géométrique lorsque la taille moyenne des alvéoles diminue, même si bien sûr on ne peut calculer cette augmentation.

Influence de la taille d'alvéole :

La figure 133 présentent les performances sous flux des mousses UV100/ β -SiC pour différentes tailles moyennes d'alvéoles (2900 μm , 3600 μm et 5400 μm) en fonction de la masse de TiO_2 déposée et de la teneur en TiO_2 . Des mousses de différentes tailles d'alvéoles ayant des densités différentes, il est nécessaire de comparer leurs performances à quantité identique de TiO_2 (soit en fonction de la masse en TiO_2), et non plus en fonction de leur pourcentage en TiO_2 .

Globalement, les performances sous flux des mousses UV100/ β -SiC varient peu (variations comprises dans la gamme d'incertitudes) selon la taille moyenne d'alvéole lorsqu'on observe seulement l'influence de la teneur (pourcentage massique) en TiO_2 sur les résultats. Par contre, lorsqu'on raisonne en fonction de la quantité de TiO_2 déposée sur une mousse, des différences notables apparaissent entre les différentes tailles d'échantillon, principalement aux faibles quantités de TiO_2 . Les taux de dégradation et de minéralisation peuvent être représentés par une courbe exponentielle croissante de 1^{er} ordre de type :

$$y = y_0 - y_0 * e^{x/-\tau}$$

éq. 110

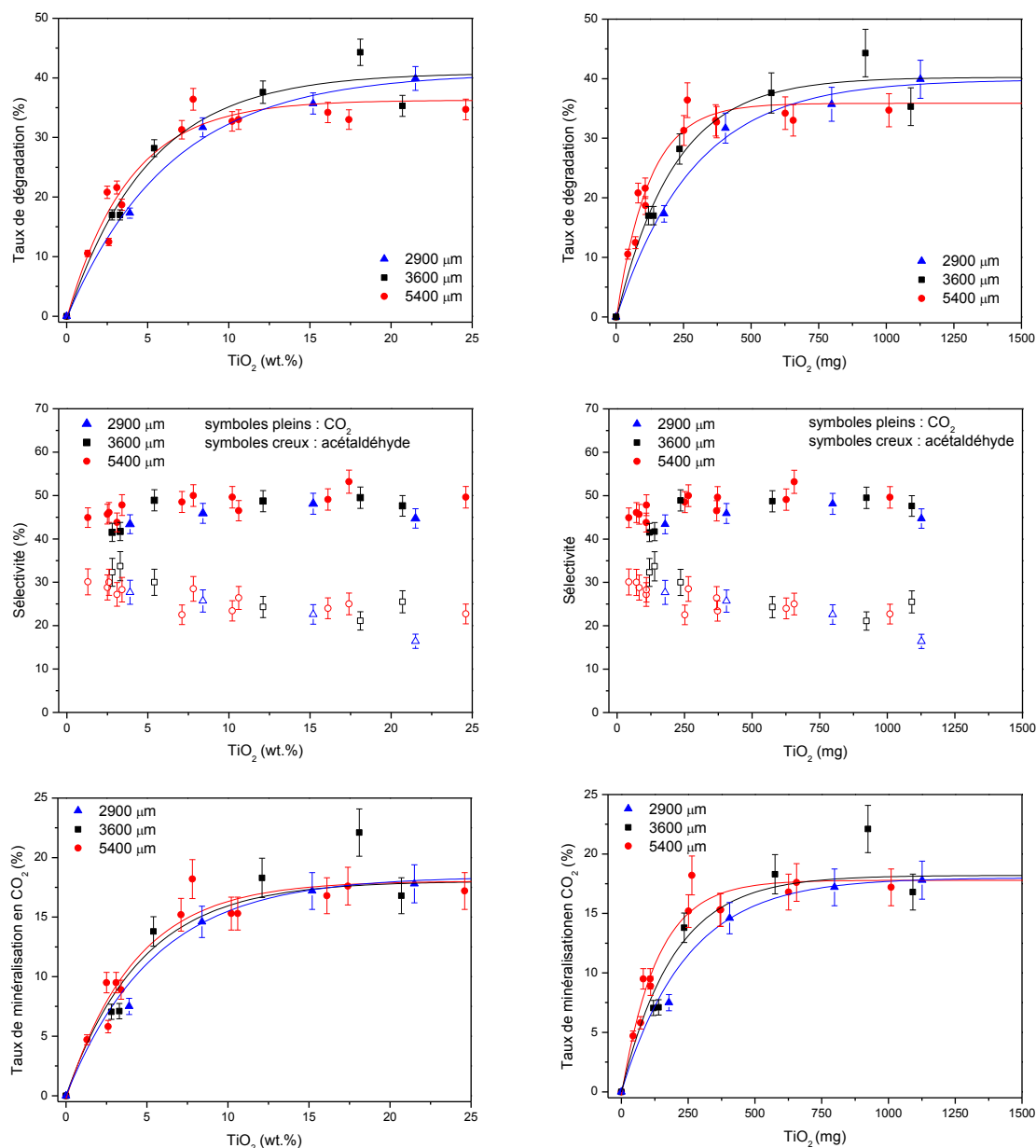


Figure 133. Influence de la teneur en TiO_2 des mousses TiO_2 UV100/SiC (exprimée en pourcentage massique et en masse), sur les performances sous flux pour différentes tailles moyennes d'alvéoles.

Comme le montre le tableau 32, le taux de dégradation de la MEC augmente et atteint son palier d'autant plus vite (coefficient τ faible) que la taille d'alvéole est grande : le palier de dégradation est atteint dès 500 mg de TiO_2 pour les mousses 5400 μm (35,9%), vers 1000 mg pour les mousses 3600 μm (40,2%), et au-delà de 1250 mg pour les mousses 2900 μm (40,2%). Le taux de minéralisation stabilisé varie peu lui aussi. Les différences se font au niveau de la masse seuil, et sur les performances à basse quantité de TiO_2 . En raison de l'augmentation continue de la sélectivité en dioxyde de carbone, le plateau en minéralisation est atteint tout d'abord pour les mousses 5400 μm dès 600 mg de TiO_2 , puis pour les mousses 3600 μm pour 800 mg de TiO_2 , et enfin pour les mousses 2900 μm au-delà de 1100 mg de TiO_2 .

Taille moyenne d'alvéoles (μm)	2900	3600	5400
Taux de dégradation sur le plateau (y_0) (%)	39,5	40,2	35,9
Coefficient τ (mg)	284	180	126
Taux de minéralisation sur le plateau (y_0) (%)	18,2	18	18,0
Coefficient τ (mg)	245	196	148

Tableau 32. Taux de dégradation et de minéralisation de la MEC sur le plateau, et constantes τ correspondantes (en mg) liées aux revêtements des TiO_2 commerciaux.

Les sélectivités en acétaldéhyde varient relativement peu selon la taille d'alvéole : la sélectivité en acétaldéhyde chute (de 32% à 15%) au profit de celle en dioxyde de carbone (de 41% à 54%) avec la charge de TiO_2 .

Le fait que la quantité de TiO_2 nécessaire pour atteindre le palier de performance diminue lorsque la taille d'alvéole augmente est lié à la diminution de la surface géométrique : une même quantité de TiO_2 forme a priori un revêtement plus épais sur les mousses 5400 μm , par rapport à sur celles de 2900 μm , puisqu'il est dispersé sur une surface totale plus faible.

Pour une même (faible) masse de TiO_2 (< 500 mg sur une mousse de \pm 3-4 g), les performances sont plus élevées pour des tailles d'alvéoles plus grandes. Ceci résulte de la transmission de la lumière plus faible qui existe dans les mousses de plus petites tailles d'alvéoles. Cette perte en termes d'irradiance reçue par les particules de TiO_2 n'est pas compensée par l'exposition aux UV-A d'une surface géométrique plus importante et par la présence d'un revêtement moins épais, qui permet une meilleure illumination des particules les plus internes du revêtement.

Ces résultats montrent que pour 1 cm d'épaisseur de mousse, et à faible teneur en TiO_2 , il est plus intéressant d'un point de vue des performances d'exposer un revêtement de TiO_2 épais, bien irradié, mais de surface géométrique plus faible, plutôt qu'un revêtement de TiO_2 plus fin et de surface géométrique plus développée, mais bien moins irradié. Il semble que ces effets se compensent avec l'augmentation de l'épaisseur du revêtement et la baisse de la transmission de la lumière observée à travers les mousses, et le palier de masse est atteint lorsque ces paramètres se neutralisent les uns les autres.

3.6. Tests avec le média photocatalytique Quartzel®

A titre de comparaison, le média photocatalytique Quartzel® a été testé dans les mêmes conditions que les mousses TiO_2/β -SiC. La figure 134 montre l'influence de l'épaisseur de média inséré dans le réacteur. Chaque couche fait 1 cm d'épaisseur, mais le média peut être compressé pour remplir l'espace disponible entre lampe et la paroi externe du réacteur (1,3 cm). Les tests sont réalisés avec une longueur de Quartzel de 2,2 cm (même longueur qu'une

mousse), chaque couche fait $12 \text{ cm}^2 \pm 1 \text{ cm}^2$, ce qui équivaut à $50 \text{ mg} \pm 4 \text{ mg}$ de TiO_2 (Quartzel® 120 g.m^{-2} , dont 40 g de TiO_2).

L'augmentation de l'épaisseur de média Quartzel®, et donc de la quantité de TiO_2 dans le réacteur améliore les performances sous flux jusqu'à un certain seuil. Dès 2 couches de média, les taux de dégradation et de minéralisation en CO_2 se stabilisent respectivement à 26,2% et 12,2%, ce qui équivaut aux performances sous flux des mousses PC500/ β -SiC à teneur optimale (16%, ce qui correspond à $500 \text{ mg} \pm 100 \text{ mg}$ sur une mousse de β -SiC $5400 \mu\text{m}$). Bien que le taux de dégradation soit stabilisé, la sélectivité de dégradation en acétaldéhyde continue d'évoluer pour 3 et 4 couches de Quartzel® avec une légère diminution.

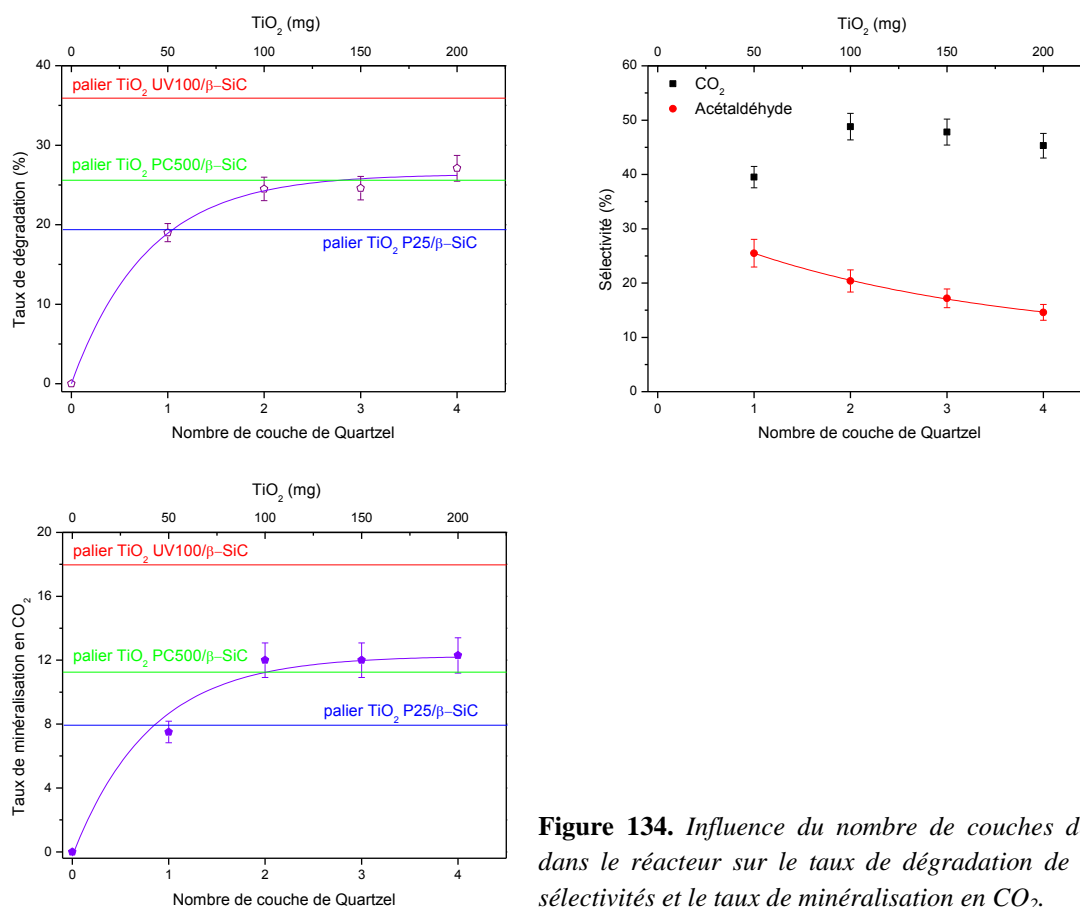


Figure 134. Influence du nombre de couches de Quartzel® dans le réacteur sur le taux de dégradation de la MEC, les sélectivités et le taux de minéralisation en CO_2 .

Le plateau observé en fonction du nombre de couches de Quartzel® au-delà de deux épaisseurs est liée à la transmission des UV-A au sein du média. Comme le montre la figure 135, après deux épaisseurs, la fraction d'irradiance restante est de l'ordre de 5% de l'irradiance initiale au contact de la lampe. Chaque couche supplémentaire est donc relativement peu éclairée, et donc peu active, par comparaison à la première directement au contact de la source UV-A. Bien que les mesures d'irradiance soient effectuées avec un média non compressé, on peut considérer que la fraction de lumière absorber par le média reste la même, seule la réduction d'irradiance liée à la l'éloignement vis-à-vis de la lampe est réduite. Il ne faut pas oublier que la compression des couches de feutre Quartzel® introduit également des pertes de charge supplémentaires importantes.

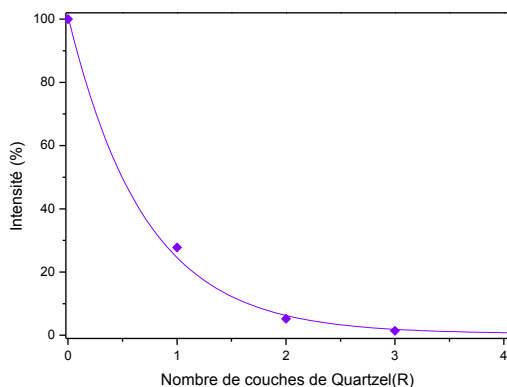


Figure 135. Transmission des UV-A (365 nm) en fonction du nombre de couche de Quartzel (1 cm par couche)

Ainsi pour la suite des comparaisons, le média photocatalytique Quartzel® a été utilisé en mode de flux traversant avec une et deux couches de feutre.

3.7. Comparaison réacteur « wall-coated »/réacteur mousse/Quartzel

Après avoir déterminé les caractéristiques optimales des mousses de $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ d'un point de vue de l'activité photocatalytique, des tests comparatifs à volume et longueur constants ont été réalisés sur un même réacteur, fonctionnant soit en mode de flux traversant, structuré par des mousses UV100/ $\beta\text{-SiC}$ ou rempli de média photocatalytique Quartzel® soit opérant en mode de lit léchant (réacteur wall-coated, avec une densité surfacique en TiO_2 de la paroi du réacteur optimale). Les tests ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- Concentration : 6-150 ppm ($18\text{-}443 \text{ mg.m}^{-3}$)
- Quantité de photocatalyseur :
 - 5 Mousses $\beta\text{-SiC}$ 5400 μm (16wt.%) : 3000 mg
 - Wall-coated ($2 \text{ mg.cm}^{-2}/150 \text{ cm}^2$) : 300 mg
 - Quartzel (1-2 couches/ $85\text{-}170 \text{ cm}^2$) : 340-680 mg
- Longueur : 12,2 cm
- Température : 70-40°C (chauffage causé par la lampe)
- Humidité relative : environ 50%
- Débit : **4-20 L.min⁻¹**
- Vitesse : **6-32 cm.s⁻¹**
- Temps de séjour : **2-0,4 s**
- Pression atmosphérique
- Lampe : 15W
- Irradiance UV-A : $8,4 \text{ mW.cm}^{-2}$

En raison de l'utilisation d'air comprimé comme source d'air, dont la concentration en CO_2 fluctue beaucoup, il n'a pas été possible de mesurer les faibles quantités de CO_2 formées. Les comparaisons entre les différents réacteurs se font en termes de taux de dégradation de la MEC.

Après optimisation de la quantité de TiO_2 , structuration du réacteur avec des mousses de $\beta\text{-SiC}$ 5400 μm permet de multiplier par 10 la quantité de TiO_2 UV100 par unité de volume de réacteur, par comparaison à un revêtement des parois : dans un cas, on dépose 3000 mg sur des mousses, dans l'autre 300 mg sur les parois du réacteur, pour un même volume de réacteur. Il serait possible de déposer bien plus de TiO_2 sur les mousses, cependant il n'est pas intéressant de déposer plus de TiO_2 que nécessaire : le gain d'activité est nul, et la résistance

mécanique du revêtement est grandement réduite. Ce facteur 10 est valable dans pour notre réacteur de laboratoire, mais peut varier selon le diamètre du réacteur, ou selon la taille moyenne des alvéoles des mousses de β -SiC, et la teneur optimale en TiO_2 .

Tests en fonction du débit :

Une première série de tests comparatifs a été réalisée à différents débits de $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ à $20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, correspondant respectivement à des vitesses de $6 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ à $32 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et des temps de séjour de 2 s à 0,4 s. Une concentration de MEC de 75 ppm a été utilisée. La figure 136 montre que le réacteur structuré avec des mousses de β -SiC est plus performant que le réacteur wall-coated et ce, quel que soit le débit.

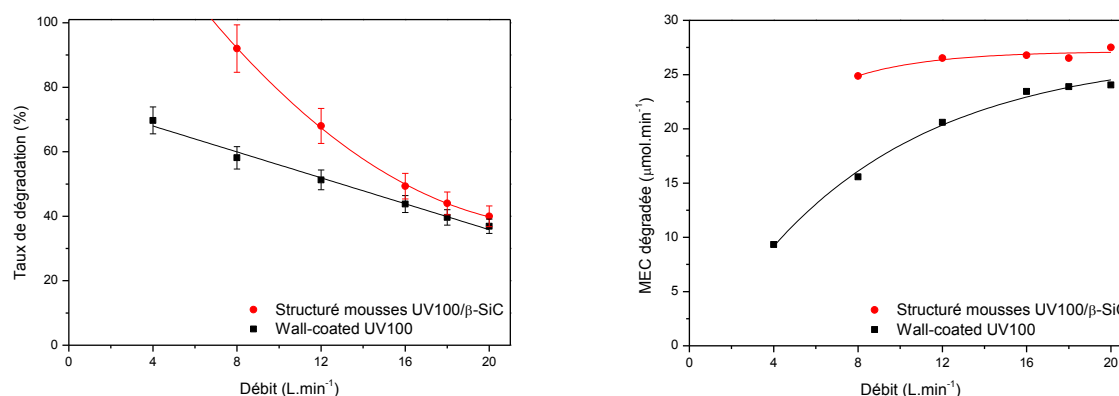


Figure 136. Comparaison des réacteurs en fonction du débit d'air, pour une concentration d'entrée en MEC de 75 ppm (taux de dégradation de la MEC et nombre de moles de MEC converties par minute).

Par contre, la différence entre les deux réacteurs tend à se réduire lorsque le débit augmente. En effet, alors que les taux de dégradation des réacteurs structuré et wall-coated sont respectivement de 92% et 60% à $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, ils ne sont plus que de 66% et 51% à $12 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et de 40% et 36% à $20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'évolution du nombre de moles de MEC converties par minute en fonction du débit confirme bien les différences entre les deux réacteurs. Dans le cas du média structuré, le nombre de moles converties par minute est déjà relativement élevé dès $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et se stabilise à une valeur de $27 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ pour un débit de $12 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Ce comportement est retardé pour le réacteur fonctionnant en mode de lit léchant, pour lequel un plateau à $24 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ est atteint pour des débits supérieurs à $16 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Ceci montre que le réacteur structuré par le média photocatalytique TiO_2/β -SiC permet d'opérer sa transition entre régime diffusionnel (où les performances sont limitées par le transfert de masse) et régime chimique/cinétique (où les performances sont limitées par la réactivité des photocatalyseurs) à débit plus faible que dans le cas du réacteur wall-coated. Le comportement photocatalytique confirme ainsi l'effet de mélangeur statique en phase gazeuse joué par les mousses, qui avait été déduit des observations en phase liquide avec le colorant rouge amarante.

En fonction de la concentration d'entrée :

La seconde série de tests comparatifs a été réalisée à $20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit où les différences entre les réacteurs sont les plus faibles. La figure 137 montre l'évolution du taux de dégradation de la MEC en fonction de la concentration d'entrée (6-150 ppm). La comparaison a été limitée au réacteur avec une et deux couches de Quartzel®, car les résultats précédents ont montré que les taux de dégradation et de minéralisation étaient optimaux avec deux couches.

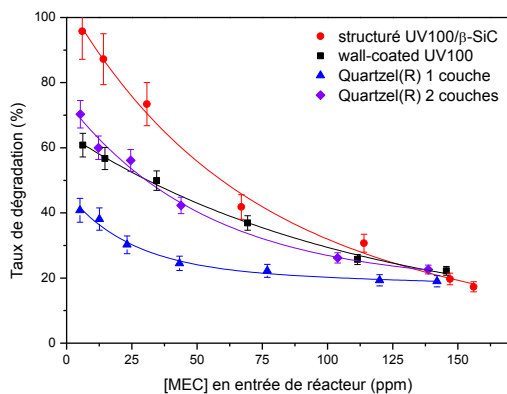


Figure 137. Comparaison des réacteurs en fonction de la concentration d'entrée, pour un débit d'air de $20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

On peut observer qu'à basse concentration en MEC, le réacteur structuré avec des mousses UV100/ β -SiC est plus efficace que le réacteur wall-coated avec le TiO_2 UV100 ou que le réacteur à base de Quartzel®, mais que cette supériorité tend à se réduire lorsque la concentration augmente. Le fait que le réacteur structuré soit plus performant que les autres à basse concentration en polluant est particulièrement intéressant pour une application en traitement de l'air intérieur, où les concentrations sont typiquement de l'ordre de quelques parties par million ou parties par billion.

Il n'a pas été possible d'étudier l'influence du débit aux très faibles teneurs en MEC, mais la supériorité des mousses TiO_2/β -SiC (d'autant plus importante que la concentration en MEC est faible) pourrait également s'expliquer par leur effet de mélangeur statique. De même qu'il est favorable à faible débit, il l'est aussi particulièrement à faible teneur en polluant.

Normalisé par gramme de TiO_2 , il est clair que le média TiO_2/β -SiC possède l'activité la plus faible : la teneur en TiO_2 est de 3000 mg pour les mousses contre 300 mg pour le wall-coated, chaque système opérant dans ces conditions de charge optimale. Ceci résulte de la faible transmission de la lumière au sein des mousses, par rapport à l'irradiation directe du revêtement du réacteur wall-coated. A 1 cm de la lampe, 12% de l'irradiance est reçue par le TiO_2 sur la mousse, contre 62% pour le TiO_2 en mode wall-coated. La différence avec le feutre Quartzel® est intermédiaire, à 1 cm, une couche de Quartzel® transmettant 28% du flux lumineux. La possibilité d'incorporer plus de TiO_2 par unité de volume du réacteur permet de compenser cette transmission de la lumière moindre. La comparaison avec le feutre Quartzel® est plus indirecte, car le photocatalyseur utilisé est différent, puisqu'il s'agit d'un TiO_2 obtenu par voie sol-gel dont on ne connaît pas l'activité photocatalytique intrinsèque sous forme de revêtement et en mode de lit léchant.

Deux couches de Quartzel® permettent d'améliorer les performances par rapport à une couche de Quartzel®, environ dans le même rapport que lors des tests réalisés à faible débit dans la section 3.6.

4. Test en mode de recirculation dans une chambre de 2 m³

Des tests comparatifs à un débit plus élevé, plus représentatif des conditions réelles d'utilisation d'un procédé de dépollution de l'air, ont été réalisés en mode de recirculation dans une chambre de test dont le volume est de 2 m³. En effet, il devenait techniquement difficile de réaliser les tests en mode mono-passage à un débit supérieur à 1,2 m³.h⁻¹. En mode de recirculation, le débit est théoriquement de 33 m³.h⁻¹, bien qu'il soit légèrement réduit par les pertes de charges engendrées par le passage de l'air dans le réacteur. La vitesse serait alors de 8,7 m.s⁻¹ (contre 0,32 cm.s⁻¹ à 20 L.min⁻¹) et le temps de séjour de 0,014 s (contre 0,4 s à 20 L.min⁻¹). Les conditions de test sont les suivantes :

- Concentration : 2, 5, 20 ppm (6, 15, 59 mg.m⁻³)
- Quantité de photocatalyseur :
 - 5 Mousses β -SiC 5400 μ m (16wt.%) : 3000 mg
 - Wall-coated (2 mg.cm⁻²/150 cm²) : 300 mg
 - Quartzel (1-2 couches/85-170 cm²) : 340-680 mg
- Température : 35°C (chauffage causé par la lampe)
- Humidité relative : environ 50%
- Débit : **33 m³.h⁻¹**
- Vitesse : **8,7 m.s⁻¹**
- Temps de séjour : **0,014 s**
- Pression atmosphérique
- Lampe 15W
- Irradiance UV-A : 8,4 mW.cm⁻²

La densité surfacique en TiO₂ du réacteur wall-coated est celle optimisée, à 2 mg.cm⁻², les mousses UV100/ β -SiC sont des mousses 5400 μ m à 16% en TiO₂ UV100.

Expérience témoin :

Une expérience témoin a été réalisée en injectant 20 ppm de MEC dans la chambre de test en absence de dispositif photocatalytique. La figure 138 montre que la concentration en MEC dans la chambre de test ne varie pas en absence de dispositif photocatalytique et qu'il y a relativement peu d'adsorption sur ses parois internes (< 1 ppm d'adsorption durant les premières minutes du test). Il est donc possible de calculer la constante de vitesse apparente k_{app} de dégradation de la MEC sans faire intervenir de constante liée à la réduction de la concentration en polluant sans dispositif (adsorption, fuite de la chambre,...), de manière analogue à ce qui a été observé par Kartheuser *et al.*²¹³.

²¹³ B. Kartheuser, N. Costarramone, T. Pigot, S. Lacombe, *NORMACAT project: Normalized closed chamber tests for evaluation of photocatalytic VOC treatment in indoor air and formaldehyde determination*, Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19, 3763-3771

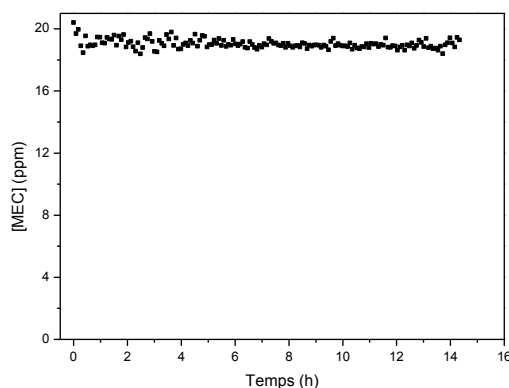


Figure 138. Variation de la concentration en MEC dans la chambre de test en absence de dispositif photocatalytique.

Reproductibilité :

La reproductibilité des tests en chambre a été évaluée lors de trois tests de dégradation de la MEC (20 ppm) par 5 mousses UV100/ β -SiC (5400 μ m, 16%) sous irradiation UV-A. La figure 139 montre que le temps nécessaire pour convertir les 20 ppm de MEC est globalement de 10-11h, et que la constante de vitesse apparente de dégradation de la MEC varie peu d'un test à l'autre, avec une valeur de $0,26 \pm 0,02 \text{ h}^{-1}$ (tableau 33).

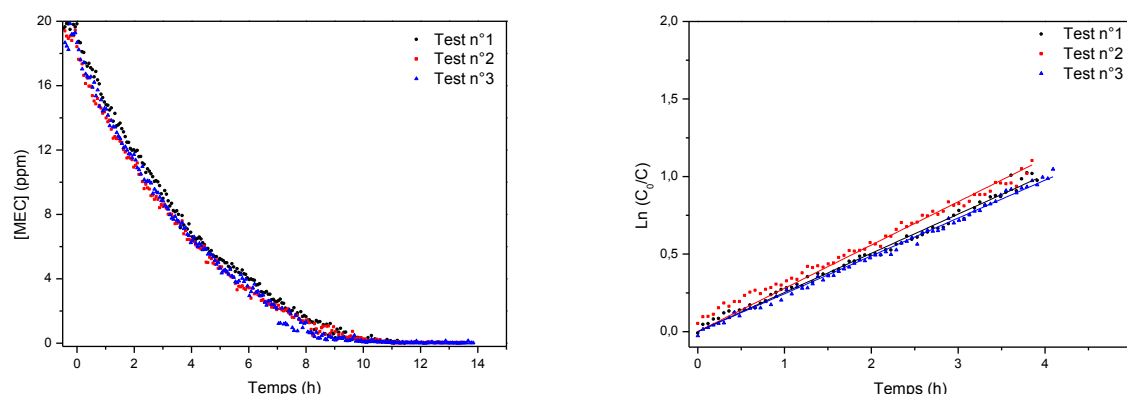


Figure 139. Reproductibilité des tests en recirculation (MEC 20 ppm) réacteur structuré avec des mousses $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$

	Test n°1	Test n°2	Test n°3	Moyenne
k (h⁻¹)	0,25	0,28	0,24	$0,26 \pm 0,02$

Tableau 33. Constantes cinétiques d'adsorption et de la dégradation de la MEC lors des 3 tests de reproductibilité (UV100/ β -SiC, 5400 μ m, 16%).

