



HAL
open science

Elaboration de photocatalyseurs à base de nanotubes de TiO₂ modifiés par WO₃ et ZnO : applications à l'élimination de méthyléthylcétone et de l'H₂S sous illumination UV-A et solaire

Yas Yamin

► **To cite this version:**

Yas Yamin. Elaboration de photocatalyseurs à base de nanotubes de TiO₂ modifiés par WO₃ et ZnO : applications à l'élimination de méthyléthylcétone et de l'H₂S sous illumination UV-A et solaire. Autre. Université de Strasbourg, 2013. Français. NNT : 2013STRAF016 . tel-00869959

HAL Id: tel-00869959

<https://theses.hal.science/tel-00869959>

Submitted on 4 Oct 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

Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la
Santé (ICPEES)

THÈSE

présentée par

Yas YAMIN

soutenue le : **20 juin 2013**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'université de Strasbourg

Discipline / Spécialité : Chimie/Chimie des matériaux et photocatalyse

**Elaboration de photocatalyseurs à base de
nanotubes de TiO₂ modifiés par WO₃ et
ZnO. Applications à l'élimination de la
méthyléthylcétone et de l'H₂S sous
illumination UV-A et Solaire.**

THÈSE dirigée par :

Mme KELLER Valérie
M. KELLER Nicolas

Directrice de Recherches CNRS
Chargé de Recherches CNRS

RAPPORTEURS :

M. COLBEAU-JUSTIN Christophe
M. ZAHRAA Orfan

Professeur Université Paris Sud
Enseignant Chercheur Université de Lorraine

MEMBRES DU JURY :

Mme POURROY Geneviève
M. LOHR Christophe

Directrice de Recherches CNRS
Docteur Naxagoras Technology

À mes merveilleux parents

Remerciements

Je tiens particulièrement à remercier Madame Valérie Keller, ma directrice de thèse, de m'avoir confié ce sujet de recherche qui a su autant me passionner pendant ma thèse, d'avoir su me laisser cette liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux, tout en gardant un œil avisé et critique.

Je tiens à remercier Monsieur Nicolas Keller, mon directeur de thèse, pour ses nombreuses explications qui m'ont beaucoup appris. Il a toujours montré de l'intérêt pour mes travaux et répondu à mes sollicitations lorsque le besoin s'en faisait sentir. Je le remercie pour sa disponibilité tout au long de notre travail, son soutien et son aide toujours précieuse, même dans les cas hors du commun.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur Christophe Colbeau-Justin, Professeur de l'Université Paris Sud et Monsieur Orfan Zahraa, Enseignant Chercheur de l'Université de Lorraine, en acceptant d'être rapporteurs de cet ouvrage. J'éprouve un profond respect pour leurs travaux et leur parcours. Je tiens à remercier profondément Madame Geneviève Pourroy, Directrice de Recherches CNRS et Monsieur Christophe Lohr de la Société Naxagoras Technology pour leur temps dédié à l'évaluation de mes travaux.

Je tiens également à manifester ma gratitude à toute l'équipe des ITA de l'ICPEES, en particulier à Monsieur Pierre Bernhardt pour les analyses XPS et sa bonne humeur. Je tiens à remercier Messieurs Thierry Dintzer et Thierry Romero pour le MEB. Je remercie Madame Corinne Ulhaq pour nos moments au TEM et en particulier pour sa patience, ainsi que Monsieur Loïc Vidal de l'IS2M de Mulhouse pour toutes les photos de TEM qu'il m'a offertes. Un grand merci à Monsieur Alain Rach, pour sa capacité à résoudre les problèmes techniques ainsi que pour les balades de couloir sur les chariots de bouteilles...

Je tiens aussi à remercier notre super gestionnaire, Madame Véronique Verkruysse, pour son talent à résoudre tous les problèmes administratifs.

Je remercie tous mes collègues de l'ICPEES et surtout tous mes collègues de bureau qui m'ont supportée pendant ces années, spécialement Romain Pi... qui a passé toutes ses années de thèse assis en face de moi ! Bravo à tous pour votre patience !

Cette thèse a aussi été une formidable aventure humaine. Je tiens donc à remercier profondément toutes les personnes qui m'ont entourée du premier au dernier jour : ma famille et mes amis.

Sans ma famille, je n'irai pas loin. Je pense bien sûr à mes parents, qui ont toujours su m'écouter et me soutenir, à Maryam, ma grande sœur, qui se fait toujours du souci pour ses petites sœurs, et à Leyla, ma petite sœur, qui par sa bonne humeur m'aide à affronter toutes les épreuves.

Merci aussi à mes amies Marili (Marie Lefrançois) la blonde qui comprend bien sa fausse brune et Kowsar Ahsanmoghadam qui sont toujours là pour moi malgré la distance géographique qui nous sépare et qui sont toujours les premières à recevoir mon appel quand il y a un problème.

Merci à Pierre-Alexandre Gross, mon Alsacien préféré, qui a toujours été là pour me sortir d'affaire, et à Véronique Verkruysse, dont l'amitié et les conseils précieux resteront avec moi toute ma vie.

Enfin, mille mercis à ma Sousou (Marlène Rouhet), Tiphainou (Tiphaine Poux) une fille merveilleuse, pour nos soirées gastronomiques devant des documentaires scientifiques et pour leurs accueils chaleureux d'une SDF, ainsi qu'à Leila Ketabi : grâce à elles, je ne me suis jamais sentie loin de ma famille. Pour finir, merci à Ninou (Anne Hazane Roemer), une véritable amie qui m'a toujours apporté un soutien incroyable même après son départ de Strasbourg.

Introduction Générale.....	1
Partie I : Revue bibliographique.....	5
A. Les COV / Polluants dans l'air	5
1. Problématique des COV (Composés Organiques Volatils) dans l'air	5
2. La pollution intérieure	6
3. Les différents procédés d'élimination des polluants dans l'air	9
4. Choix des polluants modèles de l'air intérieur	14
B. La photocatalyse	18
1. Principe.....	18
2. Mécanismes de photo-oxydation de la MEC et de l'H ₂ S.....	22
3. Les matériaux utilisés en photocatalyse	26
4. Les modifications de TiO ₂	29
C. Les Nanotubes de TiO ₂	36
1. Généralités.....	36
2. Les différentes méthodes de synthèse	36
Partie II : Elaboration et caractérisation des photocatalyseurs :.....	43
A. Techniques de caractérisation.....	43
1. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	43
2. Mesures de surface spécifique et porosimétrie	46
3. Mesure du point isoélectrique (PIE) et Zetamétrie	49
4. Diffraction des rayons X (DRX)	50
5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	51
6. Microscopie électronique à transmission (TEM)	51
7. Spectrophotométrie UV-Visible	52
8. Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectroscopie infra-rouge (IR)	53
9. Spectroscopie infra-rouge.....	53
10. Analyse chimiques.....	53
B. Synthèses et caractérisations des matériaux avant test	54
1. Synthèses des nanotubes de TiO ₂ et modifications	54
2. Caractérisations détaillées des nanotubes de TiO ₂ bruts et modifiés	64
C. Synthèses et caractérisations du photocatalyseur commercial P25 modifié avec WO ₃ et ZnO.....	103
1. Préparation des échantillons	103

2. Caractérisations des échantillons.....	105
Partie III : Tests Photocatalytiques et Caractérisations Après Tests.....	117
A. Photo-oxydation de la MEC.....	117
1. Protocoles, montages expérimentaux et analytiques.....	117
2. Tests préliminaires.....	122
3. Résultats photocatalytiques d'élimination de la MEC.....	123
B. Caractérisations des photocatalyseurs après test photocatalytique d'élimination de la MEC sous illumination UV-A.....	143
1. Etats et compositions de surface déterminés par XPS.....	143
2. Analyses thermogravimétriques.....	155
C. Dégradation photocatalytique d'H ₂ S.....	160
1. Le dispositif expérimental.....	160
2. Résultats photocatalytiques de la dégradation de l'H ₂ S sous flux.....	163
3. Caractérisations des photocatalyseurs après tests photocatalytiques d'élimination d'H ₂ S.....	182
Partie IV : Discussion générale.....	211
A. Synthèse de la Partie II : Elaboration et caractérisations des photocatalyseurs avant test.....	211
B. Synthèse de la Partie III : Tests photocatalytiques et caractérisations après tests.....	215
1. Pour la réaction de la Methyléthylcétone (MEC).....	215
2. Pour la réaction du sulfure de dihydrogène (H ₂ S).....	219
C. Discussion : corrélation entre les propriétés physico-chimiques et les propriétés photocatalytiques, sites et mécanismes réactionnels.....	225
Conclusion générale - Perspectives.....	243

Introduction Générale

La loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (LAURE), parue le 30 décembre 1996, vise à rationaliser l'utilisation de l'énergie et à définir une politique publique intégrant l'air en matière de développement urbain. Le droit de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé est reconnu à chacun. Cependant, si depuis le protocole de Kyoto adopté en 1997, entré en vigueur en 2005 et ratifié en 2010 par 168 pays, la qualité de l'air atmosphérique, qui est une réalité que nous connaissons tous, est devenue une problématique importante avec une prise de conscience mondiale, elle n'est pas la seule à nous faire courir des risques.

La pollution intérieure, celle des milieux domestiques, de nos environnements professionnels, des collectivités, des écoles, des commerces, des transports... est une réalité omniprésente dont l'ampleur préoccupe un certain nombre d'autorités et d'organismes sanitaires dans les pays développés. Ce genre de pollution constitue une réelle problématique de santé publique. En effet, l'observatoire de la qualité de l'air intérieur a relevé que la concentration de l'air intérieur était, en moyenne, plus élevée en environnements confinés qu'à l'extérieur. Etant donné que l'homme passe une grande partie de son temps (généralement entre 70 et 90 %) en espace confiné, la qualité de l'air intérieur a suscité une prise de conscience grandissante ces dernières années. Cette pollution intérieure est principalement due à des agents chimiques, physiques ou biologiques, tels que les composés organiques volatils (COVs), les allergènes, les particules, les moisissures..., et provient donc en majeure partie de sources d'origine anthropique. Ainsi, suivant les divers environnements intérieurs considérés, on trouve des catégories de polluants chimiques spécifiques. Parmi les principaux polluants de l'air intérieur, on peut citer les alkylphénols, les composés organiques volatils (COVs) appartenant à différentes familles chimiques (hydrocarbures, cétones, éthers de glycols, alcanes, aldéhydes), le limonène, les phtalates, des sulfures (organiques ou inorganiques), des composés halogénés (avec notamment le chlore ou le brome comme hétéroatomes), le styrène....

Parmi les différentes technologies de traitement de l'air intérieur déjà existantes ou encore en phase de recherche et développement, la photocatalyse hétérogène d'oxydation est une technique encore relativement récente, étudiée principalement en laboratoire mais qui est en phase de transfert vers des applications « grand public » depuis quelques années. Bien que ce procédé, qui s'inscrit dans une logique de développement durable, soit considéré comme non sélectif et à large spectre d'applications, il n'existe cependant pas de photocatalyseur « universel » qui puisse être efficace pour l'élimination de toute la panoplie de COVs et de polluants chimiques de l'air intérieur, même si certains photocatalyseurs pulvérulents sont des références commerciales bien établies à l'échelle du laboratoire ainsi qu'au niveau industriel (tel que par exemple le TiO₂ Aeroxide P25 de Degussa-Evonik, notamment en raison de sa bonne activité sous irradiation UV-A artificielle ou solaire). La nature des polluants chimiques doit donc être considérée avec attention, ce qui signifie qu'en parallèle à l'amélioration de la réponse des matériaux photocatalytiques à l'activation lumineuse, ces derniers doivent

également être optimisés pour s'adapter aux propriétés des molécules à dégrader – ou tout au moins aux propriétés communes à chaque catégorie de polluant–. En particulier, les propriétés de surface des photocatalyseurs doivent ainsi pouvoir être optimisées et éventuellement combinées, de manière à pouvoir traiter efficacement cette pollution de manière globale. Pour ce faire, de nombreuses approches peuvent être mises en œuvre afin de modifier les photocatalyseurs à base de TiO_2 , en termes de morphologie, de nature chimique, etc. globalement de manière à impacter leurs propriétés de volume et de surface.

A ce jour, il existe différentes stratégies pour la mise en œuvre de la photocatalyse comme technologie de traitement et d'assainissement de l'air intérieur, à savoir l'utilisation de dispositifs photocatalytiques dans lequel l'air pollué recircule à fort débit pour être épuré en continu ou encore la mise en œuvre de surfaces ou de revêtements à propriétés photocatalytiques, qui dépolluent l'air au contact. Suivant ces deux approches, l'activation des photocatalyseurs se fait plutôt sous UV-A ou sous lumière du jour.

C'est dans cette approche que s'inscrit cette thèse, en se focalisant de manière simplifiée sur deux types de polluants très différents, les COVs de type cétone et les composés soufrés, et en prenant respectivement la butan-2-one (butanone, méthyléthylcétone) et le sulfure d'hydrogène (H_2S) comme molécules modèles. Le choix de l' H_2S comme polluant modèle (dont l'oxydation photocatalytique est une réaction peu étudiée) permet notamment d'étudier la manière dont le photocatalyseur doit s'accommoder de la présence d'un hétéroatome comme le soufre dans la molécule à dégrader, qui impacte fortement son comportement sous flux avec la formation de sulfates de surface – recherchée mais malheureusement cause inhérente de désactivation –. La présence de l'hétéroatome soufre, différence majeure par rapport à la méthyléthylcétone (MEC), a notamment contribué à ce choix. D'autre part, les matériaux photocatalytiques ont été synthétisés et étudiés dans l'optique d'applications potentielles sous deux types d'irradiation, UV-A ou solaire.

L'essentiel de ce travail de thèse est consacré à l'élaboration la caractérisation et la détermination du comportement photocatalytique de matériaux composites à base de nanotubes de TiO_2 et de TiO_2 P25, dédiés à la photo-oxydation de ces deux types de polluants de l'air. Dans le cas de ces deux morphologies spécifiques, l'influence de deux autres modifications sur les performances photocatalytiques observées sous irradiation UV-A et solaire vis-à-vis des deux polluants modèles a été étudiée, à savoir le couplage de TiO_2 sous ces deux morphologies avec un autre oxyde semi-conducteur, en l'occurrence WO_3 et ZnO . Ainsi, il s'agira notamment de mettre l'accent sur la compréhension et sur la corrélation de leurs propriétés photocatalytiques (activité, sélectivité, désactivation, taux de minéralisation, ...) sous lumière UV-A et solaire et de leurs caractéristiques physico-chimiques.

Pour ce faire, le manuscrit de thèse est structuré sous forme de trois parties principales :

La première partie constitue une revue bibliographique qui situe le contexte de l'étude et est subdivisée en trois chapitres principaux qui traitent **(A)** des COVs/Polluants de l'air, en termes de problématique générale et plus particulièrement de l'air intérieur avec les effets engendrés, **(B)** de la photocatalyse dans ses concepts

généraux, mais aussi de manière plus détaillée vis-à-vis de la photo-oxydation de la MEC et de H₂S, des matériaux photocatalytiques et des différentes voies de modifications pour augmenter leur efficacité sous illumination UV-A ou visible et (C) des nanotubes de TiO₂ obtenus par synthèse hydrothermale.

La seconde partie concerne les synthèses et les caractérisations avant tests des matériaux qui seront évalués ultérieurement pour la photo-oxydation de la MEC et de H₂S. Cette partie est divisée en trois chapitres principaux, (A) la description des techniques de caractérisation de volume, de surface et optique mises en œuvre, (B) les synthèses et les caractérisations de deux familles de matériaux, les nanotubes de TiO₂ modifiés avec WO₃ (notés WO₃/TiNT) et avec ZnO (notés ZnO/TiNT) et (C) les synthèses et les caractérisations des familles de photocatalyseurs WO₃/P25 et ZnO/P25.

La troisième partie est consacrée à la réactivité photocatalytique sous irradiation UV-A et solaire, ainsi qu'aux caractérisations après tests de surface, par XPS, et de volume, par ATG, des familles de catalyseurs WO₃/TiNT, ZnO/TiNT, WO₃/P25 et ZnO/P25. Plus précisément, cette partie est subdivisée en deux chapitres, (A) le premier dédié à l'élimination de la MEC et (B) le second relatif à l'élimination de H₂S.

Nous aborderons ensuite **la discussion générale** en reprenant les principaux points de cette étude et en tentant de corréler les propriétés photocatalytiques et les propriétés physico-chimiques de surface et de volume de ces familles de matériaux. Une tentative d'établissement de mécanismes réactionnels a également été réalisée.

Enfin, nous **concluons** et essaierons d'établir des perspectives d'amélioration et de poursuite de cette étude.

Partie I : Revue bibliographique

A. Les COV / Polluants dans l'air

Actuellement, plus que jamais, nous sommes d'accord sur le fait que l'activité humaine industrielle et le mode de vie moderne sont responsables en partie de l'accroissement de la pollution environnementale. Les sources de pollution sont de plus en plus nombreuses et diverses (industrie, automobile, pétrole, rejets plastiques et informatiques, produits de consommation domestique,...). L'accumulation de tous types de rejet gazeux, liquide ou solide et l'utilisation de certains types de matériaux peuvent avoir comme résultat la surcharge de l'air atmosphérique et intérieur.

L'émission de certains produits ou polluants dans l'atmosphère (hydrocarbures, COV, CO, CO₂, NO_x, SO_x, CH₄) peut provoquer la détérioration partielle de la couche d'ozone de protection, et être également responsable de l'effet de serre qui provoque des effets nocifs sur la planète (environnement et êtres vivants).

1. Problématique des COV (Composés Organiques Volatils) dans l'air

Les composés organiques volatils, ou COV (VOC en anglais), sont des composés chimiques constitués de carbone et d'hydrogène (ce dernier peut être partiellement ou totalement substitué par d'autres atomes: halogènes, oxygène, soufre,...). La plupart des définitions des COV repose sur les propriétés physiques et chimiques de ces composés : point d'ébullition, équilibre gaz/liquide ou pression de vapeur. Ils constituent une famille très large de produits qui se trouvent à l'état gazeux ou s'évaporent facilement dans les conditions normales de température et de pression (293,15 °K et 0,01 kPa). Les COV peuvent être d'origine naturelle (émissions par les plantes ou certaines fermentations) ou anthropique (provenant de l'activité humaine industrielle ou domestique). Il existe plusieurs familles de COV, telles que les composés aliphatiques (heptane, hexane, pentane, ...), les aromatiques (benzène, toluène, xylène, ...), les alcools, les cétones, les esters, les composés azotés, chlorés, soufrés, etc. En fait, de nombreux produits manufacturés sont constitués de COV : les carburants, les solvants, les peintures, les encres, les cosmétiques,... Selon les cas, certains sont plus ou moins lentement biodégradables par les bactéries et les champignons, voire par les plantes, ou dégradables par les UV ou par l'ozone. Dans ce dernier cas, ils sont souvent transformés en produits encore plus nocifs.

La toxicité des COV sur l'environnement et la santé humaine dépend du composé et de la durée d'exposition. Ils peuvent engendrer des effets cancérigènes, tératogènes, une diminution de la capacité respiratoire, des irritations, ... par inhalation ou au contact avec la peau. Dans l'environnement, ils sont responsables de la formation de l'ozone troposphérique. Etant donné que les COV proviennent de sources variées, ils aboutissent par conséquent à des scénarios

d'exposition humaine très complexes, qui ne sont pas pleinement compris.¹ Même de faibles concentrations de COV ont été associées à de l'inconfort, de l'irritation et des maladies.² Jia *et al.*³ ont souligné que les informations relatives aux populations touchées, et notamment les concentrations et les modes d'exposition de COV, sont peu répandues; ils ont présenté une étude d'exposition aux COV de certaines populations avec des données collectées sur 669 personnes, sur 2-3 jours, réalisée par l'Enquête Annuelle Nationale d'Examen de Santé et de Nutrition des États-Unis 1999-2000 (NHANES). Plus récemment Jia *et al.*⁴ ont aussi examiné les données de surveillance intérieure et extérieure de COV de 159 résidences dans des villes industrielles, urbaines et suburbaines situées dans le sud du Michigan, États-Unis. Par ailleurs, dans les environs d'une usine pétrochimique à La Plata, en Argentine, une enquête récente de Wichmann *et al.*⁵ a souligné les effets néfastes sur la santé pour une population qui a été directement exposée à des COV. Une partie importante du projet NoMiracle (<http://nomiracle.jrc.ec.europa.eu>), étudiant comment les produits chimiques influent sur la santé humaine et l'environnement, était d'évaluer l'exposition humaine à des composés simples et à des mélanges de COV.

2. La pollution intérieure

Les individus passent en général 90% de leur temps à l'intérieur,⁶ où les concentrations en COV dépassent souvent les niveaux extérieurs. Alors que la recherche et la gestion traditionnelle de la pollution atmosphérique étaient axées principalement sur les sources et la répartition des émissions dans l'air extérieur en milieu urbain (**Figure I. A-**), la prise en compte des polluants de l'air intérieur correspond à une nouvelle « philosophie » qui vise à « mesurer où sont les gens »⁷ et articule la science de la pollution de l'air autour des recherches sur l'exposition humaine. Deux grandes études de population représentatives, les études USA TEAM⁸ et l'étude européenne Expolis⁹ ont lancé une évaluation de l'exposition aux polluants atmosphériques, avec une attention particulière portée aux lieux de travail et à la pollution de l'air intérieur domestique.

1 U. Schlink, A. Thiem, T. Kohajda, M. Richter, K. Strebler. *Quantile regression of indoor air concentrations of volatile organic compounds (VOC)*, *Science of the Total Environment* 408 (2010) 3840-3851

2 C.S. Mitchell, J. Zhang, T. Sigsgaard, M. Jantunen, P.J. Lioy, R. Samson, M. H. Karol. *Current state of the science: health effects and indoor environmental quality*. *Environ Health Perspect* 115 (2007) 958-964

3 C.R. Jia, J. D'Souza and S. Batterman, *Distributions of personal VOC exposures: a population-based analysis*, *Environ International* 34 (7) (2008) 922-931

4 C.R. Jia, S. Batterman, C. Godwin, *VOCs in industrial, urban and suburban neighbourhoods, Part 1: indoor and outdoor concentrations, variation, and risk drivers*, *Atmospheric Environment* 42 (2008), 2083-2100

5 F.A. Wichmann, A. Muller, L.E. Busi, N. Cianni, L. Massolo, U. Schlink, A. Porta, P.D. Sly. *Increased asthma and respiratory symptoms in children exposed to petrochemical pollution*, *Journal of Allergy & Clinical Immunology* 123 (3) (2009), 632-638

6 EPA, *Exposure factors handbook*, US Environmental Protection Agency, Washington, DC (1997) Chapter 15, Table 15-176

7 L.A. Wallace, *Human exposure to volatile organic pollutants: implications for indoor air studies*, *Annual Review of Energy and the Environment* 26 (2001) 269-301

8 L.A. Wallace, E.D. Pellizzari, T.D. Hartwell, C. Sparacino, R. Whitmore and I. Sheldon, H. Zelon, R. Perritt., *The TEAM (Total Exposure Assessment Methodology) Study: personal exposures to toxic substances in air, drinking water, and breath of 400 residents of New Jersey, North Carolina, and North Dakota*, *Environ Res* 43 (2) (1987), 290-307

9 M.J. Jantunen, O. Hanninen, K. Katsouyanni, H. Knoppel, N. Kuenzli, E. Lebrecht, M. Maroni, R. Sram, D. Zmirou., *Air pollution exposure in European cities: the "EXPOLIS" study*, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 8 (4) (1998), 495-518

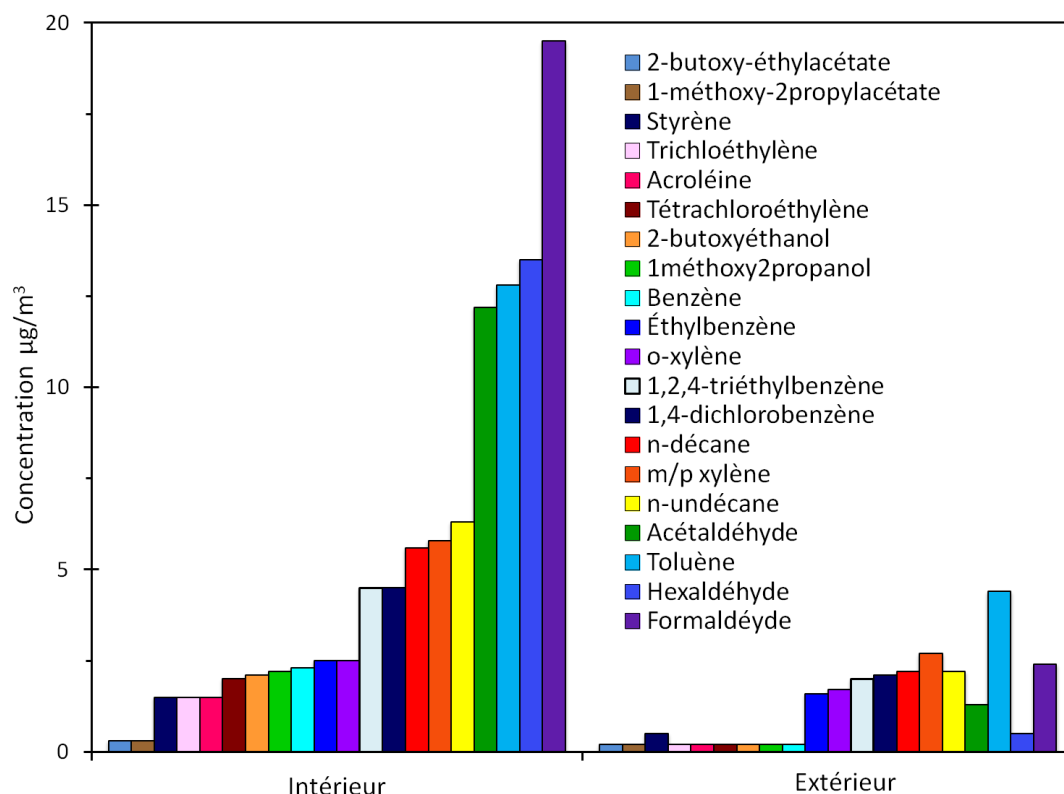


Figure I. A-1 : Les principaux polluants chimiques intérieurs et extérieurs (Données issues de l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur.)

Outre les concentrations de l'air extérieur, il existe de nombreuses sources de COV présentes à l'intérieur⁷ (**Figure I. A-1**), qui comprennent les matériaux de construction et l'ameublement (meubles à panneaux de particules, planchers et tapis par exemple), les produits de nettoyage et les solvants. En outre, des sources de COV sont associées à de nombreuses activités domestiques, comme la cuisine, le nettoyage, la peinture, la rénovation,¹⁰ et le tabagisme.

Un problème particulier se pose en raison de la baisse du taux de renouvellement d'air, dû à des mesures d'économie d'énergie, et à des systèmes d'isolation plus performants, ce qui provoque l'accumulation de polluants dans l'air intérieur. En conséquence, les concentrations de COV à l'intérieur peuvent généralement dépasser la charge extérieure.^{11,12,13}

De même que pour la pollution de l'air extérieur, la saison peut être un facteur de modification pour les concentrations intérieures. Certains auteurs ont enregistré des teneurs pour les COV intérieurs plus élevées pendant la saison froide que la saison chaude.^{11,14,15,16} Seifert *et al.*¹⁷

10 A.L. Clobes, G.P. Ananth, A.L. Hood, J.A. Schroeder and K.A. Lee, Human activities as sources of volatile organic compounds in residential environments, *Annals of the New York Academy of Sciences* 641 (1992) 79–86

11 H.C. Shields, D.M. Fleischer and C.J. Weschler, Comparisons among VOCs measured in three types of U. S. commercial buildings with different occupant densities, *Indoor Air* 6 (1996) 2–17

12 J. Begerow, Passive sampling for volatile organic compounds (VOC) in air at environmentally relevant concentration levels, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 351 (1995) 549–554

13 M. Rehwagen, U. Schlink, O. Herbarth and G.J. Fritz, Pollution profiles at different kindergarten sites in Leipzig, Germany, *Environ Toxicol* 14 (1999) 321–327

14 P. Schneider, I. Gebefügi, K. Richter, G. Wölke, J. Schnelle, H.-E. Wichmann, J. Heinrich., Indoor and outdoor BTX levels in German cities, *Science of the Total Environment* 267 (2001) 41–51

15 E. Ilgen, K. Levsen, J. Angerer, P. Schneider, J. Heinrich and H.-E. Wichmann, Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment, Part II: univariate and multivariate analysis and case studies of indoor concentrations, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 1253–1264

16 G. Gilli, R. Bono and E. Scursatone, Volatile halogenated hydrocarbons in urban atmosphere and in human blood, *Arch Environ Health* 45 (1990), 101–106

ont observé des niveaux différents d'alcane, d'aromatiques, de terpènes, d'halocarbures et de composés oxygénés en hiver et en été dans 12 appartements pris comme référence. En se basant sur un maximum de 2103 mesures individuelles à l'intérieur d'appartements dans différentes villes d'Allemagne, Rehwagen *et al.*¹⁸ et Schlink *et al.*¹⁹ ont confirmé cette tendance saisonnière qui se produit pour beaucoup de COV intérieurs. En revanche, Jia *et al.*⁴ ont étudié la variation saisonnière de 30, 24 et 31 résidences dans des banlieues, respectivement en milieu urbain et industrialisé, et ils ont observé que les changements saisonniers dans les concentrations intérieures n'étaient ni forts ni cohérents. Les auteurs supposent que cela pourrait être dû à un taux de renouvellement de l'air identique en hiver et en été dans leur zone d'étude du Michigan, États-Unis. Les fenêtres restent fermées non seulement en hiver, mais aussi en été en raison de l'utilisation de la climatisation, du désir de limiter les poussières, le pollen et la pollution, et aussi, pour des questions de sécurité. Une évaluation plus complète de la charge en COV en termes de facteurs micro-environnementaux et comportementaux demanderait une modélisation des données sur les COV, qui doit prendre en compte leur distribution.

2.1. Effets directs

Les effets des COV sont très variables selon la nature du polluant considéré. Plusieurs normes de la qualité de l'air intérieur ont été établies et sont encore en discussion afin de protéger les humains face aux différents polluants atmosphériques pouvant nuire à la santé. Certains COV comme le benzène et le toluène sont toxiques. Dans ce combat, l'exposition à des vapeurs de benzène fut associée directement à la leucémie. Les COV peuvent directement provoquer des irritations sensorielles (hydrocarbures et formaldéhydes), des manifestations plus sévères telles que les troubles cardiaques (toluène, chloroforme) et digestifs ou des effets cancérigènes (benzène) et mutagènes, qui sont liés à des expositions chroniques ou intenses enregistrées dans certaines ambiances de travail. Les effets cancérigènes du 1,3-butadiène ont aussi été prouvés. Il devient alors difficile de déterminer des valeurs limites pour la concentration en COV dans l'air ambiant, à cause de la complexité de la chimie entre ces molécules et les maladies contractées. Certains COV ont des effets directs sur le corps humain, comme le tétrahydrofurane qui s'attaque au foie et aux nerfs ; le trichloréthylène nuit au cœur et est cancérigène; les éthers de glycol à courte chaîne possèdent une toxicité spécifique à la moelle osseuse et aux testicules, étant tératogènes. Néanmoins, il existe un nombre encore limité de données qui associent directement les mélanges de COV dans les habitations à des problèmes de santé connus. L'hypothèse voulant que lorsque combinée, la toxicité de centaines de COV peut s'accumuler et créer des risques pour la santé, est une préoccupation majeure bien que non prouvée.

17 B. Seifert, C. Schulz, I. Steinbach, D. Ulrich, W. Mailahn, *Seasonal variation of concentrations of volatile organic compounds in selected German homes*. In: B. Seifert, H. Esdorn, M. Fischer, H. Ruden and J. Wegner, Editors, *Proceedings of Indoor Air '87, Berlin (West), Institute of Water, Soil, and Air Hygiene vol. 1 (1987)*, 107–111

18 M. Rehwagen, U. Schlink, O. Herbarth, *Seasonal cycle of VOCs in apartments*, *Indoor Air 13 (2003)* 283–291

19 U. Schlink, M. Rehwagen, M. Damm, M. Richter, M. Borte and O. Herbarth, *Seasonal cycle of indoor-VOCs: comparison of apartments and cities*, *Atmospheric Environment 38 (2004)* 1181–1190

4 C.R. Jia, S. Batterman, C. Godwin, *VOCs in industrial urban and suburban neighbourhoods, Part 1: indoor and outdoor concentrations, variation, and risk drivers*, *Atmospheric Environment 42 (2008)* 2083–2100

2.2. Effets secondaires

L'impact secondaire ou environnemental des COV est lié à leur réactivité chimique avec les composés gazeux de l'atmosphère. Ils jouent un rôle majeur dans la formation de l'ozone troposphérique, ce qui a un effet indirect sur la santé, et sont des précurseurs photochimiques dans la basse atmosphère. Les COV interviennent également dans les processus conduisant à la formation des gaz à effet de serre et participent donc au réchauffement climatique de la planète. Une augmentation de la température globale de la terre est induite par la présence croissante d'ozone, qui absorbe dans l'infrarouge deux mille fois plus que le dioxyde de carbone pour le rayonnement terrestre. Les COV sont également adsorbés sur différents solides ou transférés dans l'eau par aération, altérant ainsi la qualité de l'eau potable.

3. Les différents procédés d'élimination des polluants dans l'air

L'air que nous respirons fait partie de notre environnement et nous le désirons le plus parfait possible. L'air pollué à traiter est un mélange complexe composé d'une large gamme de produits de tailles différentes comprenant les particules, les poussières, les molécules organiques, les dioxines, les COV, les molécules inorganiques, les gaz acides (NO, NO_x, SO₂), ainsi que la vapeur d'eau à des concentrations plus ou moins importantes. On peut également considérer les odeurs (même si leur risque sanitaire est faible ou inexistant), qui peuvent être très gênantes et inconfortables pour les populations avoisinantes.

Parmi les techniques de traitements disponibles, on distingue les techniques de récupération, qui permettent aussi parfois de valoriser les polluants en tant que matière première, et les techniques de destruction, qui permettent de les éliminer. Il existe de nombreux procédés de traitement de l'air, comme l'absorption, l'adsorption et la condensation pour les procédés de récupération, ou comme la dégradation biologique, les traitements thermiques, thermiques catalytiques et la photocatalyse pour les procédés de destruction-oxydation.²⁰ Parmi les technologies utilisables et les plus utilisées en traitement de l'air, les procédés mettant en jeu des phénomènes de récupération et d'interactions d'un composé présent avec la surface d'un matériau poreux sont largement utilisés (**Figure I. A-2**).

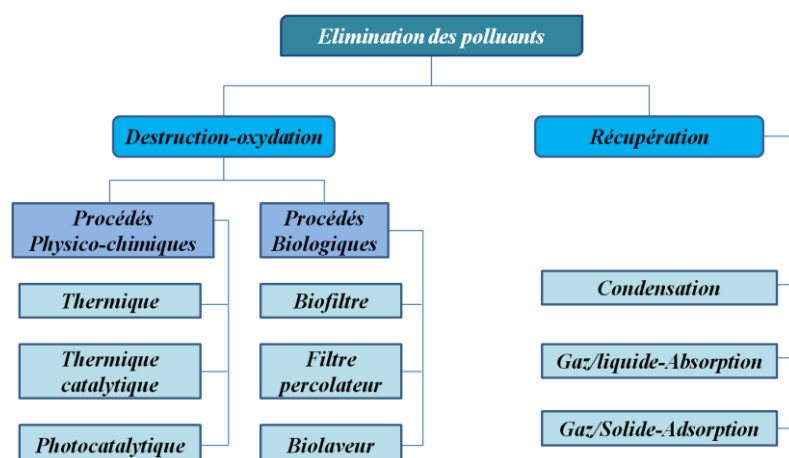


Figure I. A-2 : Les principaux différents procédés d'élimination des polluants de l'air

3.1. Les techniques de récupération

Les techniques de récupération permettent souvent de valoriser les polluants en tant que matière utilisable ultérieurement. Les trois principales techniques de récupération sont la condensation, l'adsorption et l'absorption.

3.1.1. La condensation

La condensation est une des techniques principales de récupération, permettant de récupérer les composés sans modification de composition. Cette technique est utilisable pour des faibles débits (<1000 m³/h) avec de fortes concentrations en polluants. Son principe est limité par la pression de vapeur saturante des composés. Deux types de condensation sont connus :

La condensation dite mécanique : pour les températures de -30 à -40 °C, utilisant des compresseurs et des échangeurs.

La condensation cryogénique : pour des températures d'environ -180 °C avec comme source de froid l'azote liquide.

3.1.2. L'adsorption

Le terme d'**adsorption** est utilisé pour décrire les phénomènes de transport et d'interaction d'un composé de la phase gazeuse, ou liquide vers la surface et dans la porosité d'un solide. Les procédés d'adsorption permettent d'éliminer, en phase gazeuse, un grand nombre de molécules polluantes comme les COV, les molécules odorantes ou les composés soufrés. L'adsorption est aussi largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides. Cette séparation est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique, soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées.²¹ Leur mise en œuvre s'applique à de larges gammes de concentrations allant d'émissions à fortes teneurs (quelques grammes par mètre cube) à des ambiances hyperdiluéées de quelques microgrammes par mètre cube.

Il existe deux types de processus d'adsorption :

L'adsorption physique ou **la physisorption**, pour laquelle la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface adsorbante se fait essentiellement par des forces de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, de type dipôle ou quadrupôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible.

L'adsorption chimique ou **chimisorption**, pour lesquelles les molécules d'adsorbat réagissent chimiquement avec la surface adsorbante par une liaison de type covalente. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

3.1.3. L'absorption

Dans ce cas le polluant présent dans l'air est solubilisé dans un liquide. La variété des solutions de lavage correspond aux caractéristiques des polluants et des molécules odorantes

²¹ N. Soltys, Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils, Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés J3928-1

(acidité, basicité et oxydabilité), les plus utilisées sont l'acide sulfurique (H_2SO_4) pour le piégeage de l'ammoniac et des amines, l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour les composés à caractère acide comme le sulfure d'hydrogène (H_2S), les acides gras volatils. Les solutions basiques ont tendance à capter le CO_2 présent dans l'air, ce qui implique une consommation plus élevée de réactif.

3.2. Les techniques de destruction-oxydation

Les techniques de destruction permettent aussi parfois de valoriser les polluants sous forme énergétique. Les techniques de destruction-oxydation sont utilisées généralement pour le traitement de mélanges de composés, pour lesquels la récupération serait complexe ou coûteuse. Parmi les principaux procédés de destruction des polluants gazeux les traitements physico-chimiques sont les plus utilisés.²²

3.3. Les traitements biologiques

Le principe de la biodégradation est basé sur l'oxydation, via des microorganismes, de composés organiques. En milieu aqueux, la matière organique présente dans l'air se dégrade en dioxyde de carbone (CO_2), en eau et en métabolites (sous-produits de réaction). En prenant comme variable la mobilité de la phase liquide et la masse de microorganismes, il est possible de concevoir trois types de procédés : les biofiltres, les filtres percolateurs appelés aussi les lits bactériens et les biolaveurs.

3.4. Les traitements physico-chimiques

Les traitements physico-chimiques sont largement utilisés pour la réduction des composés organiques volatils (COV) et pour l'élimination de molécules odorantes présentes dans les émissions gazeuses. Les trois principales techniques par traitements physico-chimiques sont l'oxydation thermique, l'oxydation thermique catalytique et la photocatalyse.

3.4.1. L'oxydation ou incinération thermique

Cette technique est basée sur la dégradation des composés organiques dans une chambre de combustion. Les températures dans la chambre de combustion sont, suivant les procédés, comprises entre 800 et 1400 °C en présence d'une flamme alimentée généralement par du méthane. Cette technique est adaptée aux concentrations de polluants variant entre 5 et 20 g/Nm^3 .

3.4.2. L'oxydation catalytique thermique

Le principe de traitement par oxydation catalytique thermique est le même que pour l'oxydation thermique mais l'addition d'un catalyseur permet au système d'être autotherme et de fonctionner à des températures plus faibles. Par contre, ce procédé permet en moyenne de traiter des concentrations en polluants allant jusqu'à 1 g/Nm^3 , donc de plus faibles concentrations de polluants. Les catalyseurs sont généralement constitués d'un support réfractaire du type alumine, céramique, métaux..., recouverte de métaux nobles comme du

platine, du palladium ou de métaux plus courants comme du tungstène, du vanadium, du manganèse....

3.4.3. La photocatalyse

La photocatalyse fait certainement partie des procédés physico-chimiques les moins utilisés jusqu'à présent à grande échelle. La photocatalyse a trouvé de nombreuses applications notamment dans le nettoyage de vitres et dans le traitement de l'air avec des purificateurs. Cette technologie est particulièrement bien adaptée pour le traitement d'effluents gazeux faiblement pollués et à des débits moyens.^{22,23} Ce type de purificateur sert aussi au traitement de la pollution de l'air intérieur, sans produire d'ozone ni d'odeurs particulières contrairement à certaines autres techniques de traitements étudiées précédemment. Les procédés d'oxydation photocatalytique, caractérisés par le fort pouvoir oxydant qu'ils engendrent (potentiel d'oxydation de +3 V), font partie des Procédés d'Oxydation Avancée (P.O.A.) qui connaissent un intérêt croissant depuis quelques années. Ces techniques d'oxydation avancée sont des procédés qui impliquent la génération d'intermédiaires radicalaires hautement réactifs, parmi lesquels les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) ou superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Ces radicaux réagissent typiquement (en termes de pouvoir oxydant) entre un million ou un milliard de fois plus rapidement que la plupart des agents oxydants classiques comme l'ozone (O_3) et l'eau oxygénée (H_2O_2). De ce fait, toute espèce organique et susceptible d'être oxydée indépendamment de sa structure moléculaire, ce qui fait de la photocatalyse une méthode de dégradation non-sélective de presque tous les composés organiques, principalement en H_2O , CO_2 , sels inorganiques et souvent sans formation de sous-produits toxiques.

Les premières observations de phénomènes de conversion de l'énergie lumineuse en charge électriques sur des oxydes semi-conducteurs ont été effectuées en Europe en 1960.²⁴ Par la suite, Fujishima et Honda ont mis en évidence la photodissociation de l'eau en hydrogène et en oxygène sur une cathode de platine (Pt) et sur une photoanode de TiO_2 , sous une illumination UV-A.²⁵ Les propriétés électroniques du TiO_2 , son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie. La photocatalyse est définie comme "une augmentation de la vitesse d'une réaction chimique impliquant des réactifs adsorbés sous l'action de la lumière activant une substance appelée photocatalyseur qui absorbe un quanta de lumière." Le photocatalyseur est impliqué dans la transformation chimique des réactifs adsorbés mais en ressort inaltéré.²⁶ Cette technique permet donc, simplement énoncée, d'accélérer des réactions chimiques en présence de lumière et d'un solide approprié. En utilisant l'énergie lumineuse, les photocatalyseurs engendrent la formation d'intermédiaires de réaction capables d'oxyder des substances organiques ou d'engendrer la décomposition de composés inorganiques. Contrairement aux

22 S. Lacombe, T.H. Tran-Thi, C. Guillard, J.M. Herrmann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, M.T. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, A.G. Rincon, D. Robert, *La photocatalyse pour l'élimination des polluants, L'actualité chimique* 308-309 (2007) 79-93

23 C. Guillard, B. Kartheuser, S. Lacombe, *La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyant, Technique de l'ingénieur* J1270

24 F. Romero-Rossi, F.S. Stone. *The ZnO-photosensitized oxidation of carbon monoxide. Actes du deuxième Congrès international de catalyse, Paris, Tome II (1960) 1481-1497*

25 A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, Nature* 238 (1972), 251-260.

26 N. Serpone, A.V. Emeline, *Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis International Journal of Photoenergy* 4 (2002) (3) 91-131

réactions photochimiques, les réactions photocatalytiques nécessitent l'adsorption des réactifs sur un matériau activé par la lumière.

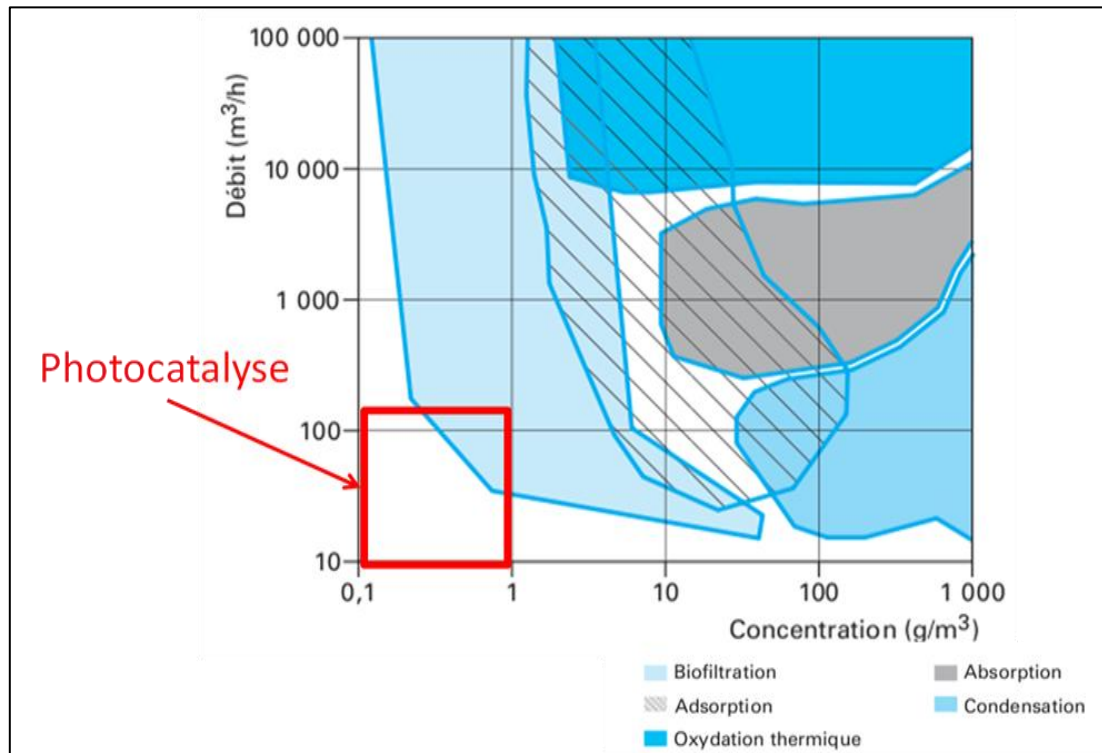


Figure I. A-3 : Assainissement de l'air (Source : Techniques de l'Ingénieur Fiche G-18352)

Les principes ainsi que certains aspects plus approfondis de la photocatalyse seront détaillés dans la partie C, « *Les matériaux utilisés en photocatalyse* ».

En termes de concentrations de polluants et de débits à traiter, les domaines d'utilisation de ces différents procédés sont reportés dans la **Figure I. A-3**. Il est intéressant de noter que la majorité de la gamme est couverte par les procédés classiques. Néanmoins la photocatalyse permet de couvrir la gamme de débits et concentrations les plus faibles, non couverte jusqu'à présent. Les différentes techniques d'élimination des COV décrites brièvement précédemment sont résumées dans la **Figure I. A-4** en indiquant les différents équipements mis en œuvre, les gammes d'utilisation, ainsi que leurs avantages et inconvénients.

TECHNIQUES	EQUIPEMENT	GAMME UTILISATION	REMARQUES
PROCÉDÉS DE RÉCUPÉRATION			
Adsorption	Filtre à base de charbon actif ou zéolites	0 - 1000 000 m ³ /h 0 – 50 g/m ³	<ul style="list-style-type: none"> • Très économique pour traiter de faible concentration à débit élevés • Sensible à l'humidité • Défavorisé pour des concentrations élevées en raison de l'adsorption exothermique
Absorption	Colonne + liquide d'absorption	1000 – 100000 m ³ /h 2 – 50 g/m ³	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite un appareillage supplémentaire pour ôter le COV du liquide d'absorption
Condensation	Refroidissement ou compression	< 2000 m ³ /h > 10 g/m ³ COV	<ul style="list-style-type: none"> • Emploi déconseillé pour les très volatils • Peu adapté à la présence de vapeur d'eau
PROCÉDÉS DE DESTRUCTION			
Incinération thermique	Brûleur	1000 – 3000 m ³ /h 5 – 20 g/m ³	<ul style="list-style-type: none"> • Température comprise entre 800 et 1400 °C • Peu adapté pour les faibles concentrations
Oxydation catalytique du catalyseur	Catalyseur	1000 – 70000 m ³ /h 1 – 12 g/m ³	<ul style="list-style-type: none"> • Température comprise entre 200 et 450 °C • Risque d'empoisonnement
Biofiltres	Lit de tourbe + bactéries	0 – 100000 m ³ /h 0 – 10 g/m ³	<ul style="list-style-type: none"> • Limité aux COV biodégradables

Figure I. A-4 : Différentes techniques conventionnelles de réduction des COV et polluants dans l'air.

4. Choix des polluants modèles de l'air intérieur

Le nombre particulièrement élevé de COV, polluants ou molécules odorantes présents dans l'air intérieur rend le choix d'un polluant cible difficile. Les molécules modèles qui ont été choisies durant cette étude sont la méthyléthylcétone (MEC) comme simulant d'un COV de l'air intérieur et le sulfure d'hydrogène (H₂S) comme simulant d'une odeur ou d'émissions gazeuses. Nous avons essayé de choisir des molécules représentatives de la pollution globale de l'air intérieur, qui se distinguent également par une composition et une nature chimique différentes.

4.1. Méthyléthylcétone (MEC)

La méthyléthylcétone (MEC) (appelée aussi butan-2-one ou simplement butanone) est une cétone généralement utilisée en tant que solvant. On l'utilise ainsi dans diverses formulations, notamment pour des revêtements polymériques, des laques, des vernis, des colles. En industrie, on emploie la MEC dans des procédés tels que le dégraissage de métal, l'extraction de graisse, l'extraction de saveur, la décaféinisation du café et du thé. D'autre part, l'activité humaine peut aussi être source de MEC dans l'atmosphère.

Il s'agit d'un liquide incolore qui possède une odeur piquante ressemblant à celle de l'acétone. C'est un polluant typique malodorant de l'air intérieur, qui possède une valeur de seuil olfactif de $0,75 \times 10^{-3}$ mg/L (250 ppb).²⁷ La MEC a été détectée à des concentrations comprises entre 15 ng/L (5 ppb) et 30 ng/L (10ppb) à l'intérieur d'habitations.²⁸ Bien que l'odeur de la MEC ne soit pas désagréable, le mélange avec d'autres substances odorantes l'est.²⁹ Cette cétone a une valeur limite d'exposition dans l'air de 0,6 mg/L (200 ppm). La valeur limite d'exposition (VLE) est la concentration maximale admissible d'un polluant généralement défini dans les ambiances de travail.²⁹ Cette molécule est fréquemment citée dans les études portant sur la caractérisation de la qualité de l'air intérieur. La MEC est produite par la déshydrogénation du 2-butanol en utilisant un catalyseur à base de cuivre, de zinc ou bronze (*eq. 1*):



De cette façon, environ 700M kg sont produits annuellement. En environnement extérieur, la MEC est synthétisée par certains arbres et on la trouve dans certains fruits et légumes en petites quantités. Elle est aussi rejetée dans les gaz d'échappement des véhicules. La butanone est irritante, provoquant une irritation des yeux et du nez chez les êtres humains. Des effets graves sur la santé des animaux ont été observés mais seulement à des niveaux de concentrations très élevés. Certaines caractéristiques physico-chimiques de ce composé (à une température de 25 °C) sont citées ci-dessous (**Tableau I.A-1**) :

Composé	Formule brute	Formule semi développée	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
MEC	C ₄ H ₈ O	CH ₃ (CO)C ₂ H ₅	72,11	0,80	-86,65	79,59

Tableau I. A-1 : Caractéristiques physico-chimiques de la méthyléthylcétone (MEC)

Actuellement, les méthodes d'élimination de la MEC les plus couramment utilisées restent les procédés de récupération (adsorption, condensation, absorption) et de destruction/oxydation, décrits en partie 3.

27 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* 191 (2007) 42–50

28 C.C. Chan, L. Vainer, J.W. Martin and D.T. Williams, Determination of organic contaminants in residential indoor air using an adsorption-thermal desorption technique, *Journal of the Air and Waste Management Association* 40 (1990) 62–67

29 S. Rappert, R. Müller, Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries, *Waste Management* 25 (2005) 887–907

4.2. Sulfure d'hydrogène (H₂S)

Le sulfure d'hydrogène (H₂S) est naturellement présent dans le pétrole, le gaz naturel, les gaz volcaniques et les sources chaudes. Il peut résulter de la décomposition bactérienne de la matière organique dans des environnements pauvres en oxygène. Il est également produit par les déchets humains et animaux. L'H₂S est produit par la dégradation de protéines contenant du soufre et est responsable d'une grande partie de l'odeur fétide des excréments et des flatulences. De plus, H₂S peut provenir des activités industrielles, telles que la transformation des produits alimentaires, du traitement des eaux usées, des hauts-fourneaux, des papeteries, des tanneries et des raffineries de pétrole. Des communautés bactériennes dégradant le méthane en condition anaérobie peuvent aussi en produire.

H₂S est considéré comme un poison à large spectre, car il peut empoisonner différents organes. Son inhalation prolongée peut causer la dégénérescence du nerf olfactif (rendant la détection du gaz impossible) et provoquer la mort juste après quelques mouvements respiratoires. L'inhalation du gaz, même en quantité relativement faible, peut entraîner une perte de connaissance. H₂S est signalé comme étant toxique, nocif pour la santé humaine, et est connu pour être une source importante de pluies acides quand il est oxydé dans l'atmosphère.^{30,31} H₂S devient nuisible pour la santé humaine en cas d'inhalation et peut être mortel en fonction de la concentration d'exposition et de la durée de l'exposition. Une irritation des yeux peut survenir à des concentrations autour de 10-20 ppm.³² Le risque d'œdème pulmonaire est notable au-dessus de 300 ppm. L'exposition à des concentrations supérieures à 1000 ppm pourrait conduire à la mort.³³ L'exposition à long terme à de faibles concentrations peut avoir pour conséquence : fatigue, perte d'appétit, maux de tête, irritabilité, pertes de mémoire et vertiges. Certaines caractéristiques physico-chimiques de ce composé (à une température de 25 °C) sont citées ci-dessous (**Tableau I.A-2**) :

Composé	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/L)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
H ₂ S	34,08	1,36	-85,5	-60,7

Tableau I. A-2 : Caractéristiques physico-chimiques du sulfure d'hydrogène (H₂S)

Les principales méthodes de traitement de l'H₂S présent dans l'air sont :

- Le procédé de Claus et Claus-modifié
- Le traitement des gaz résiduels
- L'adsorption d'H₂S
- L'extraction via des amines et liquides ioniques
- La désulfuration par méthodes biologiques

30 P.Forzatti, L.Liotti, *Catalyst deactivation, Catalysis Today*, 52 (2-3) (1999) 165-181

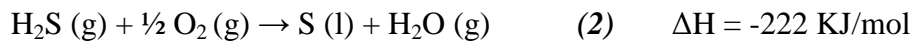
31 Y. Xiao, S. Wang, D. Wu, Q. Yuan, *Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon, Separation and Purification Technology*, 59 (3) (2008) 326-332

32 Y. Elsayed, M. Sereych, A. Dallas, T.J. Bandosz, *Desulfurization of air at high and low H₂S concentrations, Chemical Engineering Journal*, 155 (3) (2009) 594-602

33 W.J. Power-Schilling, *Olfaction: chemical and psychophysical considerations in : Proc. of Nuisance Concerns in Animal Management: Odor and Flies Conference, Gainesville, Florida, (1995)*

Le procédé de Claus et Claus-modifié

Le procédé de Claus, est la principale méthode pour élimination d'H₂S des gaz dans l'industrie pétrolière ou gazière. Cette méthode est basée sur l'oxydation d'H₂S en soufre en utilisant l'oxygène de l'air, selon une réaction exothermique (*eq. 2*)³⁴ :



La forte exothermicité de cette réaction peut conduire le soufre élémentaire à une oxydation totale et produire du SO₂, un produit secondaire indésirable.

Le procédé Claus-modifié est basé sur la séparation de l'oxydation d'H₂S, en deux étapes :

- Une étape thermique (combustion d'H₂S sous l'air à 1000-1200 °C) (*eq. 3*) :
$$\text{H}_2\text{S (g)} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{SO}_2 \text{(g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \quad (3) \quad \Delta H^\circ_{298} = -519 \text{ kJ/mol}$$
- Une étape catalytique (l'H₂S non brûlé est oxydé par SO₂ à 200-250 °C) (*eq. 4*) :
$$\text{SO}_2 \text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{S (g)} \leftrightarrow 3\text{S (l)} + 2\text{H}_2\text{O (g)} \quad (4) \quad \Delta H^\circ_{298} = -146,5 \text{ kJ/mol}$$

Le traitement des gaz résiduels

Les procédés de traitement des gaz résiduels peuvent être classés en trois grandes catégories :

- Les procédés basés sur la réduction/absorption de l'H₂S contenu dans le flux.
- Les procédés catalytiques
- Les procédés de sortie d'incinérateur

Adsorption passive d'H₂S

Cette technique utilise principalement des adsorbants du type zéolites, charbon actif, tamis moléculaire, gels de silice,... fonctionnant à température et pression ambiante,^{35,36,37,38} mais également à des température élevées.³⁷ Les avantages de l'adsorption passive relèvent principalement de son fonctionnement à température et pression ambiante, ce qui permet la mise en œuvre d'un procédé simple à faible coût. Les désavantages de ce procédé sont liés aux faibles capacités d'adsorption des matériaux, et à une sélectivité souvent limitée avec l'adsorption compétitive de nombreuses molécules.

Désulfuration par méthodes biologiques

Dans ce procédé, l'effluent gazeux à traiter traverse un lit organique contenant des microorganismes aérobies, habituellement à température ambiante.³⁹ Différents types de biodésulfuration ont été développés :

- Biodésulfuration destructive
- Biodésulfuration anaérobique
- Désulfuration oxydante spécifique

On peut relever que la plupart de ces techniques, à part l'adsorption, ne sont pas adaptées au traitement de l'air intérieur, et concerne principalement l'industrie pétrochimique et gazière, avec de fortes charges à traiter.

34 C.F. Claus, *British Patent, number 5958 (1883)*

35 J. Wiekowska, *Catalytic and adsorptive desulphuration of gasses. Catalysis Today, 24 (1995) (4) 405- 465*

36 L. Zhou, M. Yu, L. Zhang, Y. Zhou. *Feasibility study on pressure swing sorption for removing H₂S from natural gas. Chemical Engineering Science, 59 (2004) 2401-2406*

37 C. Song, *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. Catalysis Today, 86 (2003) 211*

38 Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide, *Carbon, 42 (2004) 3, 469-476*

39 D. Mcnevin, J. Barforf, *Biofiltration as an odour abatement strategy. Biochemical Engineering Journal. 5 (2000) 231*

B. La photocatalyse

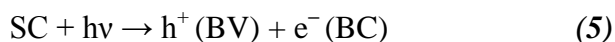
1. Principe

1.1. Généralités

La photocatalyse hétérogène peut être mise en œuvre dans différents milieux: en phase gazeuse, en phase aqueuse ou directement sur des surfaces. Comme pour la catalyse hétérogène classique, l'ensemble du processus peut être décomposé en six étapes indépendantes⁴⁰ :

1. Transfert des réactifs du milieu vers la surface du catalyseur
2. Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur
- 3. Activation du catalyseur**
4. Réaction dans la phase adsorbée
5. Désorption des produits
6. Evacuation des produits de la région de l'interface catalyseur/milieu

La réaction photocatalytique se produit en phase adsorbée sur le catalyseur activé par la lumière. La seule différence avec la catalyse classique est le mode d'activation du catalyseur (**étape 3**) dans lequel l'activation thermique est remplacée par une activation photonique. Quand un photocatalyseur semi-conducteur (SC) du type chalcogénure (oxydes (TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂, ...), ou sulfure (CdS, ZnS, ...))⁴¹ est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création, dans l'ensemble du volume du solide, de paires électron-trou, qui se dissocient en photo-électrons dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence (*eq. 5*) :



L'excitation photonique du catalyseur apparaît comme l'étape initiale de l'activation du système catalytique total. Le photon efficace peut être considéré comme un réactif et le flux photonique comme une phase particulière, la phase électromagnétique. L'énergie photonique est utilisée pour l'absorption de photons par le catalyseur et non par les réactifs. L'activation du processus passe ainsi par l'excitation du catalyseur solide et non par celle des réactifs : il n'y a pas de processus photochimique dans la phase adsorbée, mais uniquement un régime de photocatalyse hétérogène. Une réaction photocatalytique est donc décrite comme une réaction d'oxydo-réduction catalysée par un catalyseur semi-conducteur, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

Globalement, le procédé physico-chimique de photocatalyse mis en œuvre repose sur l'illumination, dans une plage de température allant de -10 °C à +150 °C (avec une gamme

⁴⁰ J.M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, *Catalysis Today*, 53 (1999) (1) 115-129

⁴¹ S. Šegota, L. Čurković, D. Ljubas, V. Svetličić, I. F. Houra, N. Tomašić, *Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films*, *Ceramics International* 37 (2011) (4) 1153-1160

optimale se situant entre 15 et 120 °C), d'un semi-conducteur (SC), le plus couramment le dioxyde de titane TiO_2 , par des longueurs d'ondes appartenant principalement au proche UV (UVA) (**Figure I. B-1**).

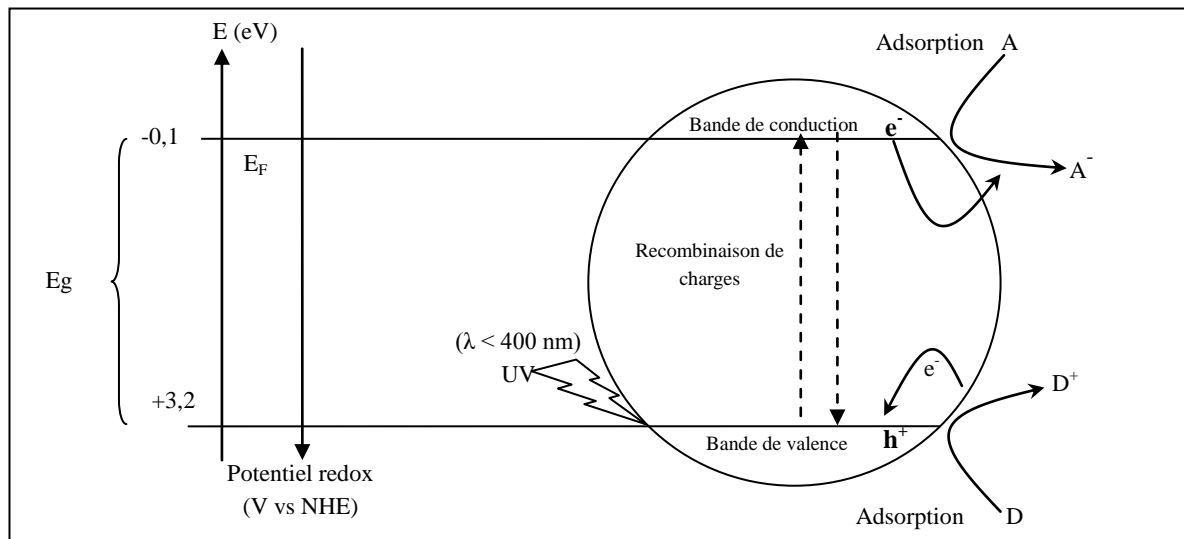


Figure I. B-1 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse

Le dioxyde de titane présente généralement la plus forte activité photocatalytique de tous les photocatalyseurs. L'utilisation de TiO_2 , outre le fait qu'il possède un rendement quantique parmi les plus élevés, développe des avantages supplémentaires en raison de sa stabilité photochimique, de son coût modéré et de sa non-toxicité. La **Figure I. B-2** représente les positions énergétiques des bandes de valence et de conduction de quelques semi-conducteurs.

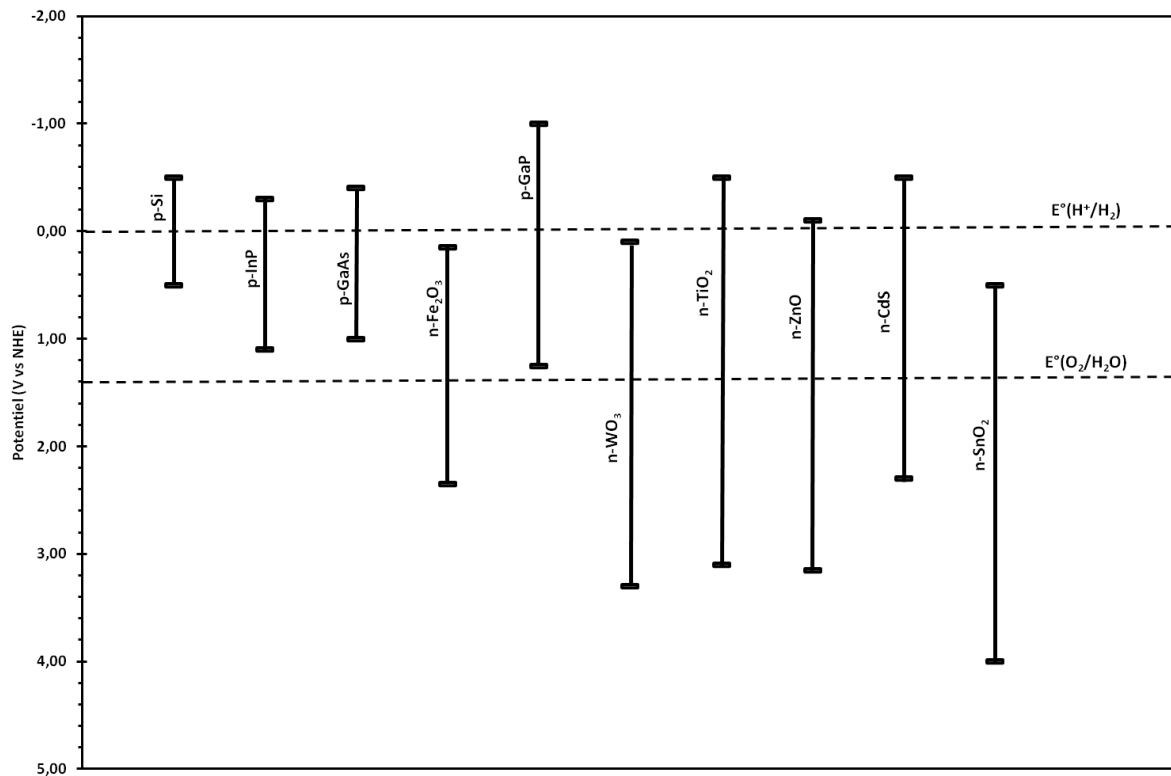
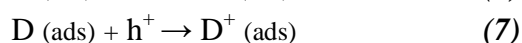
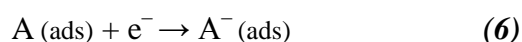


Figure I. B-2: Position des bandes de valence et de conduction pour différents semi-conducteurs.

Le trou (h^+) et l'électron (e^-) sont deux espèces électroniques au pouvoir, respectivement, oxydant et réducteur élevé. Ce sont ces charges qui vont permettre ultérieurement, après avoir migrées vers la surface du semi-conducteur, les réactions d'oxydo-réduction à sa surface.

Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), lorsqu'une adsorption se produit, et selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électron a lieu vers les molécules à caractère accepteur (A) (eq. 6), tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules à caractère donneur (D) (eq. 7) :



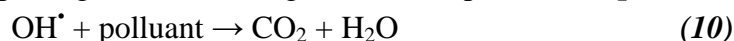
Chaque ion formé peut réagir ensuite pour donner des produits intermédiaires et des produits terminaux.

1.2. Photo-oxydation d'un polluant organique

Au cours de l'activation lumineuse, un électron de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h^+). Les trous réagissent avec l'eau et les polluants adsorbés à la surface du SC, suivant les réactions (eq. 8) et (eq. 9) :



Les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) au pouvoir hautement oxydant formés dans la réaction (8) participent également à la dégradation des polluants (eq. 10) :



Les électrons photogénérés peuvent, quant à eux, réagir avec de l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet -}$). Ces radicaux superoxydes peuvent agir comme des pièges et ainsi augmenter la durée de vie des charges photogénérées. Ils peuvent également réagir avec des molécules d'eau adsorbées (eq. 12) pour former des radicaux hydroxyles capables d'oxyder les polluants organiques selon (eq. 10).



1.3. Les différents phénomènes en compétition

La formation de paires photogénérées électron/trou (e^- / h^+) au cœur du semi-conducteur est à l'origine de l'activité photocatalytique. La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons (eq. 5) dépend de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur.

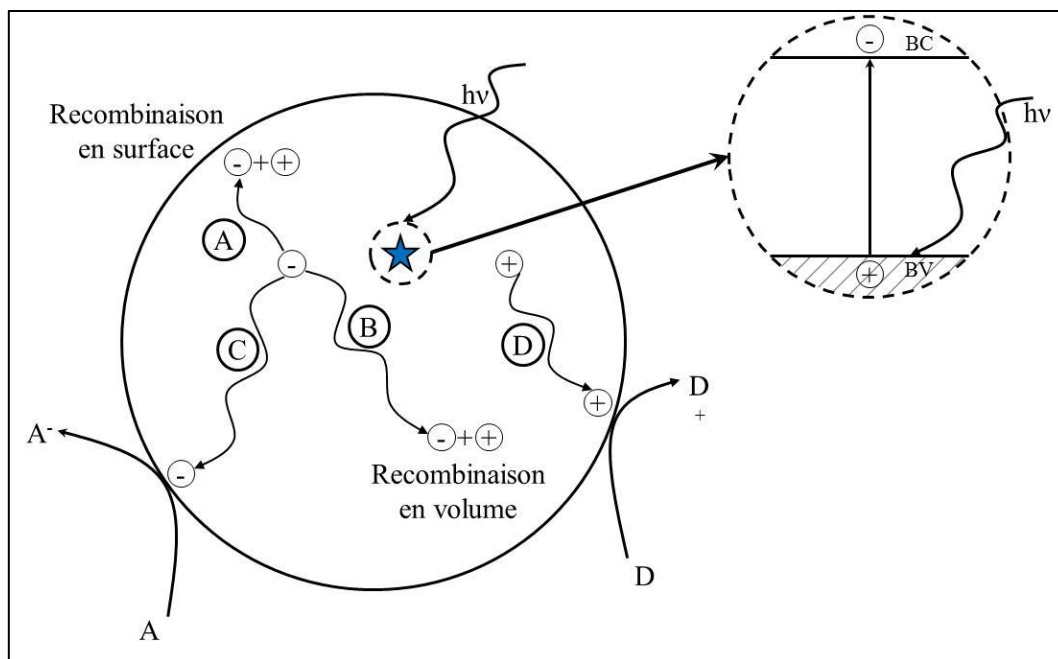


Figure I. B-3: La photo-excitation et les différents chemins d'évolution des charges photogénérées

Une fois photogénérées, les charges peuvent évoluer de diverses manières (**Figure I. B-3**)

- Recombinaison, en volume ou à la surface du semi-conducteur, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou de lumière (photons).
- Piégeage en surface ou dans le volume du semi-conducteur, ce qui permet, *in fine*, d'augmenter leur durée de vie. Néanmoins, il faut que ces charges restent suffisamment mobiles pour migrer à la surface et réagir avec les espèces adsorbées.
- Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH^\bullet .

Parmi les facteurs limitant l'efficacité du procédé photocatalytique, il faut considérer la réaction de recombinaison électron-trou dans le volume de la particule ou à la surface (**eq. 13**):



Naturellement, les charges opposées s'attirent et les électrons se désexcitent en émettant de la chaleur ou de la lumière, ce qui est défavorable au procédé photocatalytique. Les charges photogénérées doivent atteindre la surface du semi-conducteur pour engendrer des transferts de charges à l'interface solide/phase adsorbée et par conséquent conduire à des réactions d'oxydo-réduction de surface. Pour ceci, elles doivent être séparées spatialement ou piégées en surface pour réduire la probabilité de recombinaisons.

La vitesse de diffusion des charges photogénérées vers la surface des cristallites est déterminante pour la formation des espèces réactives et donc pour la vitesse de dégradation du polluant. La vitesse de diffusion des paires électron-trou et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux: la composition allotropique⁴², la

42 K.M. Schindler, M. Kunst, Charge-carrier dynamics in Titania powders. *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 8222

crystallinité⁴³, la taille des cristallites⁴⁴ et le taux de dopage ionique, le cas échéant.⁴⁵ Ces facteurs ont donc également une influence sur l'activité photocatalytique. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule.

Tous ces phénomènes sont en compétition : la recombinaison des charges photogénérées avec leur piégeage (de l'ordre du pico à la nanoseconde), et la recombinaison des charges piégées avec leur transfert en surface vers les donneurs ou accepteurs d'électrons (microseconde à milliseconde).⁴⁶ Le piégeage résultant de la modification avec des métaux, par exemple, augmente la durée de vie des charges, rendant les temps caractéristiques des transferts à l'interface proches de ceux observés pour les recombinaisons, et les temps de réaction d'oxydo-réduction deviennent ainsi compétitifs avec les temps de recombinaison (**Figure I. B-4**).

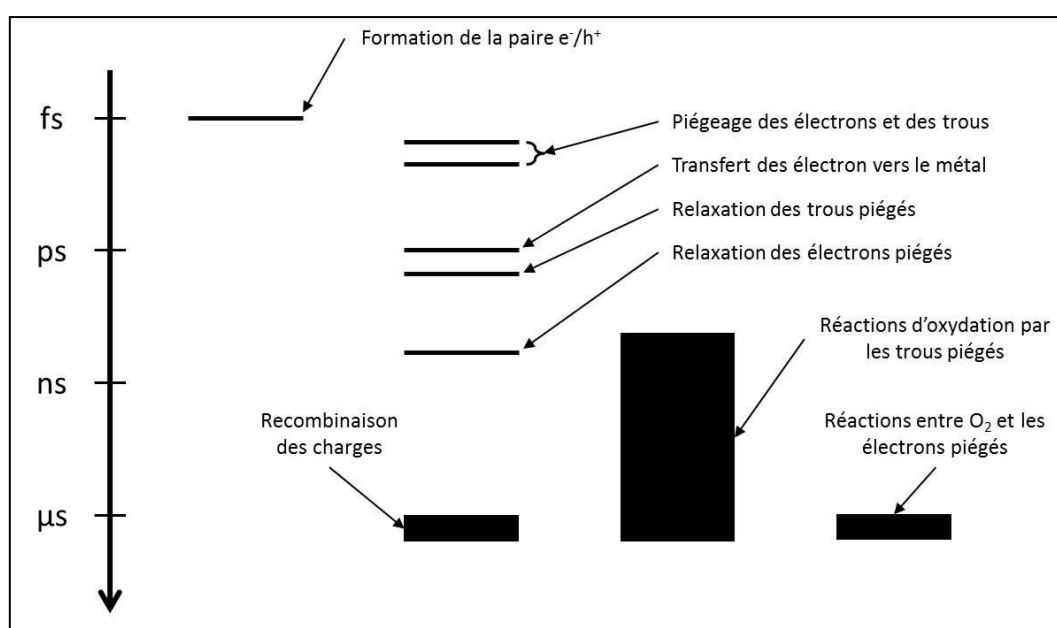


Figure I. B-4: Durée caractéristique des différents phénomènes en photocatalyse sur un catalyseur M/TiO₂

2. Mécanismes de photo-oxydation de la MEC et de l'H₂S

2.1. Réactions et mécanismes de photo-oxydation de la MEC

La photo-oxydation des COV a fait l'objet de nombreuses études, à l'instar des mécanismes réactionnels impliqués. Cependant, même si la MEC est souvent utilisée comme molécule

43 M. Maeda, T. Watanabe, *Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films*, *Surface and Coating Technology*, 201 (2007) 9309-9312

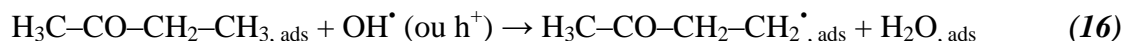
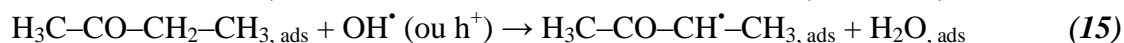
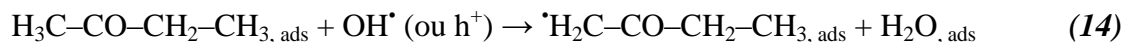
44 C. B. Almquist, P. Biswas, *Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on its Photoactivity*, *Journal of Catalysis*, 212 (2002) 145-156

45 W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics*, *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) (51) 13669-13679

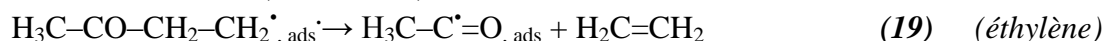
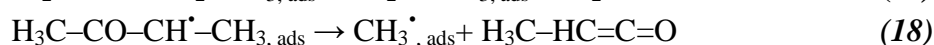
46 M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Behnemann, *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 69-96

27 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* 191 (2007) 42-50

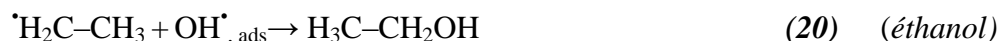
modèle pour les COV, très peu d'études analysent de manière détaillée les mécanismes réactionnels impliqués.²⁷ Il est admis dans la littérature que la MEC peut réagir avec les radicaux hydroxyles OH[•] ou directement avec les trous photogénérés pour former un radical alkyle ([•]MEC) par abstraction d'hydrure (*eq. 14-17*).



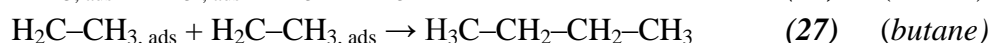
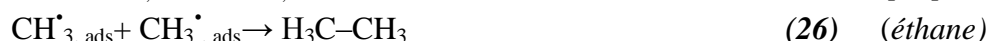
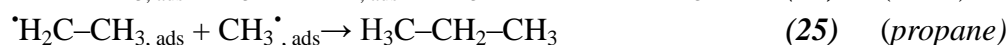
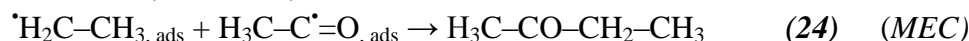
A température ambiante, ces radicaux alkyles ([•]MEC) peuvent être décomposés (*eq. 17-19*), par β -scission de la liaison C-C⁴⁷ pour former un radical alkyle, plus petit, et une molécule organique (comportant au moins une double liaison) comme l'éthylène (*eq. 19*) ou des cétones (*eq. 17* et *18*), instables et pouvant se tautomériser facilement pour donner de l'éthynol ou du 2-propynol.



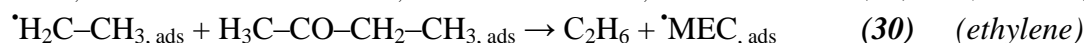
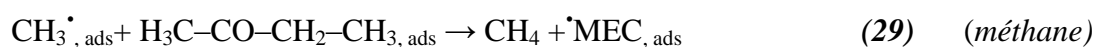
Ces espèces radicalaires plus petites peuvent ensuite réagir avec les radicaux OH[•] pour conduire à la formation d'éthanol (*eq 20*), de méthanol (*eq 21*) ou d'acide acétique (*eq 22*).



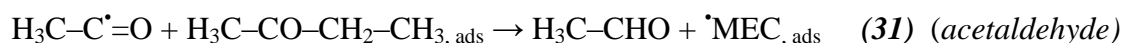
On peut également avoir des combinaisons de ces radicaux plus petits entre eux, pour former de l'acétone (*eq. 23*), de la MEC (*eq. 24*), du propane (*eq. 25*), de l'éthane (*eq. 26*), du butane (*eq. 27*) et du diacétylène (*eq. 28*).



Les radicaux alkyles plus petits obtenus par β -scission peuvent également réagir avec le réactif MEC pour conduire à la formation de méthane (*eq. 29*), d'éthylène (*eq. 30*) ou d'acétaldéhyde (*eq. 31*).



47 H.L. Chum, M. Ratcliff, F.L. Posey, A.J. Nozik, J.A. Turner, Photoelectrochemistry of Levulinic Acid on Undoped Platinized n-TiO₂ Powders, *The Journal of Physical Chemistry* 87 (1983) 3089-3093



Néanmoins, malgré tous les mécanismes et les produits ou intermédiaires de réaction pouvant être formés, la grande majorité des études relatives à la photo-oxydation de la MEC ont surtout révélé la formation d'acétaldéhyde, d'acétone, d'acide acétique et de méthanol.⁴⁸ Dans certains cas, certains auteurs ont également noté la formation d'un ester comme le formate de méthyle par réaction entre un alcool et un acide carboxylique.

2.2. Réactions et mécanismes de photo-oxydation de l'H₂S

Contrairement aux études relatives à la photodégradation des COV, très peu de recherches se sont focalisées sur l'utilisation de la photocatalyse pour l'élimination de l'H₂S. Néanmoins, parmi les quelques articles portant sur la photo-oxydation de l'H₂S, on trouve des propositions de mécanismes réactionnels divers et variés.

De manière globale, le bilan réactionnel de la photo-oxydation de l'H₂S peut se concevoir comme schématisé sur la **Figure I. B-5** pour expliquer la formation des seuls produits mis en évidence, c'est à dire SO₂ en phase gaz et des sulfates à la surface du catalyseur.

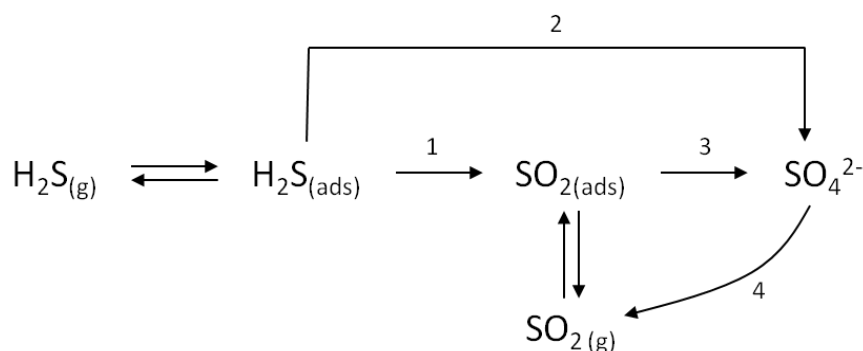


Figure I. B-5 : Bilan réactionnel global pour la photo-oxydation de l'H₂S.

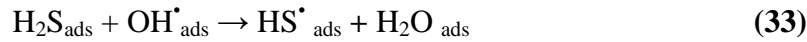
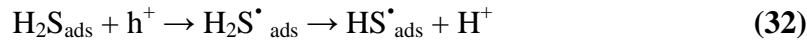
Après adsorption de l'H₂S, l'évolution peut se faire selon les étapes (1) ou (2). Le schéma réactionnel (1) consiste en une oxydation partielle d'H₂S en SO₂ grâce à la formation des radicaux HS[•] (sulfhydryle). Ces derniers peuvent être issus soit de la réaction directe entre H₂S et les trous photogénérés (eq. 32),^{49,50} soit de l'oxydation d'H₂S par des radicaux hydroxyles (eq. 33), eux-mêmes produits par l'oxydation de l'eau adsorbée par les trous photogénérés (eq. 40).⁵¹ Néanmoins, il semblerait qu'en présence d'humidité, les radicaux hydroxyles vont réagir préférentiellement avec l'eau plutôt qu'avec H₂S, ce qui augmente considérablement la probabilité de réaction entre H₂S et les radicaux hydroxyles plutôt qu'avec l'eau. On peut noter que cette réaction pour former les radicaux sulfhydryles en phase adsorbée est analogue à la réaction pouvant se produire dans l'atmosphère.⁵⁷

48 C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand, Comparison of different TiO₂ photocatalysts for the gas phase oxidation of volatile organic compounds, *Water Science and Technology* 50 (2004) 241-250.

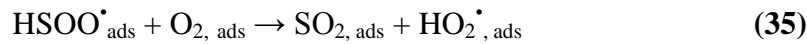
49 M.C. Canela, R.M. Alberici, R.C.R. Sofia, M.N. Eberlin, W.F. Jardim, Destruction of Malodorous Compounds Using Heterogeneous Photocatalysis, *Environmental Science and Technology* 33 (1999) 2788-2792

50 A.V. Vorontsov, E.V. Savinov, L. Davydov, P.G. Smirniotis, Photocatalytic Destruction of Gaseous Diethylsulfide over TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*. 32 (2001) (1-2) 11-24.

51 R. Portela, R.S. Suarez, S.B. Rasmussen, N. Arconada, Y. Castro, A. Duran, P. Avila, J.M. Coronado, B. Sanchez, Photocatalytic-based strategies for H₂S elimination. *Catalysis Today* 151 (2010) 64-70



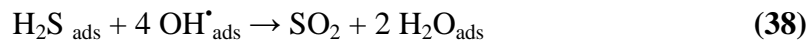
Par ailleurs, il a également déjà été reporté que les radicaux HS^{\bullet} pouvaient réagir avec de l'oxygène adsorbé pour former l'espèce HSOO^{\bullet} (eq. 34), pouvant elle-même réagir avec l'oxygène adsorbé pour conduire à l'obtention de SO_2 (eq. 35).⁵²



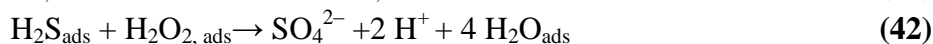
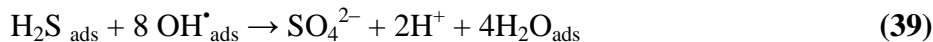
SO_2 formé peut désorber, et ainsi être observé en phase gazeuse, mais aussi réagir avec l'oxygène adsorbé pour former SO_3 (eq. 36). Due à sa nature très hygroscopique, cette dernière espèce peut être hydratée très rapidement en phase gazeuse pour former de l'acide sulfurique (eq. 37), ce qui explique très souvent sa non détection en phase gazeuse. Cette réaction se produit en phase gazeuse, les espèces SO_4^{2-} formées restent adsorbées sur les sites actifs, ce qui conduit dans la plupart des cas à une désactivation du photocatalyseur. Ceci correspond à l'étape (3), déjà évoquée par Portela *et al.*⁵³



Il a également été proposé que la réaction entre H_2S et les radicaux hydroxyles pouvait être un autre moyen d'expliquer la formation de SO_2 (étape (1)) sans formation préalable d'un radical sulfhydryle (eq. 38). Cette réaction a été évoquée comme étant en compétition directe avec la formation des radicaux sulfhydyles formés par réaction entre H_2S et les radicaux hydroxyles.



Par ailleurs, Canela *et al.*⁵³ ainsi que Kato *et al.*⁵⁴ ont proposé un mécanisme d'oxydation directe de l' H_2S en sulfates (correspondant au chemin réactionnel (2)), sans passer par un intermédiaire SO_2 (eq. 39-42). A noter, ici, que la réaction (eq. 39) est aussi en compétition directe avec la réaction (eq. 33) conduisant à la formation des radicaux actifs sulfhydyles.



La nécessité pour l' H_2S de réagir avec huit radicaux hydroxyles rend à priori ce chemin réactionnel plus défavorable. Il est globalement admis que la formation de sulfates est

52 A. Vidal, M.A. Martín Luengo, Inactivation of titanium dioxide by sulphur: photocatalytic degradation of Vapam. *Applied Catalysis B: Environmental*. 32 (2001) (1-2) 1-9

53 M.C. Canela, R.M. Alberici, W.F. Jardim, Gas-phase destruction of H_2S using $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 112 (1998) 73-80

54 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*. 57 (2005) 109-115

défavorable à la réaction de photo-oxydation de H₂S, en raison de leur accumulation et de l'empoisonnement progressif des sites actifs. Néanmoins, certains auteurs mettent en avant la réaction entre ces sulfates et les trous photogénérés,⁵⁵ voire les radicaux hydroxyles,⁵⁶ pour conduire à la formation de radicaux sulfates adsorbés. (eq. 43)



Lorsque la concentration de surface de ces radicaux sulfates augmentent et, considérant leur potentiel d'oxydation élevé (+2,6 V),⁵⁷ on peut imaginer qu'ils puissent directement oxyder H₂S, au même titre que les radicaux hydroxyles ou que les trous photogénérés, pour former SO₂ (chemin réactionnel (4)).⁵⁸ Cependant, il a été reporté dans la littérature que la constante de cette réaction serait moins importante que celles correspondant à l'oxydation de l'H₂S par les trous photogénérés ou par les radicaux hydroxyles (eq. 32-33).⁵⁹

Dans des conditions d'humidité relativement importantes, avec formation d'un film d'eau à la surface de TiO₂, et en tenant compte de la dissolution possible de H₂S (même si elle reste modérée), on peut également supposer l'existence de mécanismes réactionnels en solution, impliquant d'autres radicaux oxydants (eq. 44-46).⁶⁰



3. Les matériaux utilisés en photocatalyse

3.1. Les principaux polymorphes de TiO₂

Le TiO₂, parmi les semi-conducteurs à large bande, est le matériau le plus étudié en tant que photocatalyseur grâce à son rendement quantique élevé, à son fort pouvoir oxydant, à sa faible toxicité et à sa photostabilité. Il est peu onéreux et il conduit à la photodégradation d'une large gamme de polluants organiques et inorganiques à température ambiante. Il se présente principalement sous quatre polymorphes dans la nature : anatase (tétragonale, groupe d'espace *I4₁/amd*), rutile (tétragonale, groupe d'espace *P4₂/mnm*), brookite (orthorombique, groupe spatial *Pbca*) et TiO₂ (B) (monoclinique, groupe d'espace *C2/m*).⁶¹ De plus, TiO₂ existe dans un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale TiO_{2-x}. L'anatase et le rutile sont les polymorphes les plus étudiés.