Réacteur structuré avec des mousses UV100/ β -SiC (5400 μ m, 16%)

La figure 140 montre l'évolution des concentrations en MEC et en CO_2 lors des tests photocatalytiques en mode de recirculation pour des concentrations initiales de MEC de 20 ppm, 5 ppm et 2 ppm. Compte-tenu des quantités de CO_2 formées, l'augmentation de la concentration en CO_2 au cours du temps est surtout visible pour une concentration initiale de MEC de 20 ppm. On constate que la concentration en CO_2 continue d'augmenter même lorsque la totalité de la MEC a été éliminée. Ceci correspond à la minéralisation des sous-

produits de réaction (notamment de l'acétaldéhyde, par exemple) au cours du temps. Après 20 h, la minéralisation en CO_2 représente environ 70% (55 ppm formé sur 80 ppm théorique).

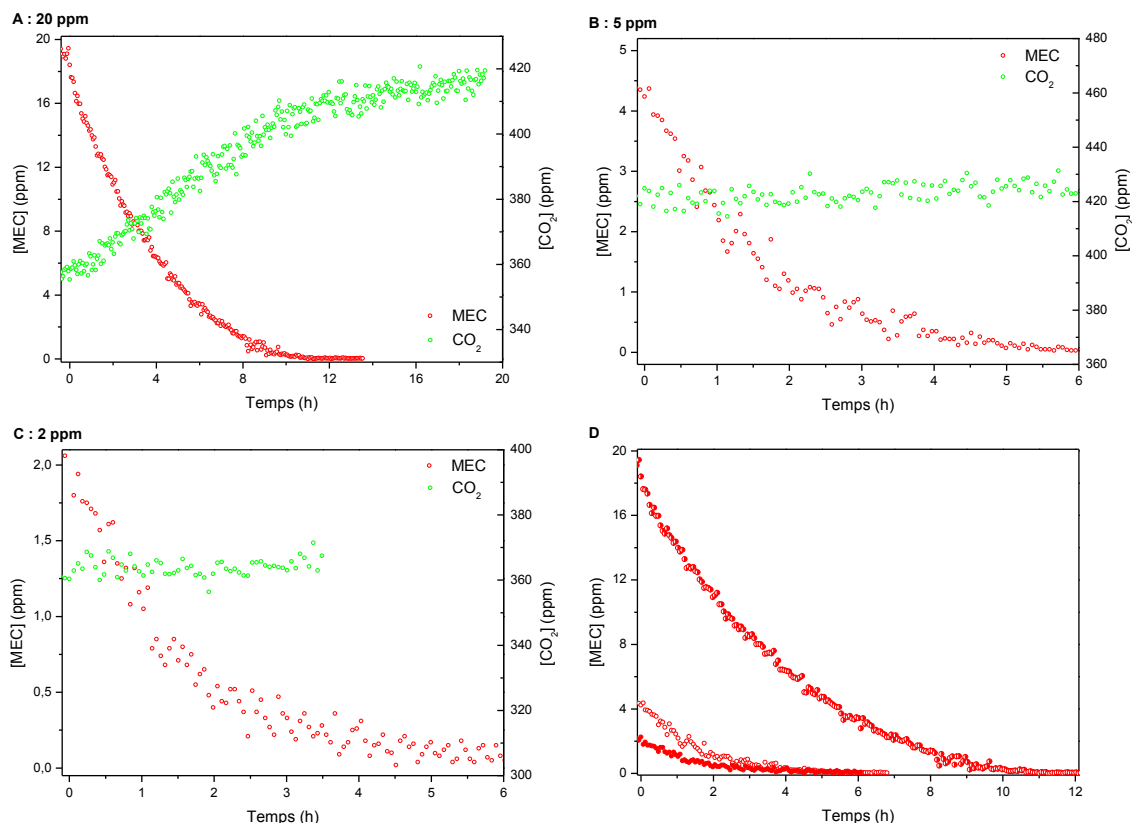
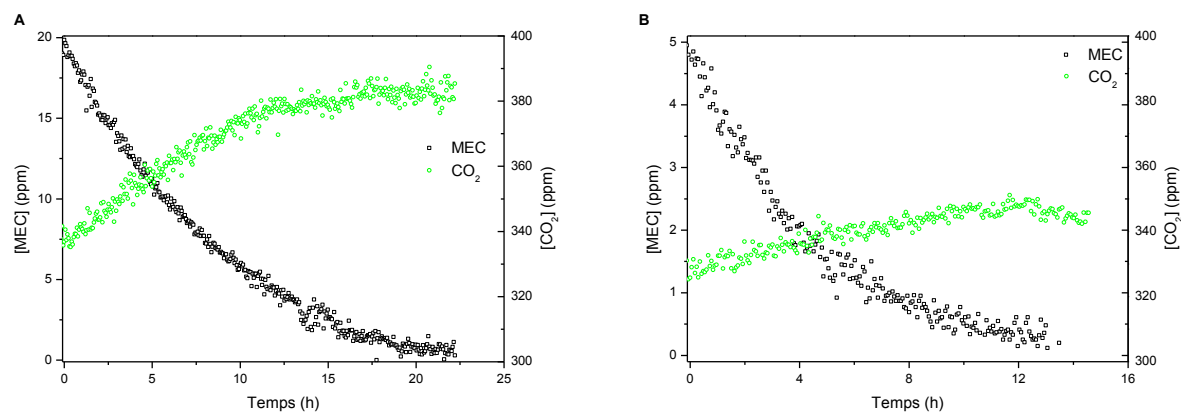


Figure 140. Evolution des concentrations en MEC et en CO_2 au cours des tests photocatalytiques en mode de recirculation avec 20 ppm (A), 5 ppm (B) et 2 ppm (C) de concentration initiale de MEC pour le réacteur structuré avec des mousses UV100/ β -SiC (5400 μm , 16%).

Réacteur wall-coated UV100 (lit léchant à 2 mg.cm⁻²) :

La figure 141 montre l'évolution des concentrations en MEC et en CO_2 lors des tests photocatalytiques en mode de recirculation pour des concentrations initiales de MEC de 20 ppm, 5 ppm et 2 ppm.



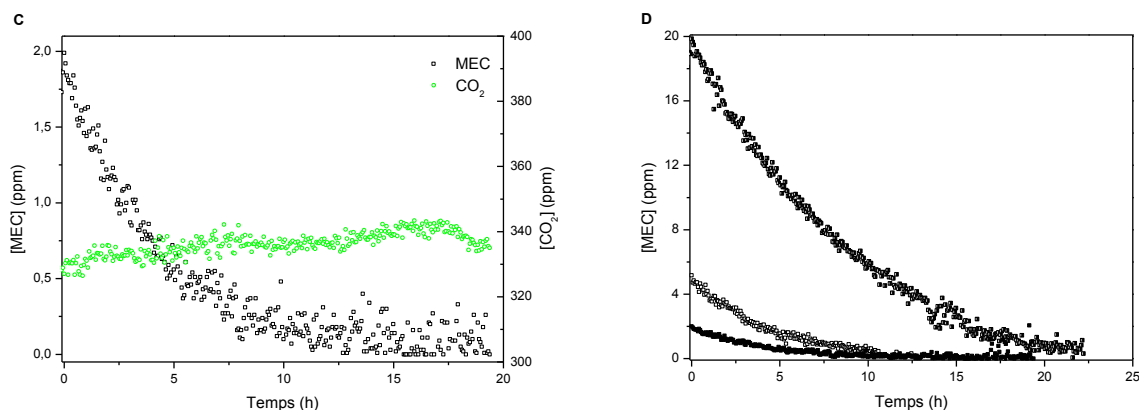


Figure 141. Evolution des concentrations en MEC et en CO_2 au cours des tests photocatalytiques en mode de recirculation avec 20 ppm (A), 5 ppm (B) et 2 ppm (C) de concentration initiale de MEC pour le réacteur de type wall-coated UV100 à 2 mg.cm^{-2} .

Quartzel® 1 couche :

La figure 142 montre l'évolution des concentrations en MEC et en CO_2 lors des tests photocatalytiques en mode de recirculation pour des concentrations initiales de MEC de 20 ppm, 5 ppm et 2 ppm. Globalement, le temps nécessaire pour dégrader la MEC est de 18-20h pour 20 ppm, de 14-16h pour 5 ppm, et de 10h-12h pour 2 ppm.

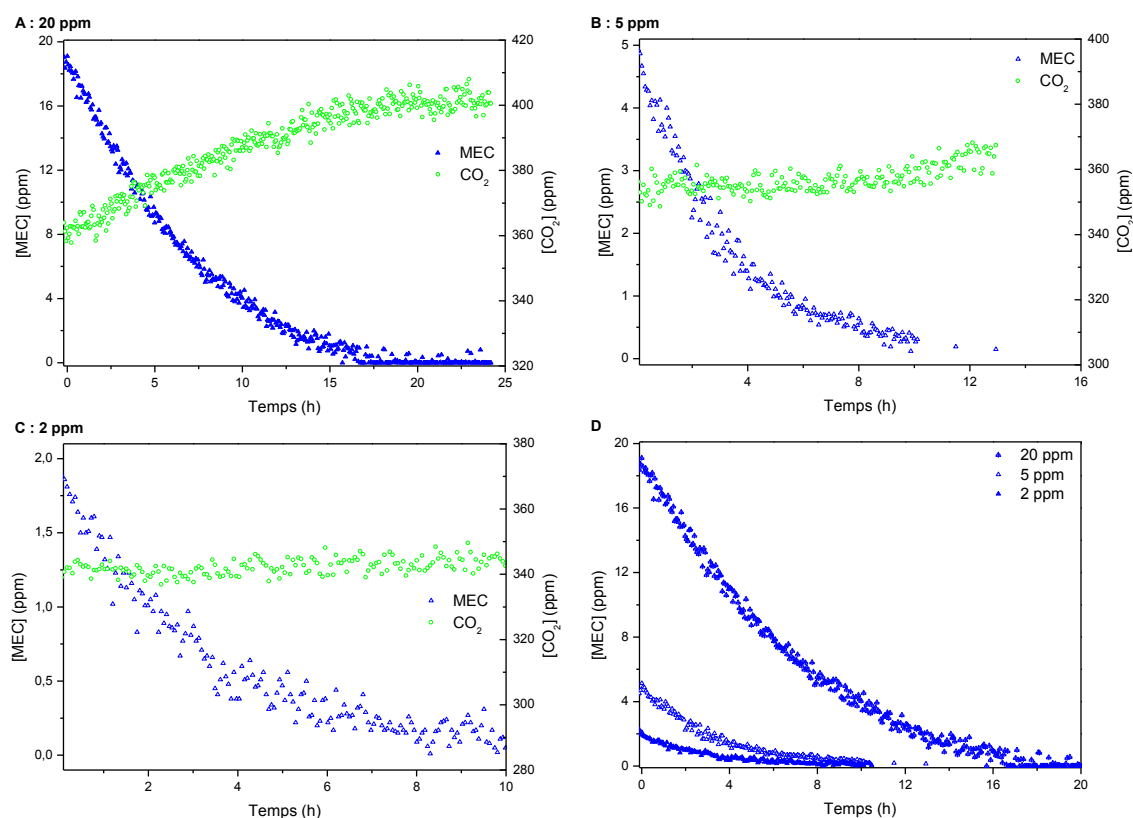


Figure 142. Evolution des concentrations en MEC et en CO_2 au cours des tests photocatalytiques en mode de recirculation avec 20 ppm (A), 5 ppm (B) et 2 ppm (C) de concentration initiale de MEC pour le réacteur incorporant 1 couche de média Quartzel®.

Quartzel® 2 couches :

La figure 143 montre l'évolution des concentrations en MEC et en CO_2 lors des tests photocatalytiques en mode de recirculation pour des concentrations initiales de MEC de 20 ppm, 5 ppm et 2 ppm. Globalement, le temps nécessaire pour dégrader la MEC est de 16-18h pour 20 ppm, de 10-12h pour 5 ppm, et de 8-10h pour 2 ppm.

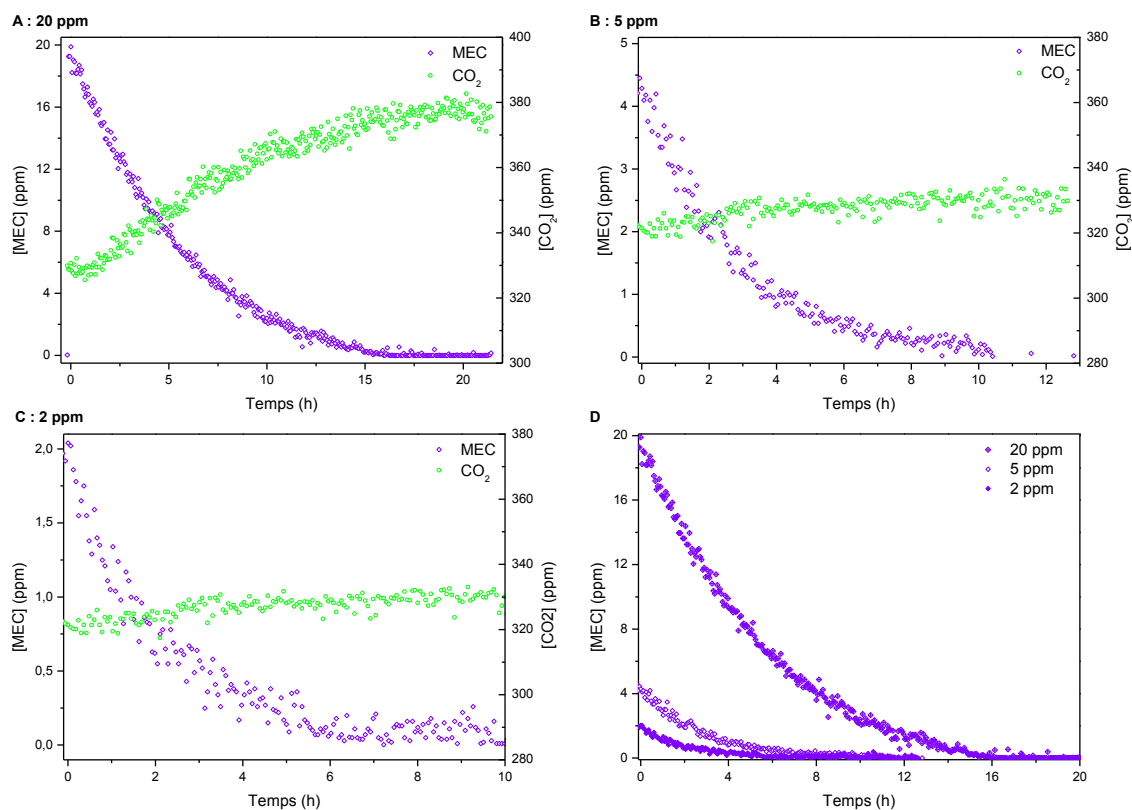
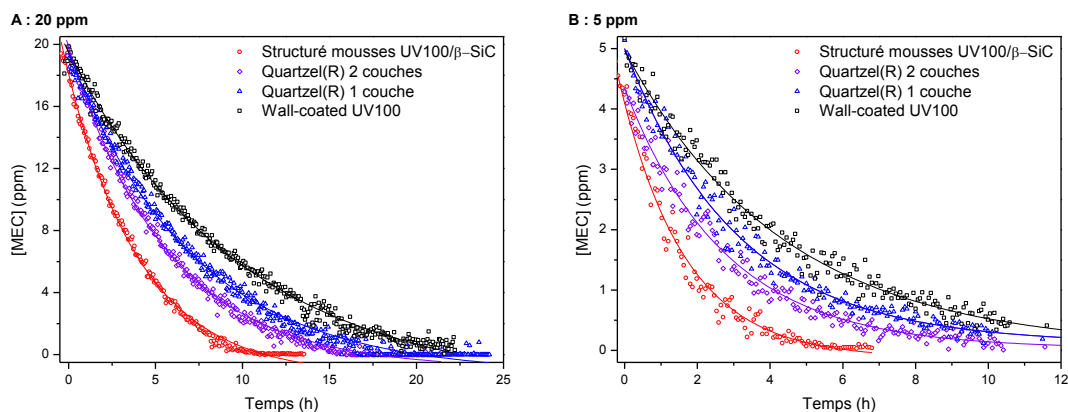


Figure 143. Evolution des concentrations en MEC et en CO_2 au cours des tests photocatalytiques en mode de recirculation avec 20 ppm (A), 5 ppm (B) et 2 ppm (C) de concentration initiale de MEC pour le réacteur incorporant 2 couches de média Quartzel®.

Comparaison des réacteurs :

La figure 144 résume l'évolution de la concentration en MEC lors des tests photocatalytiques réalisés avec les différents types de réacteurs et différents médias photocatalytiques.



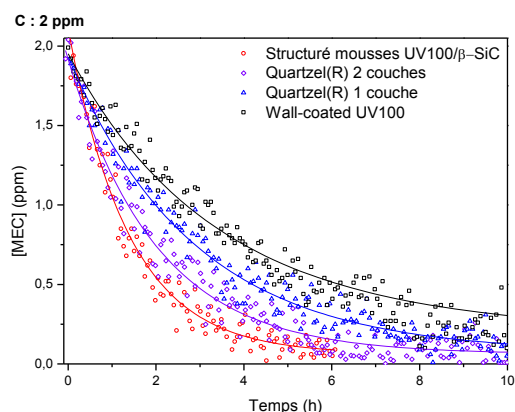


Figure 144. Dégradation de la MEC pour différents types de réacteurs et de médias photocatalytiques avec 20 ppm (A), 5 ppm (B) et 2 ppm (C) de concentration initiale de MEC.

Calcul de la constante de vitesse apparente :

La figure 145 et le tableau 34 présentent les calculs des constantes de vitesse apparente pour les quatre configurations, pour les différentes concentrations initiales de MEC.

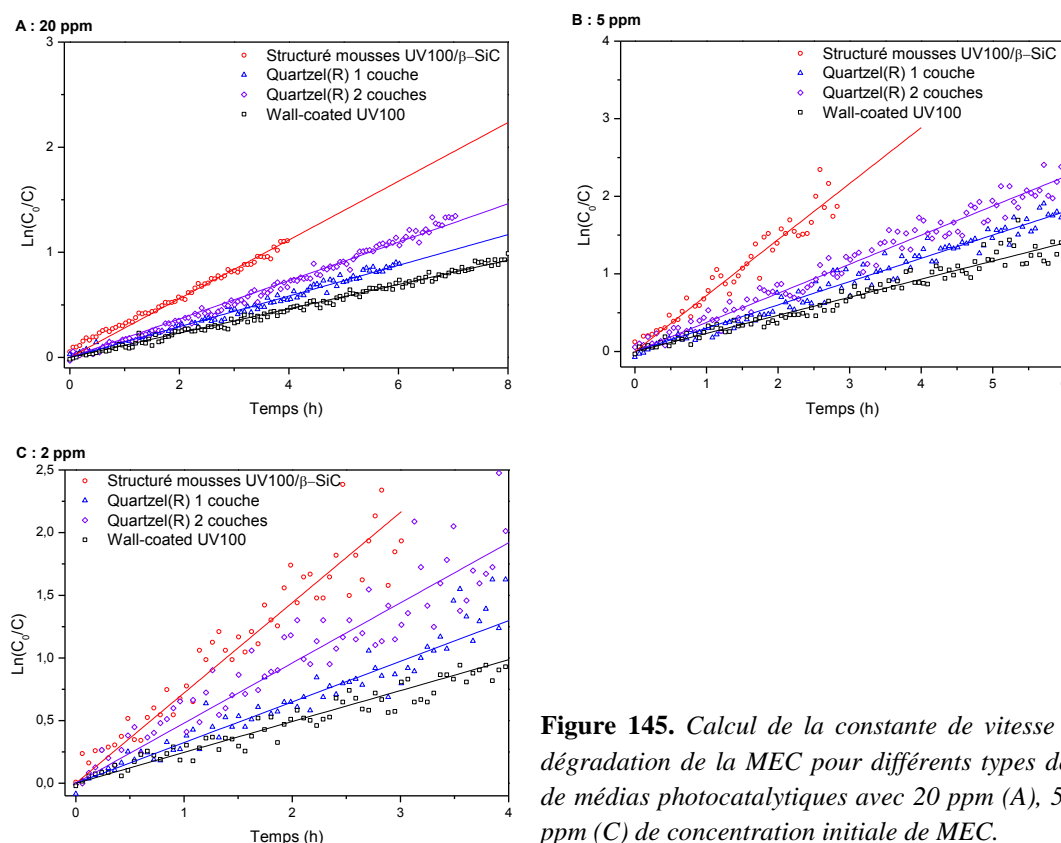


Figure 145. Calcul de la constante de vitesse apparente de dégradation de la MEC pour différents types de réacteurs et de médias photocatalytiques avec 20 ppm (A), 5 ppm (B) et 2 ppm (C) de concentration initiale de MEC.

Constante de vitesse apparente	Concentration initiale de MEC	UV100/ β -SiC (5400 μm , 16%)	Quartzel® 1 couche	Quartzel® 2 couches	Wall-coated UV100 2 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$
k (h^{-1})	2 ppm	0,72	0,32	0,48	0,25
	5 ppm	0,72	0,30	0,37	0,23
	20 ppm	0,26	0,15	0,18	0,12

Tableau 34. Constantes de vitesse apparente calculées pour les différents réacteurs et médias photocatalytiques à différentes concentrations en MEC (20 ppm, 5 ppm, 2 ppm).

Les résultats obtenus en mode de recirculation à débit élevé confirme la supériorité du média photocatalytique TiO_2 UV100/mousses de β -SiC par rapport au feutre photocatalytique Quartzel® de SAINT GOBAIN, pour lequel deux couches de feutre sont plus efficaces qu'une seule. Le réacteur fonctionnant en mode de lit léchant est le moins efficace, Les constantes cinétiques sont les suivantes :

- à 2 ppm : UV100/ β -SiC ($0,72 \text{ h}^{-1}$) > Double Quartzel® ($0,48 \text{ h}^{-1}$) > Simple Quartzel® ($0,32 \text{ h}^{-1}$) > UV100 lit léchant ($0,25 \text{ h}^{-1}$)
- à 5 ppm : UV100/ β -SiC ($0,72 \text{ h}^{-1}$) > Double Quartzel® ($0,37 \text{ h}^{-1}$) > Simple Quartzel® ($0,30 \text{ h}^{-1}$) > UV100 lit léchant ($0,23 \text{ h}^{-1}$)
- à 20 ppm : UV100/ β -SiC ($0,26 \text{ h}^{-1}$) > Double Quartzel® ($0,18 \text{ h}^{-1}$) > Simple Quartzel® ($0,15 \text{ h}^{-1}$) > UV100 lit léchant ($0,12 \text{ h}^{-1}$)

Hormis pour le Quartzel® avec deux couches, on obtient bien des constantes cinétiques indépendantes de la concentration initiale en MEC à 2 ppm et 5 ppm, en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood et ses hypothèses.

En revanche, pour une concentration de 20 ppm, les constantes de vitesse apparente sont nettement inférieures, quels que soient la configuration et le média photocatalytique. Il semble donc qu'à 20 ppm on s'écarte des conditions de validité des hypothèses du modèle. Ceci pourrait être expliqué par la formation de quantités nettement plus importantes d'intermédiaires réactionnels possédant une meilleure affinité avec la surface du TiO_2 que la MEC. La présence de ces intermédiaires modifie alors fortement le taux de recouvrement de surface en MEC et en intermédiaires (*i.e.* la fraction des sites actifs couverts de MEC / d'intermédiaires sur la surface du TiO_2). Ceci est d'autant plus marqué sur les mousses UV100/ β -SiC qui sont les plus actives. On peut noter que cet effet semble apparaître dès 5 ppm avec deux couches de Quartzel®, la constante de vitesse apparente diminuant de $0,48 \text{ h}^{-1}$ à $0,37 \text{ h}^{-1}$ pour 2 ppm et 5 ppm. Ceci pourrait être dû à la nature différente du TiO_2 (sol-gel contre UV100), qui possède probablement des propriétés de surface différentes. Il se pourrait qu'elles soient plus en faveur de l'adsorption des intermédiaires que dans le cas du TiO_2 UV100.

On peut noter que Vincent et al. ont étudié cette déviation du modèle simple de Langmuir-Hinshelwood (utilisant les constantes d'adsorption K et de vitesse k) lors de la dégradation de la MEC sous flux dans un réacteur annulaire²¹⁴. Ils ont introduit la compétition d'adsorption entre le réactif (MEC) et les intermédiaires de réaction (dans leur cas l'acétaldéhyde) en modifiant la loi de vitesse pour prendre en compte la compétition d'adsorption entre deux espèces ou plus sur le même site d'adsorption^{214,215} :

$$r = k \frac{KC}{1+KC+\sum_i K_i C_i} \quad \text{éq. 111}$$

²¹⁴ G. Vincent, A. Queffeuilou, P.M. Marquaire, O. Zahraa, *Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK)*, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 2007, 191, 42-50

²¹⁵ M.A. Fox, M.T. Dulay, *Heterogeneous photocatalysis*, Chemical Reviews, 1993, 93, 341-357

Où r est la vitesse initiale de dégradation de la MEC, k est la constante de vitesse, K_i est la constante d'adsorption pour le sous-produit i et C_i la concentration du sous produit i en phase gazeuse.

Ils ont appliqué ce modèle en considérant la compétition d'adsorption entre la MEC et l'acétaldéhyde, et ont montré que les deux modèles étaient équivalents. Ceci leur a permis de montrer que la MEC et l'acétaldéhyde n'étaient pas en compétition sur les mêmes sites d'adsorption de TiO_2 . En revanche dans la plupart de nos travaux réalisés sous flux, le bilan carbone en considérant le CO_2 et l'acétaldéhyde comme produits formés étant d'environ 70%, il est fort possible qu'il faille introduire dans ce modèle des intermédiaires de réaction autre que l'acétaldéhyde (comme l'acétone par exemple) et qui seraient en compétition avec la MEC sur les mêmes sites d'adsorption.

5. Etude de l'influence des principaux paramètres physiques

Cette dernière section est consacrée à l'étude de l'influence des principaux paramètres physiques sur les performances photocatalytiques des systèmes TiO_2 /mousse de β -SiC. Si cette influence est maintenant bien établie en photocatalyse hétérogène non supportée²¹⁶, il s'est agi de la mettre en évidence en photocatalyse supportée dans le cas de l'utilisation de médias structurés.

Hormis la masse de catalyseur, déjà étudiée en détail dans les sections précédentes, les paramètres retenus ont été la température, l'irradiance, l'humidité relative et la concentration d'entrée en polluant. Autant que faire ce peut, l'influence des paramètres a été étudiée pour les deux types de photocatalyse, supportée ou non.

5.1. Influence de la température

Dans un procédé photocatalytique, la source énergétique est de type photonique (et non thermique), ce qui permet aux procédés de fonctionner dans des conditions de température ambiante. Cependant, dans les réacteurs à source lumineuse artificielle, les lampes sont aussi une source de chaleur, qui est plus ou moins dissipée en fonction de la configuration du réacteur (nombre, puissance et rendement des lampes, confinement, système de refroidissement, ...) et du débit d'air à épurer. Par exemple certains systèmes de traitement de l'air par photocatalyse actuellement commercialisés sont conçus pour fonctionner à un débit d'air minimum, afin de limiter l'échauffement.

Etude préliminaire sur photocatalyseur non supporté :

Les tests ont été réalisés avec le TiO_2 UV100 dans un réacteur placé soit au centre d'un four, soit entouré d'un système de circulation d'eau selon la température voulue, mesurée

²¹⁶ J.-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catalysis Today, 1999, 53, 115-129

directement sur la paroi externe du réacteur à l'aide d'un thermocouple (figure 146). En absence de tout moyen de régulation de la température autre que le débit d'air, celle-ci atteint environ 50°C à $440\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, avec une lampe UV-A 8W. Les tests sont réalisés dans les conditions suivantes, à la densité surfacique en TiO_2 UV100 optimale de $2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

[MEC] : 1500 ppm ($4425\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)

- Masse de catalyseur : 420 mg
- Densité surfacique : $1,75\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$
- Température : $18\text{-}135^{\circ}\text{C}$ (régulation externe)
- Humidité relative : 50%
- Pression atmosphérique
- Débit : $440\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Vitesse : $2,6\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$
- Temps de séjour : $10,2\text{ s}$
- Lampe : 8 W
- Irradiance UV-A : $3,5\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$
- Surface exposée: 241 cm^2

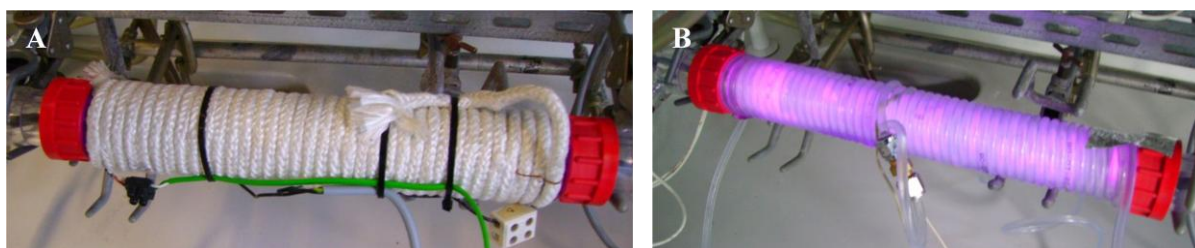


Figure 146. Réacteur annulaire concentrique (A) chauffé ou (B) refroidi par une circulation d'eau

La figure 147 montre que la température a un impact très important sur les performances sous flux. Le taux de dégradation de la MEC augmente d'un facteur 3 entre 20°C et 90°C , et chute d'un facteur 8 entre 90°C et 130°C : à 20°C , il est seulement de 22% alors qu'il atteint son maximum à $90^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ avec 72% , pour chuter à 8% à 130°C . Il en est de même pour le taux de minéralisation en CO_2 de la MEC.