55 R.W. Matthews, H.A. Mahlman, T.J. Sworski, *Elementary processes in the radiolysis of aqueous sulfuric acid solutions. Determinations of both GOH and GSO₄*, *Journal of Physical Chemistry* 76 (1972) (9) 1265-1272

56 A. Abdullah, G.K.C. Low, R.W. Matthews, *Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide* *Journal of Physical Chemistry*. 94 (1990) (17) 6820-6825

57 S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Braun, M.I. Maldonado, *Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species*, *Applied Catalysis B: Environmental* 17 (1998) (4) 347-356

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

59 PhD Dissertation, R. Portela, *Santiago de Compostela University, Spain, 2008.*

60 T.N. Das, R.E. Huie, P. Neta, S. Padmaja, *Reduction Potential of the Sulfhydryl Radical: Pulse Radiolysis and Laser Flash Photolysis Studies of the Formation and Reactions of ·SH and HSSH· in Aqueous Solutions*, *Journal of Physical Chemistry* 103(1999) (27) 5221-5226

61 Z. Zheng, H. Liu, J. Ye, J. Zhao, E. R. Waclawik, H. Zhu, *Structure and contribution to photocatalytic activity of the interfaces in nanofibers with mixed anatase and TiO₂(B) phases*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 316 (2010) (1-2) 75-82

L'unité de base de la structure cristalline du TiO₂ est un octaèdre d'atomes d'oxygène avec en son centre un atome de titane qui a donc pour formule (TiO₆)²⁻ (**Figure I. B-6**).

L'anatase et le rutile partagent le même système cristallin, mais ils diffèrent par l'arrangement des octaèdres et leur distorsion. Dans l'anatase, les ions O²⁻ forment un empilement cubique compact déformé alors que dans le rutile, ils forment un empilement hexagonal compact déformé. Dans la phase rutile, les octaèdres sont connectés par leurs coins, tandis que lorsqu'ils partagent leurs arêtes, la phase formée est l'anatase. Dans les deux structures, les cations Ti⁴⁺ occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO₆ s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti–O est de 1,97 Å dans le rutile et 1,93 Å dans l'anatase.^{62,63} Ces différences se traduisent au niveau de la structure électronique de ces deux formes allotropiques. La largeur de bande interdite du rutile est de 2,8-3,0 eV tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV.⁶⁴ Thermodynamiquement, la phase stable de TiO₂ est le rutile, mais l'anatase est favorisée à basse température et représente aussi la forme cristalline stable pour les petites particules.⁶⁵ La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. Zhang *et al.*⁶⁶ ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm. La brookite et l'anatase se transforment en rutile sur une large plage de températures (T > 650 °C).⁶⁷

La brookite⁶⁸ a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que l'anatase et le rutile. La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire de TiO₂ dans les trois structures montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile>brookite>anatase. L'anatase est la moins compacte des trois.

TiO₂ (B) est un polymorphe métastable du dioxyde de titane de structure monoclinique, et sa densité est relativement plus faible que celle de l'anatase.⁶⁹ Il peut être synthétisé à partir de titanates,^{61,70} ou par méthode sol-gel⁷¹ et se trouve également dans la nature.⁷² Traditionnellement, le TiO₂ (B) est préparé par réaction à l'état solide entre les carbonates de métaux alcalins et TiO₂ à haute température, supérieure à 800 °C.^{73,74,75} Des recherches

62 S. Anderson, A.D. Wadsley, *Nature (London)* 211 (1966) 581

63 D.T. Cromer, K. Herrington, *The structures of Anatase and Rutile Journal of the American Chemical Society* 77 (1955) 4708

64 N. Keller, E. Barraud, F. Bosc, D. Edwards, V. Keller, *On the modification of photocatalysts for improving visible light and UV degradation of gas-phase toluene over TiO₂. Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) (1-4) 423-430

65 F. Thevenet, O. Guaitella, J. M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard. *Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts. Applied Catalysis B: Environmental*, 61 (2005) 58-68

66 H. Zhang, J. F. Banfield, *Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. Journal of Materials Chemistry* 8 (1998) 2073-2076

67 S. Sankar, K.G. Gopchandran, P. Kuppasami, S. Murugesan. *Spontaneously ordered TiO₂ nanostructures, Ceramics International* (2011)

68 E. P. Meagher, G. A. Lager, *Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs, The Canadian Mineralogist*, 17 (1979) 77-85

69 K. Pan, Y. Dong, C. Tian, W. Zhou, G. Tian, B. Zhao, H. Fu, *TiO₂-B narrow nanobelt/TiO₂ nanoparticle composite photoelectrode for dye-sensitized solar cell, Electrochimica acta* 54 (2009) 7350-7356

61 Z. Zheng, H. Liu, J. Ye, J. Zhao, E. R. Waclawik, H. Zhu, *Structure and contribution to photocatalytic activity of the interfaces in nanofibers with mixed anatase and TiO₂(B) phases, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 316 (2010) (1-2) 75-82

70 R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, *TiO₂(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇, Materials Research Bulletin* 15 (1980) 1129-1133

71 T. Kogure, T. Umezawa, Y. Kotani, A. Matsuda, M. Tatsumisago, T. Minami, *Formation of TiO₂(B) nanocrystallites in sol-gel-derived SiO₂-TiO₂ film, Journal of American Ceramic Society* 82 (1999) 3248-3250

72 J.F. Banfield, D.R. Veblen, D.J. Smith, *The identification of naturally occurring TiO₂(B) by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement American Mineralogist* 76 (1991) 343-353

73 A.K. Chakraborty, Z. Qi, S.Y. Chai, C. Lee, S. Park, D. Jang, W.I. Lee, *Formation of highly crystallized TiO₂(B) and its photocatalytic behavior, Applied Catalysis B: Environmental*, 93 (2010) (3-4) 368-375

74 H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Ion exchange and dehydration of layered (sodium and potassium) titanates Na₂Ti₃O₇ and K₂Ti₄O₉, Journal of Physical Chemistry*, 86 (1982) 25, 5023-5026

75 M. Zukulová, M. Kalbáč, L. Kavan, I. Exnar, *Pseudocapacitive Lithium Storage in TiO₂(B) Chemistry of Materials*, 17 (2005) 1248

récentes ont aussi montré que TiO_2 (B) de morphologie unidimensionnelle pouvait être préparé avec des rendements élevés via le simple processus hydrothermal.^{72,76,77,78}

De manière générale, il a été rapporté que l'activité photocatalytique de TiO_2 (B) dans l'oxydation des composés organiques n'est pas aussi élevée que l'anatase, mais des phases bicristallines composées de TiO_2 (B) et d'anatase ont révélé une plus grande efficacité.⁷⁶ Toutefois, la comparaison directe de l'activité photocatalytique de TiO_2 entre la phase (B) et la phase anatase n'est pas triviale.

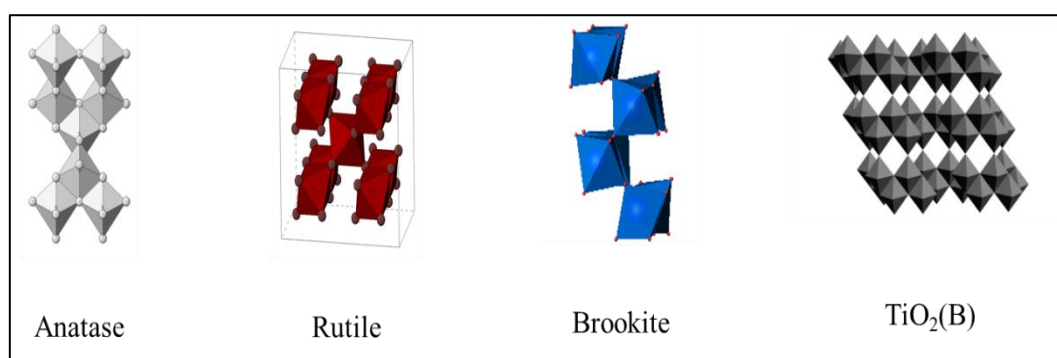


Figure 1. B-6 : les phases cristallographiques TiO_2 anatase, rutile, Brookite et TiO_2 (B)

3.2. Facteurs d'influence

Outre la structure cristallographique du TiO_2 , il existe d'autres facteurs majeurs dans la détermination de l'efficacité photocatalytique : la surface spécifique et la cristallinité. Une grande surface spécifique est un facteur primordial, car le nombre de sites actifs pour la réaction photocatalytique sera proportionnel à la surface de TiO_2 . La cristallinité élevée est également un facteur crucial, puisque le nombre de sites de défauts, considérés comme une voie majeure de recombinaison entre les électrons photo-générés et les trous, peut ainsi être limité. La séparation spatiale des charges devient également plus efficace avec l'augmentation de la cristallinité. Cependant, ces deux facteurs sont difficiles à optimiser en même temps, car une cristallinité croissante résultant d'un traitement thermique plus élevé est souvent accompagnée par une diminution de la surface spécifique.

D'un point de vue des performances photocatalytiques, la phase anatase présente habituellement le meilleur comportement, tandis que la phase rutile est la phase la plus stable pour des tailles de cristallites >14 nm.^{79,80}

Cependant, les poudres de TiO_2 constituées de nanocristaux d'anatase et de rutile peuvent posséder une meilleure photoactivité que l'anatase pure dans de nombreux systèmes de réaction. Un exemple bien connu est le matériau P25 (Evonik), qui est une poudre fine de

76 A.R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P.G. Bruce, TiO_2 -B nanowires. *Angewandte Chemie-International Edition*, 43 (2004) (17) 2286-2288

77 G. Armstrong, A.R. Armstrong, J. Canales, P.G. Bruce, Nanotubes with the TiO_2 -B structure, *Chemical Communication*, 19 (2005) 2454-2456

78 PhD Dissertation : T. Beuvier, Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de TiO_2 (B) nanométrique pour accumulateur lithium-ion. Université de Nante, France 2009

79 K. Tanaka, M.F.V. Capule, T. Hisanaga, Effect of crystallinity of TiO_2 on its photocatalytic action, *Chemical Physics Letters* 187(1991)73-76

80 K. Yanagisawa, J. Ovenstone, Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature. *Jurnal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 7781-7787

TiO₂ avec un rapport de phase anatase/rutile d'environ 80% : 20%.⁸¹ L'activité accrue que l'on peut souvent obtenir avec des catalyseurs avec un mélange de phases anatase et rutile, par rapport à celle de l'anatase pure, est d'un intérêt important, car il est important non seulement en termes d'application de TiO₂ mais aussi pour comprendre le processus de photocatalyse sous-jacent. Ce phénomène a été largement étudié,⁸² et bien qu'il soit encore sujet à discussion, il a été estimé qu'il peut provenir du couplage ou de la formation d'hétérojonctions entre les deux types de particules semi-conductrices, anatase et rutile. Ce couplage intime entre particules semi-conductrices de phase rutile et anatase permet également d'expliquer dans certains cas, l'activité de la poudre commerciale P25, sous illumination visible. En effet, dans ce cas, le rutile, du fait de sa bande de conduction plus faible, peut absorber la lumière dans le début du visible (bleu) et servir ainsi de photosensibilisateur aux particules de TiO₂ de structure anatase. De plus, les positionnements respectifs et la différence énergétique entre les niveaux supérieurs des bandes de conduction des deux phases peut produire un transfert d'électrons de l'anatase vers le rutile (la bande interdite à 3,2 eV de l'anatase est légèrement plus large que celle du rutile (de 2,8 à 3,0 eV), avec un niveau de bord de bande de conduction de l'anatase environ 0,2 eV plus élevé que celui du rutile). Ce phénomène de transfert d'électrons photo-générés de la bande de conduction du semi-conducteur TiO₂ anatase vers la bande de conduction de TiO₂ rutile limiterait la recombinaison des charges grâce à leur séparation spatiale.⁸³

4. Les modifications de TiO₂

A l'heure actuelle, TiO₂ de structure anatase est le semi-conducteur le plus utilisé et le plus performant en photocatalyse hétérogène. Malheureusement, vu la valeur de sa bande interdite, il ne peut être activé que par des longueurs d'onde inférieures à 380 nm, ce qui nécessite d'utiliser des UV, les moins énergétiques étant les UV-A. De plus, même dans le cas d'une activation UV-A, il est souvent nécessaire d'augmenter encore son efficacité pour imaginer transférer et utiliser ce procédé au-delà du stade du laboratoire. Ainsi, malgré les attributs positifs de ces photocatalyseurs, il y a deux principaux inconvénients liés à leur utilisation: (i) la recombinaison rapide (quelques nanosecondes) des porteurs de charge et (ii) le seuil d'absorption de bande qui ne permet pas l'utilisation de la lumière visible. Afin de contourner ces deux limitations particulières, un certain nombre de stratégies souvent complémentaires ont été proposées pour améliorer les caractéristiques d'absorption de lumière et pour augmenter les durées de vie caractéristiques des porteurs de charges.

Ces deux objectifs peuvent être atteints en se basant sur des concepts chimiques ou physiques de modification du TiO₂, parmi lesquels des modifications de composition et de structure chimique, des effets de taille, d'assemblage et de structuration, ainsi que l'ajout ou le couplage avec d'autres éléments ou composés, induisant des effets électroniques.

81 T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knozinger, D. Panayotov, T.L. Thompson, J.T. Yates, *Light-Induced Charge Separation in Anatase TiO₂ Particle* *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 6061-6068

82 D.C. Hurum, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, *Photoinitiated Reactions of 2,4,6 TCP on Degussa P25 Formulation TiO₂: Wavelength-Sensitive Decomposition*. *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 16483-16487

83 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* 92 (1991) 178-190

4.1. Pour augmenter la durée de vie des porteurs de charge

Pour ce faire, plusieurs méthodes sont envisagées pour augmenter l'efficacité photocatalytique de TiO₂, comme la modification de la surface de TiO₂ avec des métaux⁸⁴ pour bénéficier d'une interface M/TiO₂ avantageuse, la modification de la surface de TiO₂ avec des trappes à charges ou le couplage avec d'autres semi-conducteurs (formation d'hétérojonctions).^{85,86,87} La plupart de ces modifications ont pour objectif d'induire des effets électroniques favorisant le transfert et la séparation des charges photogénérées.

4.1.1. Modification avec des particules métalliques

Modifier TiO₂ avec des particules métalliques revient à considérer le cas des jonctions métal/semi-conducteur. Généralement, en photocatalyse, la modification du TiO₂ a pour objectif une meilleure séparation des charges, grâce à un meilleur transfert des électrons photogénérés dans la particule de TiO₂ vers des espèces acceptrices d'électron. Ainsi, ce transfert ou cette "consommation" d'électron par le métal accepteur facilite la réaction cinétiquement déterminante (réaction des électrons) dans le processus photocatalytique.⁸⁸ Les particules métalliques peuvent aussi participer ou catalyser les réactions de réduction en transmettant les électrons générés vers le milieu réactionnel. Etant donné que la vitesse de réaction des électrons est nettement inférieure à celle des trous,⁸⁹ il apparaît un déséquilibre, les électrons s'accumulent sur la particule de TiO₂ et deviennent alors des centres de recombinaison de charges. Pour éviter ce phénomène, il devient alors impératif de consommer ces électrons par l'intermédiaire de réactions de réduction d'accepteurs d'électrons, tels que l'oxygène, qui peuvent être accélérées par la présence de particules métalliques.⁹⁰ Certains auteurs ont, en effet, montré que les réactions d'oxydation de composés organiques sont bien limitées par la vitesse de transfert des électrons des particules de TiO₂ vers l'oxygène.⁹¹ Néanmoins, cet effet favorable de modification avec des nanoparticules métalliques dépend énormément du métal, et plus précisément de son travail d'extraction qui devra être supérieur à l'affinité électronique du semi-conducteur. Le métal pourra ainsi jouer le rôle de contact ohmique. A ce titre, le Pt, le Pd et l' Au sont des très bons candidats.⁹² L'augmentation de l'activité photocatalytique avec un catalyseur comme Pt/TiO₂ peut s'expliquer de la manière suivante : les électrons sont transférés vers le Pt alors que les lacunes s'accumulent à l'interface Pt/TiO₂ entraînant une séparation des charges et diminuant ainsi la recombinaison des paires e^-/h^+ . Ce type de modification a montré à la fois des effets positifs et négatifs ;

84 J.C.Kennedy III, A.K.Datye, *Photothermal Heterogeneous Oxidation of Ethanol over Pt/TiO₂*, *Journal of Catalysis* 179 (1998)(2)375-389

85 Y. Bessekhou, D. Robert, J.V. Weber, *Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163 (2004) (3) 569-580

86 Y. Bessekhou, D. Robert, J.V. Weber, *Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions* *Catalysis Today*, 101 (2005) (3-4) 315-321

87 A. Di Paola, L. Palmisano, V. Augugliaro, *Photocatalytic behavior of mixed WO₃/WS₂ powders*, *Catalysis Today* 58 (2000) (2-3) 141-149

88 V. Subramanian, E. Wolf, P.V. Kamat, *Semiconductor-Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the photocatalytic Activity of TiO₂ Films?* *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 11439-11446

89 W. Chen, J.S. Zhang, *UV-PCO device for indoor VOCs removal: Investigation on multiple compounds effect*, *Building and Environment*, 43 (2008) 246-252

90 H. Kobayashi, K. Kishimoto, Y. Nakato, *Reactions of hydrogen at the interface of palladium-titanium dioxide Schottky diodes as hydrogen sensors, studied by workfunction and electrical characteristic measurements*, *Surface Science* 306 (1994) 393-405

91 C.M. Wang, A. Heller, H. Gerischer, *Palladium catalysis of O₂ reduction by electrons accumulated on TiO₂ particles during photoassisted oxidation of organic compounds*. *Journal of The American Chemical Society*, 114 (1992) (13) 5230-5234

92 P.V. Kamat, *Meeting the clean Energy Demand : Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion*. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 2834-2860

certain travaux confirment que dans ce cas la recombinaison des charges peut aussi augmenter (électrons et trous).⁹³ D'autres rapportent également que le dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO_2 en réduisant la largeur de sa bande interdite.⁹⁴

4.1.2. Couplage avec d'autres semi-conducteurs (hétérojonctions)

Lors de la formation d'une interface entre deux phases semi-conductrices différentes, la différence d'énergie entre les bandes de conduction et de valence des deux phases peut permettre la séparation spatiale irréversible des porteurs de charge tant que cette différence d'énergie est suffisamment importante. Outre l'importance de ces interfaces entre phases cristallines pour la séparation efficace des porteurs de charge, la structure même des interfaces joue un rôle crucial pour l'efficacité du processus de transfert interfacial. Pour ce faire, beaucoup de photocatalyseurs couplés ont été utilisés dans le domaine de la dégradation des polluants.^{95,96}

Le couplage intime, à l'échelle nanométrique, entre TiO_2 et un autre semi-conducteur, SC_2 , conduit à la formation d'une interface entre les deux matériaux semi-conducteurs, appelée hétérojonction. L'existence de cette interface, dans des conditions optimales, va permettre d'augmenter l'efficacité du procédé photocatalytique, en diminuant les probabilités de recombinaison des charges photogénérées par l'intermédiaire de leur séparation spatiale sur les deux semi-conducteurs. La **Figure I. B-7** présente les deux cas idéaux d'un processus de transfert de charges vectoriel obtenu suite au couplage ou à la mise en contact intime de deux semi-conducteurs, dont l'un est TiO_2 , et activables les deux par les UV-A.

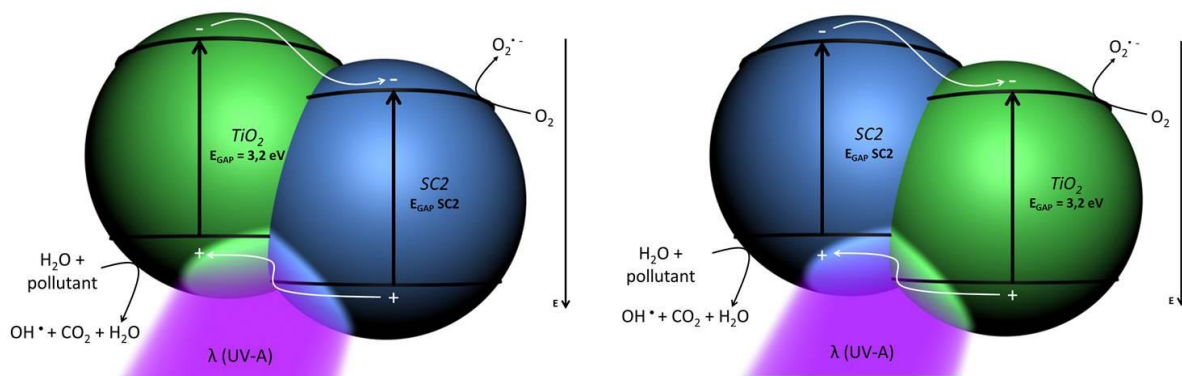


Figure I. B-7: Processus de photoexcitation et de transfert de charges vectoriel entre les deux semi-conducteurs activables dans l'UV-A : injection d'électron dans la bande de conduction de SC_2 et de trous dans la bande de valence de TiO_2 (à gauche), injection d'électron dans la bande de conduction de TiO_2 et de trous dans la bande de valence de SC_2 (à droite)

93A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani, Preparation of Polycrystalline TiO_2 Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions: Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) (3) 637-645

94 H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, Y. Ichihashi, F. Goto, M. Ishida, T. Sasaki, M. Anpo, Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO_2 thin film photocatalyst available under visible light irradiation: metal ion-implantation and ionized cluster beam method, *Journal of Synchrotron Radiation*, 8 (2001) 569-571

95 H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO_2 , *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) (15) 3481-3487

96 A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* 63 (2008) 12, 515-582

Pour cela, il faut considérer les positions relatives des niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction des deux semi-conducteurs, référencés par rapport au niveau du vide. Dans les configurations optimales, permettant une séparation spatiale des charges sur les deux particules semi-conductrices, il est nécessaire que la bande de conduction d'un semi-conducteur soit plus cathodique que celle du second et qu'à l'inverse la bande de valence du premier soit plus positive. Par conséquent, le résultat peut se traduire par une injection d'électron de la bande de conduction d'un semi-conducteur vers celle du second et réciproquement par un transfert de trous de la bande de valence du second vers celle du premier. Ce transfert simultané ou vectoriel de charges a été conceptualisé pour la première fois par Serpone et Pichat.⁹⁷ Par la suite, ce phénomène a été très largement étudié et discuté. Néanmoins, pour que ce phénomène vectoriel soit efficace, il faut avoir :

- Une disposition adéquate des bandes de valence et de conduction respectives des deux semi-conducteurs.
- Une irradiation et une excitation simultanée des deux semi-conducteurs.
- Un contact intime entre les deux types de particules semi-conductrices.

Ainsi, cette séparation physique des charges photogénérées va permettre d'augmenter leur durée de vie en exhaltant par conséquent l'efficacité du phénomène photocatalytique.

4.1.3. L'effet de morphologie

Les matériaux unidimensionnels à base de TiO₂, tels que les nanofibres, les nanotubes, les nanobâtonnets,... ont fait l'objet d'un intérêt tout particulier pour les phénomènes de photoconversion. En particulier, il a été clairement montré que pour les nanotubes, en plus de leur surface spécifique intéressante, les recombinaisons de charges sont largement diminuées, comparativement à d'autres morphologies de TiO₂.⁹⁸ En effet, dans ce cas les propriétés de photoconversion particulières sont notamment attribuées à une meilleure séparation des charges due à une longueur de diffusion des porteurs de charges minoritaires (>200 nm) plus grande que la longueur caractéristique des nanotubes (épaisseur des parois) ou nanofibres (diamètre), donc à une durée de vie plus importante avant recombinaison.

Nous reviendrons plus en détail à ces caractéristiques avantageuses dans la partie C (Les nanotubes de TiO₂).

4.2. Pour augmenter le pouvoir oxydant

Pour ce faire, l'un des effets physiques à mettre en avant est l'effet de taille quantique, qui apparaît lorsque des particules semi-conductrices atteignent des valeurs de l'ordre de quelques nanomètres. On sait qu'à l'échelle nanométrique, la diminution jusqu'à une taille critique de la taille des particules semi-conductrices, a des effets au niveau des propriétés optiques et oxydantes en raison de la modification de la valeur de la bande interdite et par conséquent du déplacement de la position de la bande de valence et de conduction. Ainsi, diminuer la taille

⁹⁷ N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 85 (1995) (3) 247-255

⁹⁸ T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *Mechanistic Insight into the TiO₂ Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts, The Journal of Physical Chemistry C* 111(2007) (14) 5259-5275

des particules conduit souvent à une augmentation de la largeur de la bande interdite, accompagnée par un relèvement de la position de la bande de conduction. Les conséquences sont un pouvoir oxydant plus marqué mais malheureusement aussi un déplacement du spectre d'absorption vers les longueurs d'onde UV, appelé red shift.

Néanmoins, cette valeur critique d'apparition de ces phénomènes quantiques de taille est très controversée dans la littérature, puisqu'on peut la trouver variant d'environ 3 à 10 nm.

4.3. Pour déplacer l'absorption dans le visible

Les rayonnements UV représentent 3 à 5% de la lumière solaire atteignant la terre.⁹⁹ Dans les procédés photocatalytiques, actuellement, la lumière UV est générée à partir de l'énergie électrique avec une efficacité de conversion généralement inférieure à 20%.¹⁰⁰ Généralement, moins de 1% de l'énergie électrique est utilisée dans un système photocatalytique fonctionnant avec des UV.^{45,101} D'un point de vue énergétique, ces rayonnements ne sont pas toujours rentables et par souci d'économie, ils pourraient être remplacés par une énergie écologique, abondante et gratuite, plus précisément par l'énergie solaire (43 % de visible), qui reste une alternative très intéressante pour rentabiliser le procédé photocatalytique. Pour atteindre cet objectif, une nouvelle génération de photocatalyseurs actifs dans le visible s'impose. Pour ce faire, plusieurs stratégies se présentent : le dopage chimique du TiO₂, le couplage du TiO₂ avec d'autres semi-conducteurs de bande interdite plus faible, le greffage de chromophores, la génération de plasmons de surface,....¹⁰²

4.3.1. Dopages Chimiques

Une technique couramment étudiée pour promouvoir la photo-réponse de TiO₂ dans le visible est le dopage chimique qui consiste à introduire des orbitales intermédiaires occupées ou non occupées dans la bande interdite du semi-conducteur. Ce dopage peut s'envisager avec des éléments non métalliques (souvent appelé dopage anionique) ou métalliques (aussi appelé dopage cationique) bien que dans le cas d'un dopage cationique « pur », les résultats soient plus controversés.

Parmi les dopants non métallique, potentiellement intéressants, on note surtout l'azote,^{103, 104,105} le carbone^{112,106,107} ou le soufre,^{108,109,110} éléments qui peuvent aussi intervenir comme

99 N. Serpone. *Is the Band Gap of Pristine TiO₂ Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts? The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) (48) 24287-24293

100 H. Taoda, *Book on Photocatalysis*, Nikan Kougyou, Tokyo (2002) 124

45 W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics*, *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) (51) 13669-13679

101 D. Li, H. Haneda, *Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition* *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155 (2003) 171-178

102 R.Asahi, T.Morikawa, T.Ohwaki, K.Aoki, Y.Taga, *Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides*, *Science* 293(2001)269

103 T. Lindgren, J.M. Mwabora, E. Avendaño, J. Jonsson, A. Hoel, C.G. Granqvist, S.E. Lindquist, *Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) (24) 5709-5716

104 S.W. Yang, L. Gao, *New Method to Prepare Nitrogen-Doped Titanium Dioxide and Its Photocatalytic Activities Irradiated by Visible Light*, *Journal of The American Ceramic Society*, 87 (2004) 1803-1805

105 P. Wu, R. Xie, J. A. Imlay, J.K. Shang, *Visible-light-induced photocatalytic inactivation of bacteria by composite photocatalysts of palladium oxide and nitrogen-doped titanium oxide*, *Applied Catalysis B : Environmental*, 88 (2009) 576-581

106 S.W. Hsu, T.S. Yang, T.K. Chen, M.S. Wong, *Ion-assisted electron-beam evaporation of carbon-doped titanium oxide films as visible-light photocatalyst*, *Thin Solid Film*, 515 (2007) (7-8) 3521-3526

107 K.Noworyta, J.Augustyński, *Spectral photoresponses of carbon-doped titanium dioxide electrodes*. *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004) E31

co-dopants. De plus, certaines études semblent mettre en avant l'effet favorable d'un co-dopage, dopage cationique et dopage anionique.^{110,111} Bien que ces dopants puissent considérablement déplacer la zone d'absorption du TiO₂ vers le visible, le bénéfice et les effets sur l'augmentation de l'efficacité de photoconversion dans le visible ne sont pas unanimement reconnus et diffèrent souvent en fonction de l'application envisagée.

4.3.2. Greffage de chromophores

En dehors du dopage du TiO₂, on peut également utiliser des colorants organiques ou chromophores servant de photosensibilisateur. Ce concept, déjà bien validé, est basé sur l'absorption de la lumière visible par le colorant organique pour passer dans un état électronique excité, ce qui permet d'injecter des électrons de cet état excité vers la bande de conduction de TiO₂. Néanmoins, la stabilité de ces agents chromophores n'est pas assurée à terme en milieu oxydant, en raison de leur photo-oxydation progressive potentielle au contact du TiO₂.

4.3.3. Le concept des cristaux photoniques

Ce concept repose sur une structuration particulière de la matière, submillimétrique et périodique, de manière à « trapper » la lumière dans ces cavités et à lui faire subir un série de chemin de réflexion et diffraction, ce qui minimise la probabilité d'en ressortir. Ainsi, en augmentant le temps de contact lumière/semi-conducteur, on arrive à promouvoir l'absorption de la lumière et par conséquent à une meilleure utilisation des photons par les matériaux absorbant. Cette organisation périodique et spatiale particulière conduit à la création d'un champ périodique de constantes diélectriques. Pour arriver à l'effet bénéfique recherché, ce champ de constantes diélectriques doit être en parfait adéquation avec la longueur d'onde de la lumière dont on souhaite exalter l'absorption. Concrètement, ce concept a principalement été utilisé pour augmenter l'absorption dans les longueurs d'onde du visible. Ainsi, pour exalter cet effet dans le visible, on cherche à élaborer des films de TiO₂ avec des cavités de dimensions comprises entre 0,4 et 0,8 µm, organisées de manière régulière et périodique. A l'heure actuelle, les structures les plus étudiées pour ce genre de phénomènes sont les structures opales,¹¹² ou encore plus récemment les structures dites d'éponges photoniques.¹¹³

4.3.4. Les plasmons de surface

Une autre manière de « piéger » la lumière afin d'accroître l'efficacité d'absorption est la

108 T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, S. Tanaka, T. Sumita, K. Asai, *Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies* 93 (2003) 5156

109 Y. Mizukoshi, N. Ohtsu, S. Semboshi, N. Masahashi, *Visible light responses of sulfur-doped rutile titanium dioxide photocatalysts fabricated by anodic oxidation*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 (2009) (1-2) 152-156

110 S. Liu, X. Chen, *A visible light response TiO₂ photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation*, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) (21) 48-55

111 L.Q. Jing, X.J. Sun, B.F. Xin, B.Q. Wang, W.M. Cai, H.G. Fu, *The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity*, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 3375-3382

112 I. Rodriguez, P. Atienzar, F. Ramiro-Manzano, F. Meseguer, A. Corma, H. Garcia, *Photonic crystals for applications in photoelectrochemical processes: Photoelectrochemical solar cells with inverse opal topology*, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 3 (2005) 148

113 F. Ramiro-Manzano, P. Atienzar, I. Rodriguez, F. Meseguer, H. Garcia, A. Corma, *Apollony photonic sponge based photoelectrochemical solar cells*. *Chemical Communications* 3 (2007) 242-244

génération de plasmons de surface, induite par des nanoparticules métalliques. Les plasmons de surface sont des ondes électromagnétiques associées à une oscillation collective des électrons du plasma d'électrons libres à la surface d'un métal. Les nanoparticules métalliques en contact avec TiO_2 peuvent ainsi servir « d'antennes » pour collecter la lumière et conduire à une absorption plus efficace. A ce jour, la plupart des études concernent les effets plasmoniques de surface. Il s'agit d'exalter l'absorption dans le domaine du visible, en modifiant TiO_2 par des nanoparticules d'argent ou d'or.^{114,115}

4.3.5. Couplage avec un semi-conducteur de bande interdite plus faible

Le couplage intime, à l'échelle nanométrique, entre TiO_2 et un autre semi-conducteur de bande interdite plus faible absorbant dans le visible tel que WO_3 , CdS ou CdSe, permet de déplacer la bande d'absorption du semi-conducteur à large bande (TiO_2) vers les longueurs d'onde du visible. En effet, ces semi-conducteurs à bande plus petite, absorbant une partie de la lumière visible, peuvent servir de sensibilisateurs au TiO_2 .^{116,117} (Figure I. B-8) Il existe plusieurs configurations possibles, dépendant des positions énergétiques relatives des bandes de valence et de conduction de TiO_2 et du semi-conducteur de bande interdite plus faible. Là aussi, des dispositions optimales peuvent conduire, en plus d'une photosensibilisation du TiO_2 à un transfert vectoriel et à une meilleure séparation spatiale des charges photogénérées. L'exemple de la Figure I. B-8 schématisant un couplage entre TiO_2 anatase et WO_3 montre une sensibilisation de TiO_2 dans le visible, par l'injection de trou de la bande de valence de WO_3 vers celle de TiO_2 .

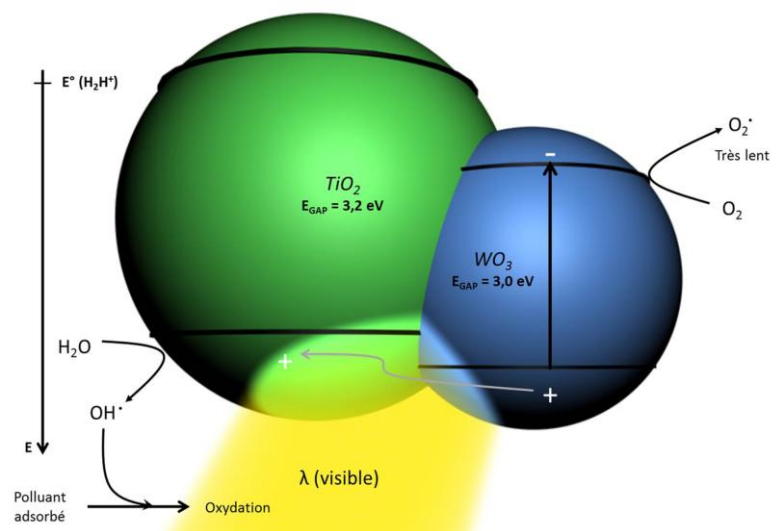


Figure I. B-8: Processus de photosensibilisation du TiO_2 par couplage avec un semi-conducteur de bande interdite plus petite (ex. WO_3)

Bien évidemment, l'utilisation de l'illumination solaire (UV-A+ visible) permet, dans ce cas précis de formation d'hétérojonctions entre ces deux semi-conducteurs TiO_2 et WO_3 , de bénéficier également des effets de transferts de charges vectoriels lorsque les deux semi-conducteurs sont activés simultanément par les longueurs d'onde UV, pour se retrouver dans la configuration de la Figure I. B-7 (gauche).

114 K.R. Catchpole, A. Polman, Design principles for particle plasmon enhanced solar cells. *Applied Physics Letters* 93(2008) 191113

115 F.J. Beck, A. Polman, K.R. Catchpole, Tunable light trapping for solar cells using localised surface plasmons *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 114310

116 V. Keller, P. Bernhardt, F. Garin Photocatalytic Oxidation of Butyl Acetate in Vapor Phase on TiO_2 , Pt/TiO_2 and WO_3/TiO_2 Catalysts, *Journal of Catalysis*, 215 (2003) 129-138

117 V. Keller, F. Garin, Photocatalytic behavior of a new composite ternary system: $\text{WO}_3/\text{SiC-TiO}_2$. Effect of the coupling of semiconductors and oxides in photocatalytic oxidation in the gaz phase. *Catalysis Communication*, 4 (2003) 377-383

C. Les Nanotubes de TiO₂

1. Généralités

Les nanostructures, de formes cristallographiques différentes et variées, avec une dimension, généralement la longueur, au moins cent fois supérieur aux deux autres, sont appelées "unidimensionnelles". Depuis quelques années, il y a un intérêt croissant pour des morphologies unidimensionnelles particulières de TiO₂ comme les nanotubes, les nanofibres, les nanofeuillets ou encore les nanofil. (**Figure I. C-1**)¹¹⁸ Parmi les morphologies les plus étudiées, on peut citer les nanotubes. Ces nanotubes montrent un intérêt tout particulier en raison de leurs propriétés intrinsèques spécifiques dues à leur structure tubulaire. Ce matériau unidimensionnel engendre un rapport surface/volume important qui donne accès à une surface spécifique et à des capacités d'adsorption importantes, mais aussi à des propriétés de transport électronique accrues le long de la tubulure, principalement dues à un effet quantique de confinement.¹¹⁹ De plus, le libre parcours moyen des trous photogénérés étant supérieur à l'épaisseur des parois des tubes, les trous sont transférés à l'interface avec le milieu réactionnel pour y réagir avant d'être recombines. Cette délocalisation de charges à travers la tubulure unidimensionnelle augmente par conséquent la séparation spatiale des charges photogénérées, ce qui réduit leurs probabilités de recombinaison. Ces nanostructures, de par la diminution, voir l'absence de microporosité, permettent aussi de réduire le phénomène de limitation diffusionnelle qui peut concerner à la fois les réactifs, les intermédiaires et les produits de réaction.

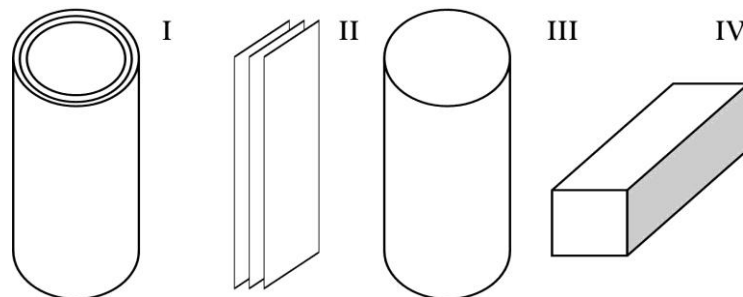


Figure I. C-1: I) Nanotube, II) Nanofeuillet, III) Nanofil, IV) Nanofibre

2. Les différentes méthodes de synthèse

D'après la littérature, les principales méthodes pour la synthèse des nanotubes de TiO₂ sont les synthèses sol-gel par l'intermédiaire de structurants (Template),^{120,121} les synthèses par voie électrochimique (Anodisation),¹²² et les synthèses hydrothermales.^{123,124}

118 D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials* 18 (2006) 2807-2824

119 G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays, *Nano Letters*, 5 (2005) (1) 191-195

120 P. Hoyer, Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array, *Langmuir* 12 (1996) 1411-1413

121 T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* 14 (1998) 3160-3163

122 V. Zwillig, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Fortville, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy, *Surface and Interface Analysis* 27 (1997) 629-637

123 D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic

2.1. Synthèse sol-gel par l'intermédiaire de structurants (Template)

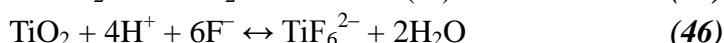
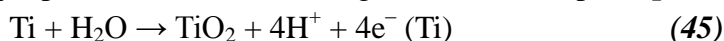
La préparation de nanotubes de TiO_2 par méthodes sol-gel faisant intervenir des structurants (Template) implique généralement un contrôle des différentes étapes du procédé sol-gel que sont l'hydrolyse du précurseur de titane, suivie de la condensation (ou polymérisation), mais aussi l'auto-assemblage pour conduire à des structures unidimensionnelles grâce à des molécules chimiques structurantes (Template). L'ajout du structurant peut se faire à différentes étapes du procédé, mais il doit être éliminé sélectivement, le plus généralement par traitement thermique (calcination) post-synthèse. Bien évidemment, cette dernière étape dépend fortement des molécules utilisées comme structurant, qui peuvent être classées en plusieurs groupes, selon leur nature chimique.¹¹⁸ Parmi celles-ci, les molécules organiques tensio-actives sont probablement les molécules les plus utilisées, comme le *Trans*-(1R, 2R)-1,2-cyclohexanedi (11-aminocarbonylundecylpyridinium),¹²⁵ ou le chlorhydrate de laurylamine.¹²⁶ D'autre part, on peut aussi mentionner des sels de platine précipités¹²⁷ ou des virus mosaïque du tabac.¹²⁸ Dans la plupart des cas, ces méthodes conduisent à des matériaux avec une morphologie contrôlée sur les échelles nano- et microscopique. On peut aussi mentionner que ce type de synthèse par voie sol-gel utilisant des structurants peut être mis en œuvre directement sur un support.

2.2. Synthèse par anodisation électrochimique

Zwilling et coll.¹²⁹ ont été les premiers à mettre en évidence la formation d'une structure tubulaire alignée lors de l'oxydation anodique d'un film d'oxyde sur du titane métallique ou sur des alliages Ti-Al-V en présence d'ions fluorures. Cette méthode de synthèse connaît un intérêt croissant pour des applications en photocatalyse ou photoélectrocatalyse. Par la suite, Grimes et coll. ont caractérisé de façon détaillée des couches ou films constitués de nanotubes alignés verticalement et obtenus par anodisation dans des solutions de HF.¹²⁵ Depuis lors, les procédures de synthèse de nanotubes alignés par anodisation n'ont cessé d'être étudiées et optimisées, comme mentionné dans des revues récentes.^{123,130,131} Il est admis que la croissance de nanotubes de TiO_2 alignés verticalement par rapport au substrat résulte de l'équilibre entre l'oxydation de films de Ti métallique, induite électrochimiquement (*eq.45*) et leur dissolution

-
- oxidation. *Journal of Materials Research*, 16 (2001) 3331-3334
- 124 P.Roy, S.Berger, P.Schmuki, *TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications*, *Angew. Chemie International Edition* 50 (2011) (13) 2904-2939
- 118 D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, *Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications*. *Advanced Materials* 18 (2006) 2807-2824
- 125 S. Kobayashi, K. Hanabusa, N. Hamasaki, M. Kimura, H. Shirai, *Preparation of TiO₂ Hollow-Fibers Using Supramolecular Assemblies*. *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 1523-1525
- 126 T. Peng, A. Hasegawa, J. Qiu, K.Hirao, *Fabrication of Titania Tubules with High Surface Area and Well-Developed Mesostructural Walls by Surfactant-Mediated Templating Method*. *Chemistry of Materials* 15 (2003) 2011-2016
- 127 C.Hippe, M.Wark, E.Lork, G.Schulz-Ekloff, *Platinum-filled oxide nanotubes*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 31 (1999)235-239
- 128 S. Fujikawa, T. Kunitake, *Surface Fabrication of Hollow Nanoarchitectures of Ultrathin Titania Layers from Assembled Latex Particles and Tobacco Mosaic Viruses as Templates*. *Langmuir* 19 (2003) 6545-6552
- 129 V. Zwilling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, *Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach*. *Electrochimica Acta*, 45 (1999) (6) 921-929
- 123 C.A. Grimes, D. Gong, R.S. Singh, O.K. Varghese, Z. Chen, W.C. Hu, E. C. Dickey *Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation*. *Journal of Materials Research* 16 (2001) (12) 3331-3334
- 130 J. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11 (2007) (1-2) 3-18
- 131 G. Mor, O.Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C. Grimes, *A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) (14) 2011-2075

chimique par les ions fluorures, augmentée à faible pH (*eq.46*)



2.3. Synthèse Hydrothermale

2.3.1. Formation / Intérêts

Depuis la mise en évidence en 1998 par Kasuga *et coll.*¹²¹ de la formation de nanotubes de TiO₂ (ou de titanates) par synthèse hydrothermale en milieu basique concentré (généralement de la soude 10 M) à partir de TiO₂ pulvérulent ou de Ti métallique oxydé, un intérêt croissant a été porté à ce type de synthèse comme alternative prometteuse à la synthèse de nanotubes de TiO₂ par des techniques plus conventionnelles. Depuis lors, de nombreuses études ont concerné l'optimisation de cette synthèse, de même que la compréhension des mécanismes de croissance de nanotubes mis en jeu,^{132,133,134} ce dernier point restant, néanmoins, encore assez controversé.

Mécanismes de formation

Parmi les différentes formulations et compositions chimiques, celles du type Na₂Ti₃O₇, Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ et H₂Ti₃O₇ demeurent toutefois les moins controversées et les plus admises, et dépendent exclusivement du taux de remplacement des ions Na⁺ par H⁺ au sein des plans interstitiels des nanofeuillets. Cette forme cristallographique est composée d'octaèdres TiO₆ interconnectés en feuillets et stabilisés par des ions Na⁺ ou H⁺. Ce mécanisme de croissance s'est vu attribué plusieurs étapes. Peng *et al.*¹³⁵ ont indiqué deux voies possibles de formation de H₂Ti₃O₇, forme ultime résultant du remplacement total de tous les ions Na⁺ par H⁺.

(1) Le TiO₂ cristallisé précurseur réagit, par dissolution dans la soude concentrée, pour former d'abord en surface des couches de Na₂Ti₃O₇ sous forme de nanofeuillets. Progressivement, ces couches de titanates de sodium vont "peler" des nanocristaux de TiO₂ de départ, formant des nanofeuillets indépendants. Il semblerait que les nanofeuillets se détachant des nanoparticules de TiO₂ en solution soient plus ou moins stabilisés en fonction des ions intercalés autour des feuillets. Le rinçage et la neutralisation de ces matériaux par de l'acide chlorhydrique dilué (H⁺/H₂O) est une étape clé et provoquerait le remplacement progressif des ions Na⁺ par les ions H⁺, créant ainsi des asymétries d'ions entre les feuillets de titanate, ce qui va apporter les forces et tensions nécessaires à la courbure des nanofeuillets pour conduire à l'enroulement de ces derniers pour former une structure tubulaire (**Figure I. C-2**).^{132,136} Cette voie explique l'appellation « nanotubes de titanate » et semble être la plus probable et la moins controversée à l'heure actuelle. Les mécanismes de croissance demeurent cependant encore à l'étude, et certaines conclusions vont à l'encontre d'un enroulement lors

132 G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, Z. Y. Yuan, L.M. Peng, Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes, *applied physics letters*, 79 (2001) (22) 3702-3705

133 Q.Chen, W.Zhou, G.H.Du, L.M.Peng, Trititanate Nanotubes Made via a Single Alkali Treatment, *Advanced Materials* 14(2002)(17) 1208

134 W. Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, Q.Wang, E. C. Dickey. A study on the growth and structure of titania nanotubes, *Journal of Materials Research* 19 (2004) 417-422

135 S. Zhang, Q. Chen, L.M. Peng, Structure and formation of H₂Ti₃O₇ nanotubes in an alkali environment, *Physical Review B* 71 (2005) 014104

136 Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang, L.M. Peng, The structure of trititanate nanotubes, *Acta Crystallographica* 58 (2002) 587-593

de l'étape de rinçage.

(2) On relève également une autre voie possible, mais plus controversée. Le TiO_2 cristallisé réagit avec la solution de soude concentrée, formant une phase hautement distordue, qui recristallise en une phase proche de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sous forme de longues plaques ou nanorubans. Une déficience en hydrogène à la surface peut causer soit un environnement asymétrique pour la surface de $\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$. Cet environnement asymétrique est la principale force de clivage des plaques de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ conduisant vers la formation des spirales multifeuillets des nanotubes. Par ailleurs, un déficit en hydrogène sur un côté de la couche de surface des plaques de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ résulte en une tension de surface augmentant avec la carence en hydrogène et surmontant éventuellement les forces liant les couches sub-surfaciques. Cela impliquerait un décollement des feuillets de la plaque, qui s'enrouleraient en une structure tubulaire.

Notons, par ailleurs, que Kukovecz *et al.*¹³⁷ ayant utilisé directement $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ comme précurseur (à la place de TiO_2 cristallisé) pour la réaction hydrothermale n'ont pas obtenu de nanotubes mais des nanofeuillets ; de plus ils ont observé des "nano-boucles" (nanoloops) à la surface des cristallites. Ils ont ainsi suggéré un autre mécanisme qui impliquerait une croissance de cristaux orientés à partir de grains de précurseur sous forme de nano-boucles. Suivant les modes de synthèse, ces nanotubes peuvent être obtenus à partir de différents précurseurs : titane métallique,^{133,138} oxyde de titane à l'état naturel, formes commerciales anatase, rutile ou de mélange anatase/rutile (Evonik P25).¹³⁹

On peut noter que, si la distinction entre nanotubes de titanates et de TiO_2 n'est pas explicite dans la littérature, souvent par abus de langage, on peut spécifiquement appeler nanotubes de TiO_2 des structures dont la morphologie tubulaire est donnée par l'agrégation de particules de TiO_2 . Il semble que cela soit plutôt le cas lors des croissances par anodisation.

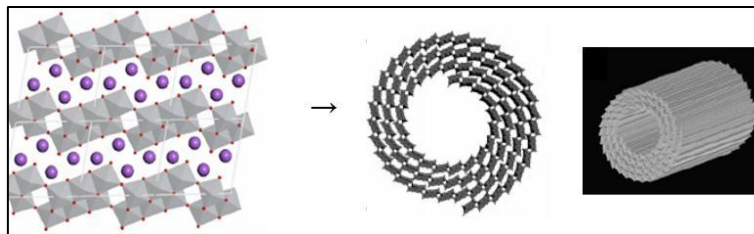


Figure I. C-2: Schéma de formation des nanotubes de titanates

Intérêts

Il a été relevé que ces nanostructures tubulaires résultant de synthèses hydrothermales étaient intéressantes, en raison de la combinaison unique de leurs propriétés physico-chimiques (surface spécifique importante, jusqu'à $400 \text{ m}^2/\text{g}$),¹²¹ structurales, optiques, électroniques, de stabilité chimique et de résistance à la corrosion. La structure tubulaire des nanotubes, constitués de feuillets de titanate enroulés, facilite notablement le transfert des électrons

¹³⁷ A. Kukovecz, M. Hodos, E. Horvath, G. Radonoczi, Z. Konya, I. Hiricsi, Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) (38) 17781-17783

¹³⁸ Y.P. Guo, N.H. Lee, H.J. Oh, C.R. Yoon, K.S. Park, H.G. Lee, K.S. Lee, S.J. Kim, Structure-tunable synthesis of titanate nanotube thin films via a simple hydrothermal process. *Nanotechnology* 18 (2007)1-8

¹³⁹ A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, H. Aritani, Synthesis of nanotube from a layered $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9/\text{H}_2\text{O}$ in a hydrothermal treatment using various titania sources. *Journal of Materials Science* 39 (2004) 4239-4245

photogénérés par l'activation lumineuse.^{140,141} Ceci est expliqué par le fait que l'épaisseur des nanotubes est nettement moins importante que la longueur moyenne de diffusion des porteurs de charges ; les trous photogénérés sont ainsi toujours à proximité de l'interface du semi-conducteur avec le milieu,^{142,143} ce qui limite leur recombinaison et augmente ainsi l'efficacité du processus photocatalytique. Dans ce contexte et étant donné la probabilité moins importante de joints de grains dans cette nanostructure tubulaire, on imagine aisément la diminution de la densité de centres de recombinaison des charges, largement bénéfique au rendement photocatalytique. Le contrôle de la morphologie et de la géométrie de ces nanotubes a inspiré des études détaillées.^{144,145,146}

2.3.2. Facteurs et paramètres influençant la formation de nanotubes

Différents facteurs affectant la formation des nanotubes ont été rapportés dans la littérature. Parmi les plus étudiés, on trouve (i) l'influence de la structure et de la taille des particules de TiO₂ précurseur, amorphe, cristallisé, de structure anatase, rutile ou brookite, précurseur alcoxyde, ... (ii) la température et la durée du traitement hydrothermal, (iii) la nature de la base utilisée, (iv) le lavage, ainsi que (v) les traitements post-synthèse (calcination).

(i) Bien que différentes études aient porté sur **l'influence du matériau précurseur en termes de structure cristallographique** (anatase, rutile, brookite, amorphe, titanates, sol gel...),^{147,148,149,150} de taille de cristallites ou de surface spécifique,^{151,152} il ne semble pas y avoir de tendance franche quant à l'existence d'une corrélation entre la nature du TiO₂ précurseur et les propriétés structurales ou morphologiques des nanotubes obtenus.

(ii) **La température du traitement hydrothermal** apparait comme un des principaux facteurs influençant les caractéristiques morphologiques des nanotubes.¹⁵⁰ En effet, la température de traitement joue un rôle primordial lors de la nucléation et de la croissance cristalline des nanotubes de titanates.¹⁴⁷ Il a été reporté que la formation des nanotubes était

-
- 121 T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Formation of Titanium Oxide Nanotube*. *Langmuir* 14 (1998) 3160-3163
- 140 T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Sekino, T. Majima. *Photoinduced Charge Separation in Titania Nanotubes* *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) (29) 14055–14059
- 141 J. Xu, M. Lu, X. Guo, H. Li, *Zinc ions surface-doped titanium dioxide nanotubes and its photocatalysis activity for degradation of methyl orange in water*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 226 (2005) 123-127
- 142 M.J. Graetzel, *Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells* *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164 (2004) (1-3) 3-14
- 143 J. Bisquert, D.Cahen, G.Hodes, S. Rühle, A. Zaban. *Physical Chemical Principles of Photovoltaic Conversion with Nanoparticulate, Mesoporous Dye-Sensitized Solar Cells*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) (24) 8106–8118
- 144 M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, W. Li, X.g Wang, Z. Zhang, *Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed H₂Ti₂O₄(OH)₂* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 217 (2004) (1–2) 203-210
- 145 D.V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, *The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes* *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 3370-3377
- 146 N. Viriya-empikul, N. Sano, T. Charinpanitkul, T. Kikuchi, W. Tanthapanichakoon, *A step towards length control of titanate nanotubes using hydrothermal reaction with sonication pretreatment*. *Nanotechnology* 19 (2008)
- 147 Y. Lan, X.P. Gao, H.Y. Zhu, Z.F. Zheng, T.Y. Yan, F. Wu, S.P. Ringer, D.Y. Song, *Titanate Nanotubes and Nanorods Prepared from Rutile Powder*, *Advanced Functional Materials*, 15 (2005) 1310-1318
- 148 Z. Saponjic, N. Dimitrijevic, D. Tiede, A. Goshe, X. Zuo, L. Chen, A. Barnard, P. Zapol, L. Curtiss, T. Rajh, *Shaping Nanometer-Scale Architecture Through Surface Chemistry*. *Advanced Materials*, 17 (2005) 965–971
- 149 D.D. Vuong, D.T.N. Tram, P.Q. Pho, N.D. Chien, *Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanotubes*, *Physics and Engineering of New Materials*, Springer Berlin, Heidelberg, (2009) 95–101
- 150 B.X. Wang, D.F. Xue, Y. Shi, F.H. Xue, *Nanorods, Nanotubes and Nanomaterials Research Progress*. New Nova Science Publishers Inc. New York 163-201
- 151 Y. Ma, Y. Lin, X. Xiao, X. Zhou, X. Li, *Sonication–hydrothermal combination technique for the synthesis of titanate nanotubes from commercially available precursors*, *Materials Research Bulletin*, 41 (2006) (2) 237-243
- 152 S. Ribbens, V. Meynen, G.V. Tendeloo, X. Ke, M. Mertens, B.U.W. Maes, P. Cool, E.F. Vabsant. *Development of photocatalytic efficient Ti-based nanotubes and nanoribbons by conventional and microwave assisted synthesis strategies*, *Microporous Mesoporous Materials* 114 (2008) 401-409

possible dans des gammes de température hydrothermales allant de 100 à 180 °C.¹⁵³ Pour des températures inférieures à 100 °C, la formation de nanotubes n'a jamais été reportée.^{154,155} De même, le rendement en nanotubes augmenterait (80-90%) en augmentant la température dans la gamme entre 100 à 150 °C. Ma *et al.*¹⁵⁶ reportent également que l'association d'une température de traitement comprise entre 130 et 150 °C avec une durée comprise entre 24 et 72 h, conduit à un meilleur rendement et pureté des nanotubes. D'autres auteurs¹⁵⁷ ont noté que les plus grandes surfaces spécifiques et volume poreux ont été obtenus pour une température de traitement hydrothermale de 130 °C. D'autre part, certaines études révèlent que la cristallinité augmente avec la température de traitement hydrothermal.¹⁵⁸ La formation de nanotubes diminuerait largement pour des températures au-delà de 170-180 °C, avec la formation préférentielle de nanorubans ou de nanofibres.^{147,159}

(iii) Il est admis que la nature de la base utilisée, NaOH ou KOH, ainsi que sa concentration, peuvent avoir une influence déterminante sur la sélectivité de la synthèse, sur la morphologie des structures unidimensionnelles obtenues, conduisant soit à des nanotubes,¹⁶⁰ soit à des nanofibres ou encore à des nanorubans.¹⁶¹ On note aussi une influence de ces paramètres expérimentaux sur la cristallinité ainsi que sur la surface spécifique.^{162,163}

(iv) L'acidité lors de l'étape de rinçage a une influence importante sur la composition élémentaire, la surface spécifique, ainsi que sur le comportement lors du traitement thermique ultérieur.^{150,164} Lors du rinçage acide, le plus généralement à l'acide chlorhydrique, la concentration acide optimale se trouve entre 0,5 et 1,5 M. En dessous de 0,5 M HCl, le lavage apparaît comme inefficace pour éliminer les ions sodium, alors qu'au dessus de 2 M, il y aurait destruction de la structure tubulaire.¹⁶⁵

(v) La température de calcination post-synthèse a une influence très importante sur la cristallinité, la morphologie, la surface spécifique et la structure poreuse des nanotubes. Différents travaux ont porté sur l'étude de l'influence de la température de calcination sur la cristallinité et les transformations de phases de ces matériaux. De manière générale, la cristallinité des nanotubes augmente avec la température de calcination.¹⁶⁶ L'augmentation de

153 Z.Y. Yuan, B.L. Su, *Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires*, *Colloids and Surfaces A* 241 (2004) 1-3, 173 -183

154 H.K. Seo, G.S. Kim, S.G. Ansari, Y.S. Kim, H.S. Shin, K.H. Shim, E.K. Suh, *A study on the structure/phase transformation of titanate nanotubes synthesized at various hydrothermal temperatures*. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1533-1539

155 S. Sreekantam, L.C. Wei, *Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method*. *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) (1-2) 436-442

156 R.J. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, *Structural features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by Raman, X-ray absorption spectra and electron diffractions*. *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 6210-6214

157 H.H. Ou, S.L. Lo, *Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application*, *Separation and Purification Technology* 58 (2007) 1, 179-191

158 A. Thorne, A. Kruth, D.P. Tunstall, J. T. S. Irvine, W. Zhou, *Formation, Structure, and Stability of Titanate Nanotubes and Their Proton Conductivity*. *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 12, 5439-5444

159 C.K. Lee, M.D. Lyu, S. S. Liu, H.C. Chen, *The synthetic parameters for the preparation of nanotubular titanate with highly photocatalytic activity*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 40 (2009) 4, 463-470

160 J. Rossmesl, Z.W. Qu, H. Zhu, G.J. Kroes, J.K. Norskov, *Electrolysis of water on oxide surfaces*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 607 (2007) 83-89

161 M. Graetzel, *Artificial photosynthesis: water cleavage into hydrogen and oxygen by visible light*, *Accounts on chemical research* 14 (1981) 376

162 X. Meng, D. Wang, J. Liu, S. Zhang, *Preparation and characterization of sodium titanate nanowires from brookite nanocrystallites*. *Materials Research Bulletin*, 39 (2004) (14-15) 2163-2170

163 D.V. Bavykin, B.A. Cressy, M.E. Light, F.C. Walsh, *An aqueous, alkaline route to titanate nanotubes under atmospheric pressure conditions*, *Nanotechnology*, 19 (2008) 275604-275609

164 L.W. Chung, N. T. Yong, R.M. Abdul, *A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment*. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) (7) 1669-1680

165 C.K.Lee, C.C.Wang, M.D. Lyu, L.C. Juang, S.S. Liu, S.H. Hung, *Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanate*. *Journal of Colloid and Interface Science* 316 (2007) 562-569

166 L.Q. Weng, S.H. Song, S. Hodgson, A. Baker, J. Yu, *Synthesis and characterisation of nanotubular titanates and titania*, *Journal of the*

la température de calcination conduit à l'apparition de différentes phases et structures : la plupart des travaux notent que l'on commence par former une phase anatase à partir de 300 °C, même si certains auteurs ne l'ont observée qu'à 400 °C.¹⁶¹ Néanmoins, certaines études révèlent également, aux mêmes températures l'apparition d'une phase TiO₂ (B),⁷⁶ qui est souvent difficile à différencier de la phase anatase. L'augmentation ultérieure de la température de calcination conduirait à une cristallinité accrue de ces phases, et une augmentation de la taille des cristallites correspondante.^{161,168} L'apparition de la phase rutile a été observée aux alentours de 700 °C. C'est également pour cette gamme de température de calcination qu'a été observé la transformation totale de la structure tubulaire en nanoparticules de TiO₂, même si certains auteurs affirment que la destruction de la morphologie tubulaire peut déjà démarrer vers 300 °C.¹⁵⁵ Cette détérioration de la morphologie a été attribuée à une élimination des groupements hydroxyles inter-feuillets avec la température.

En résumé, même si la plupart des chercheurs ayant travaillé sur ce sujet s'accordent sur les différentes étapes de transformation, elles peuvent apparaître à des températures différentes suivant les études. Ces différences seraient dues au lavage acide avant la calcination. Ainsi, suite au lavage acide, les protons qui ont remplacé les ions sodium faciliteraient la condensation par catalyse acide des groupements O–H, ce qui induirait une destruction de la morphologie à des températures plus basses. De plus, en fonction de l'efficacité du lavage acide, la présence d'ions sodium résiduels peut impacter l'évolution des différents phases, voire conduire à l'apparition de phases cristallines contenant du sodium, telle que Na₂Ti₆O₁₃.¹⁶¹ La cristallinité et plus particulièrement la présence de lacunes en oxygène dans la structure tubulaire des nanotubes de titanates semblent avoir une influence considérable à la fois sur la conductivité électrique et sur la gamme de longueur d'ondes d'absorption de la lumière, pouvant couvrir toute la gamme du visible, jusqu'au proche IR.¹⁶⁷

Conclusion

En conclusion, l'élaboration de nanotubes de TiO₂ par synthèse hydrothermale résulte de la contribution ou compétition de plusieurs phénomènes qui sont influencés par les conditions expérimentales. En 2003, il a également été proposé de synthétiser des nanotubes de titanate, orientés (alignés), obtenus par synthèse hydrothermale à partir d'un substrat à base de Ti métallique oxydé ou d'un dépôt d'oxyde de titane.^{168,169} Là encore, pour l'instant, ce type de synthèse, relève du domaine empirique quant au contrôle de la croissance de ces nanotubes alignés et, à notre connaissance, très peu ou quasiment aucune information n'existe concernant les mécanismes de croissance des nanotubes alignés par voie hydrothermale.

European Ceramic Society 26 (2006) 1405-1409
76 A.R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P.G. Bruce, *TiO₂-B nanowires*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 43 (2004) (17) 2286-2288
167 W. Han, L. Wu, R. F. Klie, Y. Zhu, *Enhanced Optical Absorption Induced by Dense Nanocavities inside Titania Nanorods*, *Advanced Materials* 19 (2007) (18) 2525-2529
168 Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, H. Xu, *Large oriented arrays and continuous films of TiO₂-based nanotubes*, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) (41) 12384-12385
169 J. Wang, Z. Lin, *Freestanding TiO₂ Nanotube Arrays with Ultrahigh Aspect Ratio via Electrochemical Anodization*, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 1257-1261

Partie II : Elaboration et caractérisation des photocatalyseurs :

A. Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation que nous avons utilisées ont permis d'avoir accès aux propriétés spécifiques de **surface** (Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS), mesures de surfaces spécifiques et porosimétrie, zetamétrie (mesure du point isoélectrique (PIE)), **de volume** (morphologiques (microscopies électroniques à transmission (MET) et à balayage (MEB)), de composition (analyses élémentaires), cristallographiques (diffraction des rayons X (DRX)), **optiques** (spectrophotométrie UV-visible), et de **stabilité thermique** (analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectroscopie infra-rouge (IR)) des différents photocatalyseurs. Ce chapitre décrit les principales méthodes utilisées, ainsi que le fonctionnement et le principe général de ces techniques.

La plupart des matériaux ont fait l'objet de caractérisations initiales avant test mais également de caractérisations détaillées après tests avec les COV et polluants modèles. Ces caractérisations après tests (dont les résultats seront décrits de manière détaillée dans les chapitres suivants) et leur complémentarité ont permis d'avancer ou de confirmer des hypothèses quant à la réactivité des matériaux et à la nature des espèces actives et de celles responsables des phénomènes de désactivation.

1. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Cette technique, abrégée XPS ou ESCA (pour X-Ray Photoelectron Spectroscopy ou Electron Spectroscopy for Surface Analysis) est l'une des principales méthodes d'analyse de surface que nous avons utilisées. Mise au point dans les années 1950 en Suède, c'est une technique d'analyse de surface non-destructrice qui nous permet d'accéder à la composition chimique de la surface d'un matériau. Elle repose sur l'absorption par le matériau étudié d'un rayonnement X hautement énergétique, suffisamment pour provoquer l'ionisation des atomes par émission d'un électron de cœur. Un faisceau de rayons X monochromatique bombarde la surface et des électrons de sous-couche de cœur sont éjectés. Ces derniers sont collectés par un analyseur qui mesure leur énergie. On peut donc obtenir un spectre qui donne le nombre d'électrons en fonction de leur énergie de liaison. Bien que la profondeur de pénétration des photons X incidents soit de l'ordre de 1 à 10 μ m, celle de l'analyse est déterminée par le libre parcours moyen des photoélectrons émis par l'échantillon, et se limite à quelques angströms ou nanomètres. La spectroscopie de photoélectrons X s'avère donc être une technique de caractérisation principalement qualitative. Cependant, cette technique peut-être également relativement quantitative car l'aire des pics d'analyse est directement corrélée à la proportion de l'élément correspondant et présent en surface de l'échantillon ; on peut ainsi obtenir la

composition atomique superficielle relative des différents éléments présents en surface de l'échantillon.

1.1. Déplacement chimique

La spectroscopie de photoélectrons X fournit des indications utiles sur les liaisons chimiques existant entre l'atome émetteur et ses voisins : l'énergie de liaison d'orbitales atomiques peut subir des petites variations appelées "déplacement chimique", induites par l'environnement chimique d'un atome donné, et corrélables à des états de valence, de coordination ou de degrés d'oxydation divers.

Un modèle simple pour comprendre le déplacement des pics est le modèle électrostatique : les électrons gravitant autour d'un atome sont divisés en deux groupes, les électrons de cœur et les électrons de valence. Ces derniers sont engagés dans les liaisons chimiques avec d'autres éléments. Selon la différence d'électronégativité entre les atomes impliqués dans cette liaison, les éléments considérés gagnent ou perdent des électrons. La sphère de valence se retrouve alors enrichie ou appauvrie et ces variations induisent des modifications du potentiel affectant les électrons de cœur, qui sont alors plus ou moins liés. Si l'on prend l'exemple de la formation d'un oxyde MO_x , le métal étant moins électronégatif que l'oxygène, il « perdra » des électrons au profit de ce dernier. Le potentiel électrostatique est alors perturbé et les électrons de cœur du métal sont plus liés à l'atome et leur énergie d'ionisation augmente. Les pics ESCA du métal sont déplacés vers les énergies plus élevées. Le contraire se produit pour les électrons entourant l'oxygène qui est alors caractérisé par une énergie de liaison plus faible. La mise en évidence de ce déplacement chimique a une importance capitale pour la caractérisation de surface des catalyseurs et en particulier des solides formés d'oxydes qui font l'objet de notre étude, puisque ces derniers peuvent posséder des degrés d'oxydation et des environnements chimiques variables.

1.2. Analyse des spectres

Le processus de photoémission conduit à la formation d'un trou. Celui-ci a une certaine durée de vie, ce qui entraîne l'obtention d'un pic de largeur finie dont la forme est une lorentzienne, de demi-hauteur γ . L'interaction entre le trou et les orbitales les plus externes est responsable d'un élargissement de forme gaussienne, dissymétrique, vers les plus hautes énergies de liaison. Ce paramètre de dissymétrie, désigné par α , est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi.

La procédure de déconvolution consiste à calculer un spectre théorique en utilisant la relation :

$$F(E) = \Gamma (1 - \alpha \cos [\pi\alpha/2 + (1-\alpha) \arctang E/Y]) / (E^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}$$

La déconvolution a été réalisée grâce à un programme établi à partir des données de Doniach-Sunjic.¹⁷⁰ Ce programme nous permet de faire varier, après soustraction du bruit de fond selon

170 S. Doniach, M. Sunjic, Many electron singularities in X-Ray photoemission in X-Ray spectra from metals. *Journal of Physics C3* (1970) 285

la méthode de Shirley,¹⁷¹ les paramètres suivants :

- Le nombre de composantes individuelles
- L'énergie de liaison de ces composantes
- L'intensité de ces contributions
- Le coefficient γ , proportionnel à la demi-largeur à mi-hauteur des pics
- Le facteur d'asymétrie α

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

1.3. Effets de charge et référence en énergie

L'éjection d'un photoélectron d'une surface conductrice est compensée puisque l'échantillon est à la masse. Par contre, dans le cas d'un échantillon isolant (cas des oxydes), les charges positives résultant de la photo-ionisation ne sont pas complètement neutralisées par les électrons présents dans l'échantillon. L'apparition de ces charges positives à la surface a pour effet de diminuer l'énergie cinétique des photoélectrons, son énergie de liaison apparente sera ainsi plus élevée.

Il convient donc de disposer d'une référence interne. La raie 1s du carbone sp^2 à **284,6 eV** a été utilisée comme référence pour la détermination du décalage dû à l'effet de charge.

1.4. Analyse quantitative

La détermination de l'intensité des pics de photoémission permet de déterminer les concentrations surfaciques relatives des atomes présents dans l'échantillon. Dans le cas, par exemple, d'un échantillon contenant deux éléments A et B, on peut écrire :

$$C_A/C_B = I_A/I_B * \sigma_B/\sigma_A * (E_{cB}/E_{cA})^{1/2} * D_B/D_A * n_B/n_A$$

Avec :

I : surface des pics

σ : section efficace d'ionisation, tabulée par Scofield.¹⁷² Cette dernière détermine le rendement en photoélectrons fourni par chaque niveau électronique et dépend de l'élément et de la nature de l'orbitale.

E_l : énergie de liaison

E_c : énergie cinétique = $h\nu - E_l - W$ avec $h\nu$: Energie des rayons X incidents et W : travail de sortie

D : facteur de transmission de l'appareil dépendant de E_c . On considère que D_B/D_A vaut 1 pour des énergies cinétiques E_{cA} et E_{cB} voisines.

171 S. Kowalczyk, L. Ley, F. McFeely, R. Pollak, D. Shirley, Relative effect of extra-atomic relaxation on auger and binding-energy shift in transition metals and salts. *Physical Review B* 9 n°2 (1974) 381

172 J.H. Scofield, Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8 (1976) 12

N : nombre de passages d'acquisition.

La technique XPS permet de détecter tous les éléments, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, même à l'état de traces puisque la limite de détection est typiquement de 0,1% en volume (soit 10^{20} atomes/cm³). Malgré les diverses précautions prises, la précision des mesures par cette technique est de l'ordre de 10 % relatif.

1.5. Instrumentation

Système de pompage

L'analyse des photoélectrons émis nécessite, pour des problèmes de résolution, de travailler sous ultravide. Les mesures par spectroscopie de photoémission X ont ainsi été réalisées dans une enceinte en acier inoxydable à l'intérieur de laquelle un vide est obtenu grâce à une pompe primaire, puis par l'intermédiaire d'une pompe turbomoléculaire. L'obtention du vide secondaire, de l'ordre de 10^{-9} Torr, est assurée par une pompe ionique.

Source à rayon X (VG Microtech)

Notre appareil est équipé d'une double source utilisant les raies $K\alpha$ de l'aluminium et du magnésium. Nous avons utilisé pour notre étude le rayonnement incident monochromatisé issu de l'aluminium ($h\nu=1486,6$ eV) ou du magnésium ($h\nu=1253,6$ eV).

L'analyseur hémisphérique

Il permet de sélectionner les photoélectrons émis par l'échantillon en fonction de leur énergie cinétique. Son principe est basé sur la déviation des électrons par un champ électrique de façon à faire entrer des paquets d'électrons correspondant à une fenêtre d'énergie aussi étroite que possible à travers les fentes d'entrée d'un multiplicateur d'électrons.

Chambre de traitement

L'enceinte ultravide est équipée d'un sas d'isolement permettant d'effectuer des traitements de l'échantillon comme un bombardement ionique à l'argon.

2. Mesures de surface spécifique et porosimétrie

De manière générale, la surface spécifique, ainsi que la distribution poreuse sont des facteurs déterminants pour l'activité catalytique. La porosité d'un matériau (photo)catalytique peut être contrôlée par son mode de préparation (cristallisation hydrothermale, évaporation ou décomposition d'un composé durant une étape thermique, élimination de porogènes, utilisation de structurants,...). Trois groupes de pores ont été classifiés en fonction de leur taille:

- Les micropores : **taille <2 nm** (et les ultramicropores : taille <0,7 nm),
- Les mésopores : **2 nm < taille <50 nm**,
- Les macropores : **taille > 50 nm**.

2.1. Mesures de surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du solide accessible aux molécules gazeuses. Il s'agit donc de considérer toute la surface réelle de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Le phénomène d'adsorption est réalisé grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface du solide ; ces forces agissent sur les molécules de gaz qui entourent l'échantillon à analyser ; elles se manifestent toujours à des températures basses, quelle que soit la nature chimique des corps en présence.

Les différentes méthodes utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondées sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus généralement connus sous les initiales BET, et datant de 1938.¹⁷³ Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbée en une monocouche complète, puis de calculer le volume occupé par cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation, pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide, dite équation BET, est la suivante :

$$P / [v(P_0 - P)] = [1 / (V_m C)] + [(C - 1) / (V_m C)] P / P_0$$

P = pression à l'équilibre

P₀ = pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai

v = volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression P

V_m = volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une mono-couche moléculaire d'adsorbat

C = constante caractéristique du système gaz – solide étudié

L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : V_m. Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{BET} = (V_m / 22414) N_a \sigma$$

S_{BET} = surface totale de l'échantillon

N_a = nombre d'Avogadro

σ = surface occupée par une molécule de gaz, σ = 0,162 nm² pour N₂ à 77 °K

V_m est déterminé en traçant la courbe P / [v(P₀ - P)] en fonction de P/P₀ qui est une droite :

V_m = 1 / (a + b), où a est le coefficient directeur de la droite et b son ordonnée à l'origine.

La surface spécifique des échantillons a été déterminée à partir de la mesure des isothermes d'adsorption sur un appareil Micrometrics Tristar 3000. Il est nécessaire de procéder à un prétraitement de dégazage du matériau pour nettoyer la surface des molécules adsorbées,

173 S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in molecular layers. Journal of the American Chemical Society 60 (1938) 309

telles que l'eau, le dioxyde de carbone, des composés organiques volatils ou des résidus organiques de synthèse. La plupart des échantillons sont dégazés pendant 6 heures à une température de 250 °C et une pression de 10^{-4} torrs. Après dégazage, les mesures sont effectuées à la température de liquéfaction de l'azote (-196 °C) sous pression atmosphérique. Des mesures volumétriques sont réalisées pour déterminer les quantités d'azote adsorbées en fonction de la pression d'équilibre. Concrètement, l'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption d'azote produit une diminution de la pression du gaz jusqu'à l'établissement de l'équilibre gaz adsorbé/gaz restant.

Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation BET correspondante, qui donne accès à la valeur de la surface spécifique de l'échantillon. Soulignons que l'adsorption complète permet de connaître une caractéristique supplémentaire : **le volume poreux total** de l'échantillon. Le phénomène inverse, la désorption, donne accès à la distribution poreuse de l'échantillon.

2.2. Mesure de la texture poreuse

L'analyse de l'isotherme d'adsorption (volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative) nous renseigne sur la texture poreuse du matériau. Il existe 6 types d'isothermes caractéristiques selon la classification de l'IUPAC, mais quatre sont le plus souvent observés pour la caractérisation de catalyseurs (**Figure II. A-1**).

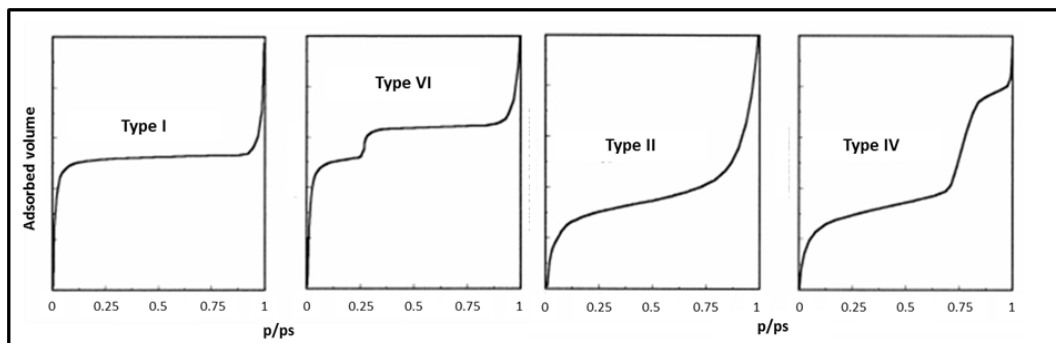


Figure II. A-1 : Les quatre types d'isothermes d'adsorption les plus couramment observés.

L'isotherme de type I : caractérise les solides **microporeux**.

L'adsorption se fait à des pressions relatives basses, due à la forte interaction entre l'adsorbant et les parois des pores.

L'isotherme de type II : caractérise les solides **macroporeux** :

C'est à basse pression relative que la monocouche de molécules d'adsorbats se forme alors qu'à plus haute pression relative, on observe la formation de multicouches de molécules d'adsorbats.

L'isotherme de type IV : caractérise les solides **mésoporeux**.

L'adsorption typiquement macroporeuse se fait à basse pression relative (comme précédemment), puis à haute pression relative ; l'adsorption dans les mésopores conduit à la

formation d'une multicouche puis le phénomène de condensation apparaît, provoquant une forte augmentation du volume d'adsorption.

L'isotherme de type VI : caractérise les solides **ultramicro poreux**.

La désorption est le phénomène opposé à celui de l'adsorption et se produit après saturation de l'adsorbat. Cependant, l'évaporation dans les mésopores se produit à une pression plus basse que celle de la condensation capillaire provoquant une hystérèse (un non chevauchement de la courbe d'adsorption et de désorption). En fonction de la forme des pores, on s'accorde à dénombrer 4 types d'hystérèses caractéristiques nommées H1 à H4 selon la classification IUPAC (**Figure II. A-2**).

Les hystérèses H1 et H2 sont caractéristiques de solides à canaux cylindriques ou formés de particules sphériques consolidées (agrégats) ou non consolidées (agglomérats). La différence entre les deux hystérèses réside dans l'uniformité (H1) des pores ou non (H2). Les hystérèses H3 et H4 sont caractéristiques de solides formés de fentes uniformes (H3) et non uniformes (H4).

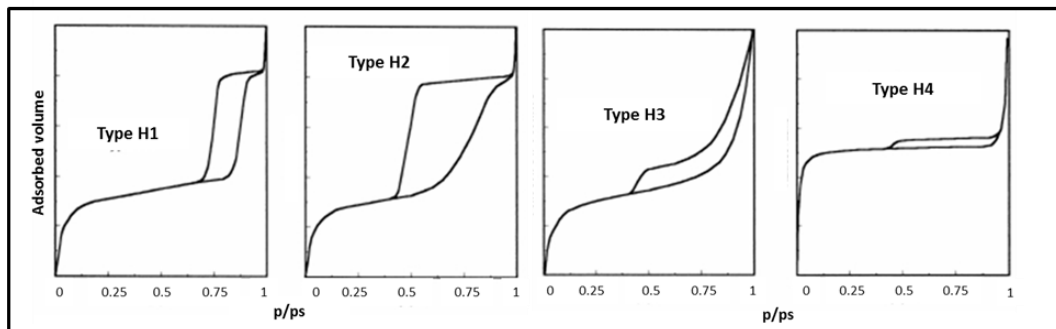
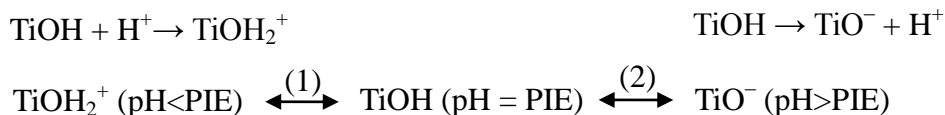


Figure II. A-2 : Les quatre types d'hystérèses

Par ailleurs, la comparaison entre la surface spécifique BET et la surface spécifique obtenue selon la méthode t-plot, qui ne prend pas en compte les micropores, permet d'obtenir une estimation de la contribution microporeuse dans l'échantillon.

3. Mesure du point isoélectrique (PIE) et Zetamétrie

Dans le cas des oxydes, les mesures résultent des propriétés amphotères de surface, qui traduisent le caractère acide ou basique, en fonction du pH.



Cette technique nous permet ainsi d'avoir des informations sur la basicité ou l'acidité de surface de nos échantillons. La mesure du potentiel zeta renseigne sur les charges de surface de particules dispersées en solution. En mesurant la conductivité de la solution en fonction du pH, on peut suivre l'état électrique de la surface des particules. Le point isoélectrique correspond au pH où les charges positives et négatives s'annulent, et la charge de surface devient neutre. En dessous de ce point, on a une surface chargée positivement et au dessus, la

surface est chargée négativement.

4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une méthode d'analyse physico-chimique non destructive qui nous permet de déterminer, entre autres, la cristallinité et la nature des différentes phases cristallines d'un matériau, leurs proportions relatives ainsi que la taille des cristallites.

L'appareil utilisé est un D8 Advance Bruker équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$, de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Les échantillons sont tout d'abord broyés dans un mortier en agate puis déposés et immobilisés sur un support en verre à l'aide d'une solution d'éthanol que l'on évapore avant l'analyse. Le faisceau de rayons X atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté vérifie la loi de Bragg :

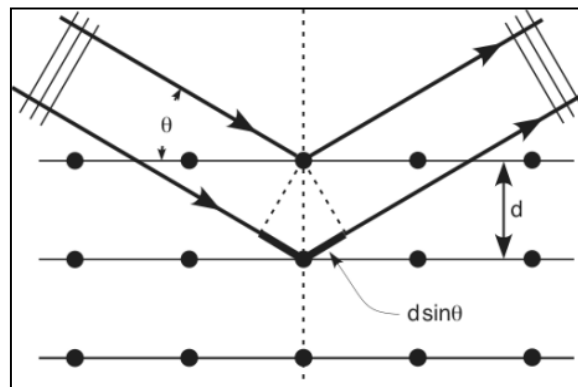


Figure II. A-3 : Principe de la diffraction des rayons X en mode 2θ

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

$2d_{hkl}$: distance entre 2 plans d'indices de Miller hkl , en \AA

θ : angle de Bragg, en degré

n : ordre de diffraction (nombre entier)

λ : longueur d'onde du rayonnement, en \AA

La diffraction des rayons X consiste en l'acquisition des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl)) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode 2θ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support (**Figure II. A-3**). A un angle de diffraction de θ correspond un déplacement de 2θ du compteur sur le diffractogramme. L'enregistrement des diffractogrammes des échantillons à température ambiante est effectué entre 5° et 90° avec un pas de $0,004^\circ$ et un temps de pose égal à 0,5 seconde. Les positions et les intensités des raies observées sur les diffractogrammes sont comparées à celles données par les fiches de référence JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

La formule de Scherrer est une formule utilisée en DRX sur des poudres polycristallines. Elle relie directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristallites (ou domaines de diffraction cohérente) du solide et permet d'en avoir une estimation :

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{b \cos \theta}$$

d_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction hkl , en Å

K : constante de Scherrer, égale à 0,9 lorsque b est la largeur à mi-hauteur

b : largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction, en radian

θ : angle de Bragg, en radian

λ : longueur d'onde du rayonnement, en Å

La moyenne de la taille des cristallites selon les directions (hkl) principales permet d'obtenir une estimation du diamètre moyen d'une cristallite, en considérant cette dernière comme sphérique.

5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la morphologie des matériaux, la forme et les dimensions des solides. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau d'électrons dits primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

L'instrument permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres) d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives.

Nos observations au MEB ont été réalisées à l'IPCMS (Institut de Physique et chimie des Matériaux de Strasbourg) sur un appareil JEOL JSM-6700F.

6. Microscopie électronique à transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission (MET ou TEM en anglais pour *Transmission Electron Microscopy*) est une technique permettant de mettre en évidence la morphologie et la structure des solides étudiés et l'éventuelle présence de défauts cristallins, de déformations, de phases amorphes et cristallisées ; elle permet aussi la détermination des orientations cristallographiques et la détermination des distances inter-plans. Les améliorations les plus récentes des techniques d'émission, de pilotage et de correction des aberrations confèrent au MET une résolution de l'ordre de l'angström (Å), la dimension des atomes. C'est donc une technique extrêmement puissante lorsqu'il s'agit d'observer et de caractériser des objets dont la

taille n'excède pas la dizaine de nanomètres.

Cette microscopie fonctionne selon un mode d'observation en champ clair, c'est-à-dire que l'image est formée en utilisant le faisceau électronique transmis, sans diffraction, à travers l'échantillon. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image dont la résolution peut être nanométrique. Un autre intérêt de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Les échantillons sont observés par transparence, visualisés sur un écran fluorescent afin de pouvoir régler la mise au point. Les clichés sont obtenus ici à l'aide d'une caméra numérique CCD.

L'échantillon finement broyé à l'aide d'un mortier en agate est dispersé dans une solution d'éthanol (dans une cuve à ultra-sons), puis une goutte de la suspension est placée sur une membrane carbonée à trous, elle-même déposée sur une grille en cuivre.

Les clichés de microscopie à transmission ont été obtenus à l'IPCMS sur un microscope Topcon Model EM200B, équipé d'une cathode émettrice en hexaborure de lanthane (LaBa_6), permettant une résolution pointe à pointe de 0,17 nm et d'une fenêtre au béryllium, et opérant à une tension de 200 kV. La longueur de camera est de 7,8 cm et la taille de la sonde est de 1,2 Å.

La microanalyse X (EDX) couplée au MET est un moyen privilégié pour étudier l'homogénéité d'un échantillon. L'appareil utilisé est un spectromètre EDS KEVEX Deltapro Quantum. Nous avons utilisé un faisceau d'analyse large de 200 nm de diamètre pour également connaître la composition globale de l'échantillon.

7. Spectrophotométrie UV-Visible

La technique "classique" de mesure d'absorption de rayonnements UV et visible est généralement appliquée à la transmission/absorption en phase liquide. Le principe de la spectrophotométrie UV-Visible repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme, dans ce cas, de photon. Dans l'état fondamental, un atome ou une molécule se trouve dans son état de plus basse énergie, c'est-à-dire que tous les électrons sont répartis sur des orbitales atomiques de plus basses énergies avec au maximum deux électrons par orbitale. Quand cette matière est soumise à un rayonnement du domaine UV-Vis, où, à température ambiante, elle se trouve dans son état fondamental aussi bien électronique que vibrationnel, les transitions (absorptions) se produisent pour tous les niveaux d'énergie supérieurs permis par les règles de sélection. L'échantillon va donc pouvoir absorber des photons et changer son état énergétique électronique. On comprendra que le nombre de photons absorbés entraîne une diminution en intensité du rayonnement UV-Vis transmis.

Dans notre étude, nous avons cependant utilisé un spectrophotomètre à sphère intégratrice permettant de construire le spectre d'absorption de la lumière UV-Visible d'une poudre solide, par réflexion dans une chambre spécifique. Les spectres d'absorption UV-Vis ont été obtenus sur un spectrophotomètre *Varian CARY 100 SCAN* équipé d'une cellule (sphère intégratrice) à réflectance diffuse *labsphere DRA-CA-30I* (les parois internes sont recouvertes de PTFE,

diamètre de 70mm). La première étape consiste à effectuer un zéro en utilisant une référence (BaSO_4) qui n'absorbe pas dans la zone énergétique à analyser. La poudre à analyser est ensuite déposée dans un porte échantillon spécifique puis analysée par des balayages à des longueurs d'onde comprises entre 800 et 200nm.

8. Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectroscopie infra-rouge (IR)

L'analyse thermogravimétrique, ATG, mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique permet de mesurer, d'une part, la stabilité thermique de l'échantillon, mais également, d'autre part, de déterminer la quantité de produits et de résidus accumulés ou adsorbés à la surface après test catalytique.

Les mesures sont effectuées avec un appareil TGA5000 couplé avec un appareil infra-rouge du type Nicolet iS10 de Thermo Scientific, qui dispose d'une micro-balance avec une sensibilité de l'ordre de $1\mu\text{g}$. L'échantillon est placé dans un creuset situé sur un bras de la balance, puis le système est purgé sous hélium. La température du four est alors progressivement augmentée à raison de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $900\text{ }^\circ\text{C}$ sous atmosphère O_2/N_2 (rapport volumique N_2/O_2 de 80/20 et débit total de $35\text{ ml}/\text{min}$), la balance enregistrant la masse de l'échantillon à intervalles réguliers, à précision d'environ $0,1\mu\text{g}$.

9. Spectroscopie infra-rouge

Cette technique est largement utilisée en chimie pour l'identification des molécules. Les différentes liaisons atomiques formant les molécules possèdent des modes de vibration qui leur sont propres, correspondant à des niveaux d'énergies discrets. Cette technique analytique traite la région infra-rouge du spectre électromagnétique, l'infra-rouge moyen (de 4000 à 400 cm^{-1}). Dans nos mesures, ce sont les gaz émis lors de la montée de température durant les ATG qui sont analysés. Le flux gazeux est irradié par un faisceau IR de longueur d'onde comprise entre $2,5$ et $25\text{ }\mu\text{m}$, ce qui correspond à une fréquence comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . Lorsque l'énergie du faisceau incident est la même que celle de vibration d'une liaison, ce mode d'excitation est activé et la longueur d'onde correspondante n'est pas transmise. Le couplage entre l'ATG et la spectroscopie IR permet d'obtenir la température de désorption des produits accumulés ou adsorbés en surface du catalyseur, de les quantifier avec la perte de masse et de les identifier.

10. Analyse chimiques

Les teneurs en titane, oxygène, tungstène et soufre ont été déterminées par spectrométrie d'émission plasma au *Service Central d'Analyse* du CNRS (Vernaison).