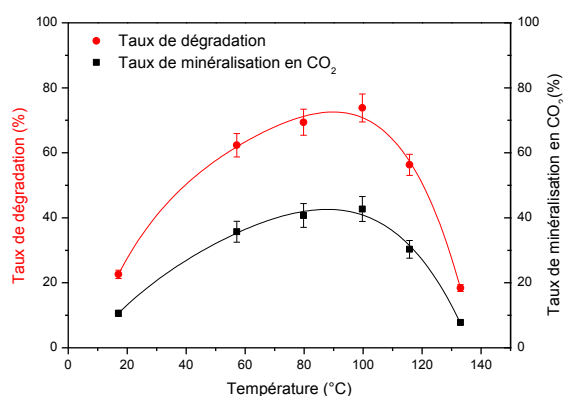


Figure 147. Influence de la température sur les taux de dégradation de la MEC et de minéralisation en CO_2 , obtenus avec le TiO_2 UV100.

Après les tests à $110/130^{\circ}\text{C}$, le revêtement photocatalytique a une couleur jaune/brune, typique des photocatalyseurs dont la surface est encrassé par des résidus solides. Il est probable que la hausse de température entraîne la formation de composés solides, qui empoisonnent la surface et la désactive, ce qui expliquerait aussi la chute des performances au-delà de 80°C .

Etude sur photocatalyseur supporté :

Les mousses TiO_2 UV100/ β -SiC ont été testées dans les conditions suivantes :

- [MEC] : 1500 ppm (4425 mg.m^{-3})
- Masse de catalyseur : 12 wt. %
- 2 mousses de β -SiC $5400 \mu\text{m}$ (longueur : 4,2cm, Φ_{EXT} : 4 cm, Φ_{INT} : 2cm)
- Température : **20-100°C**
- Humidité relative : environ 50%
- Débit : 440 mL.min^{-1}
- Vitesse : $0,7 \text{ cm.s}^{-1}$
- Temps de séjour : 6 s
- Lampe : 8W
- Irradiance UV-A : $5,4 \text{ mW.cm}^{-2}$
- Pression atmosphérique

La figure 148 montre que l'évolution des taux de dégradation et de minéralisation en CO_2 de la MEC est similaire à celle observé sur poudre avec un maximum pour $65^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$. Les variations en fonction de la température sont bien moins importantes. Le taux de dégradation ne varie que de 20% à 35%, ce qui correspond à un facteur 1,5 pour le TiO_2 UV100 supporté, contre un facteur 3,5 pour le TiO_2 UV100 non supporté (de 20% à 70%).

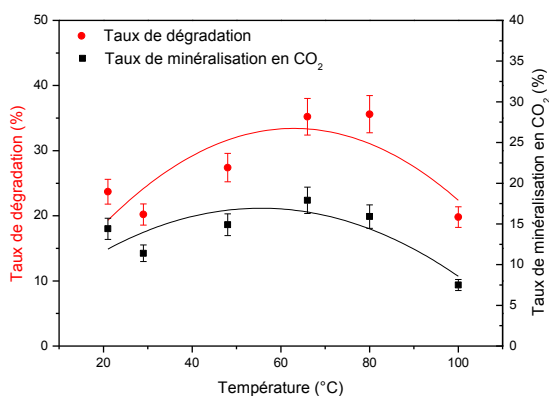


Figure 148. Influence de la température sur les taux de dégradation et de minéralisation en CO_2 , obtenus sur TiO_2 UV100 (12%)/mousse de β -SiC ($5400 \mu\text{m}$).

On constate ainsi que l'influence du paramètre température est identique que l'on opère en mode non supporté (réacteur en mode « wall-coated ») ou supporté (TiO_2 UV100/ β -SiC). Sur mousse de β -SiC, le comportement habituel observé sur poudre ou revêtements classiques est obtenu :

- à basse température, les performances sont limitées par la désorption des produits de réaction et l'adsorption des réactifs est favorisée.
- à haute température, en revanche, l'étape limitante est l'adsorption exothermique des réactifs.

La seule différence concerne la température de l'optimum ($65^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ avec mousse de β -SiC contre $90^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ avec le revêtement sur le Pyrex).

5.2. Influence de l'irradiance

L'influence de l'irradiance sur les performances photocatalytiques a été tout d'abord étudiée en termes d'impact sur l'effet palier et sur la masse optimale. Des mousses à différents teneurs en TiO_2 PC500 ont été testées avec la MEC comme modèle dans un réacteur annulaire concentrique, avec une lampe centrale UV-A de 8 et 15W, dont les spectres d'émission sont centrés à la même longueur d'onde (voir chapitre 2). Les irradiances reçues sont respectivement de $5,4 \text{ mW.cm}^{-2}$ et $8,4 \text{ mW.cm}^{-2}$. Les tests sont réalisés dans les conditions suivantes :

- [MEC] : 1100 ppm (3245 mg.m^{-3})
- Masse de catalyseur : 0-28 wt. %
- 1 mousse de β -SiC $5400 \mu\text{m}$ (longueur : 2,1 cm, $\Phi_{\text{EXT}} : 4 \text{ cm}$, $\Phi_{\text{INT}} : 2 \text{ cm}$)
- Humidité relative : environ 50%
- Température : 50°C avec la lampe 8W, 70°C avec la lampe 15W
- Pression atmosphérique
- Débit : 440 mL.min^{-1}
- Vitesse : $0,7 \text{ cm.s}^{-1}$
- Temps de passage : 3 s
- Lampe : 8-15W
- Irradiance UV-A : **$5,4\text{-}8,4 \text{ mW.cm}^{-2}$**

L'évolution du taux de dégradation de la MEC suit la même tendance à $5,4$ et $8,4 \text{ mW.cm}^{-2}$, avec un palier de masse optimale à 10-15% en masse (figure 149). Ces résultats indiquent que la variation d'irradiance UV-A n'a pas d'impact sur la teneur optimale en TiO_2 des mousses. Seule la longueur d'onde d'irradiation influe sur la profondeur de pénétration des UVs, et donc sur l'épaisseur « utile » du revêtement photocatalytique.

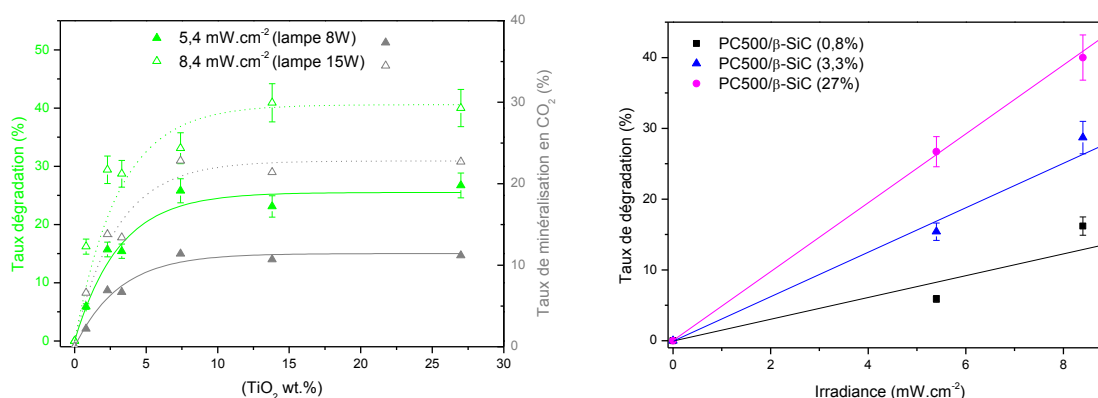


Figure 149. (g.) Taux de dégradation et de minéralisation en CO_2 de la MEC en fonction de la teneur en TiO_2 PC500 des mousses de β -SiC pour 2 lampes UV-A 8W ($5,4 \text{ mW.cm}^{-2}$) et 15W ($8,4 \text{ mW.cm}^{-2}$). (d.) Taux de dégradation de la MEC des mousses PC500/ β -SiC à différentes teneurs en TiO_2 en fonction de l'irradiance.

Dans ces conditions de test, l'utilisation d'une lampe plus puissante entraîne une hausse de la température de 20°C , ce qui a un impact non négligeable sur la dégradation de la MEC. La figure 150 montre que malgré l'impact de la variation de température, les performances sous flux semblent être proportionnelles dans cette gamme d'irradiance. Comme il est difficile

d'estimer la part de la température dans la variation des performances, des tests à débit plus important ($20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) ont été réalisés afin de dissiper la chaleur émise par les lampes, et de réaliser les tests à la même température quelle que soit la lampe.

Les tests à **fort débit** ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- [MEC] : 0-150 ppm ($443 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
- Masse de catalyseur : 16w.%
- 5 mousses de β -SiC $5400 \mu\text{m}$ (longueur : 12,2 cm, Φ_{EXT} : 4 cm, Φ_{INT} : 2 cm)
- Lampe : **8W, 15W et 25W**
- Irradiance UV-A : **5.4, 8.4 et 10,7 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$**
- Débit : **20 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$**
- Vitesse : **32 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$**
- Temps de passage : **0,4 s**
- Pression atmosphérique
- Température : **30°C**
- Humidité relative : environ 50%

La figure 150 montre que les performances en flux des mousses UV100/ β -SiC dépendent linéairement de l'irradiance dans la gamme d'irradiance étudiée.

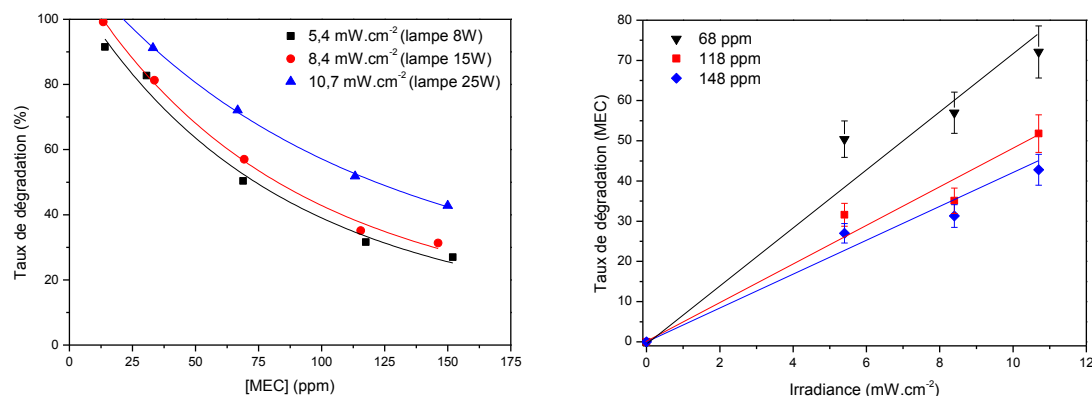


Figure 150. Taux de dégradation de la MEC en fonction de l'irradiance/concentration d'entrée de réacteur (UV100/ β -SiC $5400 \mu\text{m}$, 16%)

Ainsi, en s'affranchissant du paramètre de la température, on observe que le taux de dégradation obtenu est bien directement proportionnel à l'irradiance, aux erreurs expérimentales près. Ceci est conforme aux observations de Herrmann, qui estime qu'il faut dépasser des irradiances d'environ $25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ en conditions de laboratoire pour que le taux de dégradation soit proportionnel à la racine carrée de l'irradiance²¹⁷.

Ceci nous a permis de vérifier que l'influence du paramètre irradiance est identique avec les médias photocatalytiques à base de mousses de β -SiC que pour les poudres ou les revêtements classiques.

²¹⁷ J.-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catalysis Today, 1999, 53, 115-129

5.3. Influence de l'humidité relative

En traitement de l'air (intérieur ou industriel), l'humidité relative peut être amenée à varier au cours de la période d'utilisation d'un procédé de dépollution (photocatalytique ou non), principalement en raison des conditions climatiques, des divers lieux d'utilisation, ou des variations des charges/flux à traiter. Autant certains procédés sont connus pour être très fortement dépendant du taux d'humidité, et donc nécessitent soit un prétraitement de déshumidification (condensation, adsorption, ...), soit au contraire une humidification préalable (bioprocédés, ...), autant le rôle de l'humidité n'est pas aussi tranché dans les procédés de photocatalyse en phase gazeuse. Interviennent notamment le mode d'adsorption des molécules cibles, la possible formation d'un film d'eau, mais également son rôle bénéfique de générateur de radicaux hydroxyle OH° .

D'un côté, à titre d'exemple, Raillard *et al.* ont montré que la dégradation par photocatalyse de l'acétone présente des tendances différentes selon le taux d'humidité relative et les conditions d'analyse. Les constantes de réaction obtenues en air humide sont supérieures à celles en air sec, lorsque l'étape limitante est la formation de radicaux hydroxyles. L'augmentation de la production de radicaux hydroxyles peut alors augmenter l'oxydation du réactif ou des intermédiaires réactionnels. Mais d'un autre côté, une forte humidité a un effet inhibiteur lorsque les molécules d'acétone et celles d'eau rentrent en compétition pour l'adsorption qui devient le paramètre limitant²¹⁸. Par ailleurs, Vincent *et al.* ont montré que la dégradation de la MEC et du 1-propanol n'était pas affectée par l'augmentation de la concentration en eau, à la différence de la production d'acétaldéhyde, principal intermédiaire de réaction^{219,220}.

Dans le cas d' H_2S , Alonso-Tellez *et al.* ont observé que l'absence d'eau évitait la compétition d'adsorption pour les sites actifs, et permettait une vitesse de conversion plus élevée²²¹. L'adsorption d'eau par l'intermédiaire des groupements $-\text{OH}$ tend ainsi à former un film de molécules d'eau, qui restreint l'accès d' H_2S aux sites Ti^{4+} en raison de la solubilité modérée d' H_2S dans ce film d'eau. Bien que la formation de radicaux hydroxyles soit favorable aux procédés photocatalytiques, ils ne compensent pas la limitation de l'adsorption.

Il nous a ainsi semblé intéressant d'étudier l'influence de l'humidité relative sur les performances des médias photocatalytiques UV100/ β -SiC, afin de mettre en évidence l'existence d'un effet lié au support mousse de β -SiC. Pour cela, une étude préliminaire de l'influence de l'humidité sur le TiO_2 UV100 seul en mode de lit léchant est tout d'abord présentée ci-dessous.

²¹⁸ C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand, *Kinetic study of ketones photocatalytic oxidation in gas phase using TiO_2 -containing paper: effect of water vapor*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 163, 425-431

²¹⁹ G. Vincent, A. Queffeuilou, P.M. Marquaire, O. Zahraa, *Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK)*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 191, 42-50

²²⁰ G. Vincent, P.M. Marquaire, O. Zahraa, *Photocatalytic degradation of gaseous 1-propanol using an annular reactor: Kinetic modelling and pathways*, Journal of Hazardous Materials, 2009, 16, 1173-1181

²²¹ A. Alonso-Tellez, *Oxydation d' H_2S sur des photocatalyseurs à base de TiO_2* , Thèse de l'université de Strasbourg, 2011

Etude préliminaire sur réacteur wall-coated :

Tout d'abord, les tests de dégradation de la MEC à différents taux d'humidité relative ont été réalisés sur les photocatalyseurs non supportés dans les conditions suivantes :

- [MEC] : 1500 ppm (3540 mg.m⁻³)
- Masse de catalyseur : 420 mg
- Densité surfacique : 1,75 mg.cm⁻²
- Température : 50°C (chauffage causé par la lampe)
- Humidité relative : **0-80 %**
- Pression atmosphérique
- Débit : 440 mL.min⁻¹
- Vitesse : 2,6 cm.s⁻¹
- Temps de séjour : 10,2 s
- Lampe : 8W
- Irradiance UV-A : 3,5 mW.cm⁻²
- Surface exposée: 241 cm²

On peut noter qu'entre 20% et 80% d'humidité relative, l'influence de l'humidité est légère et de faibles variations du taux de dégradation de la MEC sont observées sur le catalyseur UV100 (figure 151). On observe un optimum en termes de dégradation de la MEC et de minéralisation en CO₂ pour une humidité relative de 40% \pm 10%. Cependant, les performances à 0% et 80% sont seulement faiblement diminuées. Les sélectivités ont un comportement habituel, avec la sélectivité en CO₂ diminuant au profit de celle en acétaldéhyde.

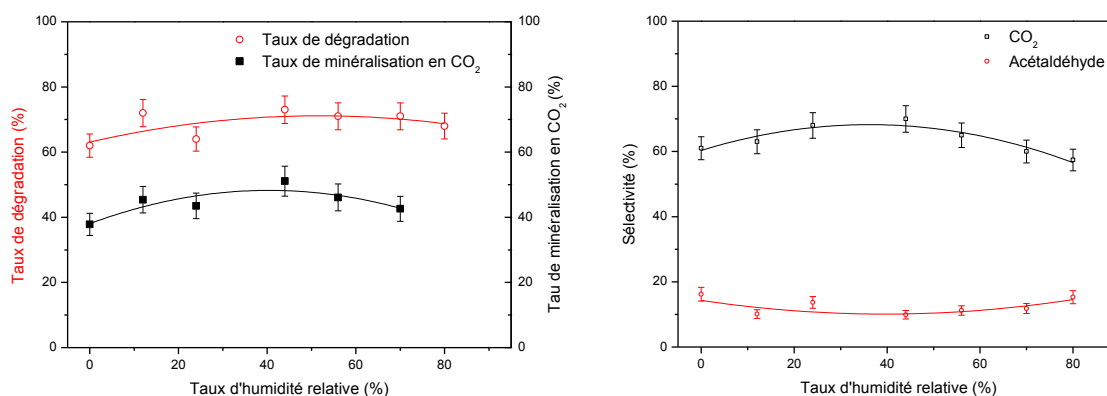


Figure 151. Evolution (g.) des taux de dégradation de la MEC et de minéralisation en CO₂, ainsi que (d) des sélectivités de dégradation, en fonction du taux d'humidité relative (0-80%), obtenus pour le TiO₂ UV100.

Tests sur UV100/ β -SiC :

L'étude de l'influence de l'humidité relative a été poursuivie sur des photocatalyseurs supportés UV100/ β -SiC dans les conditions suivantes.

- [MEC] : 1500 ppm (3540 mg.m⁻³)
- Masse de catalyseur : 12 wt. %
- 2 mousses de β -SiC 5400 μ m (longueur : 4,2 cm, Φ_{EXT} : 4 cm, Φ_{INT} : 2 cm)
- Température : 50°C
- Humidité relative : **0-85%**
- Débit : 440 mL.min⁻¹
- Vitesse de passage : 0,7 cm.s⁻¹
- Temps de passage : 6 s
- Pression atmosphérique
- Lampe : 8W
- Irradiance UV-A : 5,4 mW.cm⁻²

La figure 152 montre que les variations d'humidité relative influencent également relativement peu les performances sous flux. Cependant, on peut noter les taux de dégradation de la MEC et de minéralisation en CO_2 ne passent pas par un optimum dans la gamme étudiée et augmentent avec l'humidité relative, à la différence de ce qui est observé sur les revêtements classiques.

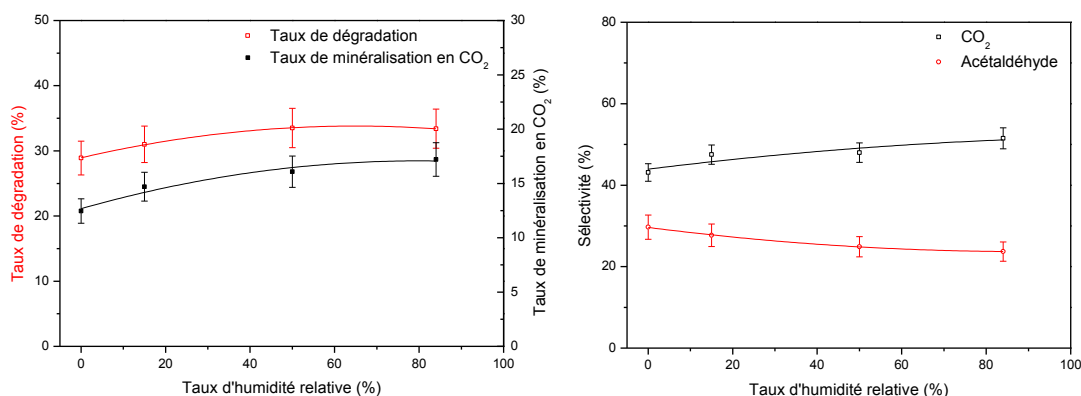


Figure 152. Influence du taux d'humidité relative sur (g.) les taux de dégradation et de minéralisation en CO_2 , ainsi que sur (d.) les sélectivités de la dégradation de la MEC obtenus sur TiO_2 UV100 (12%)/mousse de β -SiC (5400 μm).

En fait, comme pour la plupart des molécules organiques, la dégradation photocatalytique de la MEC produit des molécules d'eau. Dans notre cas, la minéralisation totale d'une mole de MEC peut théoriquement mener à la formation de quatre molécules d'eau si la sélectivité en CO_2 est de 100% (éq. 112).



En réalité, l'humidité relative réelle lors des tests est celle obtenue en régime stabilisé, qui tient compte de l'eau produite lors la minéralisation de la MEC. Par conséquent, il est impossible de réaliser un test photocatalytique réellement en absence d'humidité relative, et le test à 0% d'humidité relative pour le TiO_2 UV100 **en mode de lit léchant** correspond en fait à un test réalisé en présence de 8% d'humidité dans le flux d'air dans le réacteur. A une concentration en MEC de 1500 ppm et pour un taux de dégradation de 66%, on peut former en théorie $4 \times 1500 \times 0,66 = 3960$ ppm d'eau, ce qui équivaut à environ 10% d'humidité relative en considérant une sélectivité totale en CO_2 et H_2O . Cependant, comme plusieurs intermédiaires (acétaldéhyde, acétone,...) sont détectés en phase gazeuse, une valeur expérimentale mesurée à 8% d'humidité relative est tout à fait cohérente.

Dans le cas des tests du photocatalyseur UV100 supporté sur les mousses de β -SiC, on peut noter que seuls 5% d'humidité relative sont observés dans le flux en sortie de réacteur lors du test en absence d'humidité initialement en entrée de réacteur, en raison d'une plus faible conversion de la MEC.

En outre, les performances sous flux augmentent avec l'humidité relative. Ceci pourrait être expliqué par l'adsorption d'une partie de l'eau formée lors de la réaction par les mousses de β -SiC, qui permettrait de limiter (un peu) les problèmes d'adsorption compétitive entre les molécules d'eau et de MEC au niveau des sites actifs, ainsi que ceux liés à la formation d'un film d'eau pour les humidités relativement élevées.

5.4. Influence de la concentration d'entrée en MEC à faible débit

L'influence de la concentration en entrée de réacteur (un des cinq paramètres physiques gouvernant les cinétiques de réaction) sur la quantité de MEC dégradée sous flux obtenus avec les mousses UV100/ β -SiC a été étudiée. Les conditions de test à $440 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ sont les suivantes :

- [MEC] : 1500 ppm ($4425 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
- Masse de catalyseur : 12 wt.%
- 2 mousses de β -SiC $5400 \mu\text{m}$ (longueur : 4,2 cm, Φ_{EXT} : 4 cm, Φ_{INT} : 2 cm)
- Température : 50°C
- Humidité relative : environ 50%
- Débit : $440 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Vitesse : $0,7 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$
- Temps de séjour : 6 s
- Pression atmosphérique
- Lampe : 8W
- Irradiance UV-A : $5,4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

La figure 153 montre l'évolution des performances sous flux lors en fonction de la concentration en MEC en entrée de réacteur.

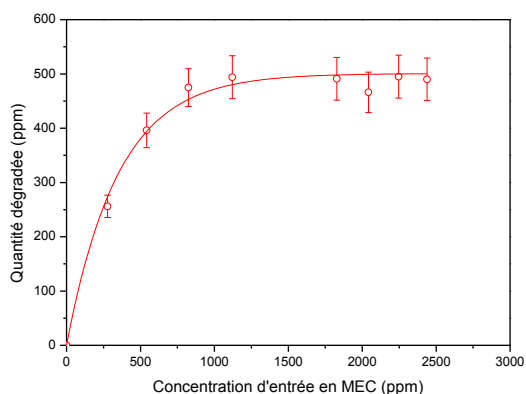


Figure 153. Influence de la concentration en MEC en entrée de réacteur sur la quantité de MEC dégradée avec les mousses UV100/ β -SiC ($5400 \mu\text{m}$, 12%).

La quantité de MEC dégradée augmente en fonction la concentration en entrée de réacteur jusqu'à atteindre un palier au-delà de 1500 ppm de MEC, sur lequel elle est stabilisée à $490 \text{ ppm} \pm 40 \text{ ppm}$.

Les résultats obtenus confirment bien qu'également dans le cas d'un système supporté comme le TiO_2 UV100/mousse de β -SiC, l'ordre apparent de la réaction est 1 aux faibles teneurs, puis qu'il est nul aux fortes teneurs en MEC auxquelles la vitesse de réaction est maximale. Les mousses TiO_2/β -SiC respectent donc bien le critère lié à l'influence de la concentration initiale en polluant (ici la MEC).

6. Conclusions

Le potentiel des mousses alvéolaires de β -SiC de surface spécifique moyenne comme support de photocatalyseur a été évalué sous flux en mode mono-passage puis en mode de recirculation. **Les performances photocatalytiques sous flux des mousses alvéolaires de TiO_2/β -SiC suivent la même évolution en fonction de la teneur en TiO_2 que celles des photocatalyseurs non supportés.** La conversion de la MEC et la minéralisation en CO_2 augmentent avec la quantité de TiO_2 jusqu'à atteindre un palier et le comportement des mousses TiO_2/β -SiC est déterminé d'un côté par les phénomènes d'écrantage et de diffusion interne dans le revêtement (comme pour un revêtement classique), mais aussi par la **diminution de la transmission des UV-A au travers de la mousse lorsque l'épaisseur du revêtement de TiO_2 augmente**, qui cause une diminution de l'irradiance reçue par les particules de photocatalyseur. Le palier est atteint pour des teneurs en TiO_2 semblables (12-16 %), quelle que soit la nature du TiO_2 supporté sur les mousses (TiO_2 P25, PC500, UV100 ou sol-gel).

Différentes méthodes d'imprégnation des mousses de β -SiC ont été étudiées. Le dépôt de photocatalyseurs commerciaux par imprégnation en voie humide s'est révélé particulièrement efficace en termes de dégradation photocatalytique de la MEC, par comparaison au dépôt par la méthode multi-couches « *layer by layer* » ou à la synthèse de TiO_2 supporté par voie sol-gel. L'immobilisation sur les mousses de β -SiC opérant en mode de flux traversant ne modifie pas les performances relatives des différents photocatalyseurs par rapport à celles des revêtements fonctionnant en mode de lit léchant.

La taille moyenne des alvéoles des mousses de β -SiC impacte directement sur la transmission des UV-A au sein du média et donc dans le réacteur. La réduction de la taille moyenne d'alvéoles permet certes d'augmenter la surface géométrique de la mousse, et ainsi de déposer plus de photocatalyseur par unité de volume, mais réduit la transmission des UV-A et donc l'irradiance reçue par le photocatalyseur au cœur du réacteur. Pour des mousses UV100/ β -SiC, **une fois le palier en TiO_2 atteint, la taille des alvéoles influence peu les performances photocatalytiques, et la réduction de la transmission des UV-A semble compenser le gain de TiO_2 par unité de volume.** La quantité de TiO_2 nécessaire pour atteindre ce palier diminue lorsque la taille d'alvéole augmente, puisqu'il est dispersé sur une surface plus faible. En revanche, pour une même faible masse de TiO_2 , les performances sont plus élevées pour les tailles d'alvéoles plus grandes, et un revêtement épais et bien irradié prévaut donc sur un revêtement plus fin, plus étendu, mais moins bien irradié.

Les médias photocatalytiques TiO_2 /mousse de β -SiC se comportent comme les photocatalyseurs non supportés vis-à-vis des principaux paramètres physiques (température, irradiance, humidité relative, concentration en polluant, ...). Supporter le photocatalyseur sur les mousses alvéolaires de β -SiC modifie légèrement l'optimum de température de la dégradation de la MEC, et réduit l'impact des variations d'humidité relative sur la dégradation et la minéralisation de la MEC.

Les tests comparatifs en mode mono-passage entre un réacteur structuré avec des mousses UV100/ β -SiC, un réacteur contenant une ou deux couches de média commercial Quartzel® et un réacteur « wall-coated » opérant en mode de lit léchant montrent que **les mousses alvéolaires permettent d'augmenter les performances sous flux par unité de volume. La structuration du réacteur avec les mousses de β -SiC** (taille moyenne d'alvéoles de 5400 μm) permet une meilleure utilisation du volume du réacteur à très faibles pertes de charge, et permet **de multiplier par 10 la quantité de TiO_2 par unité de volume par comparaison au réacteur wall-coated**, et par respectivement 9 et 4 par rapport à une et deux couches de média Quartzel®, ce qui permet de compenser une plus faible transmission de lumière au sein du réacteur. Elle permet également une **meilleure homogénéisation du flux et une augmentation des probabilités de contact entre les réactifs et le photocatalyseur par effet de mélangeur statique, ce qui permet un fonctionnement d'autant plus efficace à basse concentration en polluant**, conditions défavorables au revêtement de surface opérant au flux léchant et au média Quartzel® fonctionnant en flux traversant. Cette différence se réduit lorsque la concentration en polluant ou le débit augmente. Le média UV100/ β -SiC semble ainsi particulièrement intéressant pour les milieux très dilués comme on les rencontre dans le domaine de l'épuration de l'air intérieur, avec des concentrations de l'ordre du ppb ou du ppm.

Cette comparaison entre les différents médias a été **validée lors de tests réalisés en mode de recirculation** dans une chambre de test de 2 m³, **dans des conditions plus proches des conditions réelles de mise en œuvre** d'un procédé de traitement de l'air intérieur. Les performances supérieures des mousses UV100/ β -SiC par rapport à celles du média Quartzel® quel que soit le nombre de couches utilisées ont été vérifiées.

Chapitre 5. Accroche des revêtements photocatalytiques sur les mousses de β -SiC

Ce court chapitre est consacré à l'évaluation de l'accroche des revêtements photocatalytiques formés sur les mousses de β -SiC, ainsi qu'aux différentes méthodes mises en oeuvre pour l'améliorer.

1. Introduction

L'accroche du photocatalyseur sur son support est, comme il a été montré en introduction de cette thèse, un point clef qui détermine la durée de vie d'un média photocatalytique. Cependant, cela reste un domaine d'étude relativement peu abordé dans la littérature. A notre connaissance, il n'existe pas (encore) de test normalisé permettant d'évaluer l'accroche d'un matériau sur un support macroscopique tridimensionnel, dont la géométrie est bien plus complexe qu'une surface plane et ne convient pas aux tests d'usure courant. Quant aux normes de traitement de l'air par photocatalyse, elles n'abordent pas directement les aspects liés à l'accroche du photocatalyseur. Cependant, il est clair qu'un procédé photocatalytique intégrant un média dont le photocatalyseur se décrocherait au cours de son cycle de vie ne pourrait entrer, ou rester durablement sur le marché du traitement de l'air pour des raisons sanitaires et économiques.

Au LMSPC, la réflexion au sujet de l'adhérence des dépôts de TiO_2 sur les mousses alvéolaires a commencé avec l'emploi des mousses de polyuréthane en photocatalyse, pour lesquelles l'utilisation d'un liant (Dynasytan SIVO 110, Evonik) s'est avéré nécessaire afin d'assurer la protection de la mousse et l'accroche du photocatalyseur²²². Contrairement aux méthodes classiques de dépôt avec liant, où le photocatalyseur est préalablement dispersé dans un liant qui est ensuite déposé sur le support, la méthode de dépôt sur les mousses de polyuréthane est réalisée en 2 étapes : un film de polysiloxane est tout d'abord formé à la surface de la mousse (trempes de la mousse dans la solution de SIVO puis calcination à 150°C sous air durant 20 min), ensuite le dépôt de TiO_2 (suspension de TiO_2 P25 dans de l'acétone) est réalisé sur la mousse protégée (séchage air ambiant).

Les propriétés du polyuréthane restreignant le choix parmi les techniques d'imprégnation et d'accroche, la poursuite des travaux a été focalisé le développement de nouveaux matériaux cellulaires plus résistants, sur lesquels le dépôt d'un revêtement devenait plus aisé sans nécessiter de liant. Cependant, bien que la résistance mécanique des dépôts sur les mousses de carbone ou de β -SiC soit plus importante que celle sur mousse de polyuréthane, elle reste inférieure à celle d'un dépôt assuré par un liant.

Accroche du TiO_2 sur les mousses de β -SiC :

Rodriguez *et al.* ont réalisé une des rares études qui aborde la caractéristique de l'adhésion des revêtements de TiO_2 réalisés par dip-coating à la surface de différents supports macroscopiques, dont des mousses de cordiérite et de β -SiC (fournies par SICAT elles aussi)

²²² S. Josset, S. Hajiesmaili, D. Bégin, D. Edouard, C. Pham-Huu M.-C. Lett, N. Keller, V. Keller, *UV-A photocatalytic treatment of Legionella pneumophila bacteria contaminated airflows through three-dimensional solid foam structured photocatalytic reactors*, Journal of Hazardous Materials, 2010, 175, 372-381

²²³. Ils ont entre autre constaté que le test d'adhésion des revêtements de TiO_2 sur un support plan comme l'acier (ASTM D 3359, *Measuring Adhesion by Tape Test*²²⁴) ne convenait pas aux monolithes de mousse, et qu'il était donc nécessaire d'adopter une autre approche. Ils ont ainsi choisi la méthode de comparaison de pesée, avant et après passage dans un bain à ultrason contenant de l'heptane ou de l'eau, comme technique d'évaluation de l'accroche, méthode ayant déjà fait ses preuves au sein de leur laboratoire lors de travaux antérieurs qui portaient sur le dépôt et l'accroche de revêtements d'alumine par dip-coating sur des supports tridimensionaux²²⁵.

Au LMSPC, l'étude de la structuration des réacteurs par l'intermédiaire des mousses alvéolaires de β -SiC pour applications en phase liquide a été réalisée Kouamé *et al.*²²⁶,²²⁷. Dans cette optique, une synthèse de TiO_2 sol-gel a été spécifiquement optimisée afin de répondre aux contraintes du fonctionnement en phase liquide, où l'évaluation de l'accroche du TiO_2 est réalisée par comparaison de pesée avant et après immersion dans un liquide (figure 154).

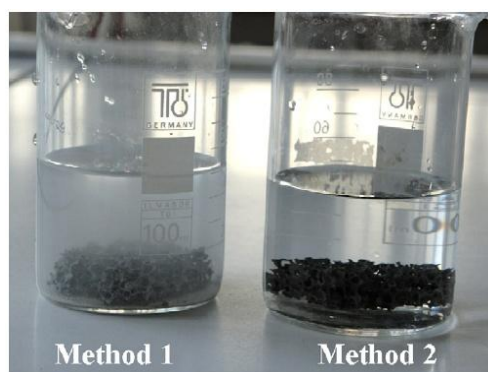


Figure 154. Mise en évidence du décrochage du photocatalyseur lors de son immersion en phase liquide, en fonction des paramètres de synthèse, réalisé par Kouamé *et al.*^{ref}. La méthode 1 est la méthode sol-gel optimisée par Bessekhoud *et al.*²²⁸, la méthode 2 est la méthode sol-gel décrite page 132²⁶⁸.

Cette méthode d'immersion est pertinente pour évaluer l'accroche des revêtements de TiO_2 sur mousse de β -SiC, bien que destinés aux applications en phase gazeuse. Cependant, nous avons privilégié une méthode consistant à soumettre le matériau à un flux d'eau à température ambiante à un débit de $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. En effet, les méthodes de régénération les plus efficaces se font généralement par lavage : ainsi non seulement un média photocatalytique doit pouvoir être immergé dans un liquide sans que cela n'induisse une réduction de ses performances, mais il doit aussi pouvoir être soumis à un flux d'eau.

²²³ P. Rodriguez, V. Meille, S. Pallier, M.A. Al Sawah, *Deposition and characterization of TiO_2 coatings on various supports for structured (photo)catalytic reactors*, Applied Catalysis A: General, 2009, 360, 154-162

²²⁴ American Society for Testing Material, <http://www.astm.org/Standards/D3359.htm>, site internet consulté le 21 mai 2012

²²⁵ V. Meille, S. Pallier, S.C. Bustamante, M. Roumanie, J.-P. Reymond, *Deposition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ layers on structured supports for the design of new catalytic reactors*, Applied Catalysis A: General, 2005, 286, 232-238

²²⁶ N. A. Kouamé, *Nouveaux matériaux photocatalytiques structurés à base de $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ et conception d'un photoréacteur intégré pour le traitement de l'eau*, Thèse de l'Université de Strasbourg, 2012

²²⁷ N.A. Kouamé, D. Robert, V. Keller, N. Keller, C. Phan, P. Nguyen, *Preliminary study of the use of β -SiC foam as a photocatalytic support for water treatment*, Catalysis Today, 2011, 161, 3-7.

²²⁸ Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, *Synthesis of photocatalytic TiO_2 nanoparticles: optimization of the preparation conditions*, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 2003, 157, 47-53

2. Comparaison de l'accroche

2.1. Méthode d'imprégnation classique

L'accroche des différents TiO_2 commerciaux a tout d'abord été évaluée après imprégnation en voie humide (5 trempes dans une suspension éthanoïque de TiO_2 à 100 g.L^{-1} , séchage intermédiaire sous flux d'air chaud à $\sim 60^\circ\text{C}$) et séchage final à l'étuve (110°C), comme décrite chapitre 4. Ces conditions ne sont certes pas optimales mais permettent néanmoins de mettre en évidence les TiO_2 qui présentent intrinsèquement la meilleure accroche, avant même d'expérimenter différentes méthodes d'ancrage.

La reproductibilité de cette méthode d'imprégnation et de lavage a été étudiée sur plusieurs échantillons de mousse de même taille moyenne d'alvéoles ($5400 \mu\text{m}$). Dans le cas du TiO_2 UV100, un écart type équivalent à 16% de la valeur moyenne a été obtenu. En posant l'hypothèse que les variations en termes de masse déposée sur les différentes mousses sont principalement dues à une variation de la surface géométrique des mousses de β -SiC, l'écart type calculé pour le TiO_2 UV100 a été généralisé aux autres poudres commerciales. Après lavage, la variation de masse entre les différents échantillons d'UV100/ β -SiC est légèrement plus importante, avec un écart type équivalent à 22% de la valeur moyenne. En premier approximation, cette valeur a été généralisée à l'ensemble des photocatalyseurs.

La figure 155 présente les teneurs en TiO_2 des mousses TiO_2/β -SiC après 5 trempes dans une suspension à 100 g.L^{-1} dans de l'éthanol, avant et après lavage à l'eau. Les teneurs en TiO_2 les plus importantes, 22% et 20% en masse sont respectivement obtenues avec les TiO_2 P25 et P90. La teneur est légèrement plus faible avec le TiO_2 FINNTI100 (15%) et nettement inférieure pour les TiO_2 UV100, ST01 et PC500 ($< 10\%$).

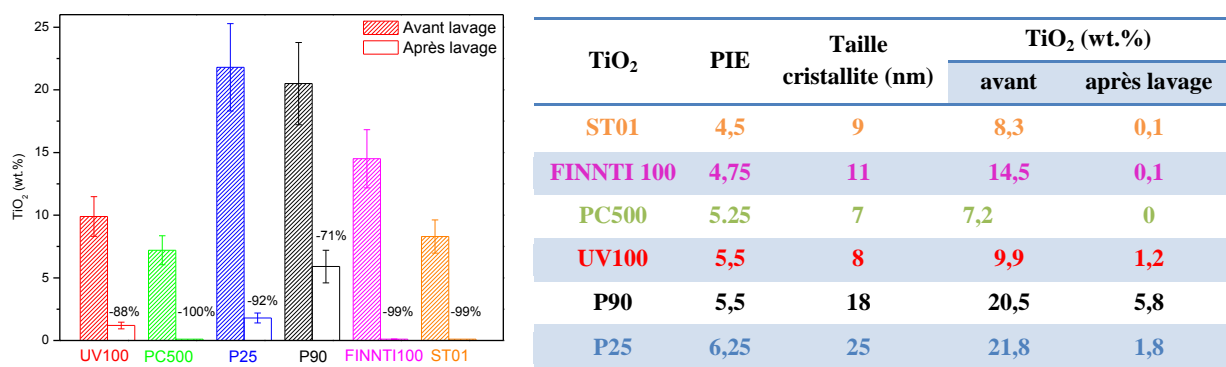


Figure 155. (g.) Teneur en TiO_2 des photocatalyseurs TiO_2/β -SiC (mousse $5400 \mu\text{m}$), obtenus par imprégnation en voie humide (5 trempes 100g.L^{-1}), avant et après lavage pour les différentes poudres commerciales étudiées. Le pourcentage de perte au lavage est précisé sur l'histogramme de chaque TiO_2 commercial. (d.) Rappel du point isoélectrique et de la taille de cristallite des poudres commerciales.

Pour comprendre pourquoi la quantité de TiO_2 déposée pouvait varier d'un facteur 2 selon la nature du photocatalyseur employé lors de l'imprégnation des mousses, nous avons cherché à

relier cette masse déposée à l'une des caractéristiques des photocatalyseurs. La figure 156 montre que la quantité de TiO_2 déposée sur la mousse semble être indépendante du point isoélectrique : par exemple, la teneur en TiO_2 varie du simple au double pour les TiO_2 UV100 et P90 pour des PIE pourtant identiques (5,5). Par contre, la teneur en TiO_2 des mousses semble augmenter avec la taille de cristallite : ceci pourrait provenir d'une agglomération différente des particules dans l'éthanol, qui pourraient être plus aisément retenues par la rugosité de la mousse.

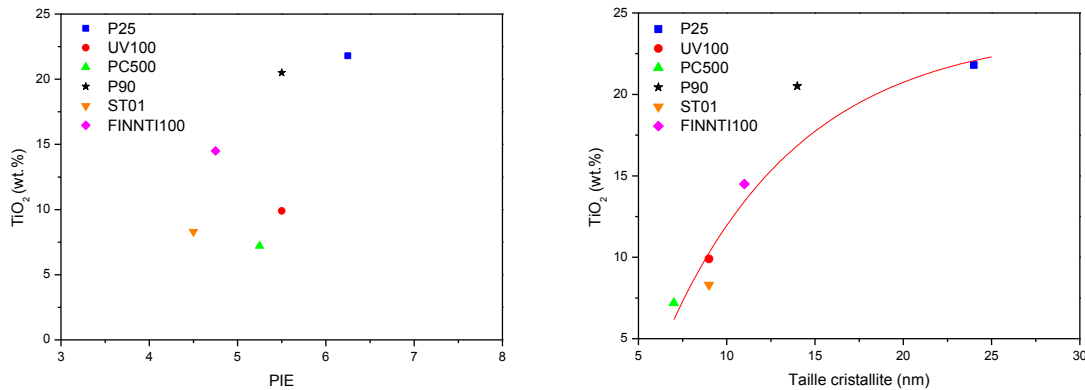


Figure 156. Teneur en TiO_2 des photocatalyseurs $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ (mousse $5400 \mu\text{m}$), obtenus par imprégnation en voie humide (5 trempes 100g.L^{-1}) en fonction du PIE et de la taille de cristallite des TiO_2 commerciaux.

Après lavage, les TiO_2 peuvent être classés en 2 groupes : celui des TiO_2 dont les revêtements adhèrent très modérément dans ces conditions d'imprégnation, formé par les TiO_2 P90, P25 et UV100 qui perdent respectivement 71%, 92% et 88%, et celui des TiO_2 dont les revêtements ne résistent quasiment pas au lavage, formé par les TiO_2 ST01, FINNTI100 et PC500 qui perdent respectivement 99%, 99% et 100% au lavage. L'observation visuelle ou la pesée ne permettant pas d'affirmer avec grande précision si le décrochage est partiel ou total pour ces trois références commerciales, des analyses EDX et des clichés MEB ont été réalisés et ont montré que le décrochage était total (figure 158). On peut noter que dans le cas du TiO_2 PC500, même une simple immersion – nettement moins sévère que le lavage sous flux - suffit à décrocher complètement le TiO_2 (figure 157).

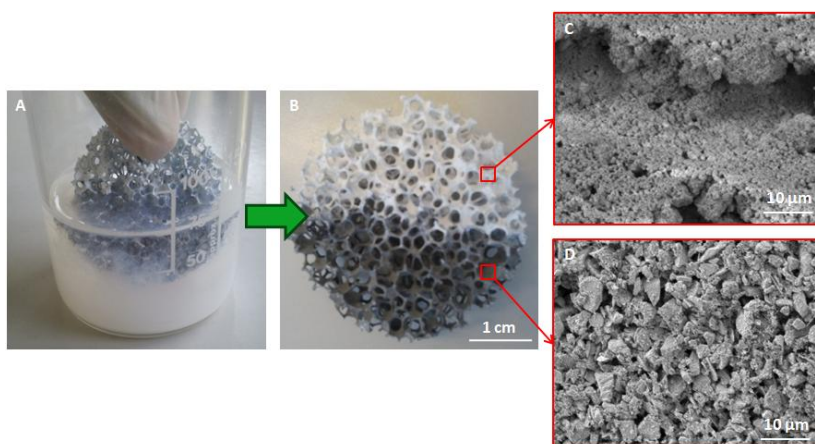


Figure 157. Mise en évidence du décrochage du revêtement de TiO_2 PC500 sur une mousse de $\beta\text{-SiC}$ lors d'une immersion simple dans de l'eau (A) et après séchage (B). Pour l'aspect visuel, une moitié de la mousse n'a pas été immergée

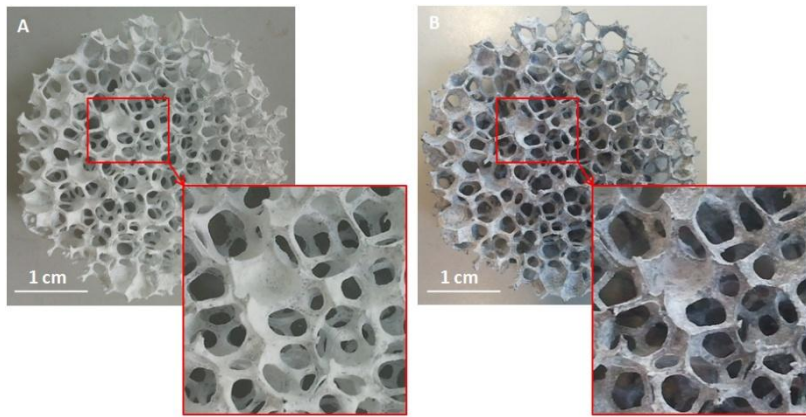


Figure 158. Mise en évidence du décrochage partiel du TiO_2 UV100 déposé par imprégnation en voie humide « classique » sur une mousse de β -SiC lors d'un lavage : comparaison avant (A : $\text{TiO}_2 = 9.9\%$) et après (B : $\text{TiO}_2 = 1,2\%$) lavage.

On peut noter que les TiO_2 dont l'adhérence sur la mousse de β -SiC est la plus faible sont dans l'ensemble ceux dont le PIE est le plus bas. Il est donc possible que le décrochage soit lié à une différence de charge de surface lors d'un lavage à l'eau distillée (pH = 6,8). En effet, le point isoélectrique des mousses de β -SiC a été mesuré à 3,5 (figure 159). Ceci est cohérent avec des valeurs de point isoélectrique de la silice²²⁹, sachant que la surface du β -SiC est partiellement couverte d'une couche de SiO_2 et d'oxycarbure de silicium. Par ailleurs, une étude des propriétés de surface du β -SiC obtenu par synthèse SMS, réalisée par réaction/échange des $-\text{OH}$ de surface avec D_2O en phase gazeuse, a montré l'existence d'une acidité de surface²³⁰. Lors du lavage à l'eau à pH 6,8, la surface des mousses de β -SiC peut se présenter sous la forme de SiO^- . Les particules de TiO_2 du revêtement exposent aussi une surface TiO^- en raison de PIE inférieurs au pH. Cependant, la charge nette résultante est beaucoup plus négative avec les TiO_2 dont le PIE est bas, c'est-à-dire très éloignée du pH, ce qui engendre une forte répulsion électrostatique entre la surface des mousses de β -SiC et les particules de TiO_2 , ce qui pourrait expliquer le décrochage total observé. La charge nette résultante pour le TiO_2 dont le PIE est plus proche du pH est alors plus faible, d'où une plus faible répulsion électrostatique, ce qui pourrait permettre et une meilleur accroche et expliquer le décrochage partiel.

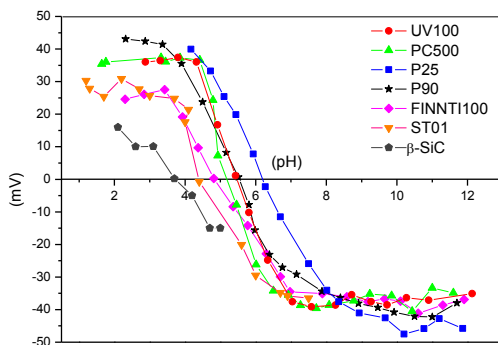


Figure 159. Mesure du point isoélectrique du β -SiC synthétisé par synthèse SMS ainsi que des TiO_2 UV100 (\circ), PC500 (Δ), P25 (\square), P90 (\star), FINNTI100 (\diamond) et ST01 (∇).

²²⁹ M. Kosmulski, *A literature survey of the differences between the reported isoelectric points and their discussion*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 222, 113-118

²³⁰ N. Keller, F. Di Gregorio, C. Pham-Huu, V. Keller, *Towards the oxygenated phase coverage rate of β -SiC surface*, Diamond & Related Materials, 2008, 17, 1867-1870

Cependant, un lavage à l'éthanol réalisé sur TiO_2 PC500/ β -SiC entraîne aussi le décrochage du revêtement. Donc, les raisons de ces différences d'accroche ne sont donc pas encore clairement établies.

A titre de comparaison, **l'accroche du TiO_2 sol-gel**, dont la voie de synthèse a été optimisée en vue d'applications en phase liquide²²⁶, est considérablement plus élevée : en effet, aucun décrochage n'est observé lors du lavage à l'eau, et seul un séjour prolongé dans un bain à ultrasons (mélange eau/éthanol à 50/50 chauffé à 50°C) entraîne une légère perte de masse.

L'accroche des revêtements LbL n'a pas été évaluée, en raison de la difficulté à évaluer la masse déposée. Cependant, comme un rinçage est effectué après chaque dépôt de PEI et de TiO_2 pour éliminer l'excédent de matière (polyélectrolyte et TiO_2), une immersion supplémentaire dans l'eau ne devrait pas induire de décrochage du photocatalyseur. De plus, la stabilité des revêtements formés par LbL est aujourd'hui reconnue et a été démontrée à plusieurs reprises pour d'autres types de supports.

2.2. Méthode d'imprégnation avec rinçage

L'introduction d'une séquence de rinçage/séchage entre chaque trempe dans la suspension d'imprégnation permet d'éliminer l'excédent de TiO_2 qui n'adhère pas suffisamment à la mousse/au revêtement photocatalytique. Les étapes de séchage sont réalisées par un flux d'air à 60°C, les étapes de rinçage sont effectuées par passage sous flux d'eau à température ambiante à 4 L.min⁻¹. La figure 160 montre l'évolution de la teneur en TiO_2 d'une mousse de TiO_2/β -SiC lors des différentes étapes du dépôt de TiO_2 : pour le TiO_2 UV100, chaque trempe permet de déposer l'équivalent de 3% en masse, suivie d'un lavage qui élimine environ 1% (en valeur absolue). Ainsi, l'évolution de la teneur en TiO_2 se fait par palier, et permet d'atteindre les 10% en masse après 5 cycles de dépôt/rinçage/séchage. Le fait d'éliminer le TiO_2 qui adhère peu à la mousse au fur et à mesure assure ainsi la tenue mécanique des couches supérieures, et permet d'atteindre le palier de masse à 10% en 5 cycles de dépôt/séchage/lavage/séchage. Cependant, dans le cas du TiO_2 PC500, chaque lavage enlève l'intégralité du dépôt, qui ne peut donc servir à ancrer les couches supérieures.

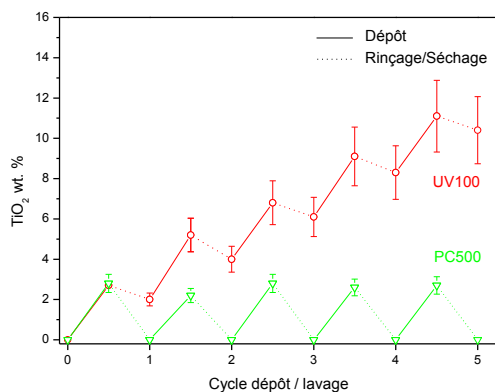


Figure 160. Evolution de la teneur en TiO_2 UV100 (\circ) et PC500 (Δ) des photocatalyseurs TiO_2/β -SiC (mousse 5400 μm), en fonction du nombre d'imprégnation (TiO_2 100 g.L⁻¹ dans éthanol) et de rinçage/séchage.

La figure 161 montre la teneur en TiO_2 des mousses de β -SiC après 5 cycles de dépôt/lavage, pour les différents TiO_2 commerciaux : l'étape de rinçage permet d'améliorer grandement l'accroche des TiO_2 UV100, P25 et P90 dont la teneur est environ de 8% après 5 cycles, et améliore légèrement l'accroche du TiO_2 ST01, dont la teneur est de 1,4% après 5 cycles. Cependant, cette méthode ne permet pas aux TiO_2 PC500 et FINNTI100 de résister à un lavage à l'eau : en effet, pour ces deux TiO_2 , le rinçage n'élimine pas l'excédent de TiO_2 , mais la quasi intégralité du dépôt.

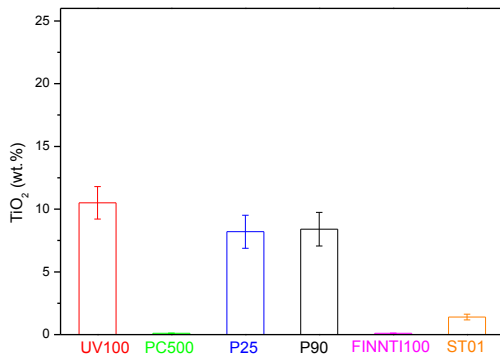


Figure 161. Teneur en TiO_2 des photocatalyseurs TiO_2/β -SiC (mousse $5400\mu\text{m}$), après 5 cycles d'imprégnation (TiO_2 à 100 g.L^{-1} dans de l'éthanol), lavage et séchage, pour différentes poudres commerciales.

On peut avancer l'hypothèse suivante. Dans le cas des TiO_2 P25, P90 et UV100 qui possèdent un PIE relativement proche du pH de l'eau de lavage ($\text{pH} = 6,5-6,8$), la première couche du revêtement est bien accrochée à la mousse de β -SiC, comme il a été expliqué précédemment. Les couches ultérieures peuvent alors facilement se décrocher, car leur charge nette de surface légèrement négative pourrait être suffisante pour désagglomérer les particules de TiO_2 . En revanche, pour les TiO_2 de plus faible PIE (ST01, FINNTI100 et PC500), même la première couche ne possède pas une accroche suffisante, comme expliqué précédemment. Il faut cependant préciser que cette hypothèse ne permet pas d'expliquer la très légère amélioration de l'accroche observée pour le TiO_2 ST01 qui possède pourtant le PIE le plus bas.

Cette méthode permet aussi de laver/régénérer des mousses TiO_2/β -SiC à teneur optimale en TiO_2 (pour les TiO_2 P25, P90 et UV100) sans entrainer de décrochage, par comparaison à la méthode sans rinçage (figure 162).

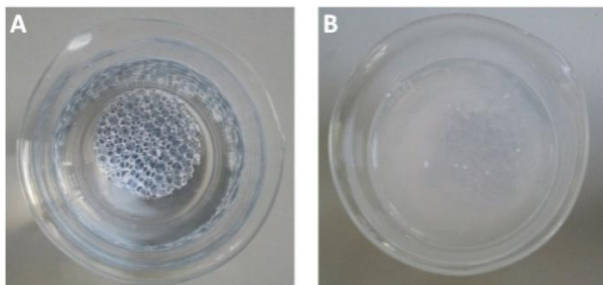


Figure 162. visualisation de la résistance à un lavage simple à l'eau d'une mousse de TiO_2/β -SiC ($5400\mu\text{m}$), imprégnée de TiO_2 UV100 pour 2 méthodes d'imprégnation différentes : (A) avec rinçage entre chaque trempe (B) sans rinçage.

2.3. Avec traitement thermique

Effectuer un traitement thermique reste la méthode la plus courante pour améliorer l'accroche d'un revêtement sur un support, même si cela peut entraîner une réduction des performances photocatalytiques lorsque la température de traitement est trop élevée. De plus, cette méthode limite de manière considérable le choix de la nature de la mousse, et plus généralement du support. La stabilité thermique des mousses de β -SiC peut ainsi être mise à profit pour mettre en œuvre un traitement thermique stabilisateur. A ce titre, nous avons étudié l'impact d'un traitement thermique sous air sur l'accroche et sur les performances des photocatalyseurs supportés sur mousse de β -SiC.

Détermination de la température optimale :

La surface des mousses de β -SiC étant stable jusque 800°C (avant oxydation de surface du β -SiC en SiO_2), des mousses imprégnées de TiO_2 UV100 (5 trempes dans une suspension éthanolique à 100 g.L^{-1}) ont été traitées sous air durant 2 h à une température allant de 100°C à 700°C . L'accroche du TiO_2 a ensuite été évaluée par lavage. La figure 163 témoigne de l'impact du traitement thermique sur l'accroche du TiO_2 : entre 100°C et 400°C , l'impact sur l'adhérence est nul et la teneur après lavage reste très inférieure à la masse optimale, avec des pertes de l'ordre de 90%. A partir de 500°C , on peut observer que les pertes lors du lavage se réduisent très nettement, pour enfin être négligeables à 700°C (6%).