B. Synthèses et caractérisations des matériaux avant test

Comme énoncé précédemment dans la **Partie I : revue bibliographique**, les matériaux unidimensionnels à base de TiO_2 suscitent un grand intérêt pour des applications photocatalytiques, ceci en raison de la combinaison unique de leurs propriétés physico-chimiques, électroniques et de leur surface spécifique importante, comparées aux nanoparticules de morphologie granulaire plus standard. L'activité photocatalytique du TiO_2 dépend de nombreux paramètres, incluant la structure cristallographique, la cristallinité, la surface spécifique, la porosité, la chimie de surface, la présence d'hétéroatomes, le couplage avec d'autres semi-conducteurs, la modification avec des particules métalliques.... La découverte des nanotubes de carbone¹⁷⁴ a engendré un effort de recherche intensif autour des nanostructures unidimensionnelles telles que les nanotubes, nanofils et nanofibres..., ouvrant ainsi une nouvelle voie pour diverses applications. Parmi elles, les nanotubes à base de TiO_2 sont au centre d'importants efforts de recherche et leur préparation ainsi que le mécanisme de leur formation font encore débat. Plus particulièrement, les nanotubes de TiO_2 obtenus par synthèse hydrothermale ont fait l'objet de beaucoup d'attention en raison de leur grande surface disponible comparée à celle de nanotubes de TiO_2 obtenus par méthodes sol-gel ou électrochimique. Leur géométrie tubulaire unidimensionnelle permet un meilleur transfert des électrons le long de la tubulure. De plus, grâce à leur diamètre inférieur au libre parcours moyen des trous (porteurs de charges minoritaires), ces derniers diffusent rapidement vers le milieu par l'intermédiaire de l'interface nanotubes/milieu réactionnel. Il en résulte une meilleure séparation spatiale des charges photogénérées. La combinaison de ces propriétés joue un rôle déterminant dans les réactions photocatalytiques. Il est par conséquent indispensable de synthétiser ces matériaux de manière contrôlée et de les caractériser en détail et le plus finement possible, dans le but d'établir des corrélations entre leurs caractéristiques physico-chimiques et leurs propriétés photocatalytiques. Pour ce faire, nous avons mis en œuvre des techniques complémentaires, de caractérisation du volume et de la surface de ces matériaux, mais aussi d'un point de vue optique.

1. Synthèses des nanotubes de TiO_2 et modifications

1.1. Synthèse hydrothermale

Dans cette étude, le matériau TiO_2 P25 (Evonik) de phases mixtes anatase/rutile (80:20) a été choisi comme précurseur de titane dans les réactions hydrothermales de synthèse des nanotubes. Ce précurseur a été choisi pour sa bonne cristallinité et pour sa taille de particules, comprise entre 20 et 35 nm. En effet d'après la littérature, ces paramètres sont favorables à la formation d'une morphologie tubulaire avec une surface spécifique élevée, pour des durées de synthèse raisonnables (inférieures à 48 h). La recherche bibliographique concernant la synthèse et les propriétés des nanotubes de TiO_2 obtenus par synthèse hydrothermale révèle que, bien que la taille des particules de départ n'ait globalement pas d'effet sur la formation des nanotubes, il faut néanmoins qu'elles soient finement structurées avec des tailles de

¹⁷⁴ S.Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, *Nature* 354 (1991) 56-58

particules inférieures à 50 nm. Cette dernière condition permettrait l'obtention de grandes surfaces spécifiques.^{118,175,176}

En dernier lieu, la poudre commerciale servant de précurseur est peu onéreuse, ce qui permet de synthétiser des quantités importantes de nanotubes à des coûts relativement modérés.

L'originalité de cette synthèse réside dans la mise en œuvre, en autoclave sous pression autogène, d'un processus de **dissolution-cristallisation** en milieu basique concentré et à des températures proches de 130 °C en partant d'une poudre de TiO₂ déjà cristallisée. Néanmoins, les étapes de neutralisation et de rinçage post-synthèse demeurent primordiales.

1.2. Protocole expérimental

Dans une première étape, 3 g du précurseur commercial P25 (Evonik) sont mélangés, dans un autoclave en téflon de 200 mL, à 180 mL de soude concentrée (10 M), suivi d'une agitation mécanique d'une heure à 300 trs/min. L'autoclave est ensuite fermé et chauffé à 130 °C à l'étuve pendant 48 h. Le produit résultant est une suspension pulvérulente qui est ensuite filtrée. La partie solide est dispersée dans un grand volume d'eau distillée (500 mL), auquel quelques gouttes d'une solution de HCl (1M) sont ensuite rajoutées jusqu'à obtention d'un pH = 2. La solution est ensuite agitée pendant 18h, filtrée plusieurs fois sur Büchner et rincée à l'eau distillée jusqu'à neutralité (pH = 6-7). La solution est finalement séchée à l'étuve à 110 °C pendant 10h. La synthèse est achevée par une calcination réalisée à 350 °C pendant 2h avec une rampe de chauffage de 5 °C/min. Ce protocole est résumé sur la **Figure II. B-1**.

118 D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials* 18 (2006) 2807-2824

175 B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, Formation mechanism of TiO₂ nanotubes, *Applied physics letters* 82 (2003) 281-284

176 Y. Guo, N.H. Lee, H.J. Oh, C.R. Yoon, K.S. Park, W.H. Lee, Y. Li, H.G. Lee, K.S. Lee, S.J. Kim, Preparation of titanate nanotube thin film using hydrothermal method. *Thin Solid Films*, 516 (2008) 8363-8371

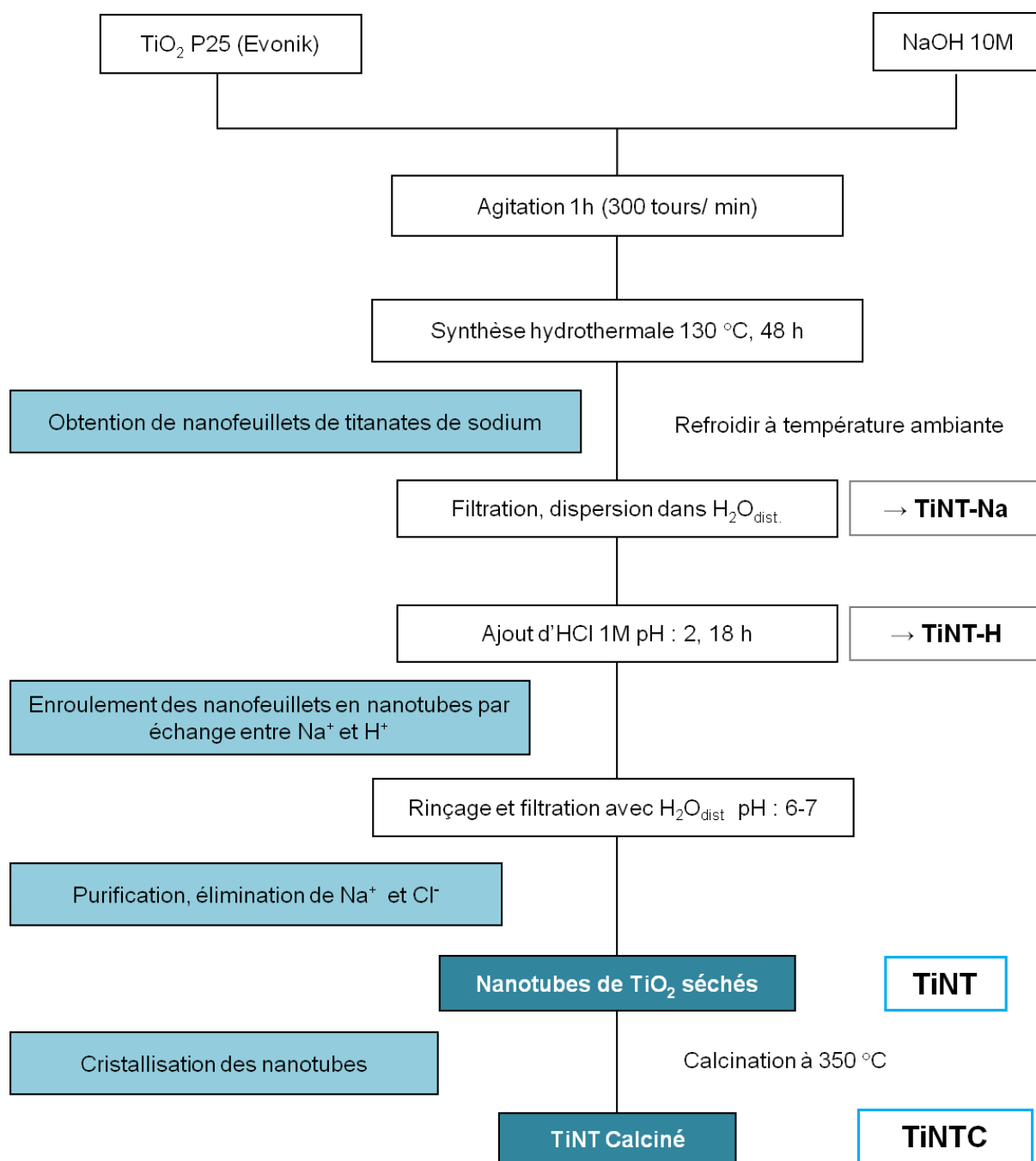


Figure II. B-1 : Principe de la synthèse hydrothermale des nanotubes de TiO_2

1.3. Modification des nanotubes de TiO_2 : couplage avec un autre semi-conducteur : WO_3 ou ZnO

Dans le but d'améliorer leurs performances photocatalytiques, les nanotubes de TiO_2 synthétisés par méthode hydrothermale ont été modifiés par l'ajout d'un autre semi-conducteur tel que WO_3 (bande interdite 2,8-3,0 eV) ou ZnO (bande interdite 3,2 eV).

La formation d'hétérojonctions par couplage intime entre le TiO_2 et WO_3 ou ZnO devrait permettre l'amélioration de la séparation spatiale des charges photogénérées (cf. **Partie I. B. 4.1.2**) et ainsi de réduire la probabilité de leurs recombinaisons, ce qui devrait conduire à un

meilleur rendement. De plus, pour WO₃, ce semi-conducteur possède une bande interdite plus petite que celle de TiO₂ (anatase ou TiO₂ (B)), et peut donc absorber des longueurs d'onde du début du spectre visible. Son association avec TiO₂ pourrait ainsi permettre de sensibiliser ce dernier dans le début du visible (cf. **Figure I. B-8**).

L'un des objectifs de cette approche a consisté (i) à mettre en œuvre et à optimiser une technique de modification adéquate, en l'occurrence l'imprégnation de TiO₂ avec un sel inorganique et (ii) à trouver un optimum concernant la concentration en WO₃ ou ZnO.

1.3.1. Modification avec WO₃

Différents précurseurs contenant du tungstène peuvent être utilisés pour obtenir des matériaux à base de WO₃/TiO₂. Zayim *et al.* ont utilisé de l'hexachlorure de tungstène WCl₆, puis ont calciné le matériau final à 400 °C.¹⁷⁷ Pan *et al.* ont synthétisé le système WO₃/TiO₂ en utilisant un alcoxyde de tungstène, le pentaéthoxyde de tungstène stabilisé dans du 2,4-pentadione¹⁷⁸, alors que Ke *et al.* ont utilisé un sel, le tungstate de sodium Na₂WO₄¹⁷⁹. Ces précurseurs possèdent soit le désavantage d'être très réactifs à l'air ou au contact de l'eau, soit d'être insolubles en milieu aqueux. L'alternative choisie est l'utilisation de paratungstate d'ammonium pentahydraté (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·5H₂O, sel de tungstène moins cher et largement utilisé dans notre laboratoire.^{116,117} Ce sel a la particularité d'être soluble en milieu aqueux et de se décomposer par traitement thermique en WO₃ et en co-produits volatils tels que NO₂, ne laissant aucun résidu à la surface du matériau. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant :

Paratungstate d'ammonium Pentahydraté	Composition	Masse molaire (g/mol)	Densité	CAS	Solubilité
	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	3132,64	2,3	11120-25-5	H ₂ O

Tableau II. B-1 : Principales caractéristiques du paratungstate d'ammonium utilisé lors de la synthèse de WO₃/TiNT

Le protocole de modification des nanotubes avec WO₃ est schématisé dans la **Figure II. B-2**. Deux méthodes d'ajout de WO₃ ont été mises en œuvre et comparées :

(i) l'imprégnation avec le sel de tungstène, **directement sur les nanotubes séchés (TiNT)**, suivie de l'étape de calcination finale sous air pendant 2h à 350 °C ou 380 °C avec une rampe de 5 °C/min pour cristalliser WO₃. Le matériau est noté **(WO₃/TiNT)C** ou **(WO₃/TiNT)C380**, respectivement pour une température de calcination finale de 350 ou 380 °C.

(ii) l'imprégnation avec le sel de tungstène **sur les nanotubes préalablement calcinés à 350**

177 E.O. Zayim, P.Liu, S.H. Lee, C.E. Tracy, J.A. Turner, J.R. Pitts, S.K. Deb, Mesoporous sol-gel WO₃ thin films via poly(styrene-co-allyl-alcohol) copolymer templates. *Solid State Ionics*. 165 (2003) 65-72

178 J.H. Pan, W.I. Lee, Preparation of highly ordered cubic mesoporous WO₃/TiO₂ films and their photocatalytic properties. *Chemistry of Materials*. 18 (2005) 847-853

179 D. Ke, H. Liu, T. Peng, X. Liu, K. Dai, Preparation and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ nanocomposite particles. *Materials Letters* 62 (2008) 447-450

116 V. Keller, P. Bernhardt, F. Garin, Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis* 215 (2003) 129-138

117 V. Keller, F. Garin, Photocatalytic behavior of a new composite ternary system: WO₃/SiC-TiO₂. Effect of the coupling of semiconductors and oxides in photocatalytic oxidation of methylethylketone in the gas phase. *Catalysis Communications*, 4 (2003) 377-383

°C (TiNTC), suivie d'une seconde étape de calcination sous air pendant 2h à 350 °C ou 380 °C avec une rampe de 5 °C/min pour cristalliser WO₃. Le matériau obtenu est noté (WO₃/TiNTC)C ou (WO₃/TiNTC)C380 selon la température de la calcination finale.

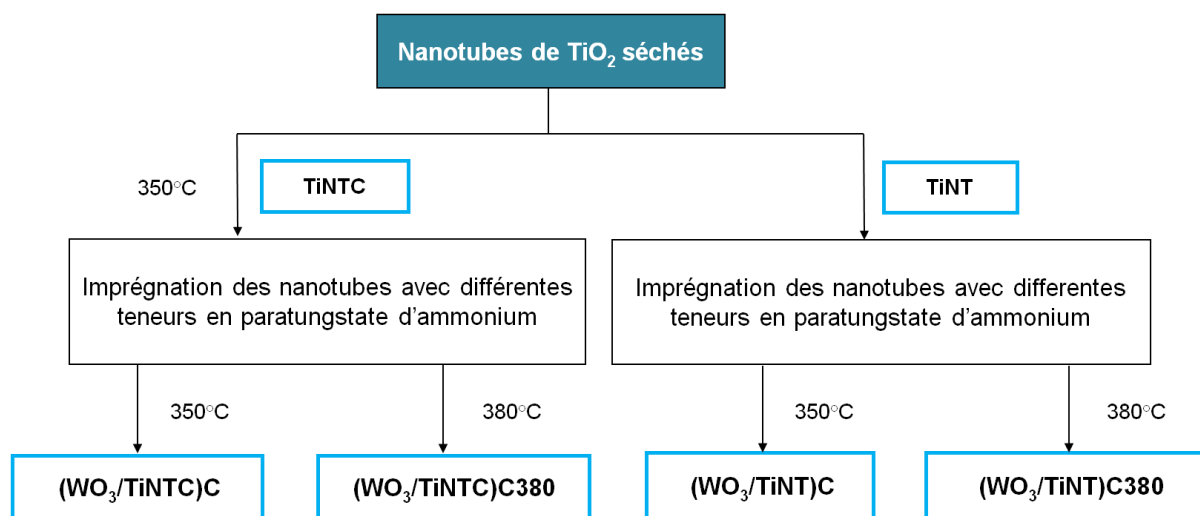


Figure II. B-2 : Principe de la modification des nanotubes de TiO₂ avec WO₃

Objectif : Notre objectif est d'étudier à la fois l'influence du mode de dépôt (sur les nanotubes séchés ou déjà calcinés à 350 °C), de la teneur en WO₃ et de la température de calcination finale.

Les nanotubes de TiO₂ séchés ou déjà calcinés ont ainsi été modifiés avec différentes teneurs massiques en WO₃ : 4, 10, 18 et 48 %. Pour ce faire, les quantités adéquates du sel de paratungstate d'ammonium (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁, 5H₂O, c'est-à-dire 0,047, 0,097, 0,214 et 0,530 g, ont été ajoutées à respectivement 0,953, 0,903, 0,786 et 0,470 g de nanotubes de TiO₂ (pour un total de 1 g de matériau), le tout étant mouillé avec 10 mL d'eau distillée. L'ensemble est agité magnétiquement jusqu'à évaporation du solvant. Le solide résultant est séché à l'étuve à 110 °C pendant une nuit, puis subit une calcination finale à 350 °C ou 380 °C pendant 2h sous air. Pour ce travail, la teneur massique en WO₃ est exprimée par rapport à la masse totale (TiO₂ et WO₃) du catalyseur.

Même si l'on ne peut pas comparer directement une étude ATG réalisée en mode dynamique avec une calcination en mode statique l'analyse ATG d'un échantillon de TiNT, après dépôt du sel de tungstène, confirme qu'après 2 h de calcination à 350 °C le sel d'ammonium doit bien être décomposé (**Figure II. B-3**). Le même comportement a été observé pour l'imprégnation du sel de tungstène sur les nanotubes déjà calcinés (TiNTC) (non présenté ici).

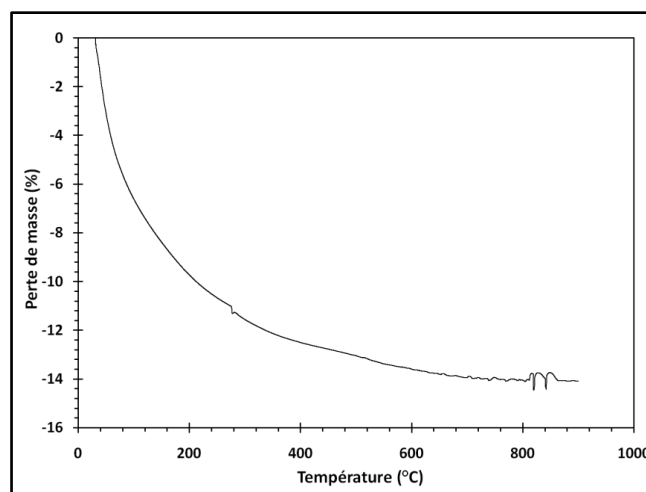


Figure II. B-3 : ATG d'un échantillon de TiNT après imprégnation avec le paratungstate d'ammonium, correspondant à (18%WO₃/TiNT)C

Le **Tableau II. B-2** regroupe les résultats de l'**analyse élémentaire** des échantillons préparés avec différentes teneurs en oxyde de tungstène et montre une bonne adéquation, quelle que soit la méthode d'ajout de WO₃ (non représenté ici pour la série (WO₃/TiNT)C) entre la valeur théorique de tungstène ajoutée et celle obtenue expérimentalement.

N.B. : Une température de calcination finale à 380 °C n'affecte en rien les résultats de l'analyse élémentaire.

Photocatalyseur	Teneur théorique en WO ₃ ajoutée	Teneur expérimentale en WO ₃
(4% WO ₃ /TiNT)C	4 %	4,9 %
(8% WO ₃ /TiNT)C	8 %	7,2 %
(18% WO ₃ /TiNT)C	18 %	17,8 %
(48% WO ₃ /TiNT)C	48 %	51 %

Tableau II. B-2 : Teneurs théoriques et expérimentales des échantillons (WO₃/TiNT)C préparés à différentes teneurs en WO₃

1.3.2. Modification avec ZnO

Contrairement au WO₃, le ZnO a été nettement moins étudié en associant avec TiO₂. Parmi les études sur le ZnO, on peut citer le travail d'Ohshima *et al.* qui ont préparé des catalyseurs à base de particules de ZnO déposées sur du TiO₂ par pulvérisation ultrasonique de particules de TiO₂ (anatase) en suspension dans une solution aqueuse de Zn (NO₃)₂.¹⁸⁰ Wang *et al.* ont aussi choisi ZnO/TiO₂ comme sonocatalyseur en préparant une solution à pH neutre contenant des nanoparticules de ZnO et de TiO₂ placées dans un bain à ultrasons durant 6 min puis calcinées à 500 °C pendant 40 min.¹⁸¹ Zhang *et al.* ont travaillé, quant à eux, sur un film de

¹⁸⁰ K. Ohshima, K. Tsuto, K. Okuyama, N. Tohge, Preparation of ZnO-TiO₂ composite fine particles using the ultrasonic spray pyrolysis method and their characteristics on ultraviolet cutoff, *Aerosol Science and Technology*, 19 (1993) (4) 468-477

¹⁸¹ J. Wang, Z. Jiang, L. Zhang, P. Kang, Y. Xie, Y. Lv, R. Xu, X. Zhang, Sonocatalytic degradation of some dyestuffs and comparison of catalytic activities of nano-sized TiO₂, nano-sized ZnO and composite TiO₂/ZnO powders under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) (2) 225-231

nano-ZnO/TiO₂, préparé par méthode sol-gel ou obtenu par vaporisation sous vide.¹⁸² Liao *et al.* ont utilisé le butoxyde de titane (Ti(OC₄H₉)₄ ou Ti(OBu)₄, 97 %) et le nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂, 6H₂O) comme précurseurs pour former des nanoparticules de ZnO/TiO₂.¹⁸³ Dans notre étude, le nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂, 6H₂O) a été choisi comme précurseur, ses principales caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant :

Nitrate de zinc hexahydraté	Composition	Masse molaire (g/mol)	Densité	CAS
	N ₂ O ₆ Zn, 6H ₂ O	297,49	2,1	10196-18-6

Tableau II. B-3 : Principales caractéristiques du nitrate de zinc utilisé lors de la synthèse de ZnO/TiNT

Ce précurseur a également la particularité de se décomposer assez facilement par traitement thermique. Le protocole de modification des nanotubes avec ZnO est schématisé dans la **Figure II. B-4**. Comme pour les nanotubes modifiés avec WO₃, deux méthodes d'ajout de ZnO ont été mises en œuvre :

- (i) l'imprégnation avec le sel de zinc, **directement sur les nanotubes séchés (TiNT)**, suivie de l'étape de calcination finale sous air pendant 2h à 350 °C avec une rampe de 5 °C/min afin de cristalliser ZnO. Le matériau obtenu est noté **(ZnO/TiNT)C**.
- (ii) l'imprégnation avec le sel de zinc sur **les nanotubes déjà calcinés à 350 °C (TiNTC)**, suivie d'une seconde étape de calcination sous air pendant 2h à 350 °C avec une rampe de 5 °C/min. Le matériau obtenu est noté **(ZnO/TiNTC)C**.

Remarque : Il sera montré par la suite que la calcination finale à 380 °C des échantillons après l'imprégnation du sel de tungstène (que ce soit sur les nanotubes séchés ou sur ceux calcinés à 350 °C) conduit aux mêmes caractéristiques et à des propriétés photocatalytiques globalement plus mauvaises que pour une calcination finale à 350 °C. C'est pourquoi nous avons choisi, dans le cas de l'imprégnation avec le sel de zinc, de ne réaliser la calcination finale qu'à 350 °C.

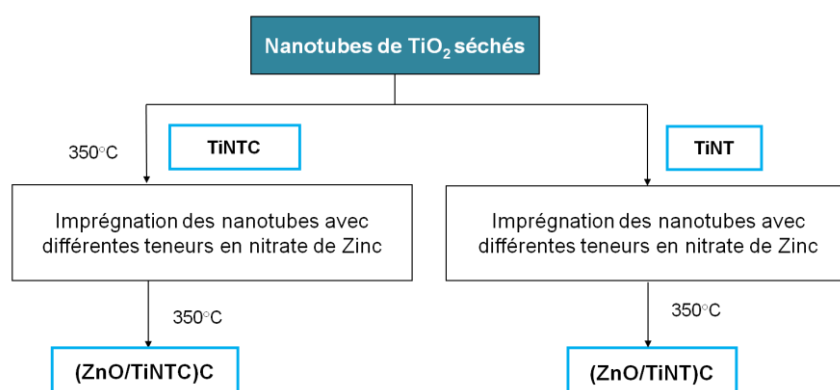


Figure II. B-4 : Principe de la modification des nanotubes de TiO₂ avec ZnO

182 Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, L. Jin, Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand. *Talanta* 73 (2007) (3) 523-528

183 D.L. Liao, C.A. Badour, B.Q. Liao, Preparation of nanosized TiO₂/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 194 (2008) (1) 11-19

Objectif : Dans ce cas, notre objectif est d'étudier l'influence du mode de dépôt (sur les nanotubes séchés ou déjà calcinés à 350 °C) et de la teneur en ZnO.

Les nanotubes de TiO₂ séchés ou déjà calcinés ont été ainsi modifiés avec différentes teneurs massiques en ZnO : 1, 4 et 10 %. Dans ce travail, la teneur massique en ZnO est exprimée par rapport à la masse totale (TiO₂ et ZnO) du catalyseur.

Remarque : On peut remarquer globalement que les teneurs en ZnO sont plus faibles que les teneurs en WO₃, ce qui sera justifié ultérieurement par les tests photocatalytiques.

Pour ce faire, différentes quantités de sel de nitrate de zinc, (Zn(NO₃)₂, 6H₂O), c'est-à-dire 0,034, 0,146 et 0,343 g, ont été ajoutées à 0,966, 0,854 et 0,657 g de nanotubes de TiO₂ (pour un total de 1 g de matériau), l'ensemble étant mouillé avec 10 mL d'eau distillée, puis agité avec un agitateur magnétique jusqu'à évaporation du solvant. Le solide résultant a été séché à l'étuve à 110 °C pendant une nuit, puis calciné à 350 °C pendant 2h sous air. Le **Tableau II. B-4** regroupe les résultats de l'analyse élémentaire des échantillons préparés avec différentes teneurs en oxyde de zinc et montre une bonne adéquation, cela quelle que soit la méthode d'ajout de ZnO (non représenté pour la série (ZnO/TiNT)C), entre la valeur théorique de zinc ajoutée et celle obtenue expérimentalement.

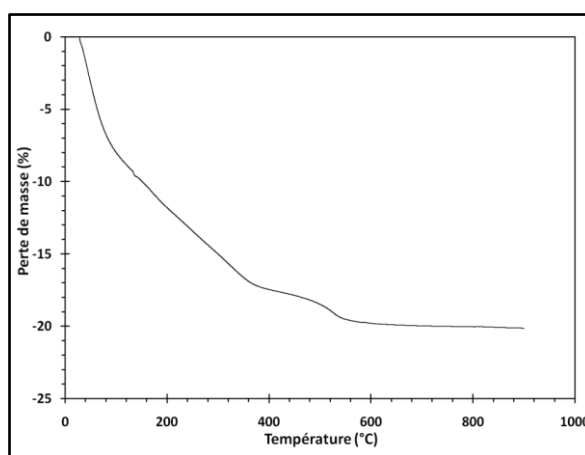


Figure II. B-5 : ATG d'un échantillon de TiNT après imprégnation avec le nitrate de zinc, correspondant à (10%ZnO/TiNT)C

Une analyse ATG d'un échantillon TiNT après imprégnation avec le nitrate de zinc montre que, dans nos conditions expérimentales avec une rampe de 10 °C/min, le précurseur commence à se décomposer à 350 °C pour arriver à une décomposition totale à 520 °C (**Figure II. B-5**). La stabilité morphologique des nanotubes ne permet cependant pas de leur infliger un tel traitement thermique. Nous supposons néanmoins que, dans nos conditions de calcination en mode statique après le dépôt du sel précurseur (rampe de 5 °C/min puis palier à 350 °C pendant 2 h), le sel de zinc a été complètement décomposé, par comparaison avec le mode dynamique des conditions ATG. Cette hypothèse sera confirmée ultérieurement dans le **chapitre II. 5.3** par analyse XPS.

Photocatalyseur	Teneur théorique en ZnO ajoutée	Teneur en ZnO (ISA)
(1%ZnO/TiNT)C	1%	0,9 %
(4%ZnO/TiNT)C	4%	4,3 %
(10%ZnO/TiNT)C	10%	12,0 %

Tableau II. B-4: Teneurs théoriques et teneurs déterminées par ISA pour les échantillons (ZnO/TiNT)C

1.3.3. Récapitulatif des différents échantillons $WO_3/TiNT$ et $ZnO/TiNT$ synthétisés

Les **Tableaux II. B-5**, **II. B-6** et **II. B-7** permettent de lister les différents matériaux synthétisés, leurs conditions de synthèses, ainsi que leur notation.

<i>Catalyseur de départ</i>	<i>Teneur en WO_3</i>	<i>Calcination finale</i>	<i>Annotation</i>
<i>TiNT séché</i>	–	–	<i>TiNT</i>
<i>TiNT calciné 350 °C</i>	–	–	<i>TiNTC</i>
<i>TiNT séché</i>	<i>4% massique</i>	<i>350 °C</i>	<i>(4%WO_3/TiNT)C</i>
<i>TiNT calciné 350 °C</i>	<i>4% massique</i>	<i>350 °C</i>	<i>(4%WO_3/TiNTC)C</i>
<i>TiNT séché</i>	<i>10% massique</i>	<i>350 °C</i>	<i>(10%WO_3/TiNT)C</i>
<i>TiNT calciné 350 °C</i>	<i>10% massique</i>	<i>350 °C</i>	<i>(10%WO_3/TiNTC)C</i>
<i>TiNT séché</i>	<i>18% massique</i>	<i>350 °C</i>	<i>(18%WO_3/TiNT)C</i>
<i>TiNT calciné 350 °C</i>	<i>18 % massique</i>	<i>350 °C</i>	<i>(18%WO_3/TiNTC)C</i>
<i>TiNT séché</i>	<i>48% massique</i>	<i>350 °C</i>	<i>(48%WO_3/TiNT)C</i>
<i>TiNT calciné 350 °C</i>	<i>48 % massique</i>	<i>350 °C</i>	<i>(48%WO_3/TiNTC)C</i>

Tableau II. B-5 : Séries $(WO_3/TiNT)C$ et $(WO_3/TiNTC)C$

<i>Catalyseur de départ</i>	<i>Teneur en WO_3</i>	<i>Calcination finale</i>	<i>Annotation</i>
<i>TiNT séché</i>	–	–	<i>TiNT</i>
<i>TiNT calciné 350 °C</i>	–	–	<i>TiNTC</i>
<i>TiNT séché</i>	<i>4% massique</i>	<i>380 °C</i>	<i>(4%WO_3/TiNT)C380</i>
<i>TiNT calciné 350 °C</i>	<i>4% massique</i>	<i>380 °C</i>	<i>(4%WO_3/TiNTC)C380</i>
<i>TiNT séché</i>	<i>10% massique</i>	<i>380 °C</i>	<i>(10%WO_3/TiNT)C380</i>
<i>TiNT calciné 350 °C</i>	<i>10% massique</i>	<i>380 °C</i>	<i>(10%WO_3/TiNTC)C380</i>
<i>TiNT séché</i>	<i>18% massique</i>	<i>380 °C</i>	<i>(18%WO_3/TiNT)C380</i>
<i>TiNT calciné 350 °C</i>	<i>18 % massique</i>	<i>380 °C</i>	<i>(18%WO_3/TiNTC)C380</i>
<i>TiNT séché</i>	<i>48% massique</i>	<i>380 °C</i>	<i>(48%WO_3/TiNT)C380</i>
<i>TiNT séché</i>	<i>48 % massique</i>	<i>380 °C</i>	<i>(48%WO_3/TiNTC)C380</i>

Tableau II. B-6 : Séries $(WO_3/TiNT)C380$ et $(WO_3/TiNTC)C380$

<i>Catalyseur de départ</i>	<i>Teneur en ZnO</i>	<i>Calcination finale</i>	<i>Annotation</i>
<i>TiNT séché</i>	–	–	<i>TiNT</i>
<i>TiNT calciné 350 °C</i>	–	–	<i>TiNTC</i>
<i>TiNT séché</i>	<i>1 % massique</i>	<i>350 °C</i>	<i>(1%ZnO/TiNT)C</i>
<i>TiNT calciné 350 °C</i>	<i>1 % massique</i>	<i>350 °C</i>	<i>(1%ZnO/TiNTC)C</i>
<i>TiNT séché</i>	<i>4 % massique</i>	<i>350 °C</i>	<i>(4%ZnO/TiNT)C</i>
<i>TiNT calciné 350 °C</i>	<i>4 % massique</i>	<i>350 °C</i>	<i>(4%ZnO/TiNTC)C</i>
<i>TiNT séché</i>	<i>10 % massique</i>	<i>350 °C</i>	<i>(10%ZnO/TiNT)C</i>
<i>TiNT calciné 350 °C</i>	<i>10 % massique</i>	<i>350 °C</i>	<i>(10%ZnO/TiNTC)C</i>

Tableau II. B-7 : Séries (ZnO/TiNT)C et (ZnO/TiNTC)C

2. Caractérisations détaillées des nanotubes de TiO₂ bruts et modifiés

Il est important de caractériser de manière approfondie les matériaux ainsi obtenus pour permettre de corrélérer leurs propriétés physico-chimiques avec (i) les conditions expérimentales de leur synthèse et de leurs modifications et (ii) leurs performances photocatalytiques par la suite. L'objectif de cette démarche est de mieux contrôler la synthèse de ces matériaux afin d'augmenter leurs performances pour des applications bien précises.

Pour ce faire, nous avons mis en œuvre une série de caractérisations de surface, de volume et optique. Parmi les caractérisations spécifiques de la surface du matériau, on peut citer l'XPS, la zetamétrie, les mesures de surfaces spécifiques (BET) et de porosité et parmi les méthodes de caractérisation de volume, nous avons utilisé les microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET) pour la morphologie et la microstructure, et la diffraction des rayons X (DRX). La spectrophotométrie UV-visible a, quant à elle, été utilisée pour identifier les gammes d'absorption spectrale des échantillons.

2.1. Études morphologiques

2.1.1. Les nanotubes non modifiés

La morphologie des nanotubes de TiO₂ synthétisés par voie hydrothermale et séchés a tout d'abord été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB). La **Figure II. B-6** montre la présence de matériaux unidimensionnels de quelques centaines de nanomètres de longueur. On peut remarquer que ces matériaux s'agglomèrent en des amas fibreux qui atteignent quelques microns voire quelques dizaines de microns en formant un enchevêtrement de structures fines. D'après la littérature, ce phénomène d'agglomération est plus marqué dans le cas des nanotubes courts en raison de leur énergie de surface plus importante.¹⁸⁴ Ni la calcination de ces nanostructures à 350 °C ou 380 °C, ni leurs modifications avec WO₃ ou ZnO n'affectent cette morphologie (images MEB non présentées).

¹⁸⁴ S. Yoshikazu, M. Grandcolas, N. Keller, V. Keller, S. Yoshikawa, Preparation and microstructure of titanate nanotube thin films by spray Layer-by-Layer assembly method 1. Agglomerate problem of titanate nanotubes for thin-film processing, Transactions of Materials Research Society of Japan 34 (2009) 545-549

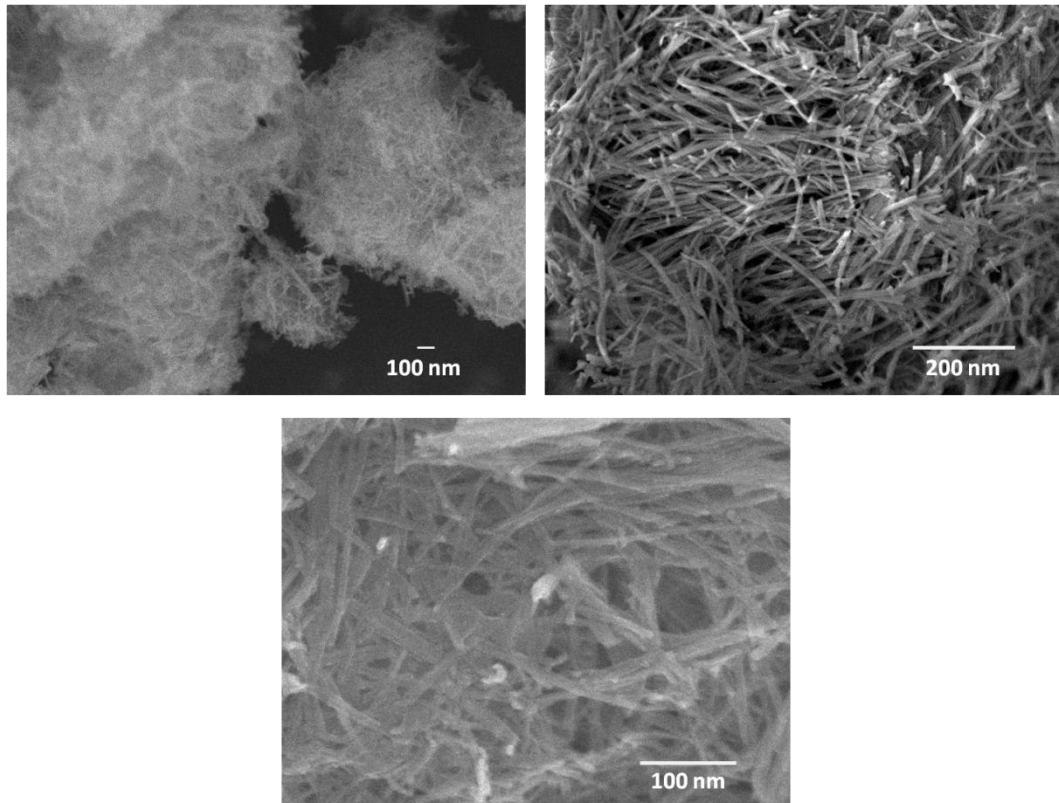


Figure II. B-6: Microscopie électronique à balayage (MEB) d'un échantillon TiNT

Pour avoir plus d'informations sur la morphologie et la structure plus fine des matériaux, les échantillons ont été étudiés par microscopie électronique à transmission (MET) **Figure II. B-7**. Certains travaux rapportent que les nanotubes peuvent être partiellement désagglomérés en les plaçant au bain à ultrasons et en ajoutant quelques gouttes d'ammoniaque.²⁰⁶ Ce traitement est nécessaire pour la réalisation des images en MET, mais dans certains cas, une trop forte agitation aux ultrasons peut casser les nanotubes de TiO_2 . Une agitation aux ultrasons pendant 5 min dans l'éthanol s'est révélée être optimale pour atteindre un bon compromis entre le fait de ne pas abîmer les nanotubes et de pouvoir les désagglomérer suffisamment pour les observer au MET. Néanmoins, malgré cette préparation, les nanotubes restent partiellement agglomérés. La microscopie électronique à transmission confirme la morphologie tubulaire des matériaux, ouverts aux deux extrémités, et avec une longueur de quelques centaines de nanomètres et un diamètre d'une quinzaine de nanomètres pour une épaisseur de parois multicouches d'environ 2-5 nm (**Figure II. B-7, A**). La calcination à 350 °C ne modifie pas leur morphologie tubulaire (**Figure II. B-7, B**), mais semble conduire à des tubes plus courts.

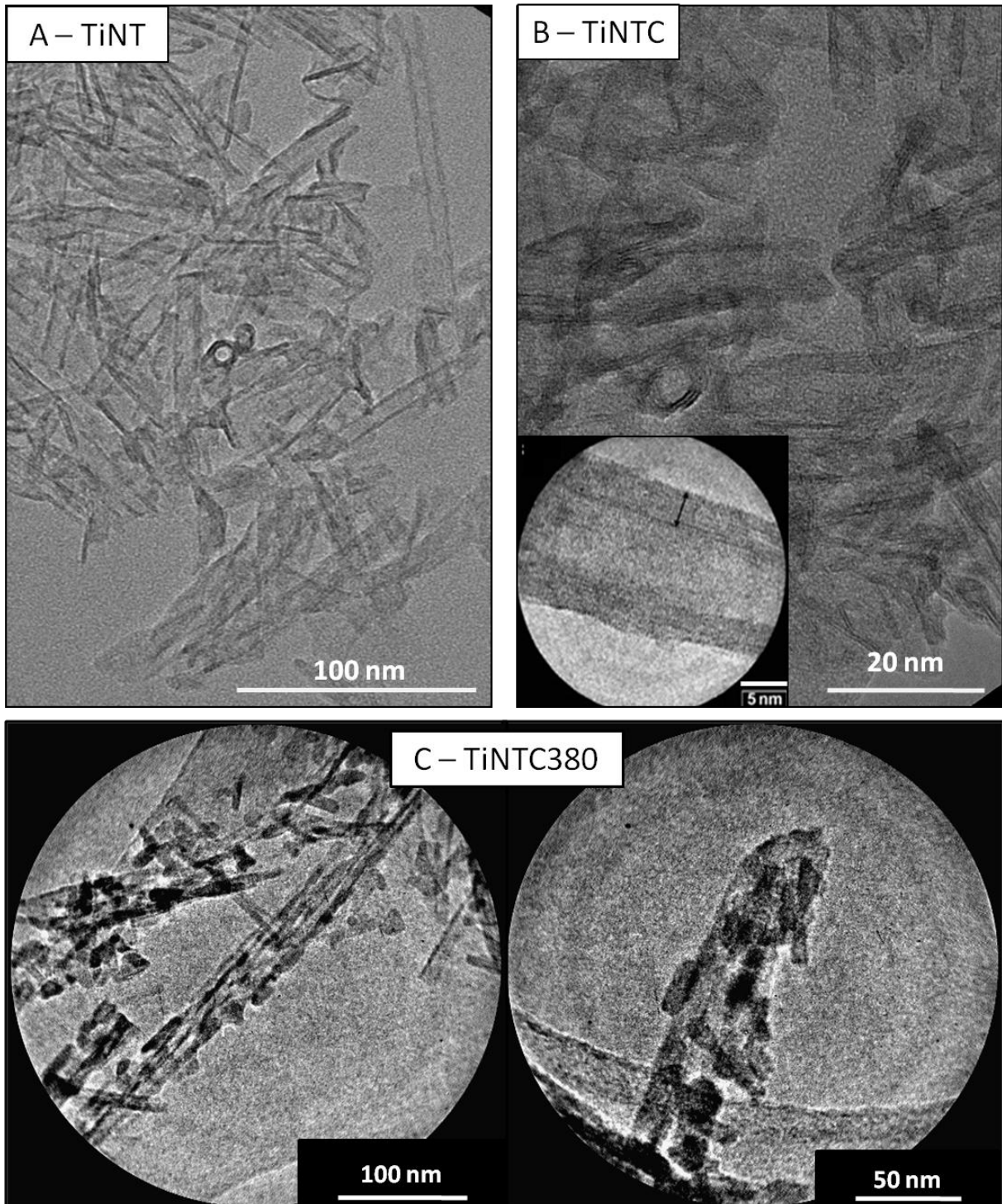


Figure II. B-7 : Microscopie électronique à transmission (MET) des nanotubes de TiO_2 , (A : TiNT, B : TiNTC, C : TiNTC380)

Ces paramètres sont en accord avec les résultats trouvés dans la littérature.¹²⁸ Par contre, une calcination de 2h à 380 °C conduit à une dégradation partielle de la morphologie des tubes (Figure II. B-7, C).

2.1.2. Modification avec WO_3

Les clichés MET correspondant aux nanotubes modifiés avec WO_3 sont représentés sur les images **Figure II. B-8, D, E et F** pour les échantillons contenant respectivement 4, 10 et 48 % de WO_3 et obtenus après imprégnation sur les nanotubes séchés, suivi d'une calcination finale à 350 °C.