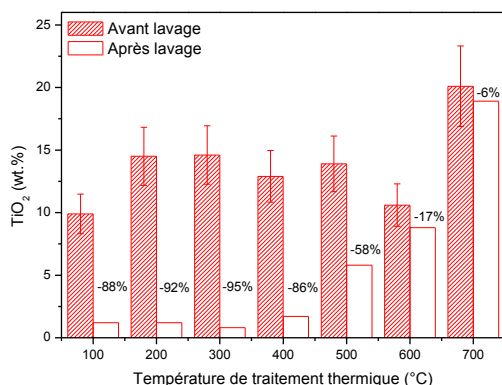


Figure 163. Influence de la température de traitement thermique sur la teneur en TiO_2 UV100 après lavage des photocatalyseurs UV100/ β -SiC (mousse $5400 \mu\text{m}$), obtenus après 5 imprégnations dans une suspension éthanolique à 100 g.L^{-1} . Le pourcentage de perte au lavage est précisé sur l'histogramme de chaque température de calcination.

Impact du traitement thermique à 700°C sur les TiO_2 commerciaux :

L'amélioration de l'accroche étant la plus nette à 700°C pour le TiO_2 UV100, cette température de traitement thermique a été appliquée aux autres photocatalyseurs commerciaux. Un effet bénéfique du traitement thermique sur l'accroche est ainsi confirmé pour les TiO_2 UV100, P25 et P90, dont les pertes lors du lavage sont considérablement réduites après traitement ainsi que pour ST01, mais à un degré moindre (figure 164). En revanche, les revêtements de TiO_2 PC500 et FINNTI 100 se révèlent toujours aussi peu résistants malgré le traitement. En effet, les pertes de masse au lavage sont de $4\% < 8\% < 9\% < 35\%$ respectivement pour les TiO_2 P25, P90, UV100 et ST01, alors qu'elles sont de 100% pour les TiO_2 PC500 et FINNTI100.

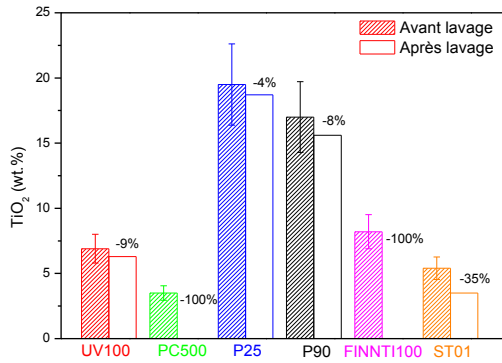


Figure 164. Teneur en TiO_2 des photocatalyseurs $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ (mousse $5400\ \mu\text{m}$) obtenus par imprégnation en voie humide ($5\ \text{trempes } 100\text{g.L}^{-1}$ dans éthanol pur), sans rinçage et traités à 700°C , avant et après lavage à l'eau. Le pourcentage de perte au lavage est précisé sur l'histogramme de chaque TiO_2 commercial.

Lorsqu'on observe l'aspect du revêtement après traitement à 700°C (figure 165), on peut noter la présence de fissures de tailles plus ou moins importantes selon le TiO_2 : ces craquelures, bien plus marquées pour le TiO_2 PC500 que pour le TiO_2 UV100, ne semblent cependant pas modifier les propriétés mécaniques du revêtement. Au contraire, elles pourraient créer artificiellement de la surface active accessible et de la macroporosité pour la diffusion des réactifs. Ces craquelures proviennent probablement d'un séchage insuffisant des mousses, ou de la dilatation du revêtement lors du traitement thermique.



Figure 165. Aspect des revêtements de TiO_2 UV100 et PC500 sur mousse de $\beta\text{-SiC}$ ($5400\ \mu\text{m}$) avant (G-H) et après (A-F) traitement à 700°C sous air durant 2h.

Impact du traitement thermique sur les performances :

L'impact d'un traitement thermique sur les performances sous flux du TiO_2 UV100 a été évalué tout d'abord sur le catalyseur pulvérulent seul, puis supporté sur mousse de $\beta\text{-SiC}$, ceci afin de mettre en évidence un éventuel effet du support sur la modification du TiO_2 .

Pour le catalyseur pulvérulent non supporté, un traitement thermique de 200°C à 700°C sous air durant 2 h n'entraîne pas de modification de la nature cristallographique du TiO_2 , qui reste sous forme d'anatase, dont la taille des domaines de diffraction cohérente croît de 9 nm

(avant traitement) à 23 nm pour une température de 700°C (figure 166). Ceci s'accompagne d'une réduction continue de la surface spécifique, qui chute de 330 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (majoritairement constituée de microporosité) avant traitement à 41 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (sans microporosité) à 700°C.

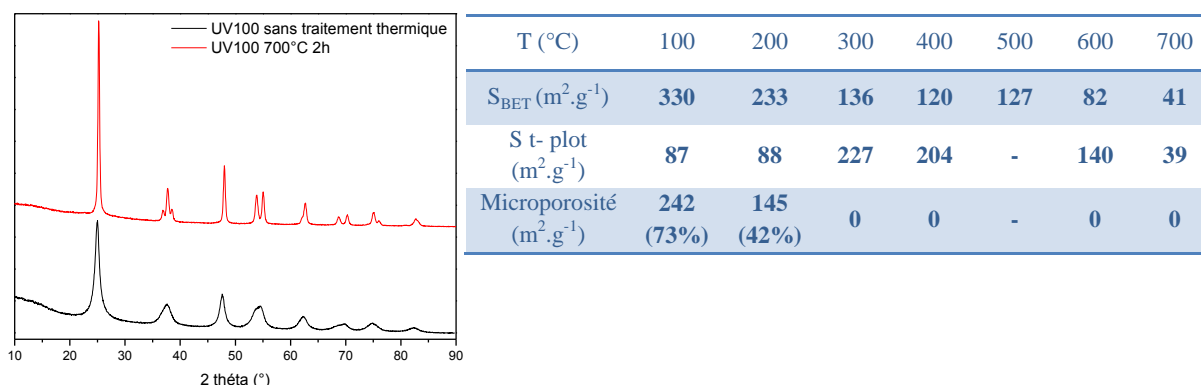


Figure 166. Diffractogramme des rayons X et évolution des surfaces BET, t-plot et des surfaces microporeuses déduites pour le TiO_2 UV100 en fonction de la température de traitement thermique sous air (2 h).

La figure 167 présente les performances du TiO_2 UV100 pulvérulent après traitement thermique entre 100°C et 700°C (2 h), en termes de taux de dégradation, de sélectivité de dégradation et de minéralisation en CO_2 de la MEC. Ces tests ont été réalisés sur le réacteur annulaire concentrique fonctionnant en mode de lit léchant, dédié à l'étude des catalyseurs commerciaux non supportés, dans les conditions suivantes :

- [MEC] : 1500 ppm ($4425 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
- Masse de catalyseur : 420 mg
- Densité surfacique : $1,75 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
- Température : 50°C (chauffage causé par la lampe)
- Irradiance UV-A (8W) : $3,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$
- Pression atmosphérique
- Débit : $440 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
- Vitesse : $2,6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
- Temps de séjour : 10,2 s
- Surface exposée: 241 cm^2
- Humidité relative : environ 50%

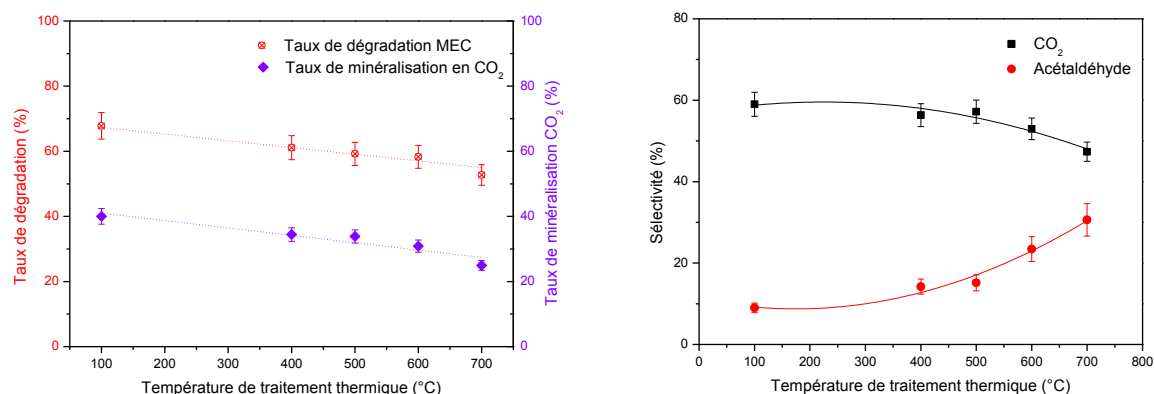


Figure 167. Effet du traitement thermique sur les performances du TiO_2 UV100 pulvérulent lors de la dégradation de la MEC.

Le traitement thermique entraîne la réduction des performances sous flux du TiO_2 UV100, qui se traduit par une diminution progressive de la conversion de la MEC, de 68% sans traitement à 53% pour un traitement à 700°C (- 22% en relatif), et par une transition de la sélectivité en CO_2 qui chute de 59% à 47% (- 20% en relatif), au profit de celle en acétaldéhyde qui augmente de 9% à 30% (+ 23% en relatif). Ceci entraîne une réduction du taux de minéralisation en CO_2 de 40% sans traitement à 25% pour un traitement à 700°C (- 38%). Cette réduction généralisée des performances peut être attribuée à la réduction de la surface spécifique, mais aussi à une possible réduction du taux d'hydroxylation de la surface du photocatalyseur. Ces effets négatifs sont probablement partiellement compensés par l'amélioration de la cristallinité du TiO_2 .

Pour le photocatalyseur UV100 supporté sur β -SiC, un traitement thermique à 700°C ne modifie pas non plus la nature cristallographique du TiO_2 , qui reste sous forme d'anatase (figure 168). La calcination entraîne une croissance des cristallites, dont la taille croît de 9 nm à 25 nm. La surface spécifique chute de $116 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (dont $70 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ de micropores) avant traitement thermique à $22 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (sans microporosité) après 2 h à 700°C pour l'échantillon à 30% en masse. Pour une teneur de 3% en TiO_2 , la surface spécifique de TiO_2/β -SiC n'est pas modifiée par le traitement thermique à 700°C , avec une valeur de $21 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

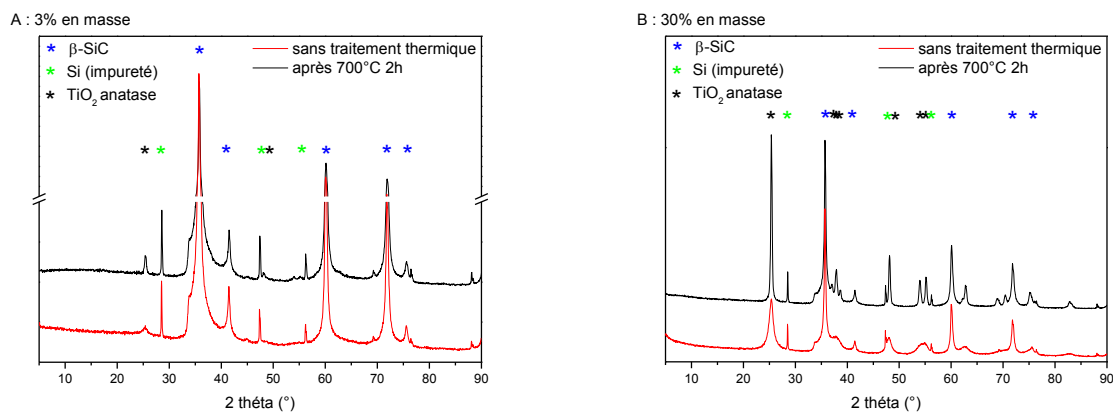


Figure 168. Diffractogramme des rayons X de mousse UV100/ β -SiC à (A) 3% et (B) 30% en masse en TiO_2 UV100 avant et après traitement thermique à 700°C .

L'amélioration de l'accroche étant maximale à 700°C , nous nous sommes limités à étudier l'impact d'une calcination à la température de 700°C sur les performances sous flux du TiO_2 UV100 supporté sur mousse de β -SiC. Pour cela, des mousses ont été imprégnées à différentes teneurs en TiO_2 UV100 par trempes successives dans une suspension d'éthanol à 100 g.L^{-1} , puis calcinées à 700°C sous air durant 2 h. La figure 169 présente les performances en termes de taux dégradation, de sélectivité et de taux de minéralisation en CO_2 de la MEC obtenues sur les photocatalyseurs UV100/ β -SiC avec et sans traitement thermique à 700°C . Ces tests ont été réalisés dans le réacteur annulaire concentrique en mode de flux traversant dédié aux mousses de β -SiC dans les conditions suivantes :

- [MEC] : 1100 ppm (3245 mg.m^{-3})
- Masse de catalyseur : 0-25 wt.%
- 1 mousse de β -SiC $5400 \mu\text{m}$ (Φ_{EXT} : 4 cm, Φ_{INT} : 2 cm, longueur : 2,1 cm)
- Température : 50°C (chauffage causé par la lampe)
- Irradiance UV-A : $5,2 \text{ mW.cm}^{-2}$
- Débit : 440 mL.min^{-1}
- Vitesse : $0,7 \text{ cm.s}^{-1}$
- Temps de séjour : 3 s
- Pression atmosphérique
- Humidité relative : environ 50%
- Lampe : 15W

Le traitement thermique à 700°C du TiO_2 UV100/ β -SiC réduit, une fois le plateau atteint, la quantité de MEC convertie de 35% à 20% (- 42% en relatif), la sélectivité en CO_2 de 51,6% à 43,5% (- 16% en relatif) au profit de celle en acétaldéhyde qui augmente de 25,3% à 28,6% (+ 13% en relatif). Le taux de minéralisation en CO_2 chute de 18,1% à 8,4% (- 54% en relatif). La diminution des performances observées sur TiO_2/β -SiC est plus marquée que sur le TiO_2 non supporté, que l'on considère la conversion de la MEC (- 42% contre - 14%) ou la minéralisation en CO_2 (- 57% contre - 38%).

La diminution plus importante des performances pour le photocatalyseur supporté par rapport au TiO_2 non supporté pourrait peut être résulter d'une diffusion du carbone de la surface des mousses (β -SiC, SiO_xC_y) dans le TiO_2 qui pourrait agir comme centre de recombinaison des charges.

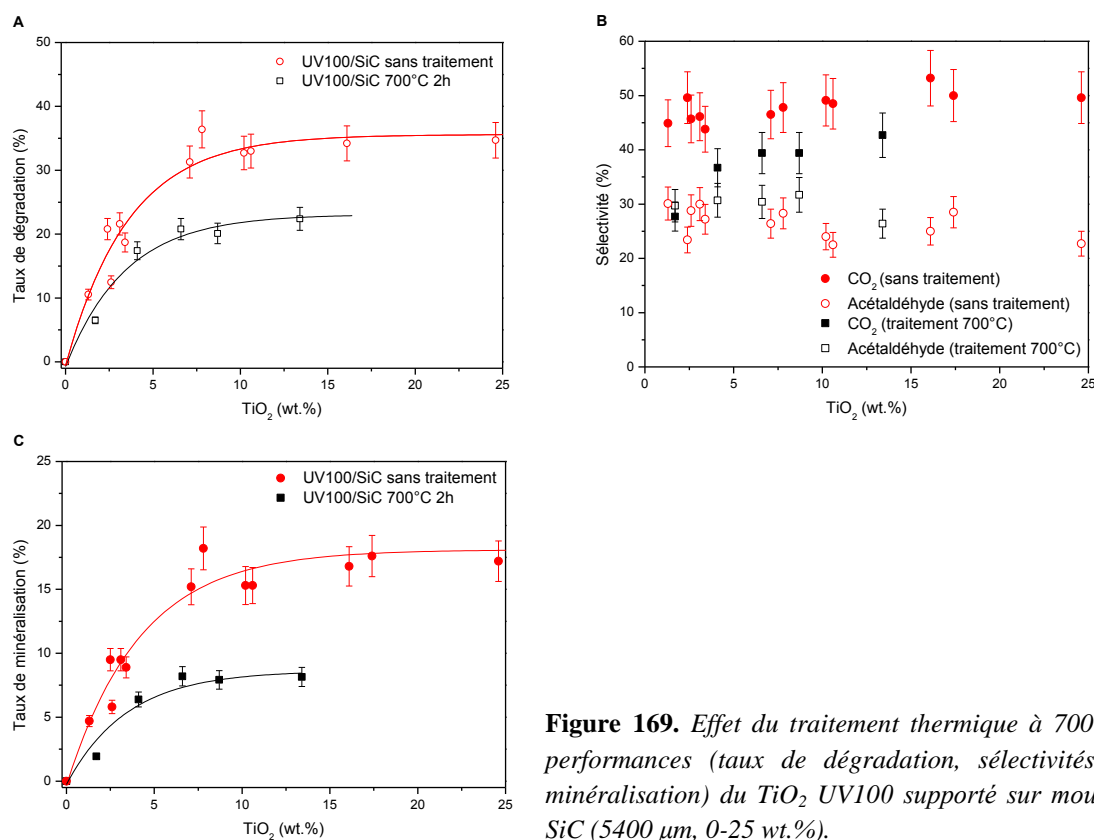


Figure 169. Effet du traitement thermique à 700°C sur les performances (taux de dégradation, sélectivités, taux de minéralisation) du TiO_2 UV100 supporté sur mousses de β -SiC ($5400 \mu\text{m}$, 0-25 wt.%).

A titre de comparaison, les performances obtenues avec le TiO_2 UV100/ β -SiC calciné 2 h à 700°C sous air sont légèrement supérieures à celles obtenues sur TiO_2 P25/ β -SiC sans traitement.

3. Conclusions

La quantité de TiO_2 déposée à la surface d'une mousse alvéolaire de β -SiC par imprégnation dans une suspension éthanoïque varie selon les TiO_2 commerciaux utilisés. La quantité déposée semble dépendre de la taille moyenne des domaines de diffraction cohérente plus que du point isoélectrique (PIE), et est ainsi plus importante pour les TiO_2 P25 et P90, qui possèdent les cristallites les plus larges.

La qualité de l'accroche des revêtements de TiO_2 sur les mousses de β -SiC varie selon les poudres commerciales utilisées pour l'imprégnation des mousses. Un lavage à l'eau (pH = 6,5-6,8) peut entraîner un décrochage total ou partiel des revêtements de TiO_2 . La quantité de TiO_2 restant après un lavage à l'eau semble dépendre du PIE du TiO_2 et un PIE très inférieur au pH de l'eau de lavage (cas des TiO_2 FINNTI100, PC500 et ST01) provoquerait la désagglomération du revêtement en raison d'une répulsion électrostatique (déstabilisatrice) trop importante entre les particules de TiO_2 ainsi qu'entre la surface de la mousse et les particules de TiO_2 .

L'ajout d'une étape de rinçage/séchage après chaque trempe lors de l'imprégnation de la mousse de β -SiC permet de réduire considérablement les pertes en TiO_2 lors d'un lavage à l'eau. Cette étape permet d'éliminer l'excédent de TiO_2 insuffisamment stabilisé à la surface de la mousse, et fournit ainsi une base stable pour construire les couches supérieures du revêtement. Cette méthode est efficace pour des TiO_2 permettant déjà une accroche sur la mousse, même faible, soit pour les TiO_2 P25, P90, UV100 et ST01 et ne convient pas pour les revêtements souffrant déjà d'une absence de résistance au lavage, comme pour les TiO_2 PC500 et FINNTI100.

Un traitement thermique sous air à une température supérieure à 500°C , et surtout à une température de 700°C , améliore considérablement l'accroche de la plupart des revêtements de TiO_2 (P25, P90, UV100 et ST01) mais n'a aucun impact sur ceux de TiO_2 PC500 et FINNTI100 dont l'intégralité du revêtement est entraînée lors du lavage à l'eau. Cependant, le prix à payer pour cette stabilité accrue est **une réduction du niveau de performance sous flux, qui atteint 40% dans le cas des mousses UV100/ β -SiC.**

Chapitre 6. Mousses mixtes de TiO_2 - β -SiC

Ce dernier chapitre est consacré aux travaux réalisés sur un nouveau type de support photocatalytique à base de mousses de TiO₂-β-SiC, obtenues directement par oxydation sélective de mousses alvéolaires de TiC-β-SiC.

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes attachés à montrer que les mousses alvéolaires de β-SiC pouvaient être employées avantageusement pour supporter un photocatalyseur et structurer un réacteur photocatalytique. Cependant, nous avons observé qu'il s'avérait souvent nécessaire de faire un compromis entre les performances photocatalytiques et la résistance mécanique des revêtements. L'accroche du photocatalyseur déterminant la durée de vie, et donc la viabilité économique du média, elle est souvent privilégiée au détriment des performances, et nécessite la mise en œuvre de différentes solutions (traitements thermiques, synthèse sol-gel, liants, ...), qui pour la plupart impactent directement et négativement sur l'efficacité du procédé, et dans certains cas augmentent fortement les coûts du procédé.

Dans l'optique d'éviter cette étape contraignante d'imprégnation du support par un photocatalyseur et d'améliorer la stabilité mécanique du média, un nouveau type de média photocatalytique « prêt à l'emploi » à base de mousse β-SiC a été développé avec la société SICAT, consistant en une mousse alvéolaire de TiO₂-β-SiC dans laquelle le photocatalyseur est directement intégré à la structure macroscopique²³¹. En termes de notation, on distingue ainsi les mousses « composites » de TiO₂-β-SiC des mousses TiO₂/β-SiC nécessitant une étape de préparation finale pour supporter le TiO₂ sur la mousse.

Le principe de la synthèse développée consiste à préparer des mousses alvéolaires de TiC-β-SiC, et à utiliser la résistance du β-SiC à l'oxydation pour oxyder thermiquement sélectivement le TiC en TiO₂ pour obtenir des mousses de TiO₂-β-SiC.

1. Principe de la synthèse SMS étendue aux mousses mixtes de TiO₂-β-SiC.

Principe général :

La synthèse à mémoire de forme peut être adaptée afin de synthétiser des mousses de TiC-β-SiC en introduisant du TiO₂ ou un précurseur lors de l'une des étapes de la préparation des mousses de β-SiC. Lors de l'étape de carburation, le principe est que la carburation soit double, le squelette carboné pouvant réagir avec le TiO₂ et les vapeurs de SiO pour former respectivement du TiC et du β-SiC, selon les équations 113 et 114 :



²³¹ P. Nguyen, C. Pham, *Innovative porous SiC-based materials: From nanoscopic understandings to tunable carriers serving catalytic needs*, Applied Catalysis A: General, 2011, 391, 443-454

Ensuite, les mousses de TiC-β-SiC sont calcinées sous flux d'air afin d'oxyder sélectivement le TiC en TiO₂, comme l'ont montré Keller *et al.*^{232,233} dans leurs travaux sur la formation par synthèse SMS de grains de TiO₂-β-SiC à partir de grains de charbon actif imprégné de TiO₂. Deux approches ont été étudiées :

- l'incorporation de TiO₂ (Degussa P25) au sein de la résine phénolique d'infiltration contenant le silicium micronisé.
- le dépôt de titane (TiO₂ ou précurseur : TiO₂ P25 et UV100, TIP, TiO₂ sol-gel) à la surface d'un précurseur des mousses de β-SiC avant la carburation finale (mousses de carbone amorphe contenant du silicium micronisé avant carboréduction).

Carboréduction du TiO₂ :

Dans les deux cas, la carboréduction est réalisée sous atmosphère contrôlée dans les mêmes conditions de température que la formation du β-SiC (~1250°C), selon un mécanisme non clairement établi, pour lequel deux hypothèses sont avancées. La formation du TiC pourrait :

- se produire par carboréduction directe du TiO₂ en titane métallique, suivie d'une réaction solide-solide entre le carbone et le titane métallique. Ce mécanisme a déjà avancé lors de la synthèse SMS de Mo₂C, WC et V₈C₇ à partir de charbon actif et de vapeurs de MoO₃ et WO₂, ou de V₂O₅ liquide²³⁴.
- se produire par réduction de TiO₂, via des intermédiaires sous-oxydes (éq. 115, 116 et 117) comme l'ont proposé Swift et Koc en se basant sur les énergies libres de Gibbs²³⁵.



Cette approche, qui consiste à former un oxyde à partir d'un carbure a déjà été mise en œuvre par Pham-Huu *et al.* pour préparer des systèmes mixtes ZrO₂-β-SiC sous forme de grains²³⁶, en s'inspirant des travaux de Rao et Venugopal sur l'oxydation de ZrC en ZrO₂²³⁷. La méthode consiste à imprégner des grains de charbon actif avec un précurseur de zirconium (nitrate de zirconium aqueux), puis à les traiter sous vide à 300°C, avant de les faire réagir avec des vapeurs de SiO à 1300°C : le précurseur de zirconium est alors carburé en ZrC tandis que le charbon actif est converti en β-SiC. Un traitement thermique sous air à 480°C permet ensuite d'oxyder ZrC en ZrO₂ sans modifier la structure du β-SiC. Par la suite, cette méthode

²³² N. Keller, V. Keller, F. Garin, M. J. Ledoux, *A new TiO₂-β-SiC material for use as photocatalyst*, Materials Letters, 2004, 58, 970-974

²³³ N. Keller, V. Keller, E. Barraud, F. Garin, M.J. Ledoux, *Synthesis and characterization of a new medium surface area TiO₂-β-SiC material for use as photocatalyst*, Journal of Materials Chemistry, 2004, 14, 1887-1895

²³⁴ M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Silicon carbide a novel catalyst for heterogeneous catalysis*, CATTECH, 2001, 5, 226-246

²³⁵ G.A. Swift, R. Koc, *Formation studies of TiC from carbon coated TiO₂*, Journal of Materials Science, 1999, 34, 3083-3093

²³⁶ C. Pham-Huu, C. Bouchy, T. Dintzer, G. Ehret, C. Estournes, M.J. Ledoux, *High surface area silicon carbide doped with zirconium for use as catalyst support. Preparation, characterization and catalytic application*, Applied Catalysis A: General, 1999, 180, 385-397

²³⁷ G.A. Rama Rao, V. Venugopal, *Kinetics and mechanism of the oxidation of ZrC*, Journal of Alloys and Compounds, 1994, 206, 237-242

a été adaptée par la société SICAT afin de produire des extrudés de ZrO_2 - β -SiC par synthèse à mémoire de forme²³¹.

2. Mousses mixtes de TiO_2 - β -SiC avec incorporation dans la résine

Le TiO_2 P25 est utilisé comme source de titane et incorporé à la résine à raison de 16% et 51% en masse (teneur théorique des composites TiO_2 - β -SiC). En termes de notation, les mousses TiC - β -SiC et TiO_2 - β -SiC seront indiquées avec le même pourcentage, correspondant à cette charge théorique. Des mousses de TiC - β -SiC à ces deux teneurs ont été préparées chez SICAT. La figure 170 montre que la structure macroscopique ouverte de la mousse de polyuréthane est conservée, comme lors d'une synthèse SMS de β -SiC, même si la taille moyenne d'alvéole et de pont est augmentée pour ces premiers échantillons de mousses mixtes.

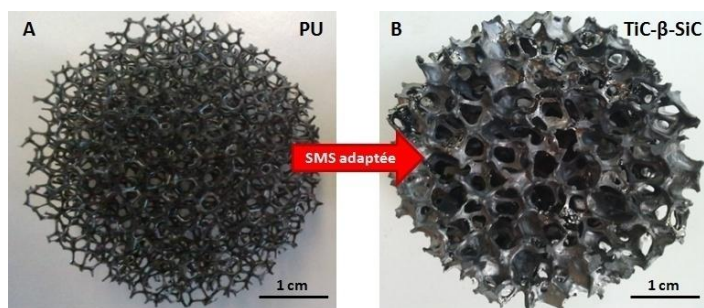


Figure 170. Mousse de PU (A) servant de template à la formation de mousse de TiC - β -SiC (B).

Le principe de la synthèse et le domaine de température pour l'étape de calcination sont validés en réalisant une analyse thermogravimétrique sous air d'une mousse de TiC - β -SiC (figure 171). L'oxydation du TiC en TiO_2 débute à 325°C et entraîne un gain de masse. La présence de plusieurs pics de gain de masse entre 425°C et 600°C pourrait provenir de différents carbures avec différentes stœchiométries Ti_xC_y ou de carbures qui seraient oxydés à des températures différentes suivant qu'ils se trouvent en surface ou au cœur du β -SiC. L'oxydation du carbone résiduel compense le gain de masse lié à l'oxydation du TiC à partir de 600°C et induit une réduction de la masse. L'oxydation superficielle du β -SiC en SiO_2 est observable à partir de 800°C et se traduit par un gain de masse.

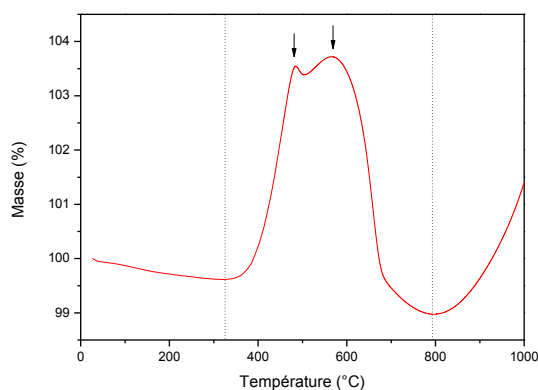


Figure 171. Analyse thermogravimétrique des mousses de TiC - β -SiC à 16wt.% ($20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Une plage de température de 400 à 700°C a ainsi été choisie afin d'oxyder sélectivement le TiC en TiO₂. L'oxydation du TiC en TiO₂ ne modifie pas la structure macroscopique de la mousse, qui semble garder la même taille moyenne d'alvéoles et de ponts (figure 172). Cependant, la conversion du TiC en TiO₂ fragilise la structure de la mousse, qui s'effrite après oxydation dans le cas de la mousse à 51% : l'étude a donc été poursuivie sur les mousses à 16%.

Les clichés MEB montrent aussi que les mousses mixtes de TiC-β-SiC à 16% développent une rugosité de surface (figure 172). Après oxydation à 600°C, la surface de la mousse semble recouverte de petites particules, dont l'ordre de grandeur en taille est de la centaine de nanomètres, qui pourraient être du TiO₂.

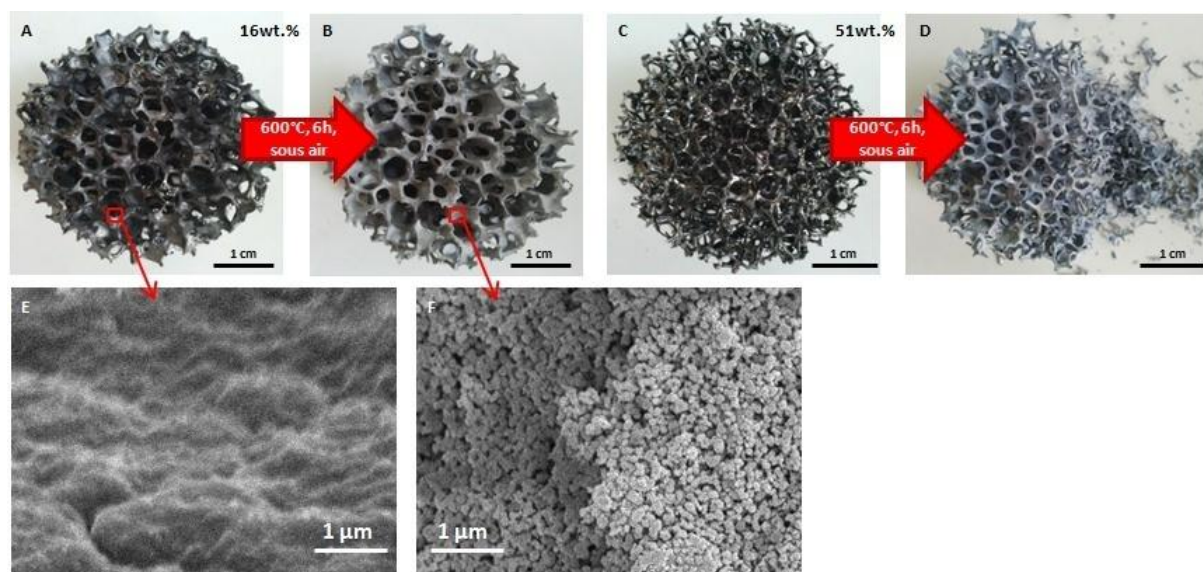


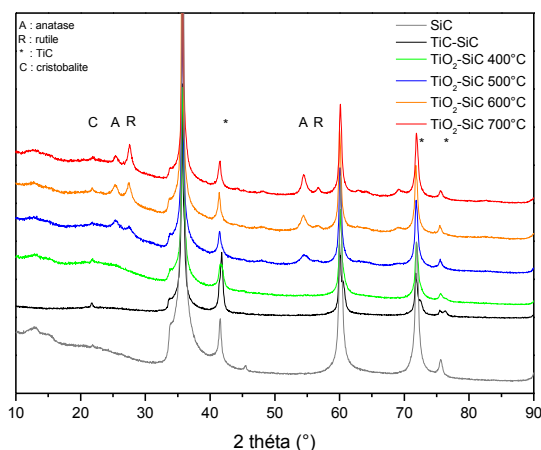
Figure 172. Mousses mixtes de TiC-β-SiC à 16wt.% (A,B,E,F) et 51wt.% (C,D) avant et après traitement thermique (600°C 6h).

La figure 173 présente les diagrammes de **diffraction des rayons X** des mousses mixtes de TiC-β-SiC et TiO₂-β-SiC obtenus après traitement thermique sous air pendant 6h, à des températures comprises entre 400°C et 700°C. Les structures cristallographiques du TiC et du 3C-SiC étant similaires (réseau cubique à face centrée, de paramètre de maille $a = 4.3160 \text{ \AA}$ et 4.3596 \AA respectivement), leurs pics de diffraction deviennent différenciables seulement aux grands angles. Une faible quantité de cristobalite bêta (pic caractéristique correspondant à la raie principale (101) à $2\theta = 21,8^\circ$) est détectée sur les mousses de TiC-β-SiC et de TiO₂-β-SiC.

Selon la température de traitement thermique, le TiO₂ formé est tout d'abord de l'anatase puis du rutile, dont la taille de domaine de diffraction cohérente est d'environ 10 nm. Alors que Shen *et al.*²³⁸ ont observé la formation de TiO₂ anatase lors de l'oxydation de poudre de TiC dès 350°C (8h), l'absence de pics caractéristiques sur les mousses mixtes calcinées à 400°C laisse penser que le TiO₂ formé serait dans notre cas principalement sous forme amorphe. Le

²³⁸ M. Shen, Z. Wu, H. Huang, Y. Du, Z. Zou, P. Yang, *Carbon-doped anatase TiO₂ obtained from TiC for photocatalysis under visible light irradiation*, Materials Letters, 2006, 5, 693-697

rapport anatase pour rutile, calculé à partir de la surface respective de ces pics, décroît de 67:33 à 500°C, 40:60 à 600°C et 23 :77 à 700°C et montre qu'une hausse de la température de traitement thermique favorise la formation du rutile.



T (°C)	Domaine de diffraction cohérente (nm)	Rapport A / R (% : %)
400	-	-
500	A : 10 / R : 11	67 : 33
600	A : 10 / R : 11	40 : 60
700	A : 12 / R : 13	23 : 77

Figure 173. Diffractogrammes des mousses β-SiC, TiC/TiO₂-β-SiC pour différentes températures de traitement thermique sous air (6h). Tailles des cristallites et rapport anatase/rutile du TiO₂.

Généralement, la transition de phase de l'anatase vers le rutile est observée à des températures supérieures : dans le cas de TiO₂ UV100 déposé (ou non) sur du β-SiC, le rutile n'est toujours pas détecté par diffraction des rayons X après un traitement thermique de 2h sous air à 700°C (chapitre 5). Keller *et al.* ont observé la formation de rutile lors de la synthèse de grains de TiO₂-β-SiC par oxydation thermique sous air de grains de TiC-β-SiC dès 420°C durant 1h, avec un rapport anatase pour rutile de 85:15, et une prédominance du rutile à 600°C (1h), avec un rapport anatase pour rutile de 30:70²³². A titre de comparaison, ils montrent que du TiO₂ synthétisé par voie sol-gel ne contient pas de rutile à 420°C (dans la limite de la diffraction des rayons X), et est encore majoritairement composé d'anatase à 600°C avec un rapport anatase pour rutile de 95:5²³⁹.

Lors de leur étude de l'oxydation du ZrC en ZrO₂, Rao et Venugopal ont observé que la phase cubique haute température de ZrO₂ pouvait être stabilisée à plus basse température en partant d'un carbure, par comparaison à une synthèse plus classique²³⁷. L'hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène est que du carbone pourrait persister dans la structure de ZrO₂ après oxydation et stabiliser certaines phases cristallographiques. Cette hypothèse a aussi été avancée par Pham-Huu *et al.* qui ont observé la formation de la phase cubique haute température de ZrO₂ à une température plus basse lors de la synthèse de composés mixtes ZrO₂-β-SiC²⁴⁰. Dans le cas de l'oxydation du TiC, Zhang et Koka ont montré par XPS que la

²³⁹ G. Colon, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, *A novel preparation of high surface area TiO₂ nanoparticles from alkoxide precursor and using active carbon as additive*, Catalysis Today, 2002, 76, 91-101

²⁴⁰ C. Pham-Huu, C. Bouchy, T. Dintzer, G. Ehret, C. Estournes, M.-J. Ledoux, *High surface area silicon carbide doped with zirconium for use as catalyst support. Preparation, characterization and catalytic application*, Applied Catalysis A: General, 1999, 180, 385-397

calcination sous air d'Al₂O₃-TiC mène à la formation de carbone à la surface du matériau²⁴¹, signifiant que du carbone a probablement diffusé dans la structure lors de l'oxydation du TiC en TiO₂. Il est donc possible que du carbone ne soit pas évacué de la mousse sous forme de CO₂ lors de l'oxydation thermique des mousses TiC-β-SiC en TiO₂-β-SiC et se retrouve piégé dans la structure en TiO₂, stabilisant la phase rutile à plus basse température (dès 500°C dans notre cas).

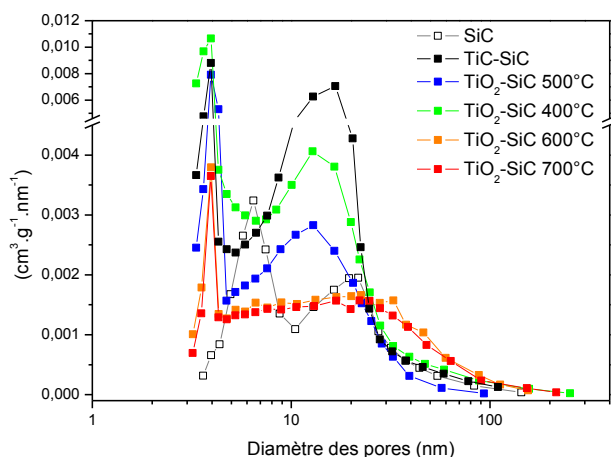
La cristobalite bêta est une phase cristalline haute température de la silice, qui se forme généralement par oxydation de la silice amorphe à une température supérieure à 1400°C. Dans leur étude de l'impact des précurseurs lors de la synthèse carbothermale du β-SiC entre 1300°C et 1500°C sous Ar (4 h), Lin et Tsang ont observé que de la cristobalite pouvait se former lors de la synthèse du β-SiC, même à une température inférieure à 1400°C²⁴². Selon la nature des précurseurs de synthèse utilisés (noir de carbone et résine phénolique pour le carbone, silice colloïdale et poudre de quartz pour former les vapeurs de SiO), ils observent la formation de cristobalite en quantité plus ou moins importante. Avec le noir de carbone comme source de carbone, de la cristobalite se forme entre 1300°C et 1450°C, quelle que soit la source de silicium alors qu'avec une résine phénolique, la cristobalite se forme en quantité bien plus faible, mais uniquement lorsque la source de silicium est le quartz. Ils avancent que la nature du précurseur carboné et les conditions de synthèse (T < 1500°C) influenceraient la transformation de la silice en cristobalite, qui ensuite réagirait pour former les vapeurs de SiO.

Lors de la synthèse des mousses TiC-β-SiC par la société SICAT, les vapeurs de SiO sont générées par réaction entre le silicium micronisé et les composés oxygénés de la résine (voir chapitre 4). L'ajout d'un précurseur de titane (TiO₂ P25) dans la résine peut modifier les conditions de formation des vapeurs de SiO, de leur réaction avec le carbone, et ce de deux manières différentes. Primo, l'introduction d'un élément supplémentaire dans la résine risque de perturber les réactions qui mènent à la formation du β-SiC en réduisant, entre autre, le contact entre les différents réactifs. Mais surtout, le TiO₂ rentre en compétition avec les vapeurs de SiO pour réagir avec le carbone. Même si la quantité de carbone est ajustée pour qu'il y ait un excédent de carbone, l'ajout de TiO₂ peut créer localement un déficit en carbone, perturber la formation du β-SiC, et favoriser la formation de silice/cristobalite bêta.

Les mousses de β-SiC obtenues par synthèse SMS présentent une **surface spécifique** d'environ 20 m².g⁻¹, sans microporosité (figure 174). En adaptant la synthèse SMS, il a été possible de produire des mousses mixtes de TiC-β-SiC dont la surface spécifique est double (46 m².g⁻¹, dont 9 m².g⁻¹ lié à de la microporosité).

²⁴¹ L. Zhang, R.V. Koka, *A study on the oxidation and carbon diffusion of TiC in alumina-titanium carbide ceramics using XPS and Raman spectroscopy*, Materials Chemistry and Physics, 1998, 57, 23-32

²⁴² Y.-J. Lin, C.-P. Tsang, *The effects of starting precursors on the carbothermal synthesis of SiC powders*, Ceramics International, 2003, 29, 69-75



T (°C)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹) [Microporosité]
β-SiC	20 [0]
TiC-β-SiC	46 [9]
400	69 [33]
500	51 [28]
600	24 [3]
700	24 [3]

Figure 174. Distribution poreuse des mousses de TiC/TiO₂-β-SiC pour différentes températures de traitement thermique sous air (6h).

L'oxydation thermique sous air de la mousse entraîne des variations de sa surface spécifique, liée principalement à la conversion du TiC en TiO₂, un traitement thermique sous air entre 400°C et 700°C n'ayant en effet peu ou pas d'impact sur la surface spécifique du β-SiC. Pour les mousses oxydées à 400°C ou 500°C, la hausse de surface spécifique de 46 m².g⁻¹ à 69 m².g⁻¹ et 51 m².g⁻¹ (dont 33 m².g⁻¹ et 28 m².g⁻¹ de microporosité) est consécutive à la conversion du TiC en TiO₂. Un phénomène comparable a été observé par Pham-Huu *et al.* lors de la synthèse de ZrO₂ à partir de ZrC : la hausse de la surface spécifique lors de l'oxydation du composé ZrC-β-SiC est attribuée non seulement à la formation de particule de ZrO₂ plus petite, mais aussi à la création de pores lors du changement de densité de la structure²⁴⁰. Keller *et al.* ont mis en évidence le même phénomène lors de la formation de TiO₂-β-SiC sous forme pulvérulente par oxydation de TiC-β-SiC²³² : dans leur étude, l'oxydation menait à une augmentation de la surface spécifique de 25 à 35 m².g⁻¹, attribuée à la formation de pores et de fissures, mises en évidence par SEM, principalement liées aux variations de volume de maille et de densité et à la formation de CO₂ lors de l'oxydation. En effet, alors que la phase cubique face centrée du TiC possède une densité de 4,93 pour un volume de maille de 81 Å³, la densité de l'anatase et du rutile sont seulement de 3,84 et 4,26 respectivement, pour un volume de maille de 136 et 62,4 Å³, ce qui entraîne une variation de volume et de densité. De plus, si l'oxydation du TiC en TiO₂ se fait selon le modèle proposé par Swift et Koc²³⁵, via l'intermédiaire de différents sous-oxydes de densités et de volumes de mailles différentes, la formation de craquelure ne peut qu'être favorisée. Ces mêmes hypothèses peuvent être proposées dans le cas des mousses.

La hausse de la température de traitement thermique améliore la cristallisation du TiO₂ ce qui réduit la surface spécifique à 51 m².g⁻¹ (dont 28 m².g⁻¹ de microporosité) à 500°C. Au-delà de 600°C, la surface spécifique des mousses mixtes est réduite à 24 m².g⁻¹, valeur proche de celle des mousses de β-SiC seule.

La figure 175 présente les spectres XPS du Ti_{2p} et du Si_{2p} pour les mousses TiO₂-β-SiC (16%) calcinées à 600°C et UV100/β-SiC (16%).

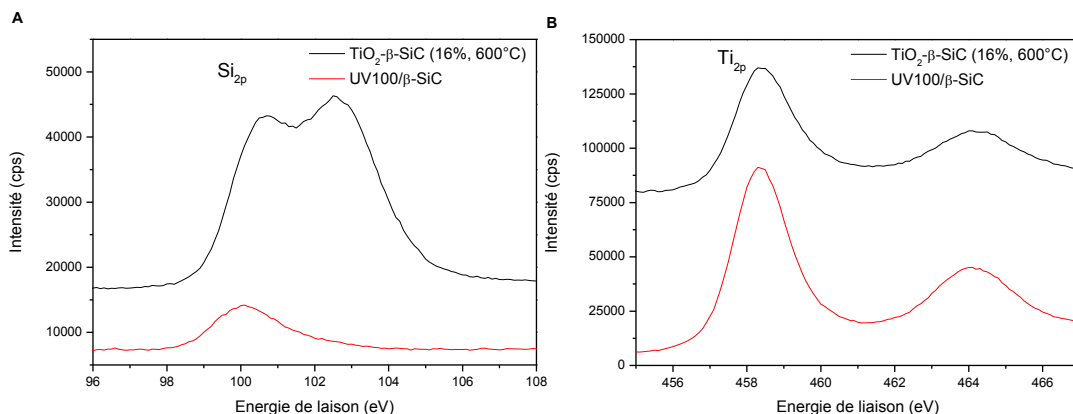


Figure 175. Spectre XPS du Si_{2p} (g.) et du Ti_{2p} (d.) des mousses TiO₂-β-SiC (16%) calcinées à 600°C et des mousses UV100/β-SiC (16%).

Les calculs de rapport atomique de surface montrent que le rapport Ti/Si est 9,4 fois plus élevé dans le cas des mousses obtenues par imprégnation de TiO₂ UV100 que par incorporation dans la résine (avec calcination finale à 600°C). Ceci confirme bien la perte d'une fraction très importante du TiO₂ formé au sein du squelette de la mousse de β-SiC. L'augmentation de la contribution à haute énergie dans le spectre du Si_{2p}, correspondant à la silice, pourrait également indiquer que le TiO₂ en surface pourrait être partiellement recouvert d'une fine couche de silice, formée lors de l'oxydation de la surface du β-SiC.

Les performances photocatalytiques des mousses de TiO₂-β-SiC, exprimées ici en termes de CO₂ et d'acétaldéhyde produits, sont présentées dans la figure 176. Malheureusement, l'activité photocatalytique de ces mousses mixtes s'est révélée très inférieure à celle des mousses TiO₂/β-SiC imprégnées de photocatalyseurs commerciaux. Elle n'a pu être mesurée qu'en adoucissant les conditions de test, c'est-à-dire en divisant le débit d'air par 4 (de 440 mL.min⁻¹ à 110 mL.min⁻¹) et en utilisant une lampe plus puissante (15W au lieu de 8W), par comparaison aux conditions de test « classiques » des mousses :

- [MEC] : 1100 ppm (3245 mg.m⁻³)
- Masse de catalyseur : 16 wt.%
- 1 mousse de β-SiC 4500 μm (Φ_{EXT} : 4 cm, Φ_{INT} : 2 cm, longueur : 2,1 cm)
- Humidité relative : environ 50%
- Pression atmosphérique
- Débit : 110 mL.min⁻¹
- Vitesse : 0,17 cm.s⁻¹
- Temps de séjour : 12 s
- Irradiance UV-A : 8,4 mW.cm⁻²
- Lampe : 15W

La quantité de MEC dégradée n'a pu être mesurée avec précision en raison de la faible conversion. Néanmoins la présence de CO₂ et surtout d'acétaldéhyde en sortie de réacteur témoigne de l'activité photocatalytique des mousses mixtes et permet de comparer les différentes mousses entre elles.

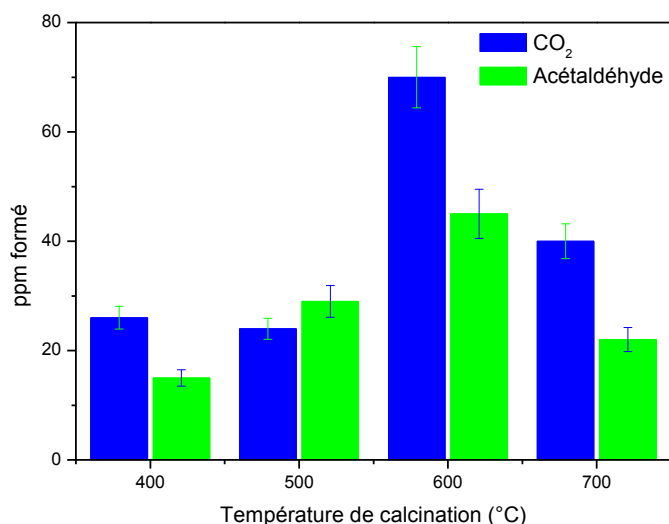


Figure 176. Concentrations de CO₂ et d'acétaldéhyde produites avec les mousses mixtes TiO₂(16%)-β-SiC lors des tests de dégradation de la MEC, en fonction de la température de calcination des mousses de TiC-β-SiC sous air (6h).

Les performances sous flux de ces mousses montrent une évolution en fonction de la température de traitement thermique, passant par un maximum pour une température de 600°C avec la formation de 70 ppm de CO₂ et 45 ppm d'acétaldéhyde, correspondant à un (faible) taux de minéralisation de 4%.

- l'absence de pics caractéristiques du TiO₂ sur le diffractogramme pour une température de 400°C n'empêche pas l'échantillon de présenter une activité photocatalytique du même ordre de grandeur qu'à 500°C ou 700°C : le TiO₂ est probablement mal cristallisé, mais développe une surface spécifique supérieure aux autres puisque la surface BET de l'échantillon est de 69 m².g⁻¹.
- à 500°C, l'échantillon est mieux cristallisé, cependant la formation de rutil et la hausse de température de traitement thermique engendre une chute de la surface spécifique et des performances.
- à 600°C, l'échantillon présente une surface spécifique proche de celle du β-SiC brut, le TiO₂ est sous forme d'anatase et de rutil et présente pourtant des performances deux fois supérieures à celles des autres matériaux. Il est possible qu'un couplage s'opère entre les deux phases anatase et rutil, en contact intime, ce qui pourrait réduire les recombinaisons des charges.
- à 700°C, le TiO₂ est majoritairement sous forme de rutil, la surface spécifique développée par la mousse mixte est là aussi proche de celle du β-SiC brut ce qui réduit les performances.

Les performances sont donc principalement limitées par la perte de quantités importantes de TiO₂ au sein de la matrice de β-SiC. Dans un deuxième temps,- au second ordre-, les différences d'activité entre les différents échantillons provient de la faible cristallinité des particules de TiO₂ et de l'apparition de la phase rutil en quantité importante.

Les performances sous flux des ces mousses mixtes semblent donc peu dépendre de la surface spécifique développée par le TiO₂. On pourrait envisager de modifier les conditions du post-traitement oxydant afin de former du TiO₂ mieux cristallisé, préférentiellement de type

anatase, sans pour autant trop réduire sa surface spécifique. Cependant, cela ne changerait pas le fait que ces mousses mixtes présentent une activité photocatalytique très inférieure aux mousses de β-SiC imprégnées de TiO₂ commerciaux : à titre de comparaison, une mousse de β-SiC 5400 μm, imprégnée de TiO₂ UV100 (16 wt.%) convertit 99,5% de la MEC, et génère 3550 ppm de CO₂ dans ces mêmes conditions de test. La mousse calcinée à 600°C sous air est donc environ 50 fois moins active, en premier lieu en raison de l'encapsulation du TiO₂, ce qui nous a poussés à modifier notre stratégie.

Néanmoins, ces échantillons de mousse mixte de TiO₂-β-SiC sont les premiers, à notre connaissance, à présenter une activité photocatalytique.

3. Mousses mixtes de TiO₂- β-SiC avec dépôt en surface

Après les résultats non convaincants présentés dans la section précédente, la deuxième approche mise en œuvre consiste à incorporer du TiO₂ (ou un précurseur de TiO₂) seulement une fois le squelette carboné formé, de manière à espérer ne pas encapsuler des quantités trop importantes de TiO₂ dans le squelette de la mousse. Ainsi, différents TiO₂ (ou précurseurs de TiO₂) ont été déposés à la surface de mousses de précurseurs de β-SiC, avant que l'étape de carburation à haute température ne soit réalisée.

Comme le montre le diagramme de diffraction des rayons X (figure 177), le précurseur de la mousse de β-SiC est une mousse de carbone amorphe contenant du Si micronisé, obtenue par une infiltration de la préforme de polyuréthane par la résine phénolique contenant du Si micronisé, un traitement thermique à 250°C pour polymériser la résine et une pyrolyse à 700°C. La mousse obtenue développe une surface spécifique de 114 m².g⁻¹ (dont 89 m².g⁻¹ liés à la microporosité)

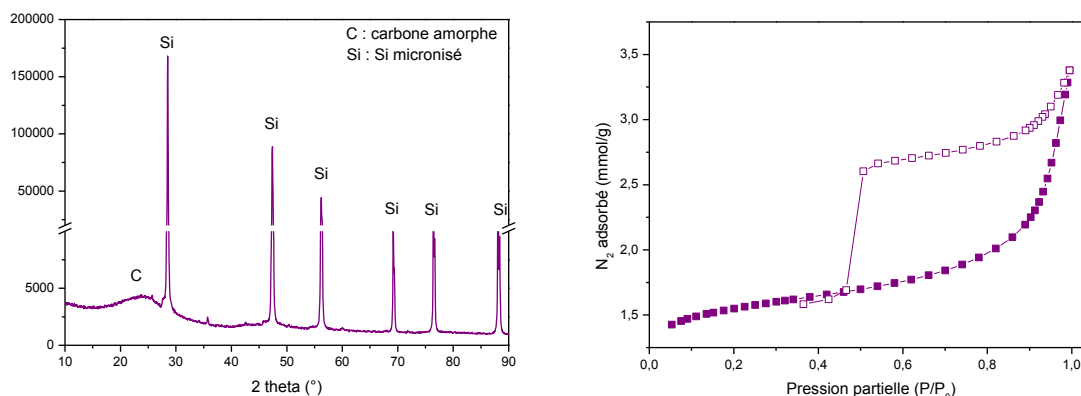


Figure 177. Diagramme de diffraction des rayons X et isotherme de désorption et d'adsorption d'azote des mousses de précurseurs de β-SiC.

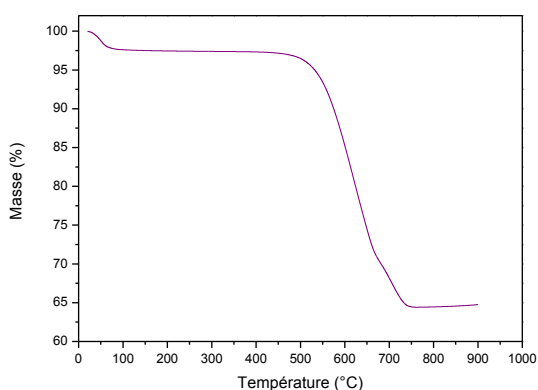


Figure 178. ATG sous air (20°C.min⁻¹) et distribution poreuse d'une mousse de précurseur de β-SiC.

Notre choix s'est porté sur 4 TiO₂ ou précurseurs de TiO₂ de nature différente afin d'étudier l'impact de la source de titane sur la formation du TiC, puis du TiO₂ :

- du TiO₂ commercial Hombikat UV100, purement anatase, déposé par trempes successives dans une suspension à 50 g.L⁻¹ dans de l'éthanol jusqu'à obtention de la quantité voulue, suivi d'un séchage à l'étuve 110°C.
- du TiO₂ commercial Degussa P25, mélange d'anatase et de rutile, déposé par trempes successives dans une suspension à 50 g.L⁻¹ dans de l'éthanol jusqu'à obtention de la quantité voulue, suivi d'un séchage à l'étuve 110°C.
- du TiO₂ sol-gel synthétisé selon la méthode décrite chapitre 4. La mousse de carbone est imprégnée du sol par trempes successives jusqu'à obtention de la quantité voulue, puis calcinée sous air à 350°C durant 2h. Cette température est réduite par rapport à celle de la synthèse de TiO₂ sur une mousse de β-SiC (450°C), afin de ne pas oxyder le squelette carboné de la mousse et de ne pas entraîner sa destruction (oxydation thermique qui commence à 450°C selon l'ATG réalisé sur la mousse précurseur, figure 178).
- de la solution sol-gel (TIP, éthanol et acide acétique), déposée par trempes successives jusqu'à obtention de la quantité voulue, mais ici sans traitement thermique.

Dans la suite de cette étude, les différents échantillons sont nommés en fonction de la nature et de la teneur en précurseur de titane (TiC-β-SiC UV100 8,8wt.% correspond à une mousse carburée contenant l'équivalent de 8,8% en TiO₂ UV100 avant carburation). Malgré une surface spécifique d'environ 114 m².g⁻¹, il n'a pas été possible d'augmenter la teneur en TiO₂ UV100 au-delà de 9% en masse. Le tableau 35 présente la teneur théorique en TiO₂ des différents échantillons de mousse selon le précurseur de TiO₂.