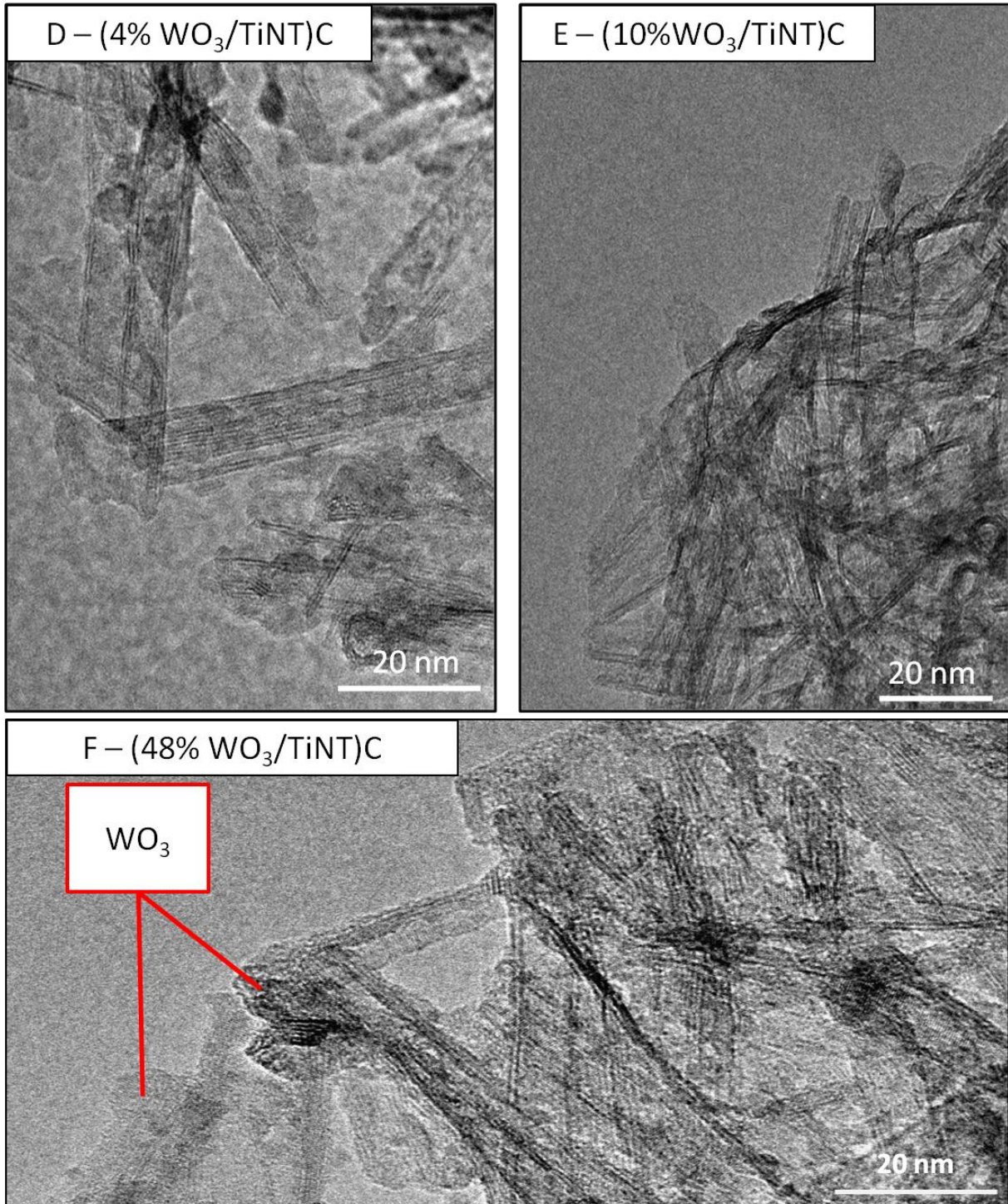


Figure II. B-8: Microscopie électronique à transmission (MET) des nanotubes de TiO_2 , (D : (4% WO_3 /TiNT)C, E: (10% WO_3 /TiNT)C, F : (48% WO_3 /TiNT)C)

Ces images confirment que l'ajout de WO_3 n'a pas d'impact sur la morphologie des nanotubes de TiO_2 . Ces clichés ne semblent montrer la présence de particules de WO_3 que pour la teneur la plus importante en WO_3 , c'est-à-dire 48% massique (**Figure II. B-8, F**), bien que les analyses EDX aient déjà révélées, dans les proportions attendues, la présence de WO_3 pour des teneurs de 4 % et 10 % massiques. Cependant, il apparaît que la présence de WO_3 est très délicate à visualiser. La très forte agglomération des nanotubes de TiO_2 , même après sonication, pourrait expliquer ce phénomène. En effet, pour pouvoir réaliser des observations satisfaisantes en transmission, et vu le caractère très aggloméré de nos échantillons, les observations ont du être effectuées en bordure de membrane. Dans ces conditions d'observation, il semblerait que les particules de WO_3 se trouvent plutôt localisées dans les régions les plus agglomérées de l'échantillon, non transparentes au faisceau d'électron. Ainsi, leur présence en bordure de membrane n'a pu être observée que pour les très fortes teneurs en WO_3 .

Notons que le fait d'imprégner le sel de tungstène sur les nanotubes déjà calcinés à 350 °C (TiNTC) ne change en rien les observations comme en témoigne l'image de la **Figure II. B-9, G** réalisée avec l'échantillon (18% WO_3 /TiNTC)C. Par contre, on peut relever que l'imprégnation avec le sel de tungstène préserve mieux la morphologie des nanotubes ultérieurement calcinés à 380 °C (**Figure II. B-9 H**) en comparaison avec les nanotubes non modifiés et calcinés à 380 °C (**Figure II. B-7 C**).

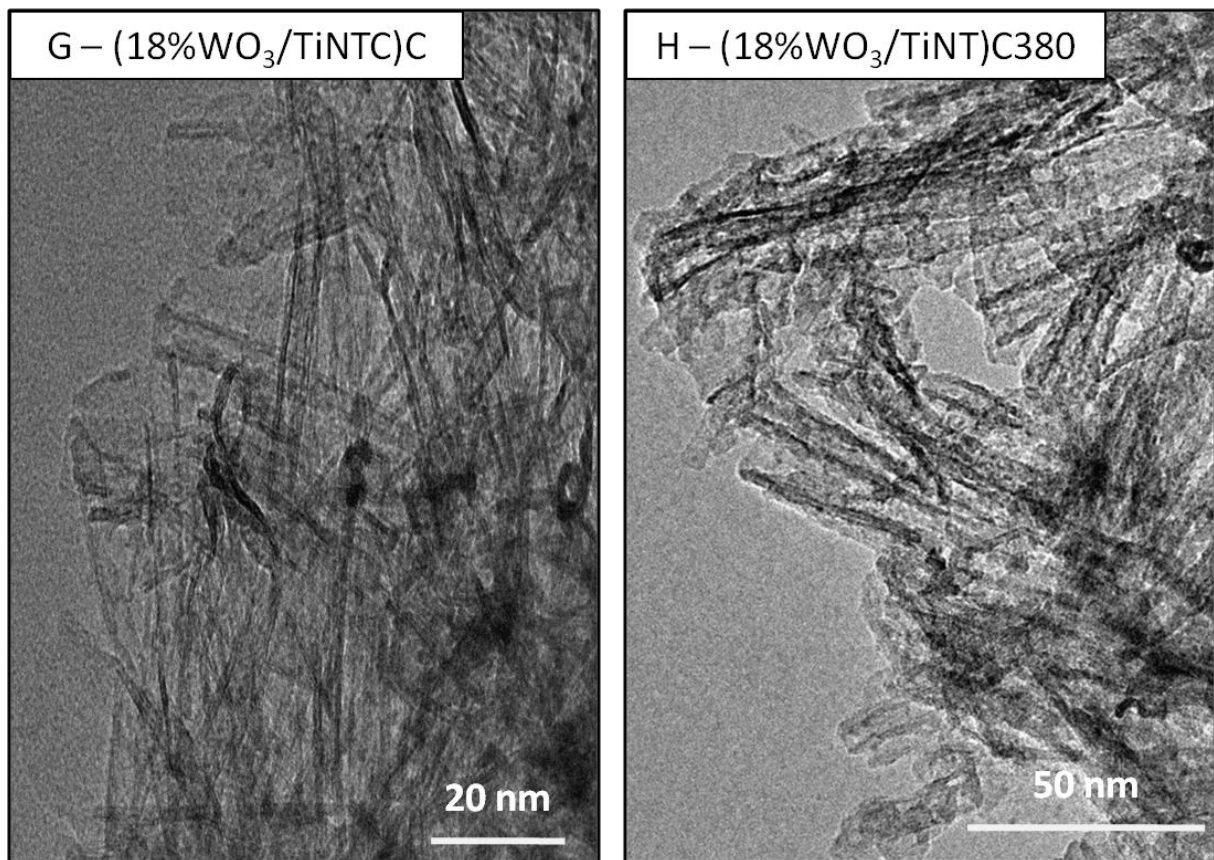
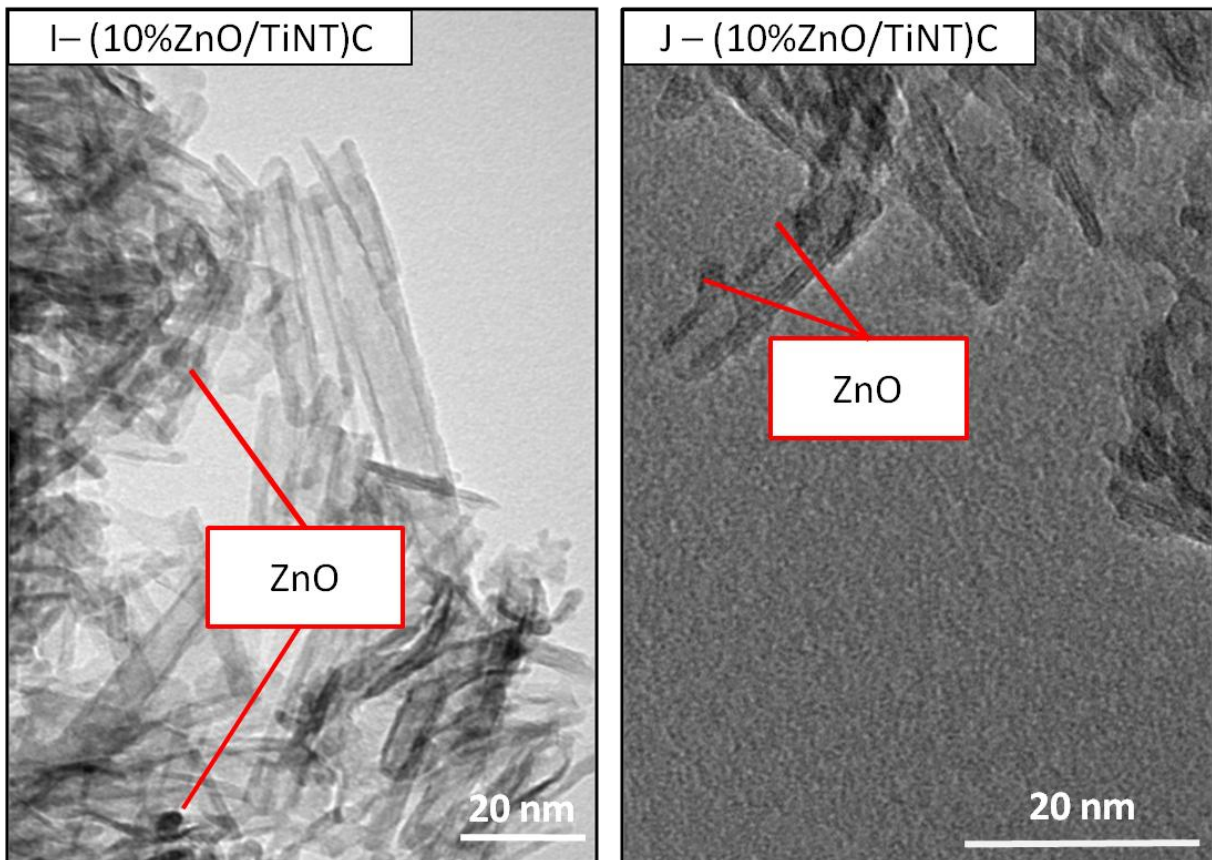


Figure II. B-9: Microscopie électronique à transmission (MET) des nanotubes de TiO_2 , (G: (18% WO_3 /TiNTC)C, H : (18% WO_3 /TiNT)C380)

2.1.3. Modification avec ZnO

Les nanotubes imprégnés avec le sel de zinc présentent globalement les mêmes caractéristiques morphologiques que ceux imprégnés avec WO_3 (**Figure II.B-10, I-L**). Les particules de ZnO semblent un peu mieux visibles sur les clichés MET des échantillons (ZnO/TiNT)C par rapport aux échantillons (WO_3 /TiNT)C à des teneurs bien plus faibles, dès 10 % de ZnO, à des tailles qui semblent bien plus petites.

Là aussi, comme dans le cas des nanotubes modifiés avec WO_3 , l'imprégnation du sel de zinc sur les nanotubes déjà calcinés à 350 °C (série (ZnO/TiNT)C) ne modifie pas leurs caractéristiques observées au MET (images non représentées).



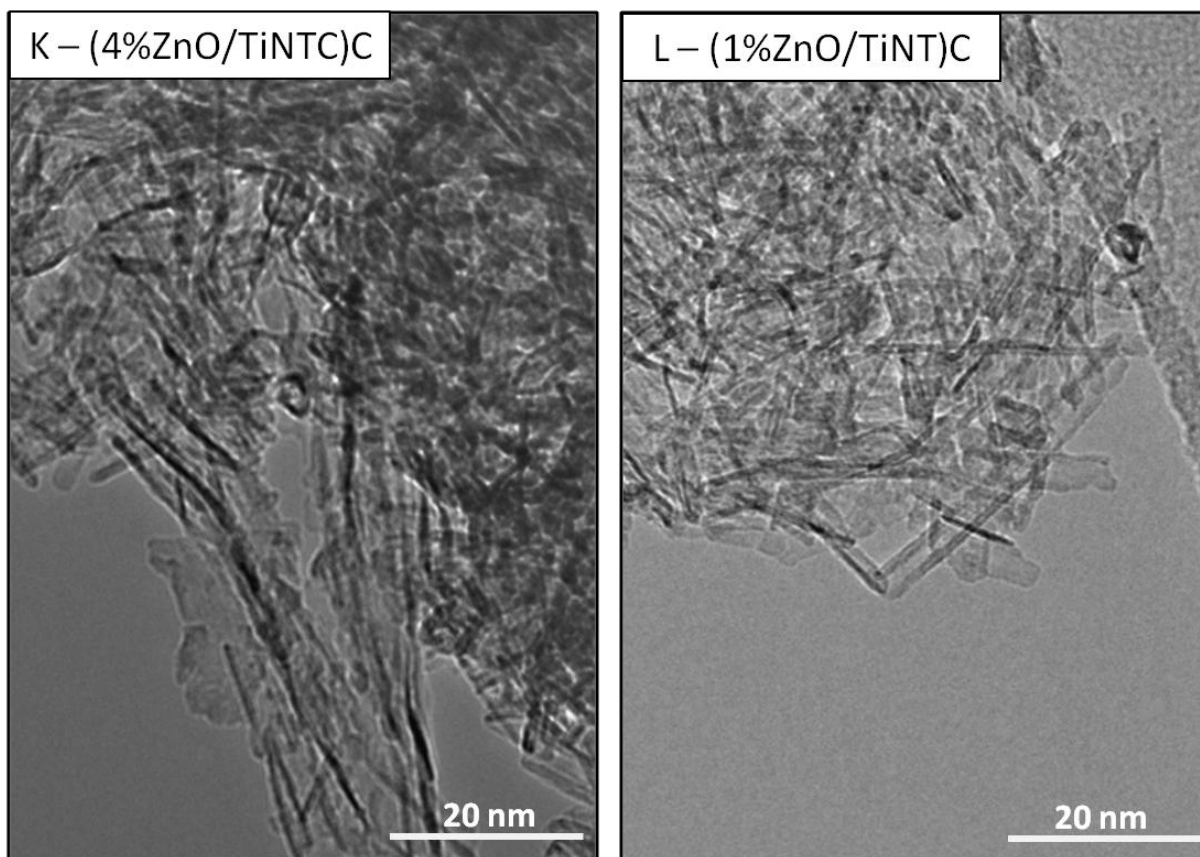


Figure II. B-10 : Microscopie électronique à transmission (MET) des nanotubes de TiO_2 , I, J : $(10\%\text{ZnO}/\text{TiNT})\text{C}$, K: $(4\%\text{ZnO}/\text{TiNT})\text{C}$ et L : $(1\%\text{ZnO}/\text{TiNT})\text{C}$

2.2. Mesure du point isoélectrique

Le point isoélectrique (PIE) est un paramètre important lorsque l'on travaille avec des particules en solution. C'est le cas des photocatalyseurs mis en suspension avant de les déposer sur la paroi interne des réacteurs. Ainsi, le PIE et surtout le potentiel zeta va nous donner des indications quant aux charges de surface de nos matériaux et à leur probabilité d'agglomération en solution. Le PIE correspond au pH d'une solution aqueuse dans laquelle la charge de surface d'un solide devient neutre. Le point isoélectrique représente aussi le pH auquel les nanoparticules en suspension sont le moins stables en raison d'un phénomène d'agrégation plus marqué dû principalement aux liaisons de Van der Waals créées entre les nanoparticules en suspension. En effet, selon la théorie de stabilisation électrostatique en solution,¹⁸⁵ une valeur absolue importante du potentiel zêta conduit à une augmentation des répulsions électrostatiques entre les particules et entraîne ainsi une meilleure stabilité de la suspension.¹⁸⁶ De ce fait, il sera nécessaire pour obtenir un dépôt homogène des nanotubes de TiO_2 et des composites WO_3/TiNT et ZnO/TiNT , de travailler avec une suspension ayant un pH le plus éloigné possible des points isoélectriques. Ces zones dans lesquelles on limite les interactions électrostatiques attractives correspondent à une limitation du phénomène d'agglomération des nanoparticules en suspension. Dans notre cas, cette technique s'appuie

¹⁸⁵ J. Ren, J. Shen, S. C. Lu, *Science and Technology of particles dispersion*, Chemical Industry Press, Beijing (2005) 74-85

¹⁸⁶ H. Zhu, C. Zhang, Y. Tang, J. Wang, B. Ren, Y. Yin, *Preparation and thermal conductivity of suspensions of graphite nanoparticles. Letters to the Editor, Carbon 45 (2007) 203-228*

sur les propriétés amphotères de la surface des oxydes, qui traduisent son caractère acide ou basique en fonction du pH.

Nous avons réalisé les mesures de PIE à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS, Strasbourg, France) sur un ZetaSizer MALVERN à titrage automatique.

2.2.1. Les matériaux non modifiés

Le point isoélectrique des nanotubes de TiO_2 séchés (TiNT) est de 3,2, leur surface est donc acide. Les nanotubes de TiO_2 calcinés à $350\text{ }^\circ\text{C}$ (TiNTC) ont un point isoélectrique de 3,4, légèrement moins acide qu'avant calcination, néanmoins cette variation n'est pas conséquente. Cette légère modification pourrait s'expliquer par une déshydroxylation partielle de la surface des nanotubes suite au traitement thermique à $350\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui rendrait la surface légèrement moins acide. Les nanoparticules de précurseur commercial P25 (Evonik) dont le point isoélectrique est de 6,8 ont une surface proche de la neutralité (**Figure II. B-11**). Le point isoélectrique plus faible observé pour les nanotubes, par rapport à la référence P25, traduit une surface plus acide, liée à la composition même de la surface des nanotubes, due certainement à une quantité plus importante de groupements hydroxyles de surface, favorisée par une surface spécifique largement plus importante.

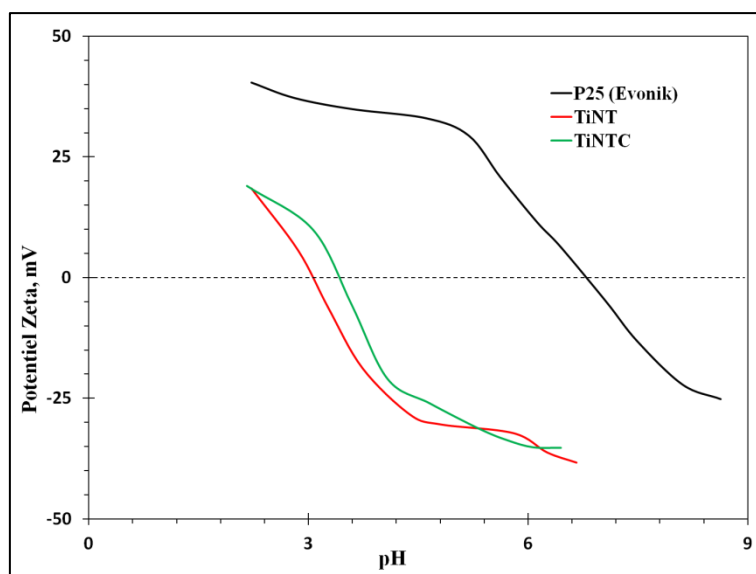


Figure II. B-11 : Potentiel zêta en fonction du pH pour la détermination du point isoélectrique des nanotubes TiNT, TiNTC et de la référence P25.

2.2.2. Les nanotubes modifiés avec WO_3

La **Figure II. B-12** présente les points isoélectriques des différents catalyseurs en fonction de la teneur en WO_3 lorsque l'ajout de WO_3 a été réalisé sur les nanotubes séchés (série $(\text{WO}_3/\text{TiNT})\text{C}$). L'oxyde de tungstène est utilisé depuis longtemps en catalyse hétérogène pour son pouvoir acidifiant de surface.¹⁸⁷ Le point isoélectrique de cet oxyde seul a été évalué

¹⁸⁷ L.H. Gielgens, M.G.H. Vankampen, M.M. Broek, R. Vanhardeveld, V. Ponc, Skeletal Isomerization of 1-Butene on Tungsten Oxide Catalysts, *Journal of Catalysis* 154 (1995) 201-207

entre 0,2 et 0,5,¹⁸⁸ c'est donc un oxyde acide. Globalement, lorsque la quantité de WO₃ ajoutée sur les nanotubes de TiO₂ augmente, le point isoélectrique du catalyseur modifié se déplace vers les pH acides et plus proches du point isoélectrique de l'oxyde de tungstène pur. Le point isoélectrique de l'échantillon (48%WO₃/TiNT)C étant trop bas, il n'a pas pu être mesuré dans nos conditions d'analyse. Les mesures réalisées sur la série (WO₃/TiNTC)C, lorsque l'imprégnation a été effectuée sur les nanotubes déjà calcinés, présentent sensiblement les mêmes résultats (**Tableau II. B-8**).

Catalyseur	PIE	Catalyseur	PIE
TiNT	3,2	TiNTC	3,4
(4% WO ₃ /TiNT)C	2,8	(4% WO ₃ /TiNTC)C	2,8
(10% WO ₃ /TiNT)C	2,9	(10% WO ₃ /TiNTC)C	2,6
(18% WO ₃ /TiNT)C	2,2	(18% WO ₃ /TiNTC)C	2,1
(48% WO ₃ /TiNT)C	<2	(48% WO ₃ /TiNTC)C	<2
P25	6,8	WO ₃	2,4

Tableau II. B-8 : Valeurs de PIE pour P25, TiNT, TiNTC, WO₃, et pour les séries de (WO₃/TiNT)C et (WO₃/TiNTC)C

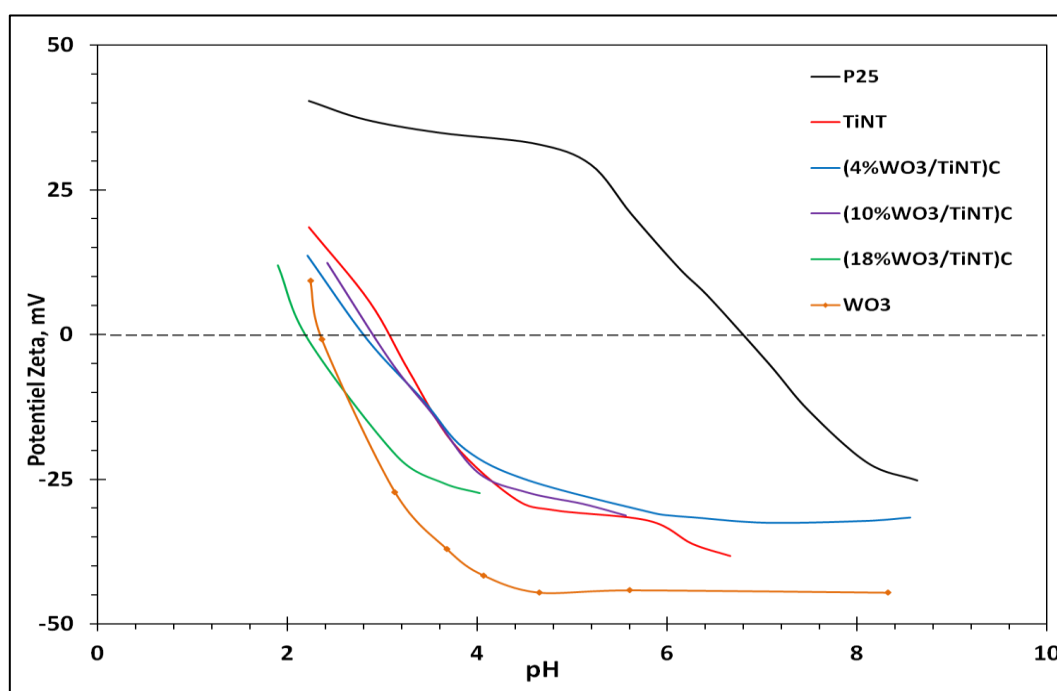


Figure II. B-12 : Potentiel zêta en fonction du pH pour la détermination du point isoélectrique pour les nanotubes modifiés avec WO₃. Exemple de la série (WO₃/TiNT)C

Ainsi, pour les nanotubes de TiO₂ et les composites WO₃/TiNT, il sera nécessaire de les mettre en suspension à des pH en dessous de 2 ou au dessus de 6, avant de les déposer sur la paroi du réacteur. Nous avons choisi de travailler à pH=7.

188 M. Kosmulski, *Chemical Properties of Material Surfaces*, Marcel Dekker, New York (2001)

2.2.3. Les nanotubes modifiés avec ZnO

La **Figure II. B-13** présente les points isoélectriques des différents catalyseurs modifiés par ZnO en fonction de la quantité de ZnO déposée pour la série (ZnO/TiNT)C. Le point isoélectrique de l'oxyde de zinc massif, mesuré à pH 8, indique que sa surface est légèrement basique. En modifiant les nanotubes de TiO₂ par ajout de ZnO, que ce soit sur la série (ZnO/TiNT)C ou (ZnO/TiNTC)C (**Tableau II. B-9**), le point isoélectrique se déplace vers des pH plus basiques. Néanmoins, ces valeurs ne dépassent jamais 4,2, très loin de la valeur mesurée sur ZnO massif. Là aussi, comme dans le cas des nanotubes modifiés avec WO₃, il faut travailler avec une suspension ayant soit un pH inférieur à 2, soit supérieur à 6. Par conséquent, le dépôt de nos photocatalyseurs sur la paroi interne du réacteur a été réalisé avec une suspension dont le pH a été ajusté à 7.

Catalyseur	PIE	Catalyseur	PIE
(1%ZnO/TiNT)C	3,6	(1%ZnO/TiNTC)C	3,9
(4%ZnO/TiNT)C	3,9	(4%ZnO/TiNTC)C	4,2
(10%ZnO/TiNT)C	3,7	(10%ZnO/TiNTC)C	3,9
TiNT	3,2	ZnO	8,0

Tableau II. B-9 : Valeurs de PIE pour TiNT, ZnO et pour les séries de (ZnO/TiNT)C et (ZnO/TiNTC)C

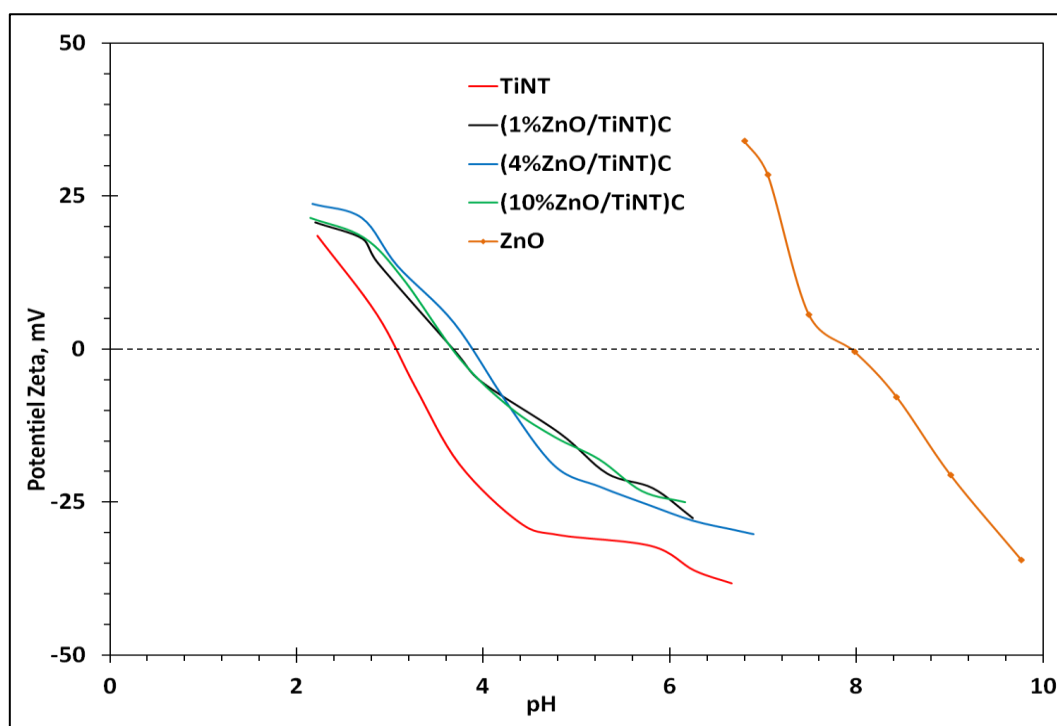


Figure II. B-13 : Potentiel zêta en fonction du pH pour la détermination du point isoélectrique des nanotubes modifiés avec ZnO. Exemple de la série (ZnO/TiNT)C

2.3. Structure cristallographique

2.3.1. Structure cristallographique des nanotubes non modifiés

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux synthétisés par voie hydrothermale après séchage et calcination sont présentés dans la **Figure II. B-14**. On peut tout d'abord observer qu'il n'y a apparemment aucune différence de cristallinité entre l'échantillon séché et celui calciné à 350 °C. Pour comparaison, nous avons également représenté le diffractogramme d'un échantillon calciné à 380 °C, qui ne présente pas vraiment une meilleure cristallinité. Les diffractogrammes des matériaux synthétisés par voie hydrothermale séchés et calcinés à 350 °C présentent les pics caractéristiques de la structure du TiO₂(B), situés à 24,4 ° et 48,5 °, correspondant respectivement aux plans (110) et (020).^{76,189} Même si les deux pics du TiO₂(B) sont très proches de ceux du TiO₂ anatase situé à 24,8 ° et 48,3 °, correspondant respectivement aux plans cristallins (110) et (020),¹⁹⁰ la discrimination entre les deux phases peut se faire en considérant le massif élargi à 29,6 ° que l'on ne peut attribuer qu'au plan (111) du TiO₂ (B) et qui est absent dans la structure anatase. Donc, bien que cette zone soit un massif relativement mal défini, elle ne peut coïncider qu'avec la phase TiO₂ (B). Néanmoins, à ce stade, on ne peut pas exclure la présence de TiO₂ anatase, surtout pour l'échantillon TiNTC380, pour lequel la position de la raie principale se trouve à des angles de diffraction un peu plus élevés que pour TiNT et TiNTC.

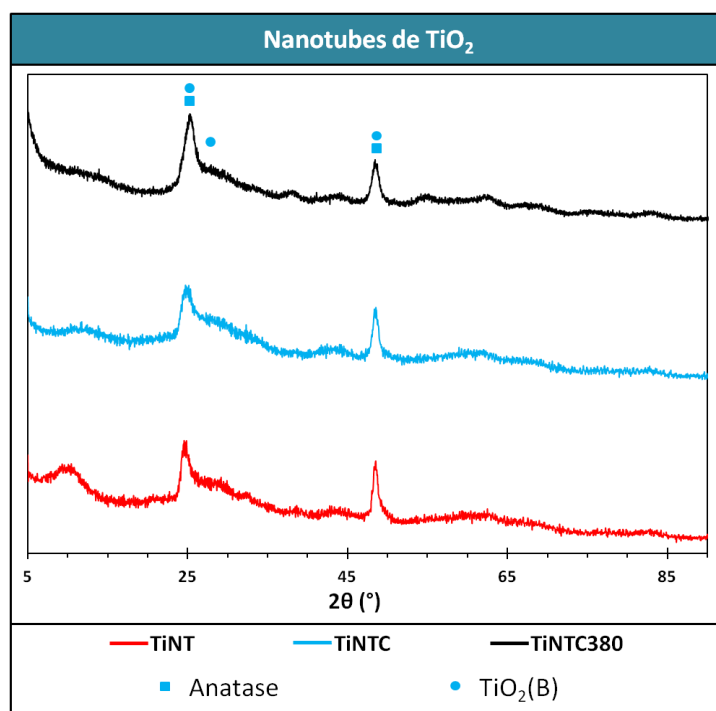


Figure II. B-14 : Diffractogrammes de rayons X des nanotubes de TiO₂ calcinés à 350 °C (TiNTC), à 380 °C (TiNTC380) et non calcinées (TiNT)

76 A.R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P.G. Bruce, TiO₂-B nanowires. *Angewandte Chemie-International Edition* 43 (2004) (17) 2286-2288

189 H.L. Kuo, C.Y. Kuo, C.H. Liu, J.H. Chao, C.H. Lin, A highly active bi-crystalline photocatalyst consisting of TiO₂ (B) nanotube and anatase particle for producing H₂ gas from neat ethanol, *Catalysis Letters*, 113 (2007) 7-12

190 J.G. Yu, H.G. Yu, B. Cheng, X.J. Zhao, Q.J. Zhang, Preparation and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO₂ nanofibers by a hydrothermal method, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182 (2006) 121-127

2.3.2. Structure cristallographique des nanotubes modifiés

2.3.2.1. Structure cristallographique des nanotubes modifiés avec WO₃

Influence de la teneur en WO₃ et de la méthode d'imprégnation : En étudiant les diffractogrammes de rayons X des nanotubes modifiés avec l'oxyde de tungstène (**Figure II. B-15**) aucun pic de diffraction de WO₃ n'a été observé sur les échantillons avec 4%, 10% et 18% de WO₃ et ceci, quelle que soit la manière dont le sel de tungstène a été déposé, sur les nanotubes séchés (**Figure II. B-15, gauche**), ou sur ceux déjà calcinés à 350 °C (**Figure II. B-15, droite**). Nous avons constaté l'absence de pics de diffraction, même pour des durées d'acquisition bien plus importantes, pour les matériaux possédant 10 et 18% massique de WO₃. Nous pouvons supposer, à ce stade, pour les teneurs relativement importantes de 10 et 18% de WO₃, soit que les cristallites de WO₃ sont trop petites, soit qu'elles ne sont pas cristallisées. Néanmoins, lorsque le pourcentage d'oxyde de tungstène augmente à 48%, les pics caractéristiques de l'oxyde de tungstène sont détectés avec des raies principales à 12,8 °, 23,6 ° et 48,3 °, correspondant respectivement à la diffraction des plans (011), (200) et (201) du trioxyde de tungstène WO₃ hexagonal.^{191,192} Sur cet échantillon la taille moyenne des cristallites de WO₃, estimée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie la plus intense en utilisant l'équation de Debye Scherrer, a été estimée à environ 26 nm. On peut noter par ailleurs que l'imprégnation du sel de tungstène sur des nanotubes déjà cristallisés conduit à une bien meilleure cristallisation de WO₃ que sur les nanotubes juste séchés (**Figure II. B-15, droite**). Ceci nous permet de supposer que l'interaction entre le précurseur de WO₃ et les nanotubes de TiO₂ est plus forte, lorsque les nanotubes ne sont pas pré-calcinés, limitant ainsi la cristallisation de WO₃.

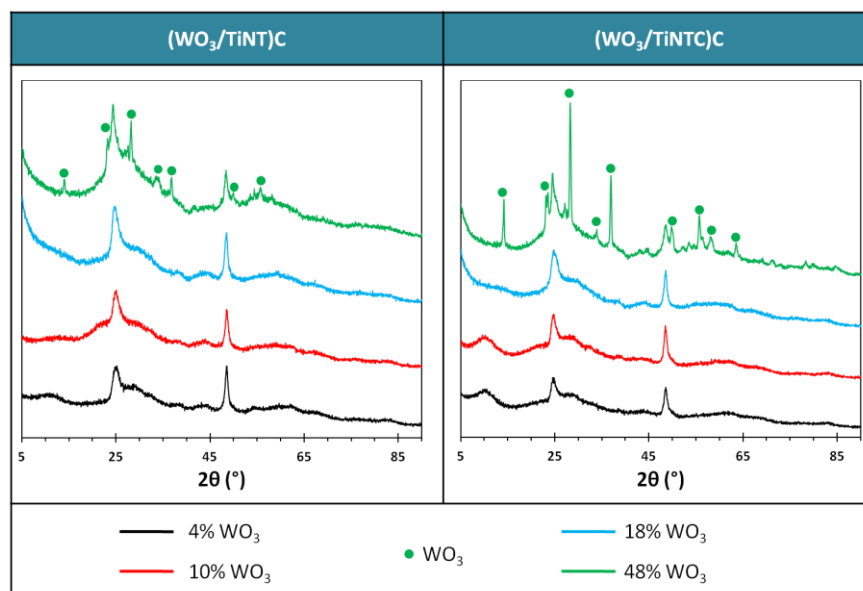


Figure II. B-15 : Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs (WO₃/TiNT)C (gauche) et (WO₃/TiNT)C (droite)

191 V. Puddu, R. Mokaya, G.L. Puma, Novel one step hydrothermal synthesis of TiO₂/WO₃ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity, *Chemical Communications* 45 (2007) 4749-4751

192 Z.J. Gu, H.Q. Li, T.Y. Zhai, W.S. Yang, Y.Y. Xia, Y. Ma, J.N. Yao, Large-scale synthesis of single-crystal hexagonal tungsten trioxidenanowires and electrochemical lithium intercalation into the nanocrystals *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 98-105

Influence de la température de calcination finale : Sur la **Figure II. B-16**, des catalyseurs avec deux teneurs en WO_3 identiques mais calcinés en dernière étape à $380\text{ }^\circ\text{C}$, ont été comparés avec les mêmes catalyseurs mais calcinés finalement à $350\text{ }^\circ\text{C}$. Ils sont notés **(18% WO_3/TiNT)C380** et **(48% WO_3/TiNT)C380** lorsque l'imprégnation réalisée sur les nanotubes séchés puis calcinés à $380\text{ }^\circ\text{C}$, et **(18% WO_3/TiNTC)C380** et **(48% WO_3/TiNTC)C380** lorsque l'imprégnation est réalisée sur les nanotubes déjà calcinés à $350\text{ }^\circ\text{C}$, suivie d'une calcination finale à $380\text{ }^\circ\text{C}$.

Les diffractogrammes de rayon X correspondant aux matériaux avec 18% WO_3 sont identiques pour des températures de calcination finale de 350 et $380\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figure II. B-16, gauche**), en termes de cristallinité des nanotubes de TiO_2 et d'absence de pics correspondant à la diffraction de WO_3 . Des études antérieures réalisées au laboratoire sur d'autres supports ont révélé qu'une température de calcination de $380\text{ }^\circ\text{C}$ était suffisante à l'obtention de WO_3 cristallisé.¹⁹³ Dans notre cas, il est possible que le support constitué de nanotubes de TiO_2 conduisent à une interaction WO_3 -support (ou précurseur de WO_3 -support) suffisamment forte pour décaler la température de calcination de WO_3 vers des valeurs plus élevées. Malheureusement, les températures de calcination supérieures n'ont pu être testées car elles entraînent une dégradation de la morphologie des nanotubes (*cf.* **Figure II. B-7 C**). On peut aussi avancer l'hypothèse que l'absence de pics de diffraction de WO_3 pour des teneurs inférieures à 48 % soit due à une taille de particules trop petite plutôt qu'à leur non cristallinité.

Par ailleurs, les diffractogrammes des échantillons avec 48 % de WO_3 (**Figure II. B-16, droite**) présentent les pics caractéristiques du WO_3 . Les diffractogrammes correspondant aux matériaux avec 48 % de WO_3 imprégnés sur les nanotubes de TiO_2 séchés **(48% WO_3/TiNT)C380** sont moins intenses que les échantillons avec 48 % de WO_3 imprégnés sur les nanotubes de TiO_2 déjà pré-calcinés à $350\text{ }^\circ\text{C}$ **(48% WO_3/TiNTC)C380**. Ceci semble indépendant de la température de calcination finale, car le même phénomène a déjà été observé précédemment pour une calcination finale à $350\text{ }^\circ\text{C}$. Comme précédemment (**Figure II. B-15 gauche**) on peut avancer l'hypothèse que l'interaction WO_3 -nanotubes de TiO_2 séchés (ou avec le précurseur de WO_3) est plus forte que celle avec les nanotubes de TiO_2 calcinés à $350\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui rend la cristallisation de WO_3 plus difficile, que ce soit pour une calcination finale à 350 ou à $380\text{ }^\circ\text{C}$. Par ailleurs, la température de calcination finale de $380\text{ }^\circ\text{C}$ ne semble pas améliorer la cristallinité de WO_3 .

¹⁹³ F. Di Gregorio, N. Keller, V. Keller, Activation and isomerization of hydrocarbons over WO_3/ZrO_2 catalysts: II. Influence of tungsten loading on catalytic activity: Mechanistic studies and correlation with surface reducibility and tungsten surface species, *Journal of Catalysis*, 256 (2008) 159-171

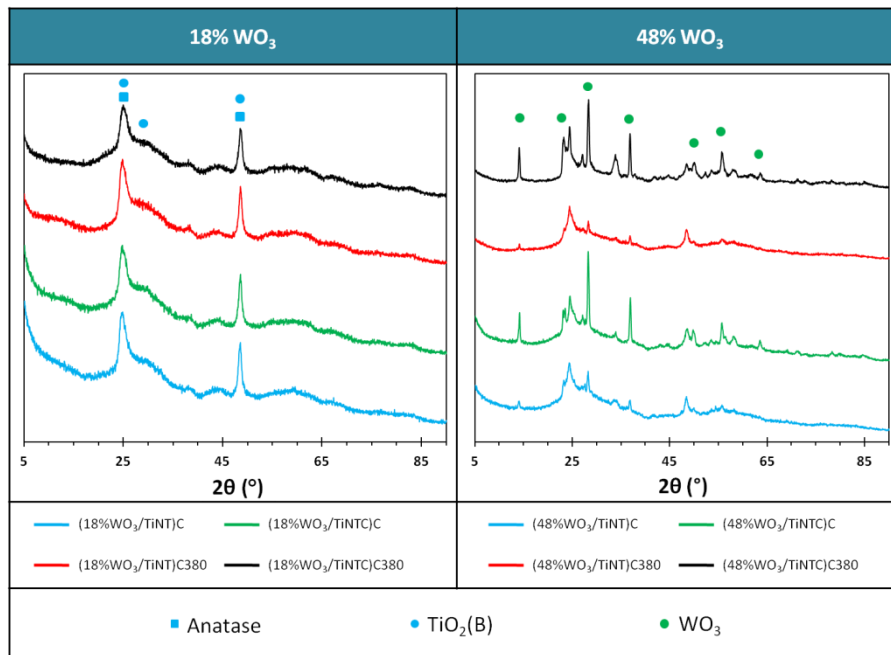


Figure II. B-16 : Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs $(WO_3/TiNT)C$, $(WO_3/TiNT)C_{380}$ et $(WO_3/TiNT)C_{380}$

2.3.2.2. Structure cristallographique des nanotubes modifiés avec ZnO

D'après la littérature, les diffractogrammes de rayons X de ZnO présentent une raie principale à $34,5^\circ$ et deux raies plus faibles à $31,9^\circ$ et $36,5^\circ$, respectivement attribuées aux plans (002), (100) et (101).²¹⁴ En étudiant les diffractogrammes des nanotubes modifiés avec l'oxyde de zinc (**Figure II. B-17**), aucun pic de diffraction de ZnO n'a été observé sur les échantillons avec 1%, 4% et 10% de ZnO, ceci quelle que soit la méthode d'imprégnation. Les teneurs en ZnO étudiées limitées à 10% de ZnO, sont peut-être en dessous de la limite de détection de la technique de DRX, en dehors de toutes considérations de cristallinité ou de taille de particules.

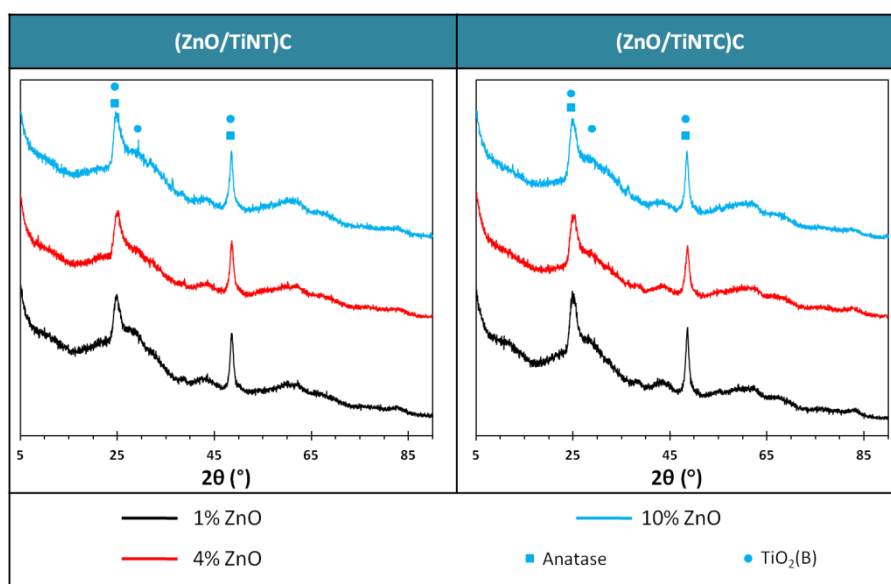


Figure II. B-17 : Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs $(ZnO/TiNT)C$ (gauche) et $(ZnO/TiNT)C$ (droite)

2.4. Surface spécifique et porosimétrie

2.4.1. Les nanotubes non modifiés

L'analyse des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote (**Figure II. B-18**) sur la structure poreuse des nanotubes de TiO₂ séchés (TiNT) et calcinés (TiNTC) montre un caractère poreux composite entre le type II (macroporeux) et le type IV (mésoporeux) et une boucle d'hysteresis également composite, mais avec une très forte composante de type H3, caractéristique de canaux cylindriques ou de fentes uniformes, ce qui peut correspondre au canal interne des nanotubes. L'isotherme obtenue avec l'azote permet d'accéder aux mésopores ainsi qu'aux petits macropores, soit au total globalement des tailles de pores comprises entre 2 et 100 nm.