Type de précurseur	TiO ₂ P25	TiO ₂ UV100	TiO ₂ sol-gel	TIP
Teneur TiO ₂ (%)	2 / 5,8 / 8,8 / 10,2 13,2	1,7 / 4,5 / 6,4 / 8,3 8,8	1 / 2,3 / 2,5 / 3,8	12,1 / 16,8 / 22,3

Tableau 35. Teneur théorique en TiO₂ des mousses mixtes de TiO₂-β-SiC

La figure 180 présente la morphologie d'une mousse alvéolaire au cours du processus de préparation de la mousse TiO₂-β-SiC :

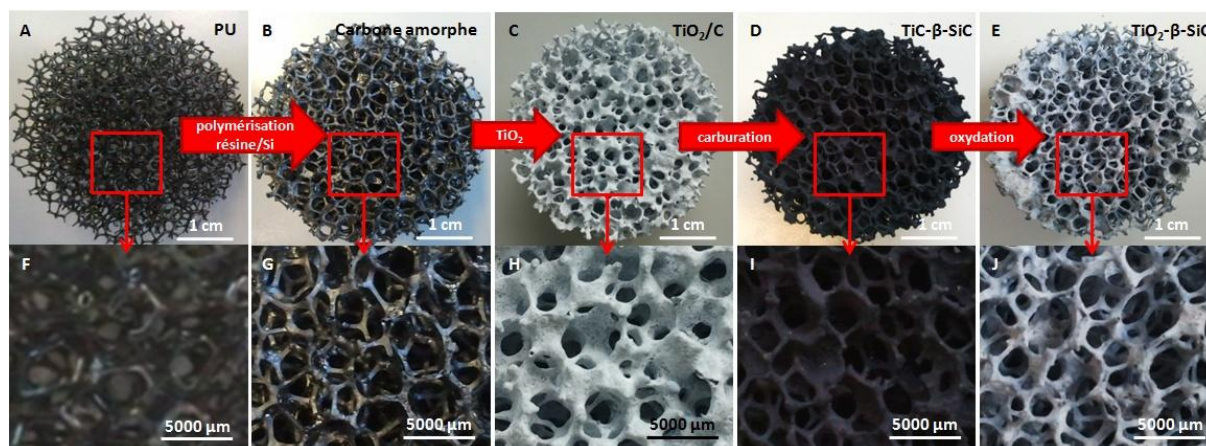


Figure 179. (A) Mousse de polyuréthane, (B) précurseur de β-SiC, (C) après imprégnation de TiO₂ (UV100 8,8%), (D) après carburation (mousse de TiC-β-SiC), (E) après oxydation (mousse de TiO₂-β-SiC).

Les mousses de TiC-β-SiC et de TiO₂-β-SiC conservent les propriétés morphologiques macroscopiques de la mousse de polyuréthane. Leur taille moyenne d'alvéole semble peu varier par comparaison à une mousse de β-SiC synthétisée dans ces mêmes conditions.

Le diffractogramme des rayons X des mousses après carburation montre que la nature et la teneur en précurseur de TiO₂ impacte directement la composition chimique de la mousse (figure 181). Tout d'abord, on peut observer que quelle que soit la source de titane, du TiC est formé par carburation, et cristallise dans le même réseau cubique à face centrée que le β-SiC, avec un pic principale de diffraction à $2\theta = 42,5^\circ$. La teneur en TiC cristallisé est d'autant plus élevée que la charge en TiO₂ (ou en TIP) déposée en surface de la mousse est importante. Cependant, la synthèse induit aussi la formation d'autres phases comme :

- la silice, de type cristobalite bêta (caractérisée par son pic principal de diffraction (101) à $2\theta = 21,8^\circ$), dont la quantité croît avec l'augmentation en précurseur. On peut observer que la cristobalite est observée sur l'ensemble des échantillons, et ce dès les plus faibles pourcentages.
- le Ti₂O₃ (caractérisée par les principaux pics à $2\theta = 23,8^\circ$, $2\theta = 33^\circ$, $2\theta = 34,9^\circ$ et $2\theta = 40,2^\circ$). Cette phase est d'autant plus observée que la teneur en précurseur augmente, même si le seuil de détection par DRX diffère selon la nature du précurseur.

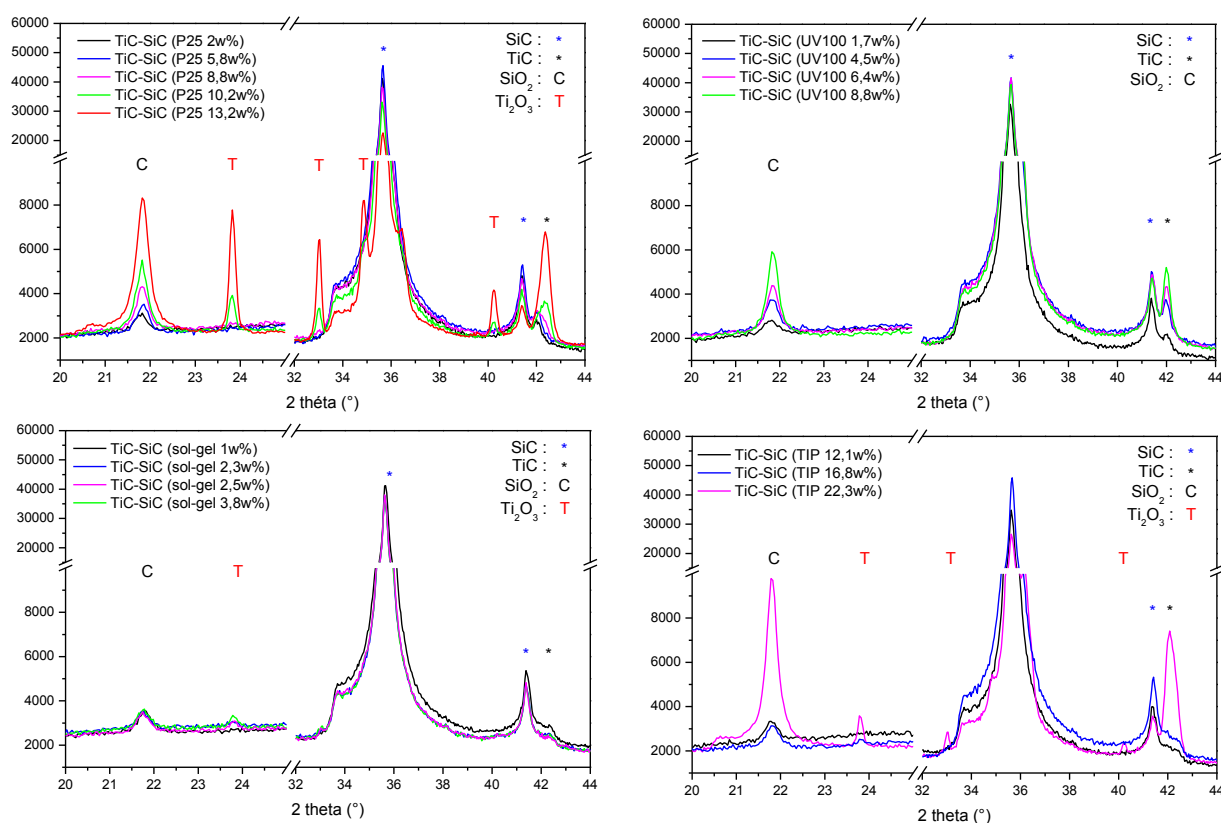


Figure 180. Diffraction des mousses de TiC-β-SiC en fonction de la teneur et de la source du précurseur de TiO₂.

La formation des trois phases (TiC , cristobalite et Ti_2O_3) semble ainsi liée, et leurs teneurs augmentent avec la charge en TiO_2 ou TIP déposée en surface de la mousse. La cristobalite est détectée dans la totalité des échantillons, alors que le Ti_2O_3 n'est observé que pour les charges en TiO_2 (ou TIP) les plus élevées. Il est courant de détecter une faible quantité de cristobalite dans les matériaux produits par synthèse SMS. Cependant, les quantités détectées dans ces échantillons de TiC - β -SiC sont très supérieures à celles que l'on peut détecter dans certaines mousses de β -SiC non modifiées. Cela montre bien que l'ajout de TiO_2 ou du précurseur TIP en surface de la mousse après polymérisation de la résine, au lieu de le disperser dans la résine, favorise la formation de la cristobalite. L'hypothèse avancée est la même que dans le cas de la préparation des mousses TiC - β -SiC avec dispersion dans la résine, avec l'apparition d'un déficit local en carbone, qui favoriserait la formation de la cristobalite.

La présence de Ti_2O_3 renforce l'hypothèse d'une réduction carbothermale via l'intermédiaire de sous-oxydes, telle qu'avancée par Swift et Koc, même si Ti_2O_3 n'apparaît pas comme sous-oxyde intermédiaire dans leur modèle réactionnel²³⁵. Tout comme pour la formation de la cristobalite, le déficit local en carbone peut expliquer pourquoi le TiO_2 ou le précurseur de TiO_2 n'est pas intégralement réduit en TiC . Contrairement aux premiers échantillons (à 16% massique) où le précurseur est introduit dans la résine, il est ici déposé en surface de la mousse. La surface de contact entre le TiO_2 ou le précurseur de TiO_2 et le carbone est donc ainsi considérablement réduite, puisqu'il y a deux phases bien distinctes au moment du dépôt. C'est pourquoi on observe la formation de Ti_2O_3 dans ces conditions de synthèse, à des teneurs en TiO_2 bien plus faible que pour les premiers échantillons à 16% massique, dans lesquels le TiO_2 était dispersé dans la résine lors de la synthèse.

Les clichés MEB et les analyses EDX réalisés sur les mousses après carburation montrent que les mousses TiC - β -SiC sont formées de 2 phases : une riche en titane (2) qui recouvre une riche en silicium (1) (figure 181). La surface en β -SiC est majoritairement recouverte de TiC . Les images présentées ici ont été volontairement prises au niveau des zones non recouvertes (qui proviennent pour la plupart d'un décrochage du TiC lors de la préparation de l'échantillon pour le MEB) afin de mettre en avant la morphologie granuleuse du revêtement et son épaisseur (environ 10 μm) avec les TiO_2 UV100 et P25 comme précurseur de TiO_2 .

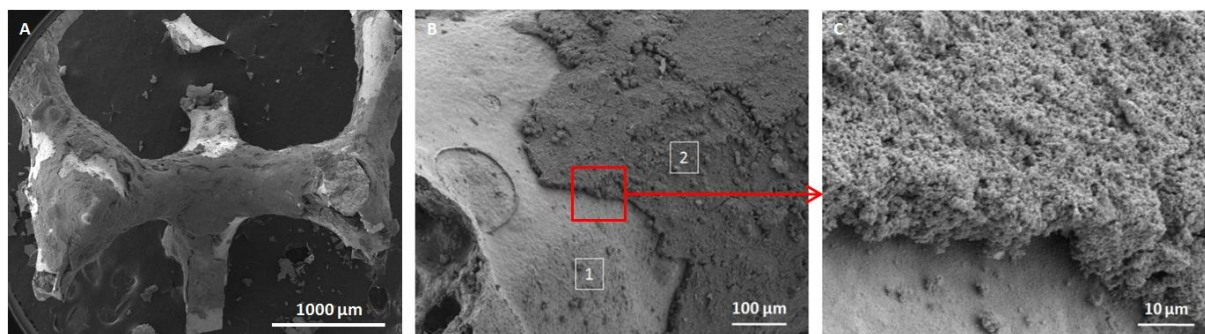


Figure 181. Clichés MEB de mousse mixte TiC - β -SiC (UV100 8,8 wt.%) et zoom sur l'interface.

Caractérisation après oxydation à 500°C durant 6 h :

Les diagrammes de diffraction des rayons X (figure 182) confirment l'oxydation du TiC en TiO₂ et montrent que la nature et la teneur du précurseur impactent sur la nature cristallographique du TiO₂ formé. Le TiO₂ reformé à partir de TiO₂ UV100 est uniquement de type anatase (sauf pour l'échantillon à 700°C), quelle que soit la teneur en TiO₂ (1,3% à 8,8% en masse). Le TiO₂ reformé à partir de TiO₂ P25 est de type anatase pour les échantillons dont la teneur est inférieure à 5,7%, et un mélange d'anatase et de rutile pour les teneurs supérieures à 5,7%, le rutile étant majoritaire dès 8,8% en masse. Le TiO₂ formé à partir de TiO₂ sol-gel et de TIP est de type anatase et rutile, mais semble être présent en faible quantité par comparaison aux échantillons à base de TiO₂ P25 ou UV100.

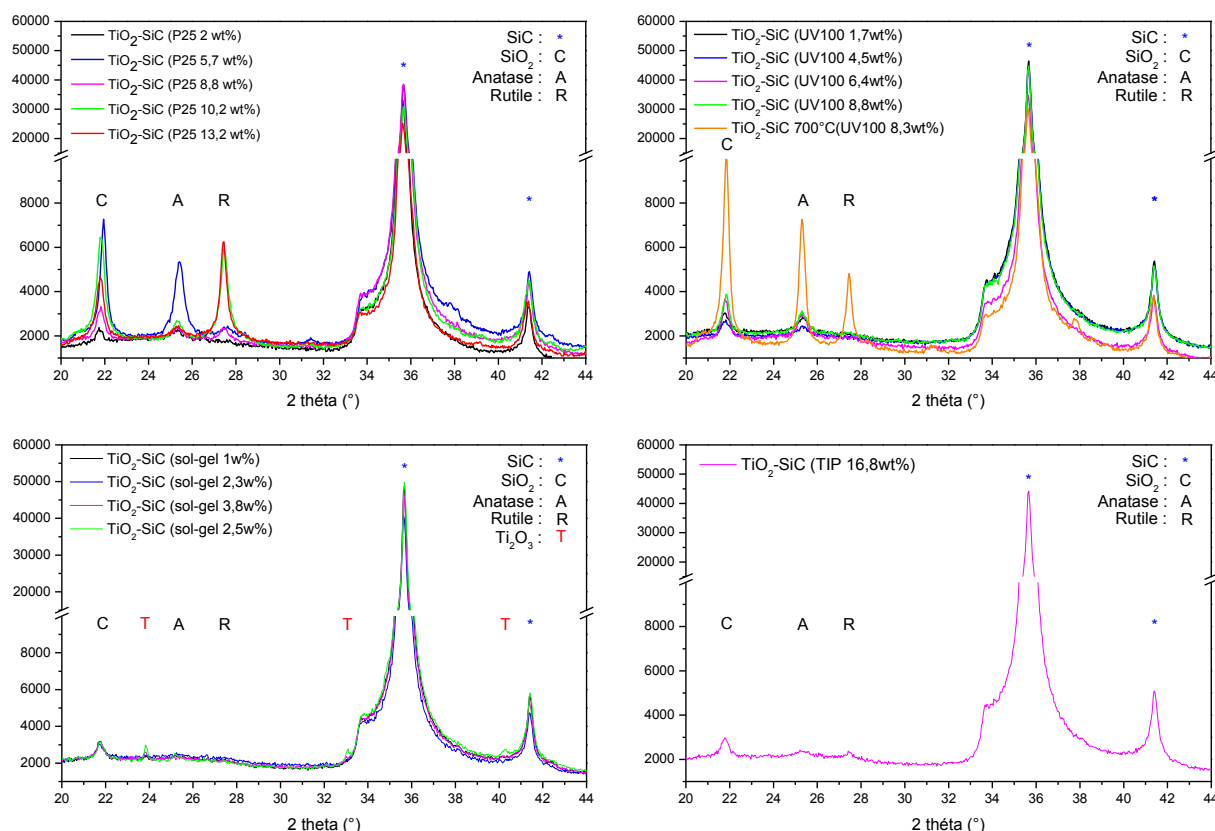


Figure 182. Diffractogrammes des mousses de TiO₂-β-SiC en fonction de la teneur et de la source du précurseur de TiO₂.

La surface BET de la mousse de TiO₂-β-SiC (UV100 8,8%) est de 32 m².g⁻¹ (sans microporosité), et celle de la mousse de TiO₂-β-SiC (P25 13,2%) est de 26 m².g⁻¹ (sans microporosité).

Les clichés MEB et les analyses EDX réalisés sur les mousses après oxydation du TiC (figure 184) montrent que les mousses TiO₂-β-SiC sont toujours constituées de deux phases : une riche en titane (TiO₂) qui recouvre une riche en silicium (β-SiC). L'oxydation thermique entraîne une fissuration importante du revêtement supérieur riche en titane (TiO₂), et ce quel que soit le précurseur de TiO₂, comme le montre le figure 183 (exemple de la mousse TiO₂-SiC UV100 8,8% ici). Malheureusement, le recouvrement de la mousse de β-SiC est moins

important que dans le cas des mousses TiC - β -SiC, et on observe un décrochage non négligeable du revêtement en TiO_2 lors de l'oxydation thermique (et de la préparation de l'échantillon pour la MEB).

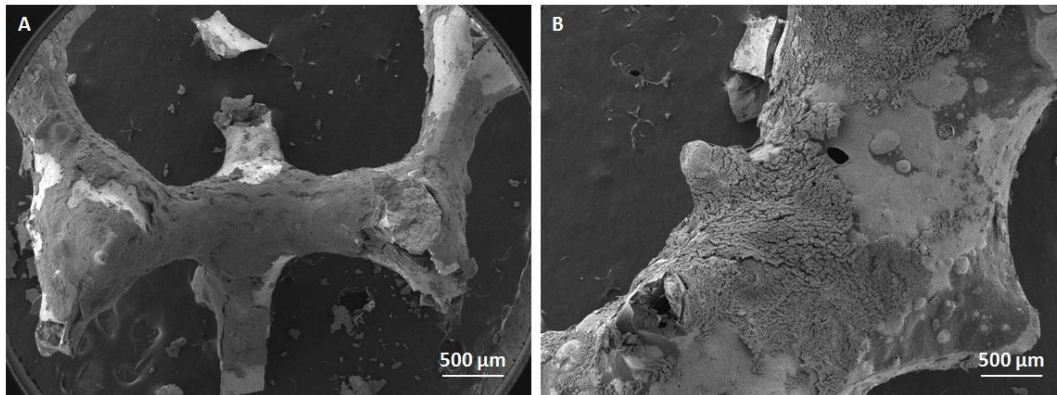


Figure 183. Clichés MEB d'une mousse (A) TiC - β -SiC avant oxydation et d'une mousse (B) TiO_2 - β -SiC (UV100 8,8%) après oxydation thermique à 500°C (2h).

L'impact de la nature du précurseur de TiO_2 sur l'aspect de surface des mousses TiO_2 - β -SiC est confirmée après oxydation du TiC en TiO_2 , comme le montrent les clichés MEB présentés figure 184.

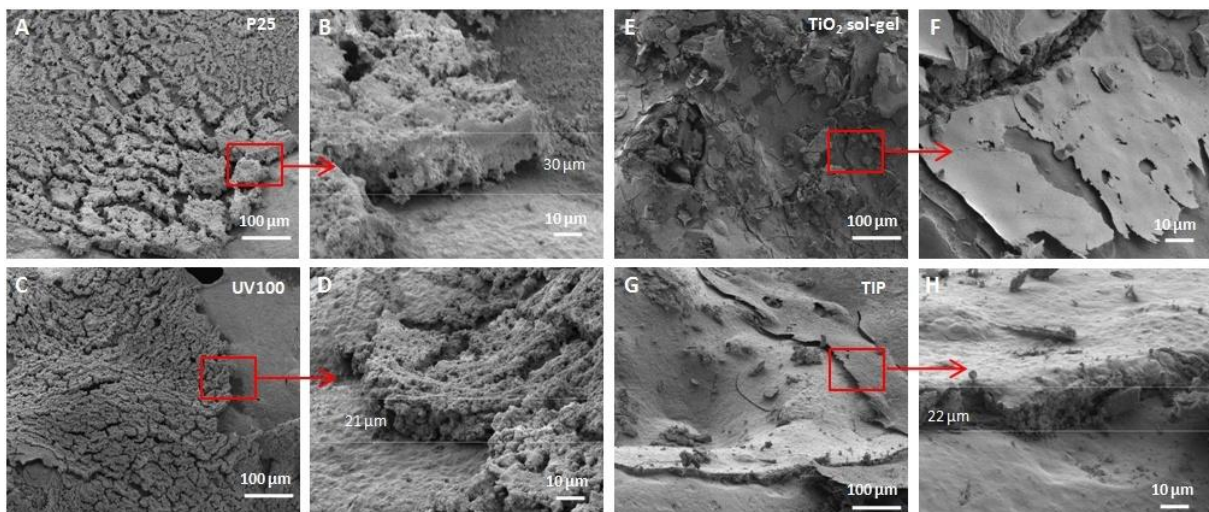


Figure 184. Aspect du revêtement de TiO_2 à la surface des mousses mixtes de TiO_2 - β -SiC, en fonction du précurseur de TiO_2 : (A-B) TiO_2 P25 13,2%, (C-D) TiO_2 UV100 8,8%, (E-F) TiO_2 sol-gel 2,5%, (G-H) TIP 16,8%.

Les revêtements de TiO_2 partagent en commun un taux élevé de fissures résultant des traitements thermiques à haute température et des variations de volume lors de la carburation (contraction) puis de l'oxydation (expansion). L'aspect des revêtements diffère : d'un côté les revêtements formés à partir de précurseur pulvérulent (UV100 et P25) ont conservé une allure granuleuse, alors que les revêtements à partir de solution sol-gel et de TIP présentent un profil plus lisse, sous forme de plaques. L'épaisseur du dépôt serait de l'ordre de la dizaine de micron, et dépend de la quantité initiale de précurseur.

La figure 186 présente les concentrations en CO₂ et en acétaldéhyde formées lors de la dégradation de la MEC sur les différentes mousses mixtes de TiO₂-β-SiC. Les performances ont été évaluées dans 2 conditions de test :

- [MEC] : 1100 ppm (3245 mg.m⁻³)
- 1 mousse de β-SiC 4500 μm (longueur : 2,1cm
Φ_{EXT} 4 cm, Φ_{INT} 2cm)
- Humidité relative : environ 50%
- Pression atmosphérique
- Température : 50°C (chauffage causé par la lampe)
- Débit : **220-440 mL.min⁻¹**
- Vitesse : **0,35-0,7 cm.s⁻¹**
- Temps de séjour : **6-3 s**
- Irradiance UV-A : 5,4 mW.cm⁻²
- Lampe : 8W

L'activité photocatalytique de ces mousses s'est certes révélée inférieure à celle obtenue sur les mousses TiO₂/β-SiC imprégnées de photocatalyseurs commerciaux, cependant **elle demeure suffisante (pour les mousses les plus actives) pour être mesurée dans les conditions de test standard**, à savoir à un débit de 440 mL.min⁻¹ (vitesse de 0,7 cm.s⁻¹ et temps de séjour de 3 s) et avec une lampe 8W :

Bien que la quantité de MEC dégradée ne puisse pas être mesurée (< 40 ppm) avec précision, la présence de CO₂ et d'acétaldéhyde en sortie de réacteur témoigne de l'activité photocatalytique de ces mousses. A titre de comparaison, les performances des mousses TiO₂/β-SiC sur le plateau, exprimées en termes de concentration en CO₂ et d'acétaldéhyde sont rappelées dans la figure 187. Au maximum, environ 70 ppm de CO₂ sont formés à 220 mL.min⁻¹, et 25 ppm à 440 mL.min⁻¹ pour l'échantillon UV100 8,8%, contre des valeurs de plusieurs centaines pour les photocatalyseurs commerciaux supportés sur des mousses de β-SiC.

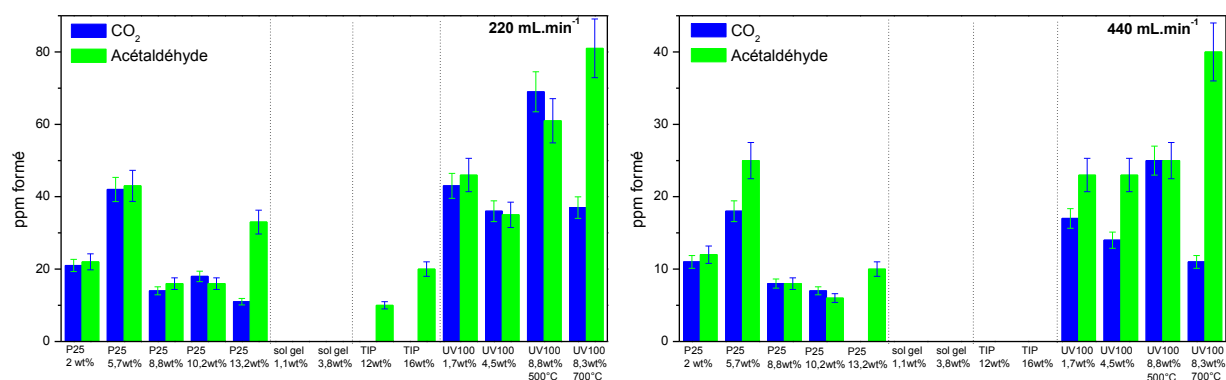


Figure 185. Concentrations de CO₂ et d'acétaldéhyde obtenues avec les mousses mixtes TiO₂-β-SiC lors des tests de dégradation de la MEC en fonction de la nature et de la quantité du précurseur de TiO₂ (g.) à 220 mL.min⁻¹, (d) à 440 mL.min⁻¹ en conditions standard.

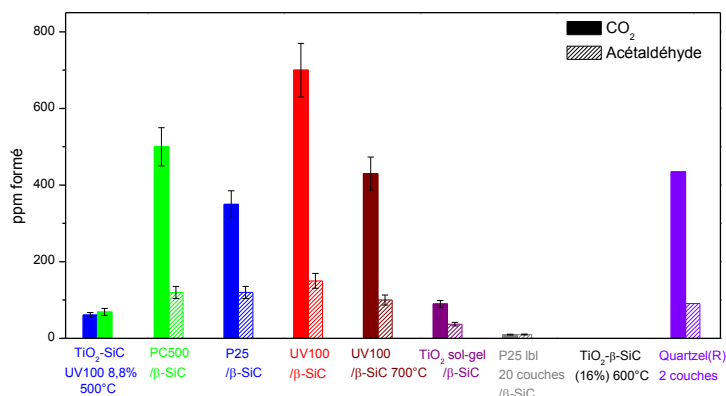


Figure 186. Quantités de CO₂ et d'acétaldéhyde formées dans les conditions standard de test de dégradation de la MEC, en fonction du média photocatalytique (pour rappel).

Les mousses à base de TiO₂ pulvérulent commercial (TiO₂ UV100 et P25) sont nettement plus actives que celles à base de TIP ou de TiO₂ sol gel. Ce résultat n'est en somme pas surprenant, compte tenu des quantités supérieures de précurseur déposées avec les TiO₂ commerciaux, comme l'ont confirmé les DRX après carburation ou oxydation. Cependant les résultats montrent que la teneur en TiO₂ ou en précurseur n'est pas l'unique paramètre.

Concernant les **mousses à base de TiO₂ sol-gel**, leurs performances sont très inférieures à ce que l'on aurait pu espérer. Pour une teneur en TiO₂ théoriquement proche des autres (2-4%), l'activité photocatalytique de ces mousses n'a pu être mesurée qu'en réduisant le débit à 110 mL.min⁻¹ (résultats non présentés ici). En comparant les diffractogramme DRX, on peut voir que la quantité de TiC, puis de TiO₂ est inférieure aux autres échantillons. Il est possible que la masse de TiO₂ initiale ait ainsi été surestimée : en effet, l'intégralité de la masse déposée à la surface de la mousse après oxydation à 350°C a été attribuée à du TiO₂, alors qu'il est probable qu'une fraction plus ou moins importante du dépôt soit constituée de résidus de la synthèse sol-gel. Dans cette configuration, il est également possible que les cristallites de TiO₂ formées soient très finement divisées, et/ou mal cristallisées, avec de nombreux défauts qui seraient centre de recombinaison des charges. Cependant, il est plus que probable que l'échantillon comporte peu de TiO₂, car le TiC-β-SiC possède peu de TiC et du Ti₂O₃ provenant d'un carboréduction partielle.

Les **mousses à base de TIP** (solution sol-gel non calcinée sous air) présentent une activité légèrement supérieure à celle des mousses où du TiO₂ sol gel a été formé à 350°C, mais elle demeure très faible. Les mêmes hypothèses peuvent être avancées que pour le TiO₂ sol-gel.

L'activité photocatalytique des **mousses à base de TiO₂ P25** augmente avec la teneur en TiO₂ jusqu'à atteindre un optimum à environ 6% en masse avant de diminuer. Contrairement aux tendances et au comportement observés avec les mousses TiO₂/β-SiC supportées, une teneur trop importante en précurseur de TiO₂ semble réduire considérablement les performances sous flux. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette évolution à contre courant :

- Tout d'abord, la résistance mécanique du revêtement diminue lorsque son épaisseur augmente. Compte tenu de la méthode de préparation des mousses (avec une découpe du centre de la mousse après oxydation), les pertes de photocatalyseur lors de la préparation et l'introduction de la mousse dans le réacteur sont ainsi plus importantes pour les teneurs élevées en TiO₂, et sont de plus malheureusement concentrées dans la zone centrale où l'irradiance est maximale, ce qui réduit grandement les performances.
- Cependant, la principale raison de cette réduction d'activité au-delà de 6% en masse provient de la nature du TiO₂ formé : en effet, l'augmentation de la quantité de précurseur de TiO₂ entraîne la formation de rutile au détriment de l'anatase. L'échantillon le plus performant est ainsi celui à 5,7% en masse, pour le lequel le TiO₂ est majoritairement de forme anatase alors que pour 8,8% en masse et delà, la phase dominante est le rutile, intrinsèquement moins actif sous irradiation UV-A. La présence de carbone dispersé ou l'interaction avec les phases du SiC peuvent être avancées pour expliquer la formation de rutile en quantité importante.
- Enfin, une quantité croissante de cristobalite, et de Ti₂O₃ semblent se former pour les teneurs élevées en précurseur de TiO₂, dont l'impact sur les performances finales après oxydation n'est pas encore clairement établi. Si la cristobalite se forme plutôt au sein du β-SiC, elle ne devrait pas impacter sur les performances. En revanche, si elle se forme aussi au sein du revêtement externe en TiO₂, elle peut diminuer la transmission de la lumière dans le revêtement, ou encapsuler des particules de TiO₂, ou même agir comme centre de recombinaison des charges.