De manière générale, le caractère composite des isothermes résulte du fait qu'hormis les mésopores de faibles tailles (canaux des tubes), la distribution des mésopores est très large, s'étendant jusqu'aux macropores de petites tailles.

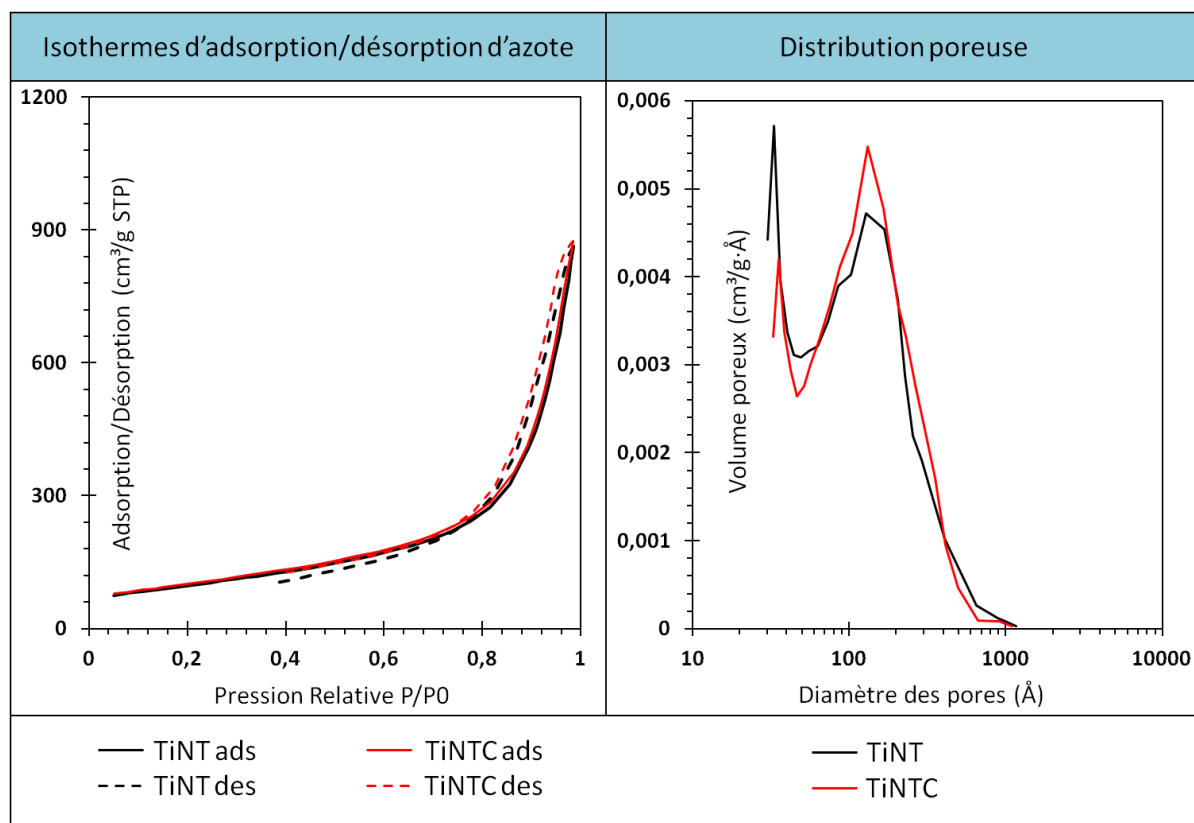


Figure II. B-18 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les échantillons TiNT et TiNTC (gauche), Distribution poreuse de TiNT et TiNTC (droite)

Les nanotubes de TiO₂ séchés présentent une surface spécifique de 350 m²/g, ce qui est très important comparé au précurseur utilisé (P25 Evonik) dont la surface spécifique est d'environ 50 m²/g. Cette surface spécifique est aussi importante pour les nanotubes calcinés à 350 °C (359 m²/g) (**Tableau II. B-10**), mais est diminuée pour les nanotubes calcinés à 380 °C (280 m²/g).¹⁹⁵ Quel que soit l'échantillon, la surface est totalement non microporeuse. La

différence de valeur de surface spécifique entre les nanotubes de TiO₂ calcinés à 350 °C et les nanotubes de TiO₂ calcinés à 380 °C peut confirmer un début de dégradation de la morphologie des nanotubes de TiO₂ avec un traitement thermique plus élevé, comme observé précédemment en microscopie électronique à transmission (**Figure II.B-7 C**).

Catalyseur	Surface (m ² /g)	Catalyseur	Surface (m ² /g)
TiNT	350	TiNTC	359
(4% WO ₃ /TiNT)C	355	(4% WO ₃ /TiNTC)C	354
(10% WO ₃ /TiNT)C	341	(10% WO ₃ /TiNTC)C	340
(18% WO ₃ /TiNT)C	306	(18% WO ₃ /TiNTC)C	267
(48% WO ₃ /TiNT)C	158	(48% WO ₃ /TiNTC)C	163
		TiNTC 380	280

Tableau II. B-10 : Les surfaces spécifiques des échantillons (WO₃/TiNT)C (à gauche) et (WO₃/TiNTC)C (à droite)

La **Figure II. B-18, droite** présente la distribution des diamètres de pores. Cette distribution est bimodale pour les nanotubes séchés et calcinés à 350 °C. La première contribution est centrée sur un diamètre moyen de pores d'environ 2-5 nm, qui correspond au diamètre interne des nanotubes confirmant les diamètres mesurés par microscopie électronique à transmission (**Figure II. B-7 B**). Il semblerait que l'étape de calcination conduise à une légère augmentation du diamètre interne des tubes. Après calcination, on observe une diminution du volume poreux de cette première contribution. Considérant une augmentation du diamètre interne des tubes, une diminution du volume poreux correspondant ne peut donc provenir que d'une diminution de leur longueur, suite au traitement thermique à 350 °C, ce qui avait déjà été constaté par MET.

La seconde contribution, centrée autour de 15 nm peut-être attribuée à l'agrégation et à l'enchevêtrement des nanotubes, ce que révèle également la forte hétérogénéité de la contribution formant des pores jusqu'à presque 100 nm en taille. Après calcination, on note une augmentation du volume poreux correspondant, ce qui pourrait être le résultat d'une libération partielle de cette porosité, suite au traitement thermique.

2.4.2. Les nanotubes modifiés

2.4.2.1. Les nanotubes modifiés avec WO₃

Influence de la teneur en WO₃ et de la méthode d'imprégnation: La **Figure II. B-19** présente l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour les nanotubes de TiO₂ modifiés avec différentes teneurs en WO₃ selon les deux modes d'imprégnation, avant ou après calcination des tubes à 350 °C. Les isothermes montrent également le maintien d'un caractère mésoporeux et macroporeux (pores formés lors de l'agglomération) non affecté par la modification avec WO₃ ou par le mode de dépôt.

En terme de surface spécifique, la première observation est que le mode d'imprégnation du sel de tungstène, sur les nanotubes séchés ou déjà calcinés, n'a quasiment aucune influence sur la surface spécifique (**Tableau II. B-10**). Imprégner les nanotubes de TiO₂ avec 4% et 10 % de WO₃ n'a pas d'effet sur la surface spécifique. Par contre, au-delà de 18 % de WO₃, on observe une diminution conséquente de la surface spécifique qui devient plus drastique pour 48 % de WO₃. Ce dernier point est en accord avec la chute de volume poreux noté plus loin. En première approximation, les modifications avec WO₃ n'introduisent aucune microporosité dans les échantillons.

Le calcul théorique de la surface occupée par une monocouche de WO₃ suppose qu'une molécule de WO₃ occupe 23 Å².¹⁹⁴ On peut donc faire l'hypothèse que, si toute la surface (interne et externe) des nanotubes est accessible aux nanoparticules de WO₃, une monocouche de nanoparticules de WO₃ constituerait environ 35 % en masse de WO₃, ce qui permet aussi de mieux comprendre la diminution conséquente de la surface spécifique pour 48% de WO₃.

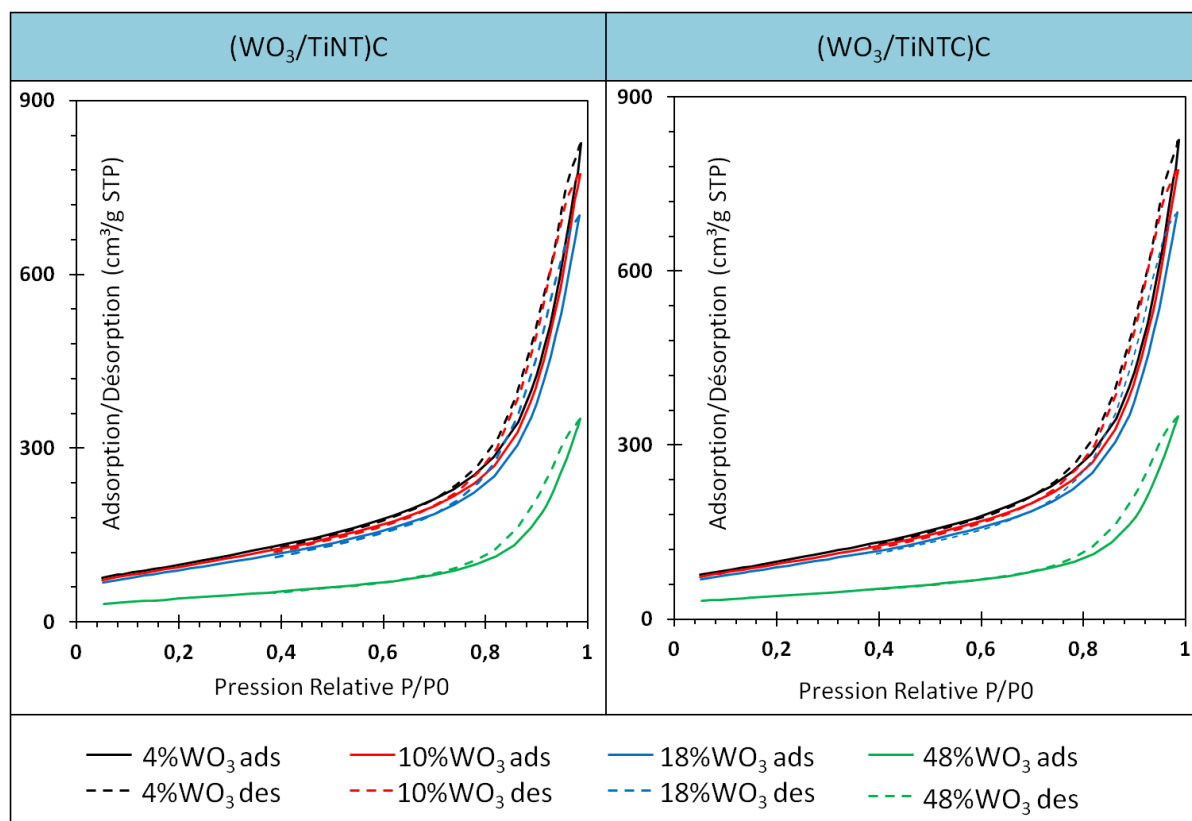


Figure II. B-19 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les échantillons (WO₃/TiNT)C (gauche) et (WO₃/TiNTC)C (droite)

La mesure des volumes poreux des nanotubes de TiO₂ modifiés (**Figure II. B-20**) révèle aussi une distribution mésoporeuse bimodale, avec une première contribution centrée autour de 2-5 nm, attribuée au diamètre interne des nanotubes et une seconde autour de 15 nm correspondant à l'enchevêtrement des tubes. Ces deux composantes sont identiques à celles des nanotubes non modifiés.

194 Y. Xie, Y. Tang, *Spontaneous Monolayer Dispersion of Oxides and Salts onto Surfaces of Supports: Applications to Heterogeneous Catalysis, Advances in Catalysis*, 37 (1990) 1

Dans le cas du dépôt du sel de tungstène directement sur les nanotubes séchés (**Figure II. B-20, gauche**), on a une diminution quasi linéaire et progressive du volume poreux associé aux deux contributions pour atteindre environ 15% pour une teneur en WO_3 de 18 %. Cette diminution du volume poreux est cependant largement augmentée pour des teneurs plus élevées, pouvant atteindre jusqu'à 65 % pour une teneur en WO_3 de 48 %. De ces observations, nous pouvons déduire deux informations principales :

(i) Les deux types de porosité, résultant du diamètre intérieur des tubes et de l'enchevêtrement des tubes, sont affectés de manière quasi équivalente, ce qui pourrait signifier que **le dépôt des nanoparticules de WO_3 se fait de manière équivalente à l'intérieur et à l'extérieur des tubes.**

(ii) Au-delà d'une certaine valeur pour la teneur en WO_3 , ce qui se traduit pour l'échantillon à 48 % de WO_3 , la diminution du volume poreux est largement amplifiée et devient important par rapport au volume poreux total.

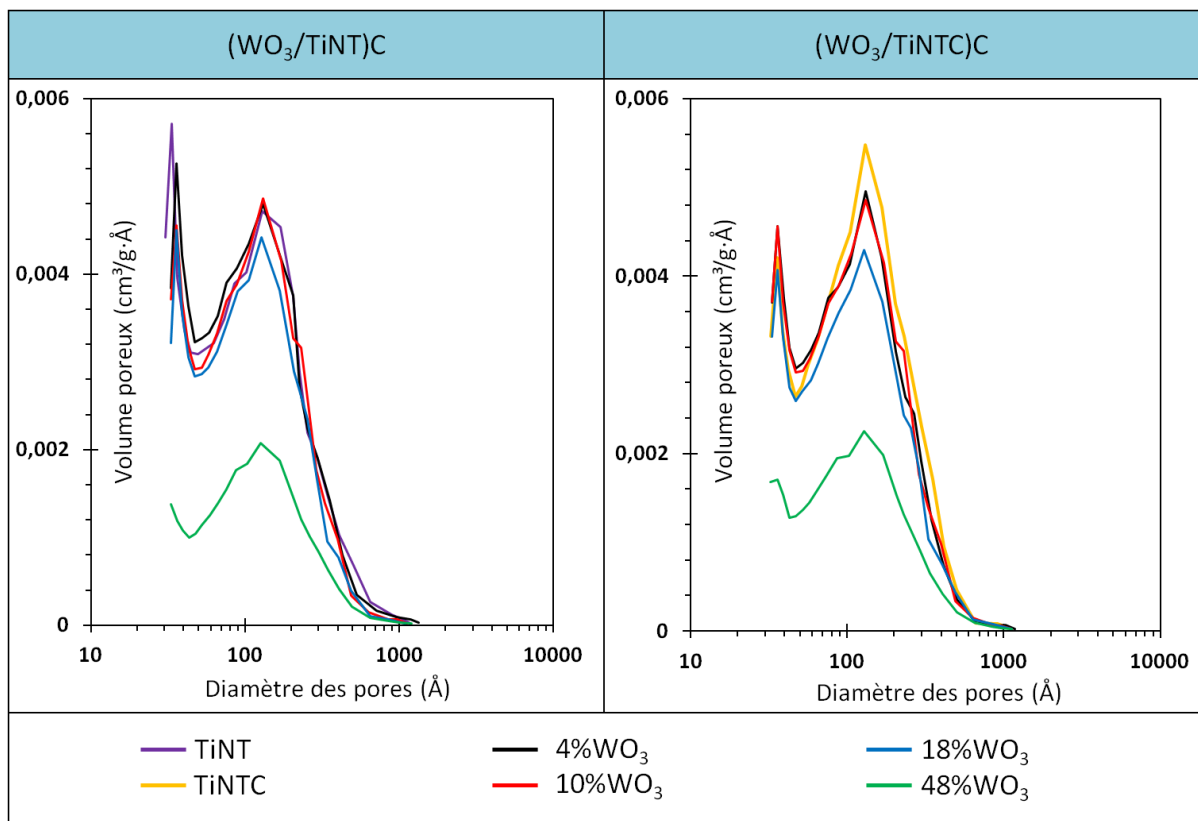


Figure II. B-20: Distribution poreuse de $(WO_3/TiNT)C$ (droite) et $(WO_3/TiNTC)C$ (gauche)

On peut noter que cette évolution est presque la même lorsque le dépôt de WO_3 est réalisé sur les nanotubes déjà cristallisés (**Figure II. B-20, droite**). La seule petite exception provient d'une diminution du volume poreux de la seconde contribution plus importante que pour la première et plus marquée en passant de 4 et 10 % à 18 % de WO_3 , pour atteindre au final la même valeur pour les échantillons modifiés avec 48 % de WO_3 .

En résumé, quel que soit le mode de dépôt il semble se réaliser de la manière quasiment équivalente à l'intérieur ou à l'extérieur des nanotubes, il existe un seuil au-delà duquel

l'augmentation de la couverture de la surface en WO_3 n'est plus linéaire et conduit à une diminution drastique de la surface spécifique et du volume poreux. Il semblerait que cette « cassure » se produise lorsqu'on a dépassé le niveau d'une monocouche théorique.

Influence de la température de calcination finale : Globalement, on peut relever qu'il n'y a que très peu de différence entre les nanotubes modifiés avec WO_3 et calcinés finalement à 350 °C ou à 380 °C, tant au niveau de la surface spécifique (**Tableaux II. B-10** et **II. B-11**) que des isothermes d'adsorption/désorption (**Figure II. B-21**). Le **Tableau II. B-11** comparant les valeurs de surface spécifique des échantillons ayant subi une calcination finale à 380 °C indique que : (i) la température de calcination finale de 380 °C ne conduit pas à une diminution de la surface spécifique différente de celle observée avec une calcination finale à 350 °C, (ii) le mode d'imprégnation n'a aucune influence et (iii) la modification avec WO_3 permet de préserver la surface spécifique des nanotubes, comparée au nanotubes non modifiés et calcinés à 380 °C, TiNTC 380.

Catalyseur	Surface (m ² /g)	Catalyseur	Surface (m ² /g)
TiNTC 380	280	TiNTC 380	280
(4% WO_3 /TiNT)C380	359	(4% WO_3 /TiNTC)C380	354
(10% WO_3 /TiNT)C380	340	(10% WO_3 /TiNTC)C380	340
(18% WO_3 /TiNT)C380	313	(18% WO_3 /TiNTC)C380	266
(48% WO_3 /TiNT)C380	163	(48% WO_3 /TiNTC)C380	185

Tableau II. B-11 : Les surfaces spécifiques pour les échantillons (WO_3 /TiNT)C380 (gauche) et (WO_3 /TiNTC)C 380 (droite)

On note cependant quelques légères différences au niveau de la distribution poreuse, à savoir des diminutions plus marquées en passant de 4 à 18 % de WO_3 , pour aboutir aux mêmes valeurs à 48 % de WO_3 (**Figure II. B-22**). Cette différence est d'autant plus marquée lorsque l'imprégnation est réalisée sur les nanotubes séchés (comparaison entre **Figure II. B-20, gauche** et **II. B-21, gauche**). Ainsi, les volumes poreux globalement plus faibles (surtout en ce qui concerne la seconde contribution poreuse) lorsque la calcination finale est réalisée à 380 °C plutôt qu'à 350 °C pourraient provenir d'une taille de particules de WO_3 légèrement plus importante, due à une température de calcination finale plus élevée.

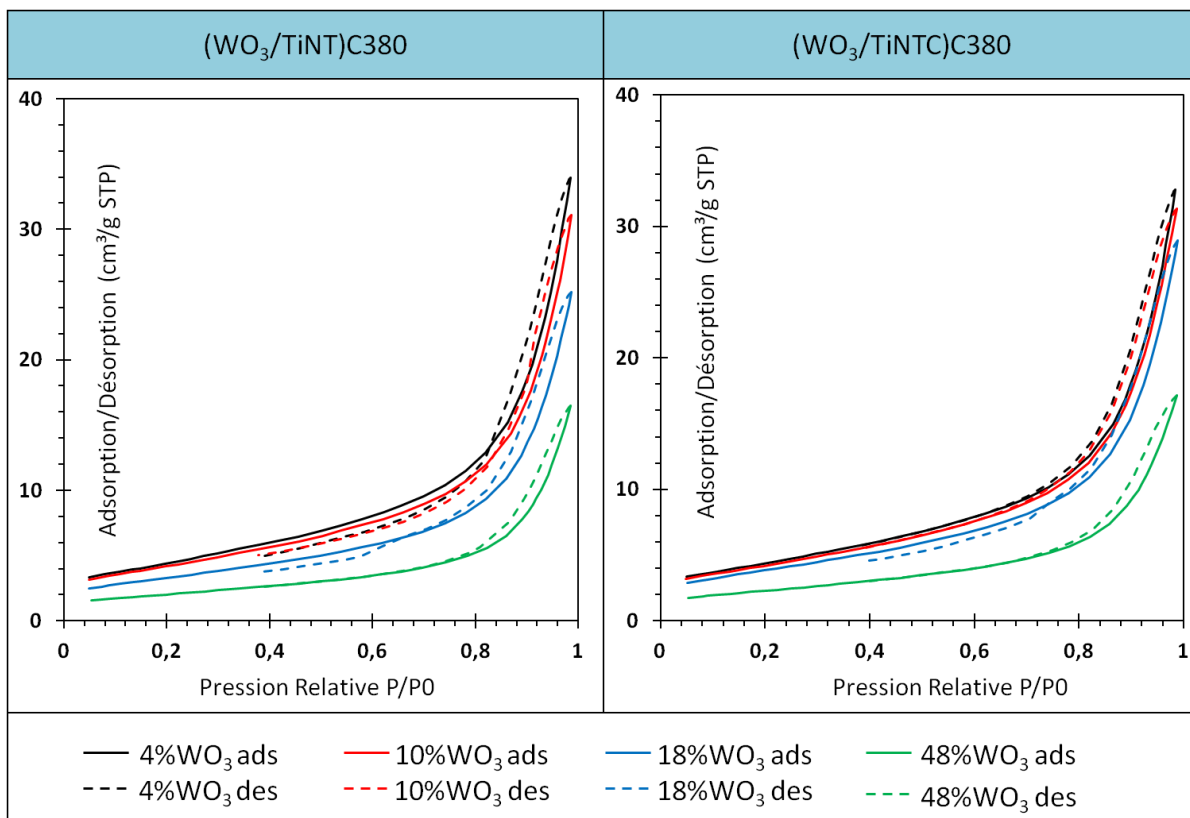


Figure II. B-21 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les échantillons $(\text{WO}_3/\text{TiNT})\text{C}380$ (gauche) et $(\text{WO}_3/\text{TiNTC})\text{C}380$ (droite)

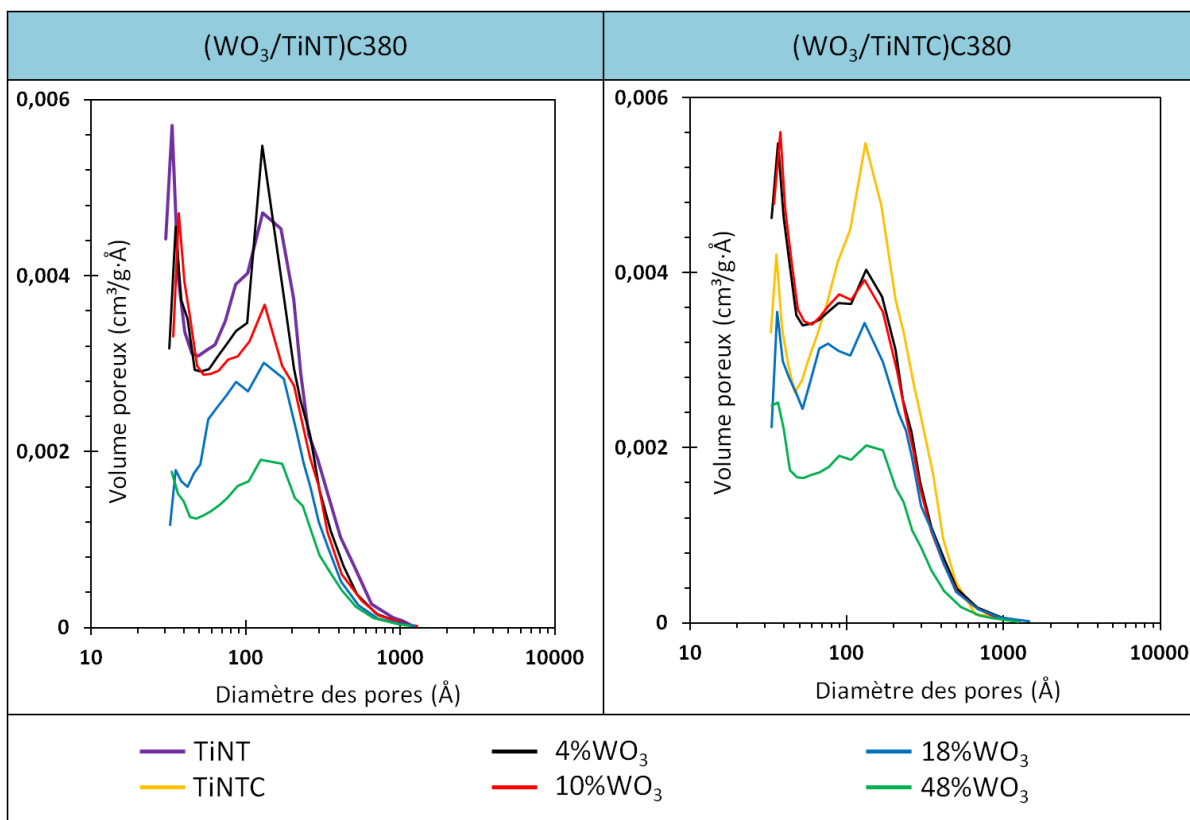


Figure II. B-22 : Distribution poreuse de $(\text{WO}_3/\text{TiNT})\text{C}380$ (gauche) et $(\text{WO}_3/\text{TiNTC})\text{C}380$ (droite)

2.4.2.2. Les nanotubes modifiés avec ZnO

Influence de la teneur en ZnO et de la méthode d'imprégnation : Comme dans le cas des nanotubes modifiés avec WO₃, ni l'ajout de ZnO à des teneurs variant entre 1 et 10 % massique, ni le mode de dépôt, n'affectent l'allure des isothermes d'adsorption/désorption, maintenant ainsi aux échantillons leur caractère principalement mésoporeux et macroporeux (macropores de petites tailles) (**Figure II. B-23**). Là aussi, comme dans le cas des nanotubes modifiés avec WO₃, le mode d'imprégnation du sel de zinc (sur les nanotubes séchés ou déjà calcinés à 350 °C) n'a pas énormément d'influence sur les valeurs de surfaces spécifiques.

Catalyseur	Surface (m ² /g)	Catalyseur	Surface (m ² /g)
(1%ZnO/TiNT)C	341	(1%ZnO/TiNTC)C	342
(4%ZnO/TiNT)C	336	(4%ZnO/TiNTC)C	335
(10%ZnO/TiNT)C	280	(10%ZnO/TiNTC)C	288

Tableau II. B-12 : Les surfaces spécifiques pour les échantillons ZnO/TiNT (à gauche) et ZnO/TiNTC calcinés à 350 °C (à droite)

Cependant, la surface spécifique des nanotubes de TiO₂ modifiés avec 10 % de ZnO atteint 280 m²/g, ce qui est largement plus faible que pour les échantillons modifiés avec 1 et 4 % de ZnO. On peut observer, en comparant des teneurs voisines en WO₃ (10%) et en ZnO (10%), que la modification avec ZnO conduit à une diminution de surface spécifique bien plus importante à 280 m²/g contre 340 m²/g. Etant donné que la densité surfacique de ZnO est plus importante que celle de WO₃ (0,20 g ZnO/ 100 m² et 0,15 g WO₃/ 100 m², si l'on se base sur la modèle d'une monocouche compacte)¹⁹⁴ et que par conséquent la surface occupée par une molécule de ZnO est d'environ 7 Å² contre 23 Å² pour une molécule de WO₃, on ne devrait pas avoir dans ce cas une diminution de surface spécifique plus importante pour une modification avec ZnO. Ces observations pourraient supposer une dispersion plus importante et plus homogène des nanoparticules de ZnO, entraînant ainsi une diminution du volume poreux plus conséquent. Cette hypothèse est en accord avec les observations en microscopie électronique à transmission (**Figure II. B-10, I-L**) relevant des tailles apparentes de particules de ZnO plus petites que celles de WO₃ et semblant être moins sujettes à l'agglomération. D'autre part, toujours selon le modèle d'une monocouche compact, la monocouche théorique devrait être atteinte pour une teneur massique d'environ 40%ZnO/TiNT. Cette valeur n'a jamais été atteinte sur nos échantillons.

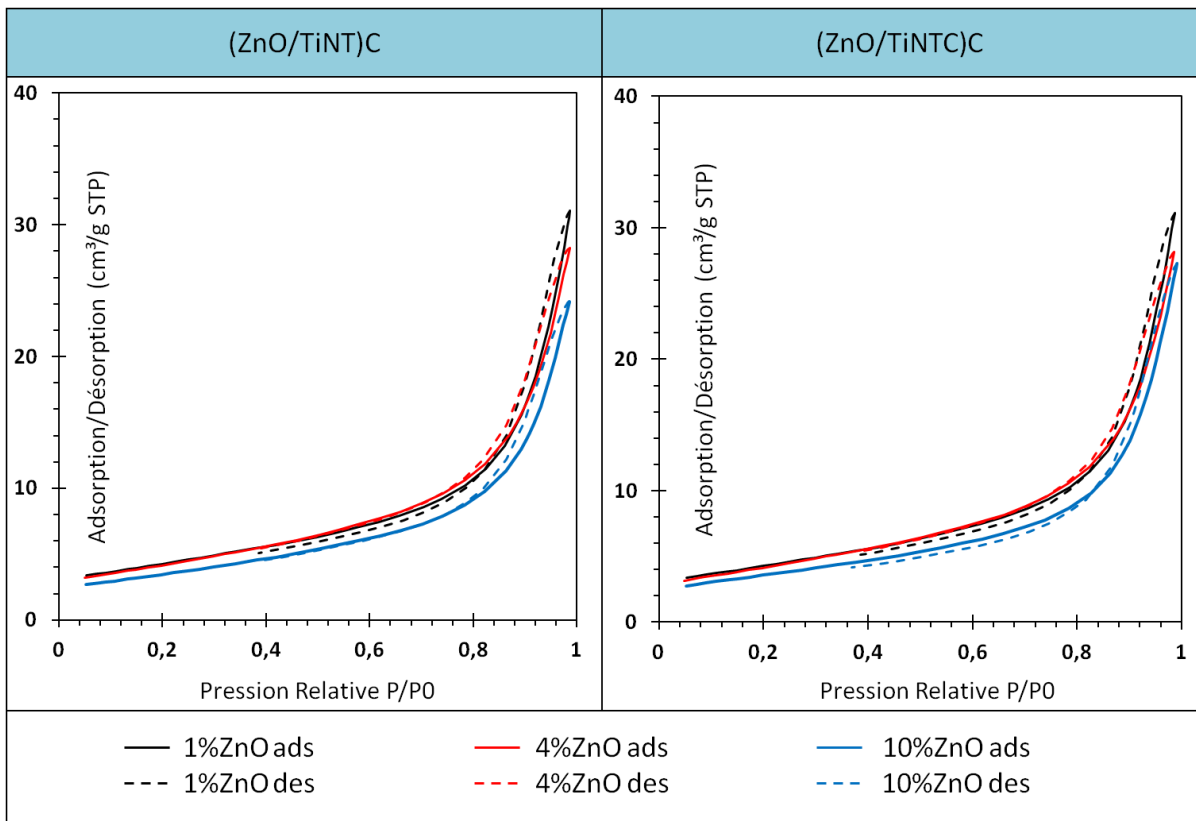


Figure II. B-23 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les échantillons (ZnO/TiNT)C (gauche) et (ZnO/TiNTC)C (droite)

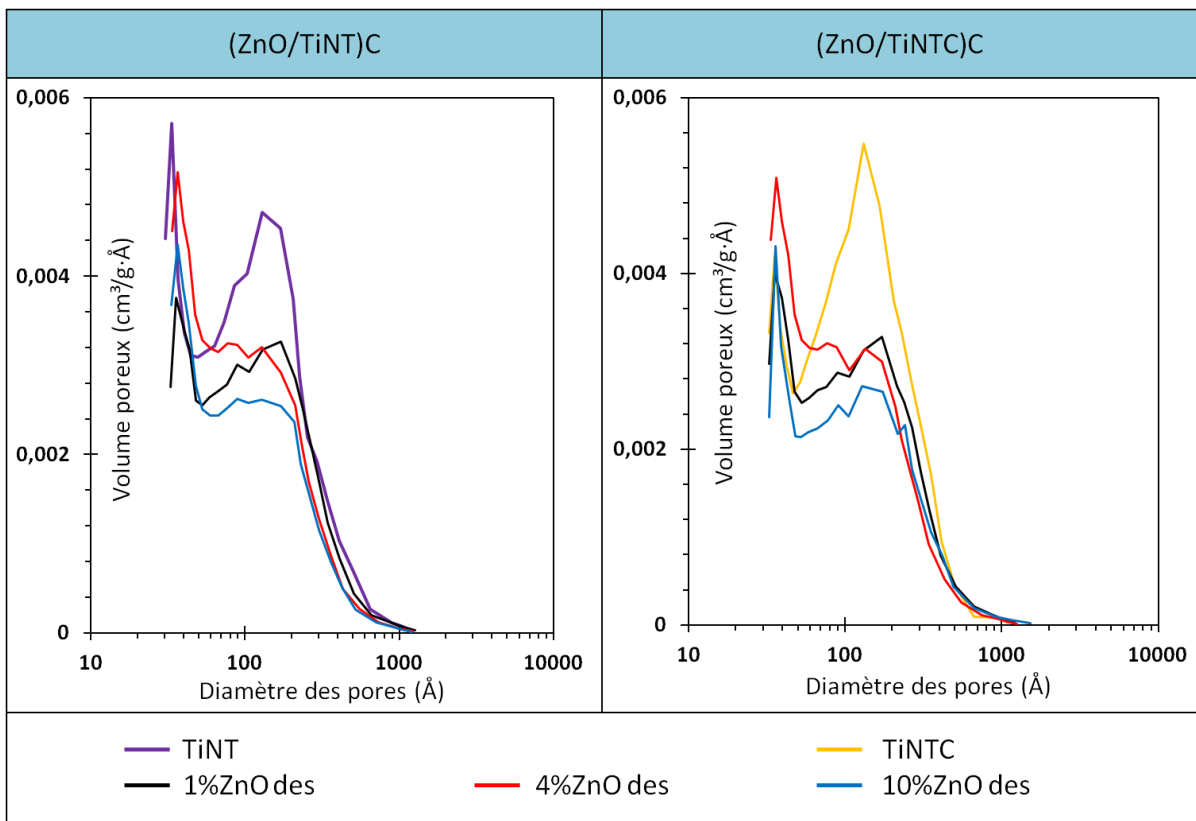


Figure II. B-24 : Distribution poreuse de (ZnO/TiNT)C (gauche) et (ZnO/TiNTC)C (droite)

Par contre, l'évolution de la distribution poreuse en fonction de la teneur en ZnO (**Figure II. B-24**) diffère par rapport aux échantillons modifiés avec WO₃ dans les mêmes conditions. Alors que le volume poreux de la première contribution, relative à la porosité créée par l'intérieur des tubes, diminue relativement linéairement mais faiblement avec l'augmentation de la quantité de ZnO, l'évolution de la seconde contribution est particulière : le volume poreux correspondant diminue d'au moins 50 %, ceci quelle que soit la teneur en ZnO, même pour les teneurs les plus faibles. **On peut en déduire que le dépôt de ZnO se fait essentiellement au niveau du réseau poreux correspondant à l'enchevêtrement des tubes, plutôt qu'à l'intérieur.**

2.5. Etats et compositions de surface par XPS

Les expériences mettant en œuvre cette technique de caractérisation ont été réalisées et analysées pour les deux familles de matériaux WO₃/TiNT et ZnO/TiNT. Etant donné l'ampleur du travail d'analyse et de déconvolution des spectres XPS, tous les échantillons n'ont pas été étudiés. Le choix s'est fait par rapport aux résultats des caractérisations précédentes et des résultats photocatalytiques présentés ultérieurement dans la **partie III**. Ainsi, une analyse chimique par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) a été menée sur les nanotubes de TiO₂ :

(i) **Modifiés par WO₃** pour des teneurs variant entre 4 et 48 % massique. L'influence du type d'imprégnation, c'est-à-dire le fait d'imprégner le sel de tungstène sur les nanotubes séchés (TiNT) ou sur ceux déjà calcinés à 350 °C (TiNTC), suivi d'une calcination finale à 350 °C, a été étudiée en détail. Pour chaque échantillon, les spectres du Ti2p et du W4f ont été analysés et pour chaque série de catalyseur, (WO₃/TiNT)C et (WO₃/TiNTC)C, un seul spectre de l'oxygène O1s sera présenté pour la teneur la plus importante en WO₃, c'est-à-dire 48 % de WO₃.

(ii) **Modifiés par ZnO**, pour les deux teneurs les plus importantes, c'est-à-dire 4 et 10 % massique. Dans le cas de la série (ZnO/TiNT)C, les spectres Ti2p, O1s et Zn2p ont été analysés. Pour la série (ZnO/TiNTC)C, seul l'échantillon présentant la teneur la plus importante (10 % ZnO) a été étudié en détail par l'analyse des spectres Ti2p, O1s et Zn2p.

Il faut préciser qu'aucune trace d'azote résultant des précurseurs paratungstate d'ammonium ou nitrate de zinc n'a été observée sur les spectres XPS des échantillons modifiés avec WO₃ ou ZnO, ce qui signifie que les contre ions azotés des précurseurs ont été décomposés durant l'étape de calcination.

2.5.1. Les nanotubes non modifiés

La **Figure II. B-25**, présente le spectre XPS de la zone spectrale du titane (**Ti2p**) des nanotubes de TiO₂ séchés et calcinés (**TiNT** et **TiNTC**), en comparaison avec l'échantillon référence **TiO₂ P25** (Evonik).

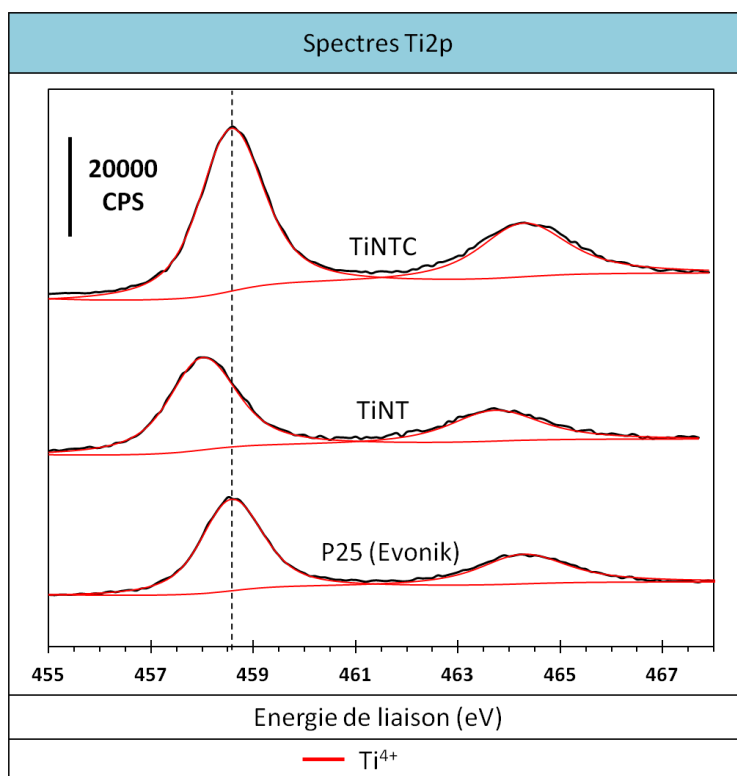


Figure II. B-25 : Spectre XPS de la zone Ti_{2p} des échantillons TiNT, TiNTC et de la référence P25 (Evonik)

Spectres du Titane

Quels que soient les échantillons, on n'observe qu'une seule contribution du titane, constituée d'un doublet Ti 2p^{3/2} – Ti 2p^{1/2} (avec des intensités relatives Ti 2p^{1/2} = 0,5* Ti 2p^{3/2}), dont seules les énergies de liaison absolues des deux composantes varient dans certains cas. Elles sont situées à des énergies de liaison respectives de 458,0 et 463,8 eV pour les nanotubes séchés (TiNT), de 458,6 et 464,3 eV pour les nanotubes calcinés (TiNTC) et la référence TiO₂ P25. Le doublet est associé à l'espèce Ti⁴⁺ de la liaison Ti–O en accord avec les valeurs de la littérature.¹⁹⁵ En comparant les deux types de nanotubes, les nanotubes séchés montrent une énergie de liaison décalée d'environ 0,6 eV vers les basses énergies par rapport aux nanotubes calcinés à 350 °C et à la référence P25. Ce décalage est dû à un environnement chimique différent autour du Ti⁴⁺. En effet, le décalage observé pour les échantillons séchés signifie que l'environnement du titane est constitué d'éléments moins électro-attracteurs, le rendant ainsi d'avantage δ⁻ par rapport aux nanotubes calcinés. Nous supposons que cette évolution résulte du traitement thermique de calcination conduisant à une déshydroxylation partielle de la surface de l'oxyde de titane séché pour le transformer en TiO₂.

Aucune contribution, se situant à des énergies de liaison plus faibles, que l'on aurait pu attribuer à du Ti³⁺, n'a été détectée. L'échantillon commercial de référence TiO₂ P25 (Evonik) présente également un seul doublet attribué au Ti⁴⁺, à des énergies de liaisons quasi-identiques à celle des TiNTC.

¹⁹⁵ M. Grandcolas, L. Sinault, F. Mosset, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, Self-decontaminating layer-by-layer functionalized textiles based on WO₃-modified titanate nanotubes. Application to the solar photocatalytic removal of chemical warfare agents. *Applied Catalysis A: General* 391 (2011) (1-2) 455-467

Spectres de l'Oxygène

Les spectres correspondant à la zone énergétique de l'oxygène O1s sont présentés sur la **Figure II. B-26**, pour les échantillons TiNT et TiNTC. Le spectre O1s pour les nanotubes séchés (TiNT) présente trois contributions. La première contribution avec une énergie de liaison de 529,6 eV correspond à l'oxygène de surface O^{2-} associé à Ti^{4+} dans la liaison O–Ti (54%), la seconde contribution à une énergie de 531,6 eV correspond aux groupements hydroxyles de surface (40%), et la troisième à une énergie de 533,2 eV a été attribuée à l'oxygène de H_2O adsorbée (5%).

Pour les nanotubes calcinés à 350 °C (TiNTC), le spectre O1s présente deux contributions. La première à une énergie de liaison de 530,2 eV a été attribuée à l'oxygène de la liaison O–Ti (75%) et la seconde à une énergie de 531,8 eV correspond aux groupements hydroxyles de surface, dans des proportions d'environ 25%, cependant plus faibles que pour les nanotubes séchés. Ceci confirme bien la déshydroxylation partielle de la surface des nanotubes, due à la calcination, aussi accompagnée de la disparition de l'eau adsorbée.