L'activité des **mousses à base de TiO₂ UV100** est la plus élevée. Elle est directement liée à la teneur initiale en précurseur et ne souffre pas d'effets antagonistes pour les teneurs élevées. Bien que la résistance mécanique des revêtements soit aussi réduite pour les échantillons à teneur trop importante, la principale différence avec les mousses à base de TiO₂ P25 est que le TiO₂ formé après oxydation est seulement de type anatase, même pour l'échantillon à 8,8% en masse : c'est donc la nature chimique, plus que la résistance mécanique qui semble donc expliquer l'activité supérieure des mousses obtenues à partir de TiO₂ UV100. Cependant il est probable que les mousses obtenues souffrent de la faible cristallinité du TiO₂ formé lors de l'oxydation. En effet ; une calcination à 700°C a permis de l'augmenter de manière importante, malheureusement au détriment de la formation de quantité importante de rutile, et probablement d'une surface spécifique des particules de TiO₂ plus faible. Comme pour le TiO₂ P25, l'influence de la cristobalite va dépendre de sa localisation exacte dans la mousse. Néanmoins, comme il n'a pas été possible de synthétiser des mousses à teneur initiale en TiO₂ supérieure à 9% en masse, on ne peut exclure qu'une quantité trop importante de précurseur entraîne aussi une transition de l'anatase vers le rutile comme pour le TiO₂ P25.

Accroche du revêtement :

La résistance mécanique des revêtements de TiC (après carburation), puis de TiO₂ (après oxydation) est malheureusement assez faible pour les échantillons dont la source de TiO₂ est initialement pulvérulente : plus la teneur en TiC/TiO₂ augmente, plus la tenue diminue.

L'adhérence pour les échantillons à base de TIP/TiO₂ sol-gel est plus difficile à évaluer en raison des quantités plus faibles de TiO₂ formées.

Dans le cas des mousses synthétisées à base de TiO₂ UV100, l'augmentation de la température d'oxydation de 500° à 700°C, pour une teneur en TiO₂ proche (environ 8% en masse), n'améliore pas l'accroche.

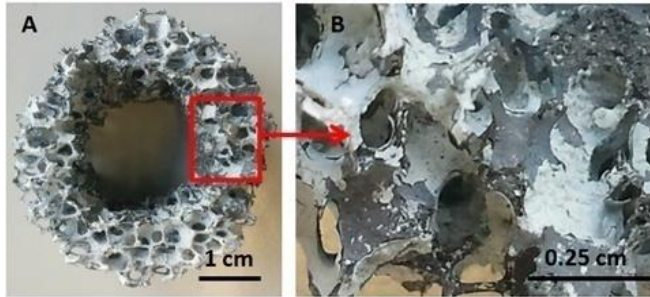


Figure 187. Mise en évidence du décrochage du revêtement de TiO₂ sur une mousse mixte à 8,3wt.% en UV100 initialement, calcinée à 700°C.

La tenue mécanique des revêtements formés par cette voie de synthèse est donc malheureusement assez faible, par comparaison à celles des premiers échantillons où le TiC/TiO₂ était dispersé dans la matrice de β-SiC.

4. Conclusions

Il est possible de synthétiser des mousses alvéolaires mixtes de TiO₂-β-SiC photocatalytiquement actives par oxydation sélective sous air de mousses mixtes de TiC-β-SiC obtenues en réalisant une double carburation lors de la synthèse à mémoire de forme et en utilisant la résistance à l'oxydation du β-SiC par rapport à celle nettement moindre du TiC. La nature du TiO₂ formé par oxydation du TiC dépend des conditions du traitement thermique oxydant sous air et il semble que la présence de carbone dans la mousse mixte permet de stabiliser la forme rutille du TiO₂ dès 500°C.

Deux voies de formation des mousses TiC-β-SiC ont été étudiées. Le TiO₂ peut être incorporé à la résine phénolique avant infiltration de la mousse de polyuréthane. Le TiC formé par carboréduction thermique de même que le TiO₂ formé lors de l'oxydation demeure malheureusement dispersé et encapsulé dans la matrice de β-SiC. Un traitement thermique de 6h à 700°C s'est révélé être un bon compromis entre cristallinité du TiO₂ et réduction de sa surface spécifique, mais les mousses alvéolaires mixtes de TiO₂-β-SiC chargées à 16% ainsi obtenues possèdent une activité photocatalytique très faible par rapport à celle des mousses supportées TiO₂/β-SiC. Une teneur en TiO₂ trop importante compromet les propriétés mécaniques de la mousse TiC-β-SiC qui peut s'effriter après oxydation.

Les performances des mousses alvéolaires mixtes de TiO₂-β-SiC peuvent être grandement améliorées en mettant en œuvre une stratégie visant à **former une couche de TiO₂ en surface de la mousse de β-SiC pour éviter le phénomène d'encapsulation dans la matrice**. Pour ce faire, TiO₂ est déposé directement en surface d'une mousse de carbone amorphe incorporant le silicium micronisé ce qui permet à la mousse, après double carburation, d'être constituée d'un cœur en β-SiC et d'une écorce en TiC, puis après l'étape d'oxydation, à la mousse mixte de posséder une structure cœur/écorce en β-SiC/TiO₂. Après oxydation, les mousses présentent une activité photocatalytique très largement supérieure à celle des mousses avec l'incorporation dans la résine, en raison d'un accès plus aisé au photocatalyseur pour les photons et les réactifs. **Leur activité est cependant encore 28, 14, 17 et 12/17 fois inférieure à celles obtenues avec les TiO₂ UV100/β-SiC, TiO₂ P25/β-SiC, TiO₂ UV100/β-SiC stabilisé à 700°C et de une/deux couches de Quartzel®**. La présence de cristobalite et de Ti₂O₃ diminue aussi très probablement les performances photocatalytiques des mousses mixtes.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales :

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse CIFRE avec l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie, en collaboration partielle avec un partenaire industriel spécialisé dans le traitement des effluents industriels gazeux. L'objectif principal a été **d'étudier le potentiel des mousses alvéolaires tridimensionnelles en carbure de silicium de forme bêta (β -SiC) comme support de photocatalyseur**, permettant de mettre au point des réacteurs structurés pour le traitement/la purification de l'air.

Dans un premier temps, une étude préliminaire aux travaux sur les mousses de β -SiC a été réalisée sur des photocatalyseurs non supportés, afin de **sélectionner les photocatalyseurs** les plus performants parmi six photocatalyseurs commerciaux disponibles (TiO_2 P25, P90, PC500, UV100, FINNTI100 et ST01), **amenés à être déposés sur les mousses alvéolaires** de β -SiC. Des tests de dégradation photocatalytique de trois polluants de nature différente (un COV, un composé soufré, un composé azoté) ont permis de sélectionner trois photocatalyseurs parmi les six matériaux commerciaux, dont les performances ont été comparées dans leurs conditions optimales de fonctionnement, c'est-à-dire sur le plateau d'efficacité en fonction de la densité surfacique de TiO_2 : les **TiO_2 UV100 et PC500 pour leur activité photocatalytique**, le **TiO_2 P25 au titre de photocatalyseur commercial de référence**. Différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer les variations d'activité et de comportement sous flux selon les revêtements de photocatalyseurs. La transmission de la lumière au sein du revêtement est un paramètre important, une pénétration des UV-A plus profonde dans le revêtement permettant d'utiliser efficacement une quantité plus importante de photocatalyseur par unité de volume du réacteur. Les revêtements constitués de TiO_2 UV100, ST01 et PC500 tirent donc profit d'une meilleure transmission de la lumière par rapport à celle enregistrée avec la référence P25, mais également d'une surface spécifique importante, qui permet globalement d'augmenter la capacité d'adsorption de polluants et de molécules d'eau, et ainsi de générer plus de radicaux OH° en surface. Elle augmente aussi la capacité de stockage des matériaux en sulfates et en nitrates, ce qui limite la désactivation et leur permet d'être moins sensibles à leur formation. Un meilleur compromis entre les recombinaisons des charges photogénérées de volume et de surface pour les TiO_2 de plus petites tailles de cristallites (TiO_2 UV100, ST01 et PC500), et à un degré moindre la microporosité du revêtement ont été également avancés comme étant des facteurs en faveur des TiO_2 UV100, ST01 et PC500.

Les conditions d'imprégnation des mousses de β -SiC avec les TiO_2 commerciaux ont été étudiées. L'éthanol a été retenu comme solvant pour des raisons pratiques de mise en forme des dépôts (rapidité, faible toxicité, quantité déposée plus importante,...). Néanmoins, la mise en œuvre à plus grande échelle de l'imprégnation des mousses nécessiterait une étude plus poussée.

Le potentiel des mousses alvéolaires de β -SiC de surface spécifique moyenne comme support de photocatalyseur a été mis en évidence sous flux en mode mono-passage, puis a été vérifié dans une chambre de test de 2 m^3 fonctionnant en mode de recirculation dans des conditions

plus proches des conditions réelles de mise en œuvre d'un procédé de traitement de l'air intérieur. Les performances photocatalytiques sous flux des mousses alvéolaires de $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ suivent la même évolution en fonction de la teneur en TiO_2 que celles des photocatalyseurs non supportés. Elles augmentent avec la teneur en TiO_2 jusqu'à atteindre un plateau en termes de conversion et de minéralisation de la MEC au-delà d'une teneur seuil. Ce palier en performances détermine la masse optimale de TiO_2 qu'il n'est pas nécessaire de dépasser : non seulement l'ajout de TiO_2 n'améliore plus les performances, principalement en raison de l'effet d'écrantage, mais il réduit significativement la transmission de la lumière dans la mousse et donc l'irradiance reçue par le photocatalyseur, mais il diminue également la résistance mécanique du média photocatalytique. Ce palier est atteint pour une teneur seuil d'environ 12% à 16% en masse de TiO_2 , quelle que soit la nature du TiO_2 . En opérant à teneur optimale en TiO_2 , la mousse de $\beta\text{-SiC}$ semble jouer un rôle passif, et les performances relatives des photocatalyseurs UV100, PC500 et P25 sont conservées lorsqu'ils sont supportés sur les mousses. **D'un point de vue de l'activité photocatalytique, le TiO_2 UV100 semble le plus prometteur pour une application à plus grande échelle, bien que d'autres paramètres, comme l'adhérence du revêtement sur la mousse sont aussi à prendre en compte.**

La taille moyenne des alvéoles des mousses de $\beta\text{-SiC}$ (en μm) ou le PPI (*pore per inch*) est le paramètre principal qui caractérise la structure et la morphologie de la mousse alvéolaire. Il impacte directement sur la surface géométrique développée par de la mousse, sur la transmission de la lumière au sein de la structure alvéolaire et donc dans le réacteur structuré, et sur les pertes de charge induites. En opérant à teneur optimale en TiO_2 , la taille des alvéoles (2900 μm , 3600 μm et 5400 μm) a relativement peu d'impact sur les performances photocatalytiques dans notre configuration de réacteur, et **l'augmentation de la quantité de TiO_2 par unité de volume pour les petites tailles d'alvéoles est compensée par une chute de l'irradiance reçue par le revêtement photocatalytique.** L'activité photocatalytique n'étant pas le seul paramètre à prendre en compte dans le choix d'une taille d'alvéole pour une application à plus grande échelle, **les mousses constituées d'alvéoles de grande taille semblent plus intéressantes** car elles induisent forcément **moins de pertes de charge** et améliorent ainsi le rendement énergétique du procédé. En outre, elles réduisent les zones d'ombre dans le réacteur, qui selon les applications, peuvent être source de formation de biofilms.

On peut noter que les mousses photocatalytiques $\text{TiO}_2/\beta\text{-SiC}$ se comportent globalement comme les photocatalyseurs non supportés vis-à-vis des principaux paramètres physiques (température, irradiance, humidité relative, concentration en polluant, ...).

La comparaison en mode mono-passage, puis en mode de recirculation, des mousses UV100/ $\beta\text{-SiC}$ à une ou deux épaisseurs de média photocatalytique Quartzel® et au réacteur annulaire opérant en mode de lit léchant, a montré que les mousses alvéolaires de $\beta\text{-SiC}$ pouvaient être utilisées avantageusement comme support de photocatalyseur pour des applications en traitement de l'air. **Tout en maintenant des pertes de charge très faibles, elles permettent d'augmenter considérablement la quantité de photocatalyseur par unité**

de volume, ce qui compense la plus faible illumination du revêtement photocatalytique. Les performances accrues des mousses alvéolaires UV100/ β -SiC sont d'autant plus intéressantes aux faibles concentrations en polluants, conditions qui peuvent bénéficier au mieux de leur propriété de mélangeur statique du flux, ce qui améliore les probabilités de contact entre le flux et le photocatalyseur. Le média photocatalytique UV100/ β -SiC semble ainsi particulièrement prometteur pour les **milieux très dilués** comme on les rencontre dans le domaine du **traitement de l'air intérieur** où les concentrations sont de l'ordre du ppm ou du ppb. L'efficacité de ces systèmes à basse concentration en polluant pourrait également permettre une efficacité accrue du couplage de la photocatalyse comme procédé post-traitement en aval d'autres techniques de dépollution, de manière à traiter les traces de polluant en sortie d'un autre procédé. L'utilisation de mousses alvéolaires comme support de photocatalyseur pourrait permettre aussi de rendre viable ce couplage en **limitant notamment les pertes de charge** par comparaison aux médias photocatalytiques commerciaux.

L'adhérence des revêtements photocatalytiques sur les mousses de β -SiC est un point clef d'une mise en œuvre à plus grande échelle. Elle détermine, entre autres, la stabilité des performances photocatalytiques au cours du temps et la durée de vie du média, et est nécessaire d'un point de vue de l'innocuité du média et du procédé. L'adhérence des revêtements des six TiO_2 commerciaux sur les mousses de β -SiC a été évaluée *via* la mesure de leur résistance à un lavage à l'eau (simulant un traitement de régénération par exemple). Ces tests ont montré qu'elle pouvait varier selon le TiO_2 commercial utilisé, les revêtements de TiO_2 PC500 présentant une résistance au lavage très faible alors que ceux de TiO_2 P25 et UV100 possèdent une résistance plus importante, même si seulement partielle. L'adhérence des dépôts a été améliorée en introduisant une étape de rinçage à l'eau et de séchage supplémentaire après chaque imprégnation de la mousse dans la suspension, ce qui permet de réduire considérablement les pertes en TiO_2 du test de lavage à l'eau. Ce rinçage élimine l'excédent de photocatalyseur non stabilisé à la surface des mousses et assure l'accroche des couches supérieures du revêtement. Cependant, cette technique, applicable lorsque le matériau TiO_2/β -SiC possède une résistance au lavage même moyenne (TiO_2 P25, P90, UV100, ST01), ne l'est pas lorsque les revêtements souffrent déjà d'une absence complète de résistance au lavage, tel que pour les TiO_2 PC500 et FINNTI100. **Un traitement thermique sous air à une température de 700°C permet d'améliorer l'accroche** d'une manière conséquente dans le cas des mousses UV100/ β -SiC, mais entraîne une réduction des performances photocatalytiques.

Par ailleurs, une stratégie utilisée pour améliorer la stabilité des médias photocatalytiques supportés sur mousses de β -SiC a consisté à **développer des mousses alvéolaires mixtes de TiO_2 - β -SiC**, qui pourrait permettre d'éviter les problèmes de décrochage du photocatalyseur, et permettrait entre autre de proposer des **médias photocatalytiques prêts-à-l'emploi**, sans que des étapes d'imprégnation, séchage et/ou calcination ne soient ultérieurement nécessaires une fois le support acheté. Les mousses composites TiO_2 - β -SiC ont été synthétisées en tirant avantage de la résistance à l'oxydation des mousses de β -SiC qui permet d'oxyder sélectivement le TiC de mousses mixtes de TiC- β -SiC, obtenues en réalisant une double carburation lors de la synthèse à mémoire de forme. Lorsque le TiO_2 est incorporé

directement à la résine d'infiltration, les mousses composites obtenues présentent une activité vraiment négligeable en raison de l'encapsulation de TiO_2 dans la matrice de la mousse. En revanche, des mousses de structure cœur/écorce en $\beta\text{-SiC}/\text{TiO}_2$ ont été préparées en déposant TiO_2 en surface d'un précurseur des mousses de $\beta\text{-SiC}$, en l'occurrence des mousses de carbone amorphe contenant du silicium micronisé. Même si l'accroche du revêtement est encore à améliorer, les résultats obtenus semblent prometteurs, bien que l'activité photocatalytique demeure encore faible par rapport à celle des photocatalyseurs commerciaux supportés.

Perspectives :

Ce travail de thèse a permis d'évaluer le potentiel des mousses alvéolaires de $\beta\text{-SiC}$ de surface spécifique moyenne comme support photocatalytique. Les résultats obtenus en laboratoire montrent que les mousses alvéolaires TiO_2 UV100/ $\beta\text{-SiC}$ possèdent une activité photocatalytique par unité de volume de réacteur supérieure à celle du média photocatalytique actuellement commercialement disponible sur le marché, pour des pertes de charges inférieures. Ceci se traduit par des performances accrues en conversion et minéralisation de la MEC. Les travaux réalisés sur ce type de structure permettent d'ouvrir un certain nombre de pistes de recherche dans différentes directions et différents domaines.

D'un point de vue du design et de la structuration du réacteur photocatalytique, l'intégration de mousses alvéolaires en $\beta\text{-SiC}$ comme support de photocatalyseur laisse une grande liberté en termes de géométrie du réacteur, grâce à la flexibilité de la synthèse à mémoire de forme. La géométrie de réacteur annulaire concentrique s'est révélée efficace dans les conditions de laboratoire, et d'autres configurations doivent être testées afin d'optimiser l'interaction entre le flux à traiter, l'irradiation et le matériau, en introduisant à présent un aspect génie (photo)catalytique pour optimiser le volume irradié, la géométrie de la configuration et le dimensionnement des réacteurs. Ces travaux peuvent aller de pair avec la réduction de la consommation électrique. Notons que l'utilisation de **diodes électroluminescentes** émettant dans une gamme de longueur d'onde UV-visible est une voie intéressante en remplacement des lampes actuelles, permettant notamment une grande flexibilité en termes de géométrie et s'inscrivant dans une logique de développement durable, avec une absence totale de mercure et de meilleurs rendements énergétiques²⁴³.

La stratégie visant à développer un média photocatalytique à base de mousses alvéolaires de $\beta\text{-SiC}$ prêts-à-l'emploi, - sans que des étapes d'imprégnation, séchage et/ou calcination ne soient ultérieurement nécessaires -, et permettant d'améliorer encore la stabilité des matériaux doit être poursuivie sur la base des résultats préliminaires obtenus. Il s'agira notamment de mettre en œuvre la procédure la plus adaptée pour ancrer le carbure TiC à la surface du $\beta\text{-SiC}$ après la double carburation, et permettre une fixation durable de TiO_2 en surface des mousses composites $\text{TiO}_2\text{-}\beta\text{-SiC}$ après la double carburation, et permettre une fixation durable. Il

²⁴³ N. Doss, P. Bernhardt, T. Romero, R. Masson, N. Keller, V. Keller, *Photocatalytic degradation of méthyléthylcétone in a small-size LED photoreactor*, Environmental Science and Technology, en soumission

s'agira aussi d'améliorer l'accessibilité de TiO_2 ainsi que de réduire la formation parasite de Ti_2O_3 , consommatrice en titane, et de cristobalite qui peut écranter les cristallites de TiO_2 . La cristallinité du TiO_2 anatase après le traitement oxydant devra aussi être améliorée.

Des tests de vieillissement des mousses, intégrant des cycles de régénération du média doivent être réalisés afin de valider l'utilisation de photocatalyseurs supportés sur mousse de β -SiC. Pour cela, il sera nécessaire d'utiliser des polluants contenant des hétéroatomes tels que le soufre ou l'azote, ou bien également des molécules de type BTX, qui peuvent désactiver le photocatalyseur avec des intermédiaires de type acide benzoïque ou benzaldéhyde si les conditions opératoires ne sont pas adéquates.

Le traitement de l'air intérieur est caractérisé par la présence d'une vaste gamme de molécules à éliminer, en concentrations très variables et de nature, donc de propriétés chimiques, très différentes, et de plus en mode multi-polluants et non stabilisé. Bien que cette étude ait été réalisée avec le TiO_2 UV100 et que les matériaux photocatalytiques TiO_2 /mousse de β -SiC se soient avérés prometteurs, il n'existe actuellement ni photocatalyseur universel, ni technique d'épuration universelle. La mise en œuvre d'un procédé photocatalytique multi-polluants répondant aux spécificités de l'épuration de l'air intérieur pourrait s'appuyer sur la flexibilité des mousses de β -SiC comme supports, pour élaborer sur la base de la même famille de support, des réacteurs structurés multi-polluants présentant différentes fonctionnalités, soit sur un même monolithe, soit sur des monolithes différents:

- Les mousses alvéolaires β -SiC ont déjà été utilisées avec succès pour supporter différentes zéolithes en réalisant leur synthèse *in-situ* sur les mousses (Y^{244} , Beta^{245} , ZSM-5^{246}). Ces mousses zéolithe/ β -SiC pourraient alors servir de support pour TiO_2 , de manière à utiliser l'association de l'adsorption avec la photocatalyse. Il peut s'agir par exemple de lisser des variations de concentrations en polluants ou d'augmenter localement la concentration en polluants afin d'augmenter la vitesse de réaction²⁴⁷.
- Certains photocatalyseurs peuvent être spécifiques à la dégradation de certaines molécules, tels que par exemple i) le photocatalyseur bimétallique $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}/\text{TiO}_2$, qui rend possible l'élimination photocatalytique du CO en présence d'humidité relative, ou des photocatalyseurs WO_3/TiO_2 qui possèdent une affinité particulière avec les produits soufrés et retardent le relargage en phase gazeuse de SO_2 .
- L'association de nanoparticules d'argent permet d'augmenter les propriétés bactéricides du photocatalyseur (même si TiO_2 irradié est déjà photocatalytiquement bactéricide), et pourrait ainsi limiter – le cas échéant – la formation de biofilm dans les zones où l'irradiance pourrait être insuffisante.

²⁴⁴ G. Rebmann, V. Keller, M.J. Ledoux, N. Keller, *Cu-Y zeolite supported on silicon carbide for the vapour phase oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate*, Green Chemistry, 2008, 10, 207-213

²⁴⁵ G. Winé, J.-P. Tessonnier, S. Rigolet, C. Marichal, M.-J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Beta zeolite supported on a β -SiC foam monolith: A diffusionless catalyst for fixed-bed Friedel-Crafts reactions*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 248, 113-120

²⁴⁶ S. Ivanova, B. Louis, B. Madani, J.P. Tessonnier, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *ZSM-5 coatings on β -SiC monoliths: Possible new structured catalyst for the methanol-to-olefins process*, Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111, 4368-4374

²⁴⁷ P. Pichat, *Photocatalysis and water purification: from fundamentals to recent applications*, WILEY-VCH, à paraître

Dans l'optique du traitement de l'air intérieur, des tests doivent à présent être mis en œuvre à très faibles concentrations en polluants (ppb-ppm) et en mode multi-polluants, selon le protocole exact décrit dans la norme expérimentale française XP B44-013 « Photocatalyse – Méthode d'essais et d'analyses pour la mesure d'efficacité de systèmes photocatalytiques pour l'élimination des COV/odeurs dans l'air intérieur en recirculation – Test en enceinte confinée » publiée par la commission de normalisation AFNOR B44A. Les protocoles à mettre en œuvre nécessitent à l'heure actuelle un suivi de la disparition d'un mélange de quatre polluants (formaldéhyde, acétone, heptane, toluène) et de la formation de CO₂ comme preuve de la minéralisation, mais aussi de la formation de sous-produits de réaction afin de s'assurer du réel effet dépolluant des systèmes évalués et de vérifier l'innocuité des appareils.

Enfin, il s'agira également :

- d'étudier **des structures alternatives aux mousses alvéolaires**, de manière à essayer d'augmenter encore les performances photocatalytiques des médias, en démultipliant la surface active à l'intérieur du réacteur tout en maintenant le coefficient d'atténuation de l'irradiance au sein du réacteur (et donc du média) le plus faible possible.
- de mettre en œuvre des méthodes d'accroche alternatives. Dans cette optique, du TiO₂ sol-gel poreux a déjà été utilisé lors de tests préliminaires comme **liant actif** afin d'améliorer l'accroche de certains TiO₂ commerciaux sur les mousses de β-SiC.
- de supporter d'autres photocatalyseurs que TiO₂, en l'occurrence Ga₂O₃, pour lequel l'interaction avec la surface SiO_xC_y/SiO₂ du β-SiC devrait permettre d'obtenir une bonne accroche sur les mousses.

Annexes

Présentation orale :

“TiO₂ and WO₃ modified-TiO₂ materials for H₂S photocatalytic oxidation”

A. Alonso-Tellez, R. Masson, D. Robert, N. Keller, V. Keller
SPEA6, Prague (République Tchèque), 13-16 juin 2010

Présentation orale courte + affiche :

“Medium surface area 3D β-SiC cellular foams as TiO₂ photocatalyst support for gas phase photocatalytic reactions”

R. Masson, D. Robert, N. Keller, V. Keller
SPEA7, Porto (Portugal), 15-20 juin 2012

Présentation d’affiche :

“Nouveaux matériaux photocatalytiques et procédés associés pour le traitement par photocatalyse des effluents industriels gazeux”

R. Masson, N. Keller, V. Keller
Doctoriales d’Alsace, session 2011, Mittelwihr (France), 14-19 novembre 2011

Publications :

“Comparison of Hombikat UV100 and P25 TiO₂ performance in gas-phase photocatalytic oxidation reactions”

A. Alonso-Tellez, R. Masson, D. Robert, N. Keller, V. Keller,
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2012
(doi 10.1016/j.photochem.2012.10.008)

“SiC foams as a promising structured photocatalyst support for water and air detoxification”

N.A. Kouamé, R. Masson, D. Robert, N. Keller, V. Keller
Catalysis Today, soumise juin 2012.

“Photocatalytic degradation of méthyléthylcétone in a small-size LED photoreactor”

N. Doss, P. Bernhardt, T. Romero, R. Masson, N. Keller, V. Keller
Environmental Science and Technology, en attente de validation par un partenaire industriel.

Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de β -SiC : applications au traitement de l'air

Résumé :

L'objectif principal de ce travail a été d'étudier le potentiel de mousses alvéolaires tridimensionnelles en carbure de silicium de forme bêta (β -SiC) comme support de photocatalyseur, dans le but de mettre au point des réacteurs photocatalytiques structurés pour le traitement des effluents industriels gazeux ou la purification de l'air intérieur. Ces mousses alvéolaires de β -SiC de surface spécifique moyenne et de porosité très ouverte sont obtenues par une méthode de synthèse dite à mémoire de forme (Shape Memory Synthesis), consistant en la carburation contrôlée d'une mousse alvéolaire de polyuréthane préformée. Une étude de la dégradation de trois polluants sur des films minces en mode de lit léchant (la méthyléthylcétone, l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène), a tout d'abord permis de sélectionner trois photocatalyseurs d'intérêt – les TiO₂ Hombikat UV100, PC500 et P25 – parmi six références commerciales. Ces photocatalyseurs pulvérulents ont ensuite été immobilisés sur les mousses de β -SiC. Après une étape d'optimisation en termes de taille d'alvéoles, de transmission de la lumière, de nature et quantité de photocatalyseur, de méthode de dépôt, le média photocatalytique TiO₂/mousses de β -SiC a été caractérisé et ses performances comparées en mode mono-passage dans un réacteur annulaire concentrique ainsi qu'en mode de recirculation du flux dans une enceinte de 2 m³, à celles d'un film mince de TiO₂ et d'un média photocatalytique commercial de référence de type feutre à base de TiO₂ sol-gel sur fibres de quartz. La minéralisation de la méthyléthylcétone a été choisie comme réaction test. Il a été montré que le média photocatalytique élaboré avec les mousses alvéolaires de β -SiC comme support présente des performances nettement améliorées par rapport à celles du média référent. Les mousses jouent un rôle de mélangeur statique et permettent une meilleure utilisation du volume du réacteur, en augmentant la densité de photocatalyseur par unité de volume tout en maintenant une illumination du cœur du réacteur acceptable ainsi que des pertes de charge très limitées.

Abstract:

The main objective of this work was to study the potential of three-dimension beta silicon carbide (β -SiC) alveolar foams for use as photocatalyst support, targeting the implementation of structured photocatalytic reactors for the treatment of gaseous industrial effluents or indoor air purification. Medium surface area β -SiC alveolar foams were synthesized according to the Shape Memory Synthesis concept, consisting in the controlled carburization of a preshaped polyurethane foam. First, the degradation of three model pollutants (methylethylketone, ammonia and hydrogen sulfide) was performed over TiO₂ thin layers in a flow-through reactor for selecting three photocatalysts of interest – Hombikat UV100, PC500 and P25 TiO₂ – among six commercial standards. The powdery photocatalysts were further immobilized onto β -SiC foams. After an optimization step in terms of mean cell size, light transmission, photocatalyst nature and weight content as well as of the immobilization method, the TiO₂/ β -SiC foam photocatalytic media was characterized and its photocatalytic behaviour was compared in a single-pass mode as well as in a recirculation mode inside a 2 m³ chamber, to those obtained on a TiO₂ thin layer and with a well-known commercial photocatalytic felt media made from quartz fibers supporting sol-gel TiO₂. The methylethylketone mineralization was taken as gas phase test reaction. The photocatalytic media elaborated with β -SiC alveolar foams exhibited superior performances compared to that of the commercial felt standard. The foams acted as static mixing within the reactor and allowed a more efficient use of the reactor volume, by increasing the photocatalyst density per reactor volume unit, while maintaining however a suitable illumination within the reactor core as well as very low pressure drops.