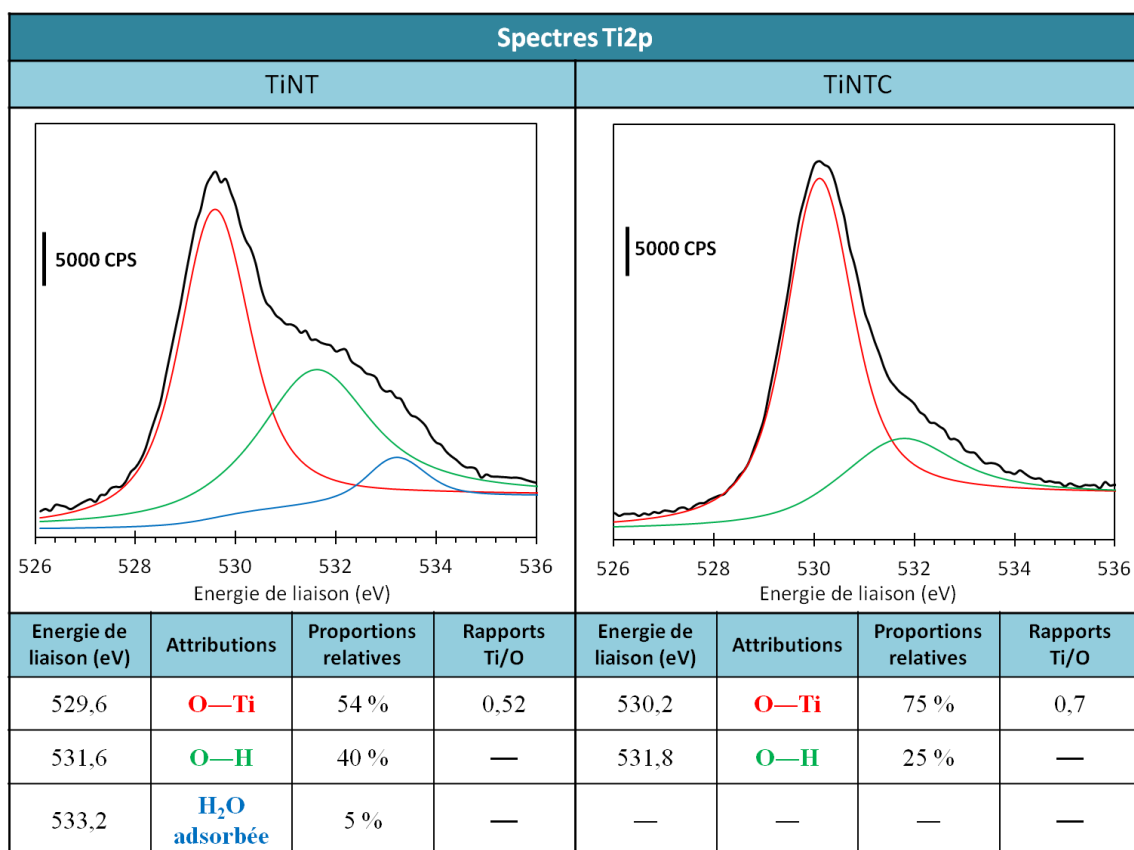


Figure II. B-26 : Spectres XPS de la zone O1s et tableau récapitulatif des attributions et proportions relatives des contributions de l'O1s pour les échantillons TiNT (gauche) et TiNTC (droite)

2.5.2. Les nanotubes modifiés avec WO_3

Spectres du Titane

La **Figure II. B-27** montre les spectres XPS du Ti2p dans la zone énergétique comprise entre 455 et 468 eV pour des nanotubes modifiés avec différents teneurs en WO_3 , ceci pour les deux modes d'impregnation, c'est-à-dire sur les nanotubes séchés ou sur ceux déjà calcinés à

350 °C. Le spectre du Ti2p est là encore constitué uniquement du doublet $Ti2p^{3/2}-2p^{1/2}$, situé à des énergies de liaison caractéristiques de Ti^{4+} de la liaison Ti-O, en accord avec les valeurs de la littérature.

Pour la série $(WO_3/TiNT)C$ les énergies de liaison correspondantes ne varient pas de manière significative pour les teneurs en WO_3 variant de 4 % à 48 %. Par contre, pour la série $(WO_3/TiNTC)C$, l'échantillon le plus chargé présente un décalage d'environ 0,4 eV vers les énergies de liaison plus élevées, ce qui traduit un environnement chimique différent autour du titane. On peut également remarquer qu'aucune contribution associée au Ti sous forme Ti^{3+} n'a été détectée. Ainsi le matériau ne semble posséder aucun défaut de surface lié à la présence d'espèces Ti^{3+} (ou très peu, en dessous du seuil de détection du spectromètre).

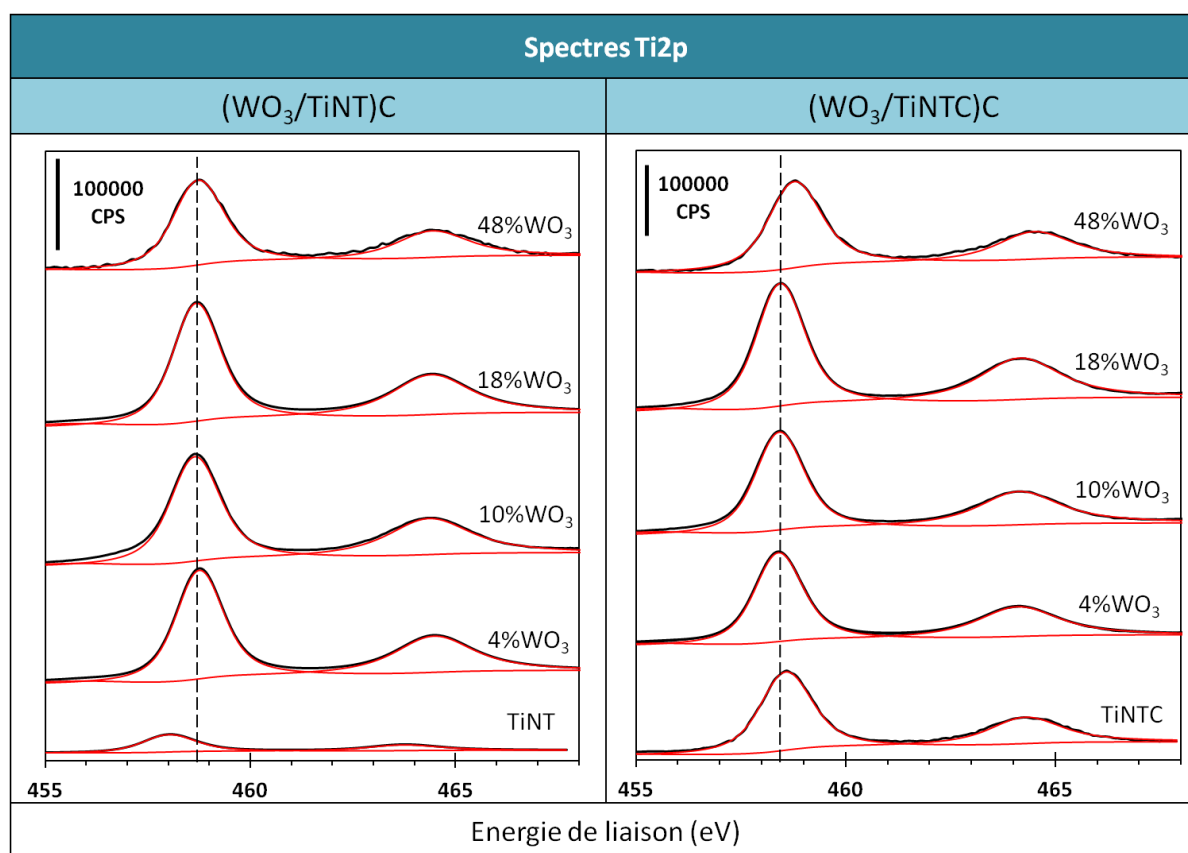


Figure II. B-27 : Spectre XPS de la zone $Ti2p$ des catalyseurs $(WO_3/TiNT)C$ (gauche) et $(WO_3/TiNTC)C$ (droite).

Par contre, si l'on compare les deux techniques de dépôt, on observe pour des teneurs identiques en WO_3 un décalage en énergie, révélée sur la **Figure II. B-28** pour l'exemple de 18 % de WO_3 . Cela traduit une différence d'énergie de liaison et par conséquent, d'environnement chimique autour du Ti^{4+} suivant que l'imprégnation ait été réalisée sur les nanotubes séchés ou sur ceux déjà calcinés à 350 °C. On peut noter un décalage d'énergie de liaison d'environ 0,4 eV vers les hautes énergies témoin d'un environnement superficiel électro-attracteur, lorsque l'imprégnation est réalisée sur les nanotubes séchés par rapport au dépôt de WO_3 réalisé sur les nanotubes déjà calcinés (sauf pour une teneur de 48 % de WO_3). **Ainsi, l'environnement chimique du titane dépend de la méthode d'imprégnation.**

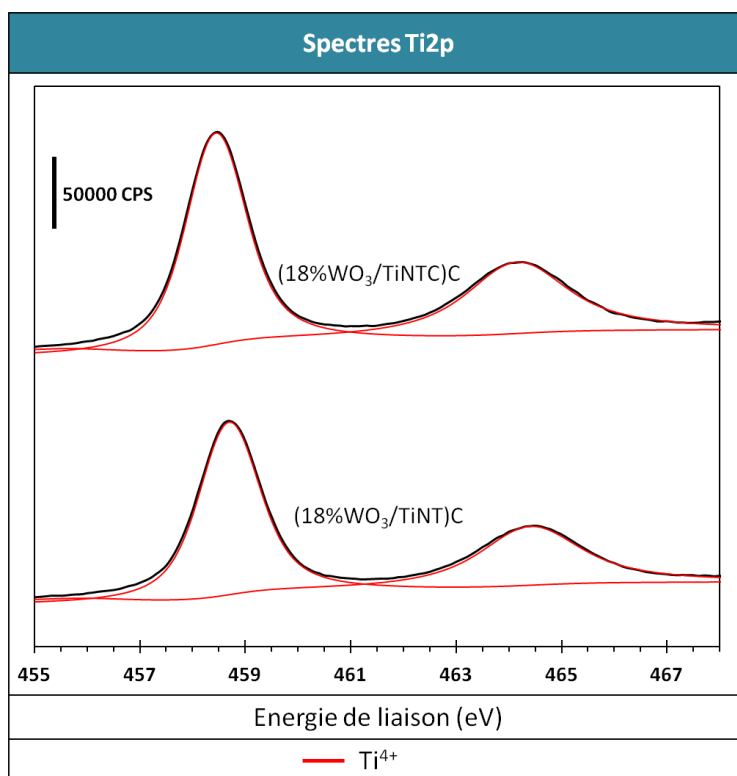


Figure II. B-28 : Influence du mode de dépôt de WO_3 sur la zone $Ti2p$ pour les nanotubes modifiés. Exemple avec 18 % de WO_3 ($18\%WO_3/TiNTC$)C (en haut) et ($18\%WO_3/TiNT$)C (en bas)

Spectres de l'Oxygène

En raison de l'ampleur du travail de déconvolution, les spectres de l'O1s n'ont pas été acquis de manière systématique pour toutes les teneurs en WO_3 , mais uniquement pour la teneur la plus importante en WO_3 , permettant de bien identifier la contribution de WO_3 au signal de l'oxygène. Les spectres correspondant à l'O1s des échantillons ($48\%WO_3/TiNT$)C et ($48\%WO_3/TiNTC$)C, représentés sur la **Figure II. B-29**, révèlent après déconvolution trois contributions principales à des énergies voisines de 530,1 eV, 530,8 eV et 531,7 eV, et les données obtenues sont résumées dans les tableaux de cette figure. La première est due à l'oxygène O^{2-} lié au titane Ti^{4+} (O-Ti), la seconde à O^{2-} lié au W^{6+} (O-W) en accord avec la littérature^{196,197} et la dernière aux groupements hydroxyles de surface (O-H). L'analyse détaillée de ces spectres nous permet d'émettre trois remarques principales :

- (i) Les deux échantillons à 48 % de WO_3 préparés à partir de deux techniques d'imprégnation différentes présentent des contributions O-W équivalentes en termes d'énergie de liaison et de proportion.
- (ii) L'évolution de la contribution relative des groupements OH dépend du mode d'imprégnation : elle varie considérablement pour un dépôt réalisé sur les tubes séchés (de 40 % à 14 %) et est beaucoup moins important (de 25% à 11 %) pour une imprégnation réalisée sur les tubes déjà calcinés. Nous avons vu

¹⁹⁶ A.P. Shpak, A.M. Korduban, M.M. Medvedskij, V.O. Kandyba. XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO_{3-x} nanoparticles *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 156–158 (2007) 172-175

¹⁹⁷ D. Chen, H. Wen, H. Chen, H. Wang, R. Zhang, H. Xu, D. Yang, H. Lu, Novel synthesis of WO_3 nanocrystals through pyrolytic decomposition of tungstate-based inorganic-organic hybrid nanobelts *Materials Chemistry and Physics*, 116 (2009) (2–3) 507-513

précédemment que ceci était lié principalement à la deshydroxylation de surface du support, due au traitement thermique lors de la calcination des nanotubes séchés. Néanmoins, une partie non négligeable de cette diminution est attribuable au dépôt de WO_3 , que l'on peut expliquer par deshydroxylation et échange avec les groupements OH du TiO_2 .

(iii) Si l'on compare les échantillons à leur support de référence, i.e. TiNTC et TiNT, on observe une diminution considérable de la contribution O–Ti de 75 % à 51 % lorsque le dépôt se fait sur les tubes déjà calcinés, alors qu'elle ne varie que très peu (de 54 % à 47 %) lorsque l'imprégnation est réalisée sur les tubes séchés. De ces observations, nous pouvons en déduire, en tous cas sur l'échantillon le plus chargé en WO_3 , que le dépôt de WO_3 , c'est-à-dire la création de liaison entre les particules de WO_3 et le support TiO_2 ne se fait pas de la même manière, suivant que l'on parte d'un support séché ou déjà calciné. Dans le cas d'un support séché, on suppose que l'interaction se fait principalement par deshydroxylation de la surface, par échange avec les groupes O–H de surface, en témoigne la constance de la contribution O–Ti. Par contre, si l'imprégnation a lieu sur les tubes calcinés, l'interaction semble se faire aussi par rupture de liaisons O–Ti au profit de la formation de liaison O–W.

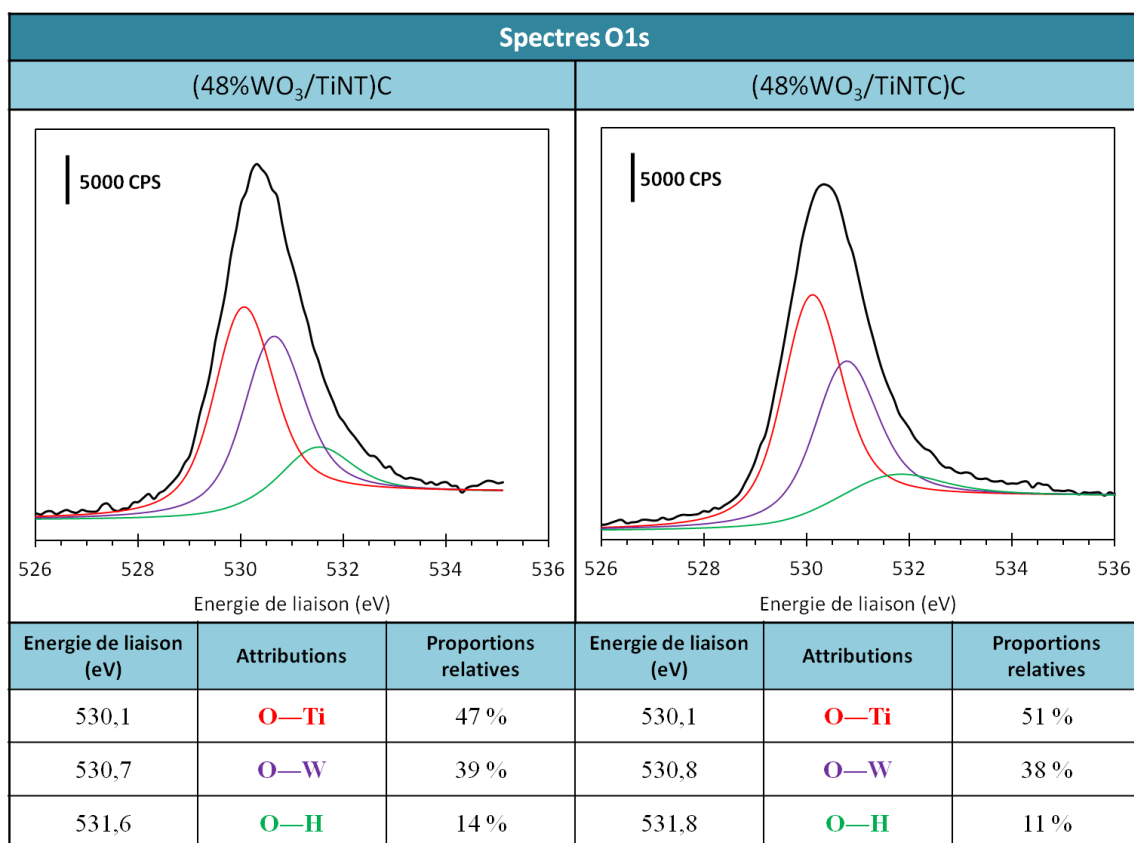


Figure II. B-29 : Spectres XPS O1s après déconvolution et tableau récapitulatif des attributions et proportions relatives des contributions de l'O1s pour les catalyseurs (48% WO_3 /TiNT)C (gauche) et (48% WO_3 /TiNTC)C (droite)

Même après modification avec WO_3 la contribution relativement importante de l'oxygène provenant des groupements hydroxyyles de surface montre la potentialité de ces nanomatériaux dans des réactions photocatalytiques, réactions dans lesquelles ces groupements sont supposés contribuer aux réactions oxydo-reductrices à la surface du photocatalyseur.

Spectres du Tungstène

Sur le spectre XPS du W4f, les pics caractéristiques du W4f se situent entre 32 et 40 eV. Les **Figures II. B-30** présentent une superposition des spectres W4f en fonction de la teneur en WO_3 pour les deux méthodes de dépôt de WO_3 .

La déconvolution des spectres montre deux contributions. La première correspond au doublet $\text{W}4f^{7/2} - 4f^{5/2}$ à des énergies de liaison voisines de 35,5 eV et 37,7 eV, respectivement attribuée à une forme W^{6+} associée de l'oxygène (O-W) typique de l'oxyde de tungstène WO_3 .¹⁹⁸ La deuxième contribution, à une énergie voisine de 37,0 eV, est attribuée à une raie secondaire du titane issue des orbitales Ti3p de Ti^{4+} .

Les spectres XPS de la zone W4f des catalyseurs modifiés avec le WO_3 (**Figures II. B-30**) montrent qu'il n'y a pas de degré d'oxydation inférieur à 6, ceci quels que soient la teneur en WO_3 ou le mode de dépôt. De plus, vu les énergies de liaison quasi identiques pour les deux types d'imprégnation et pour les différentes teneurs en WO_3 , il est clair que l'environnement chimique du tungstène n'est affecté ni par la méthode de dépôt, ni par la quantité de WO_3 .

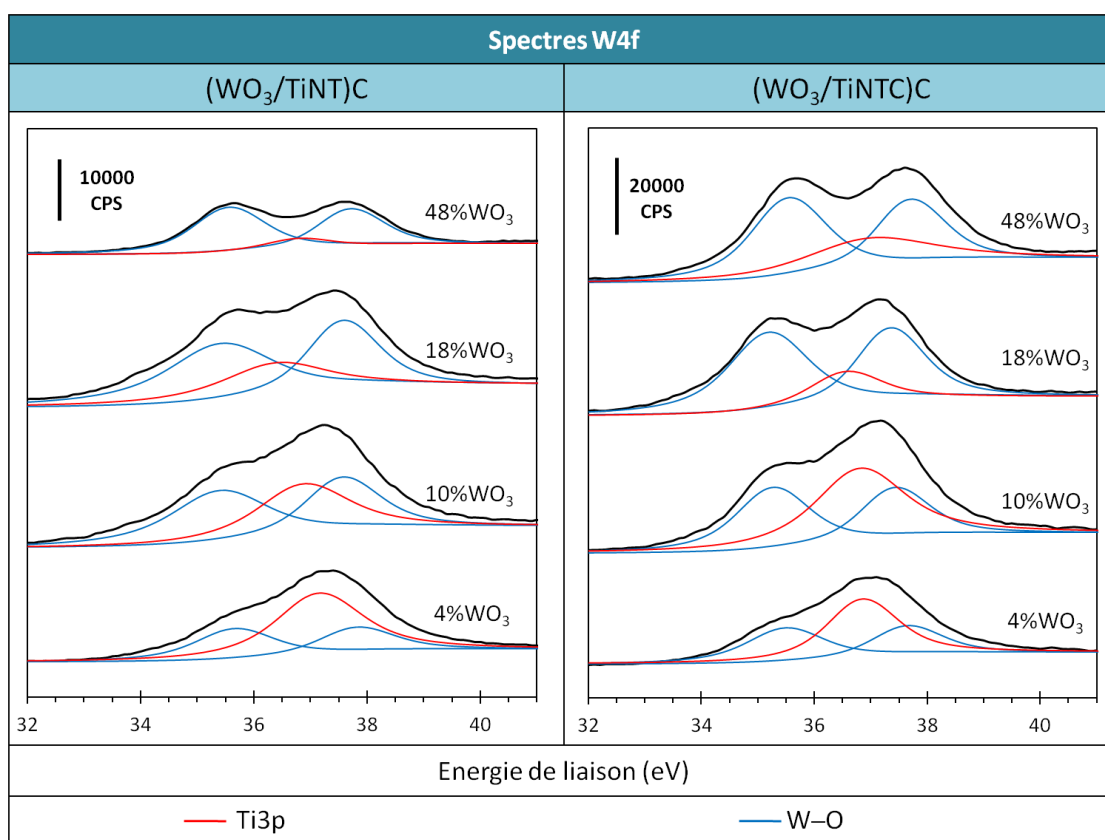


Figure II. B-30 : Spectres XPS de la zone W4f des échantillons $(\text{WO}_3/\text{TiNT})\text{C}$ (gauche) et $(\text{WO}_3/\text{TiNTC})\text{C}$ (droite)

198 L.F. Cheng, X.T. Zhang, B. Lin, H.Z. Wang, Y.C. Li, Y.B. Huang, Z.L. Du, *Template synthesis and characterization of WO_3/TiO_2 composite nanotubes*. *Nanotechnology* 16 (2005) 1341

Le **Tableau II. B-13** et la **Figure II. B-31** nous montrent que l'évolution des rapports atomiques de surface W/Ti en fonction de la teneur massique en WO_3 dépend de la méthode de dépôt. En effet, l'évolution de ce rapport pour les dépôts réalisés sur les nanotubes séchés présente une tendance beaucoup plus linéaire. Lorsque les dépôts sont réalisés sur les nanotubes déjà calcinés, elle révèle deux zones séparées par une « cassure », une première zone linéaire pour des teneurs inférieures à 18 % et une seconde zone au delà de 18 % caractérisée par une augmentation moins rapide du rapport W/Ti. Cette « cassure » suggère un dépôt non uniforme au-delà de 18 % de WO_3 . Cette déviation de la linéarité est souvent caractéristique du passage d'un dépôt à la « monocouche » à un dépôt « multicouches ».

Catalyseur	W/Ti	Catalyseur	W/Ti
(4% WO_3 /TiNT)C	0,05	(4% WO_3 /TiNTC)C	0,07
(10% WO_3 /TiNT)C	0,08	(10% WO_3 /TiNTC)C	0,05
(18% WO_3 /TiNT)C	0,10	(18% WO_3 /TiNTC)C	0,15
(48% WO_3 /TiNT)C	0,27	(48% WO_3 /TiNTC)C	0,18

Tableau II. B-13 : Rapports atomiques de surface W/Ti pour les séries $(WO_3/TiNT)C$ et $(WO_3/TiNTC)C$

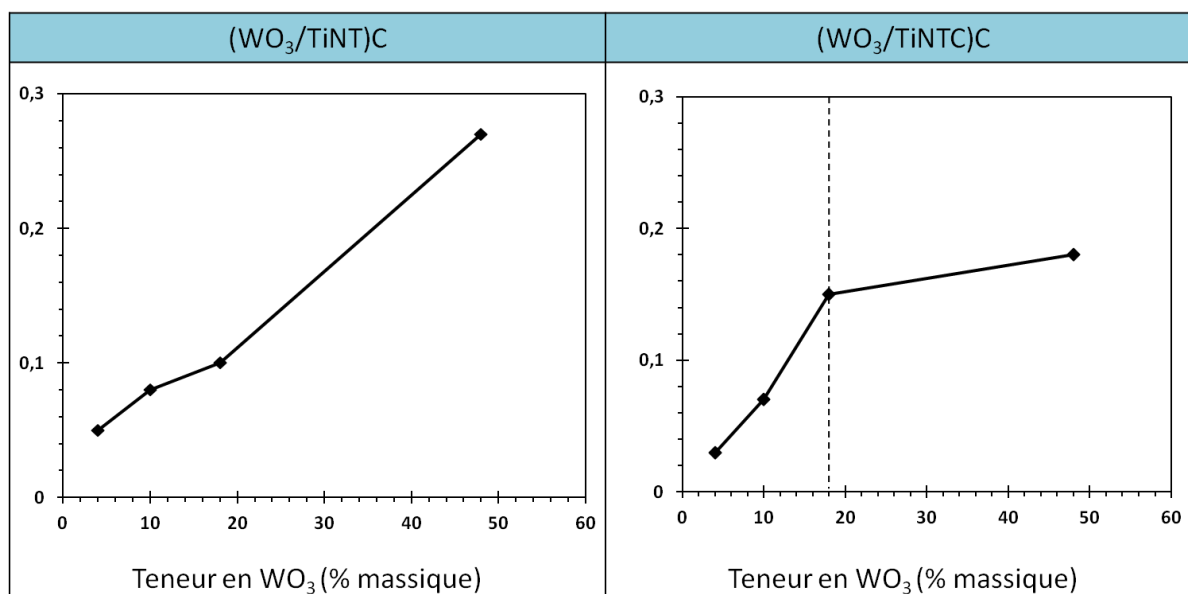


Figure II. B-31 : Evolution des rapport atomiques de surface W/Ti pour la série de $(WO_3/TiNT)C$ et $(WO_3/TiNTC)C$

2.5.3. Les nanotubes modifiés avec ZnO

Nous avons choisi dans le cas des systèmes ZnO/TiNT d'étudier l'influence des deux techniques de dépôt, c'est-à-dire les deux séries : $(ZnO/TiNT)C$ et $(ZnO/TiNTC)C$. Dans le premier cas, les spectres ont été réalisés pour les deux teneurs les plus importantes en ZnO, c'est-à-dire 4 et 10 % massique.

Spectres du Titane

La **Figure II. B-32** présente une superposition des spectres du Ti2p pour les échantillons de la série (ZnO/TiNT)C mentionnés ci-dessus en comparant avec les nanotubes séchés et les nanotubes calcinés à 350 °C. La déconvolution des spectres des nanotubes modifiés avec ZnO montre deux doublets Ti2p^{3/2} – 2p^{1/2} situés à des énergies de liaison respectives de 458,6 et 464,4 eV (caractéristiques de Ti⁴⁺ (Ti⁴⁺ – O²⁻)) et de 462,4 et 468,2 eV. L'hypothèse que nous mettons en avant pour expliquer cette seconde contribution supplémentaire à des énergies de liaison plus élevées, est la formation d'une liaison superficielle supplémentaire, en plus de la liaison O–Ti, correspondant à « l'interaction » du Ti avec le Zn sous forme d'espèces titanates de zinc superficielles (Zn_xTiO_y) par la formation de liaison Ti–O–Zn. Nous verrons que cette hypothèse est en accord avec l'évolution des spectres O1s et Zn2p, présentés ci-après (**Figures II. B-34** et **II. B-35**).

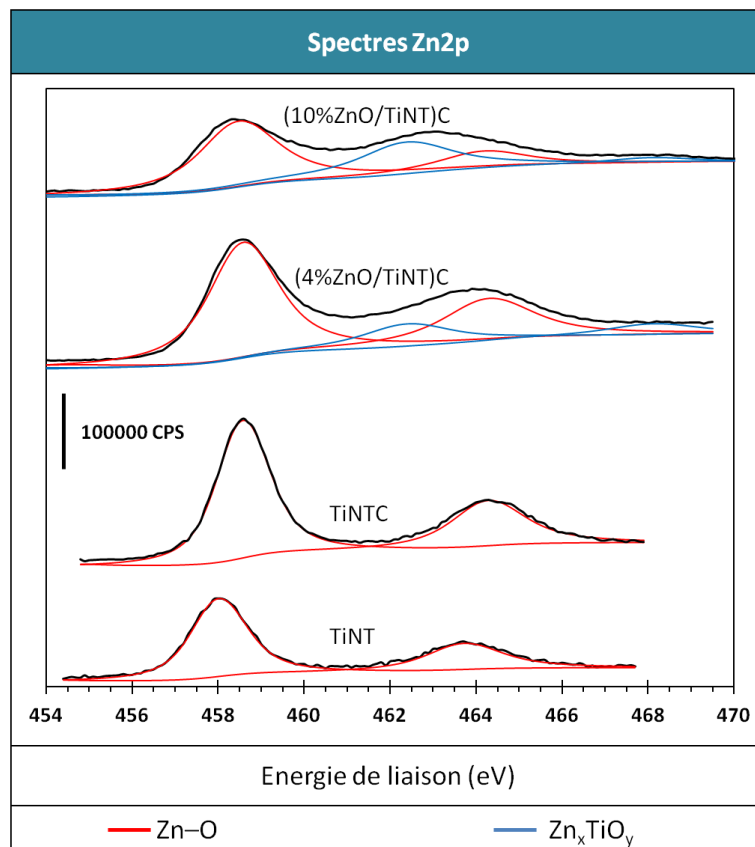


Figure II. B-32 : Spectres XPS de la zone Ti2p des catalyseurs (4%ZnO/TiNT)C, (10%ZnO/TiNT)C, TiNT et TiNTC

Afin de voir l'influence du mode de dépôt, la **Figure II. B-33** compare les spectres XPS Ti2p des deux catalyseurs avec 10% massique de ZnO, non calciné avant imprégnation avec le sel de zinc ((10%ZnO/TiNT)C) et calciné avant imprégnation ((10%ZnO/TiNTC)C). La déconvolution des spectres des nanotubes modifiés avec ZnO montre deux doublets Ti2p^{3/2} – 2p^{1/2} situés à des énergies de liaison respectives de 458,6 et 464,4 eV (caractéristiques de Ti⁴⁺ (Ti⁴⁺ – O²⁻)). **Pour le catalyseur calciné avant imprégnation, le doublet attribué à la phase superficielle Zn_xTiO_y n'est pas observé.**

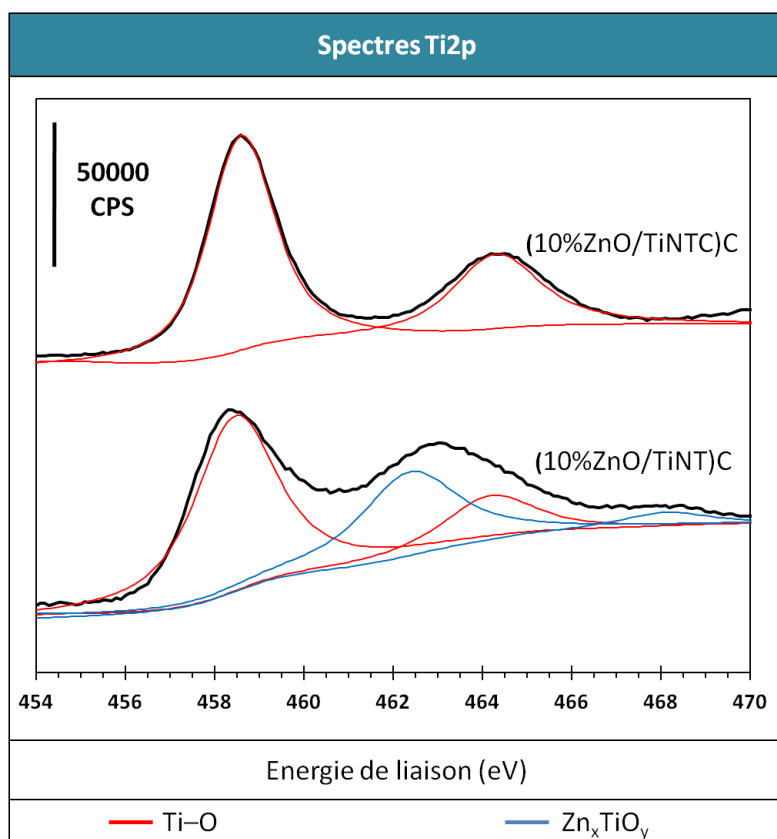


Figure II. B-33 : Spectres XPS de la zone Ti2p des catalyseurs (10%ZnO/TiNT)C et (10%ZnO/TiNTC)C

Spectres de l'Oxygène

La **Figure II. B-34** présente le spectre XPS O1s après déconvolution pour les catalyseurs (4%ZnO/TiNT)C et (10%ZnO/TiNT)C, ces échantillons ayant présenté la formation d'espèces Zn_xTiO_y de surface sur le pic du Ti2p. Quatre contributions principales situées à environ 529,8 eV, 530,7 eV, 532,5 eV et 534,3 eV ont pu être mises en évidence. La première correspond toujours à l'oxygène lié au Ti^{4+} (O-Ti), la seconde peut être attribuée de l'oxygène lié à Zn^{2+} ($O^{2-}-Zn^{2+}$) en accord avec littérature^{199,200} et la troisième correspond à des groupement O-H de surface.²⁰¹ La contribution aux plus hautes énergies de liaison peut provenir, à de l'eau adsorbée à la surface de ZnO. On note que la modification de TiNT avec ZnO conduit principalement à une diminution de la contribution O-Ti. Cette diminution relative est d'autant plus marquée que la teneur en ZnO augmente, pour passer de 54 % sur les TiNT à 27 % et 14 % lorsqu'on les modifie avec 4 et 10 % de ZnO, respectivement. Cette tendance (diminution) peut tout à fait correspondre à la formation d'espèces titanates de zinc Zn_xTiO_y , comme mentionné précédemment, caractérisées par la présence de liaison Ti-O-Zn qui se manifestent par la rupture de liaisons O-Ti pour former des liaisons O-Zn. Par ailleurs, la densité de surface des groupements hydroxyles ne semble pas affectée, ce qui suggère que

199 S. Benkara, S. Zerkout, Preparation and characterization of ZnO nanorods grown into oriented TiO_2 nanotube array. *Journal of Materials and Environmental Science*, 1 (2010) 183-188

200J. T. He, B. X. Tan, Y. B. Su, S. L. Yang, Q. Q. Wei, XPS Analysis of ZnO Thin Films Obtained by Pulsed Laser Deposition. *Journal of Advanced Materials Research* 383 - 390 (2012) 6293-6296

201 S. Hullavarad, N. Hullavarad, D. Look, B. Clafin. Persistent Photoconductivity Studies in Nanostructured ZnO UV Sensors, *Nanoscale Research Letters* 4 (2009) 1421-1427

la formation de liaison entre les particules de ZnO et le support TiO₂ ne se fait pas par échange avec les groupes O–H de surface.

Ajoutons que la localisation à une énergie un peu plus élevée de la contribution des groupes O–H de surface pourrait être due à la nature mixte du système étudié. Ce pic pourrait en effet être remplacé par deux pics, correspondant aux groupements O–H liés aux nanotubes (à une énergie habituelle d'environ 530,7 eV) et aux groupes O–H résultant de l'hydroxylation de la phase ZnO ou de la phase Zn_xTiO_y, qui pourrait être à une énergie de liaison plus élevée.

Nous pouvons observer, en comparaison avec les catalyseurs WO₃/TiNT, que les surfaces ZnO/TiNT semblent présenter plus d'affinité vis-à-vis de l'adsorption des molécules d'eau ou d'oxygène. Il semblerait même que cette affinité augmente avec la teneur en ZnO.

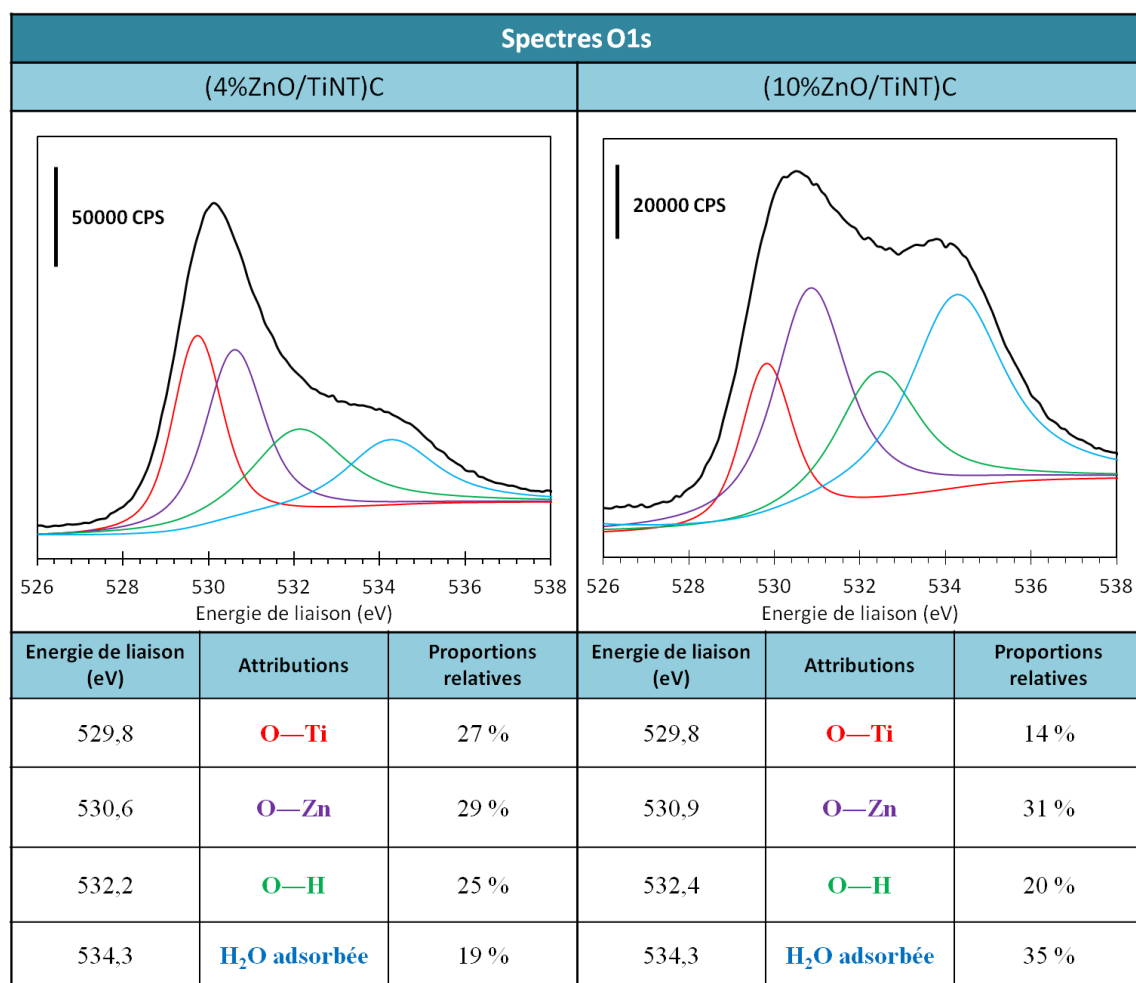


Figure II. B-34 : Spectres XPS de la zone O1s et tableau récapitulatif des attributions et proportions relatives des contributions de l'O1s pour les catalyseurs (4%ZnO/TiNT)C (gauche) et (10%ZnO/TiNT)C (droite)

La **Figure II. B-35** présentant le spectre XPS O1s des deux échantillons précédents à **10 % ZnO**, confirme l'influence du mode d'imprégnation sur l'état de surface des catalyseurs. Trois principales contributions à environ de 529,8 eV, 530,6 eV et 531,7 eV ont pu être mises en évidence.

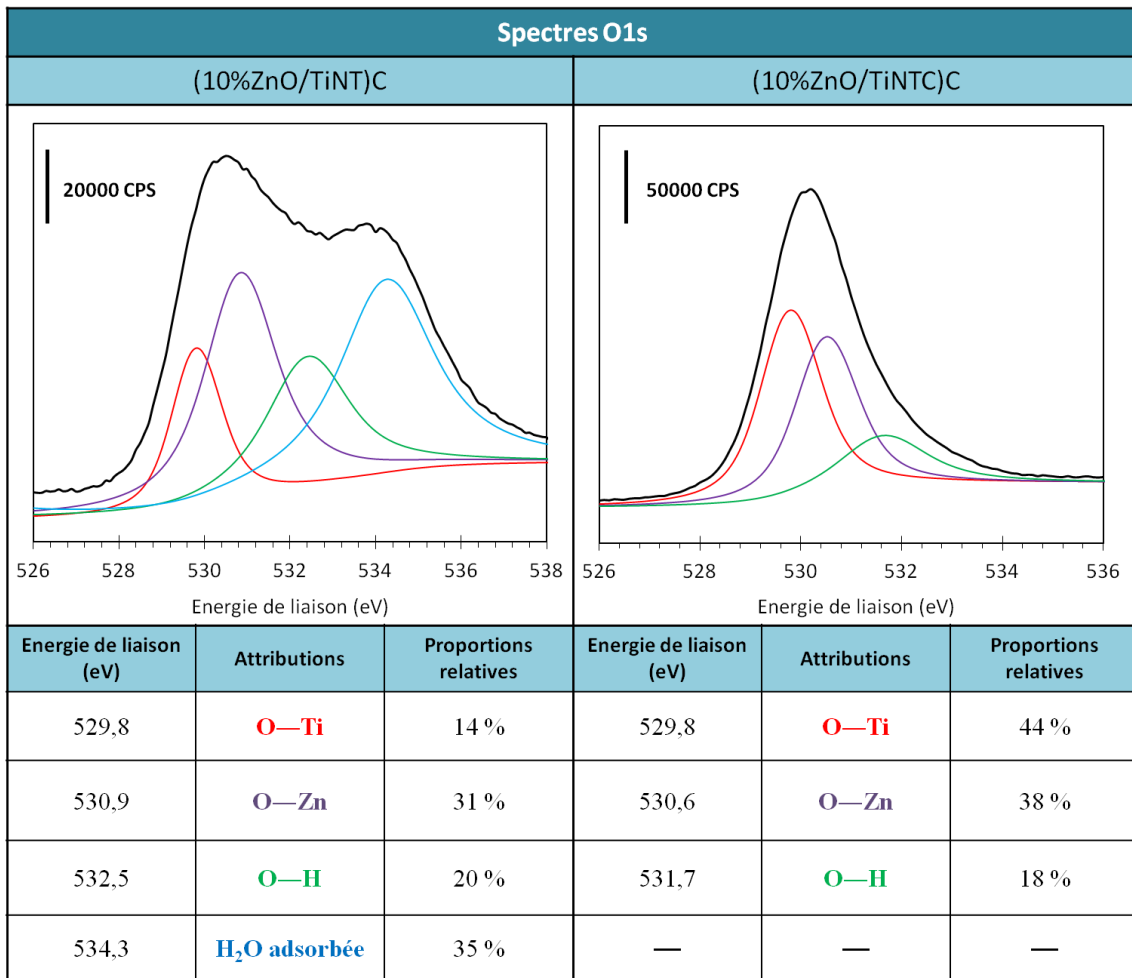


Figure II. B-35 : Spectres XPS de la zone O1s et tableau récapitulatif des attributions et proportions relatives des contributions de l'O1s pour les catalyseurs (10%ZnO/TiNT)C (gauche) et (10%ZnO/TiNTC)C (droite)

La première correspond toujours à l'oxygène lié au Ti^{4+} (O—Ti), la seconde peut être attribuée à l'oxygène lié à Zn^{2+} ($O^{2-}-Zn^{2+}$) et la troisième correspond à des groupements O—H de surface.²²² En comparant les deux types d'échantillons, ceux calcinés avant impregnation avec le sel de Zn et ceux non calcinés avant impregnation, on note que les contributions de O—Zn et O—H demeurent quasiment identiques. Par contre, pour le catalyseur (10%ZnO/TiNTC)C, le pic correspondant à l'eau adsorbée à la surface de ZnO n'a pas été observé, et on peut remarquer une différence nette de la contribution O—Ti (14 % pour le dépôt réalisé sur les nanotubes séchés et 44 % pour le dépôt réalisé sur les nanotubes calcinés). Le maintien de la contribution O—Ti à une proportion élevée est cohérent avec l'absence de la formation d'espèces titanates de zinc Zn_xTiO_y lorsque le dépôt est réalisé sur les nanotubes déjà calcinés TiNTC, déjà notée sur les spectres XPS de Ti2p.

Spectres du Zinc

La **Figure II. B-36** présente une superposition des spectres du Zn2p pour la série (ZnO/TiNT)C pour des teneurs en ZnO de 4 et 10 % massique. La déconvolution des spectres montre un doublet $Zn2p^{3/2} - Zn2p^{1/2}$ situé à des énergies de liaison respectives de

1021,8 et 1044,8 eV, caractéristiques de Zn^{2+} (Zn–O), en accord avec les valeurs de la littérature.²⁰² Une deuxième contribution montre un doublet situé à des énergies de liaison respectives de 1024,8 et 1047,8 eV. L'hypothèse que nous mettons en avant pour expliquer cette contribution supplémentaire à des énergies de liaison plus élevées, est la formation d'une liaison supplémentaire en plus de Zn–O, correspondant à l'interaction de Zn avec un environnement encore plus électro-attractif, ce qui pourrait être le cas avec la formation de liaisons Ti–O–Zn que l'on trouve dans le cas d'espèces titanates de zinc Zn_xTiO_y . Cette hypothèse est en accord avec l'évolution des spectres de Ti2p qui montraient aussi l'apparition d'une contribution supplémentaire (**Figure II. B-32**), accompagnée sur le spectre de l'O1s d'une diminution de la contribution O–Ti au profit de la contribution O–Zn (**Figure II. B-35**), phénomène d'autant plus marqué que la teneur en ZnO augmente.

On peut préciser que la réponse plus faible du zinc au faisceau, ainsi que la moins bonne définition de la ligne de base rendent moins précise la déconvolution. Cependant, malgré cela, l'apparition d'une contribution supplémentaire à haute énergie par rapport à celle de ZnO est bien visible.

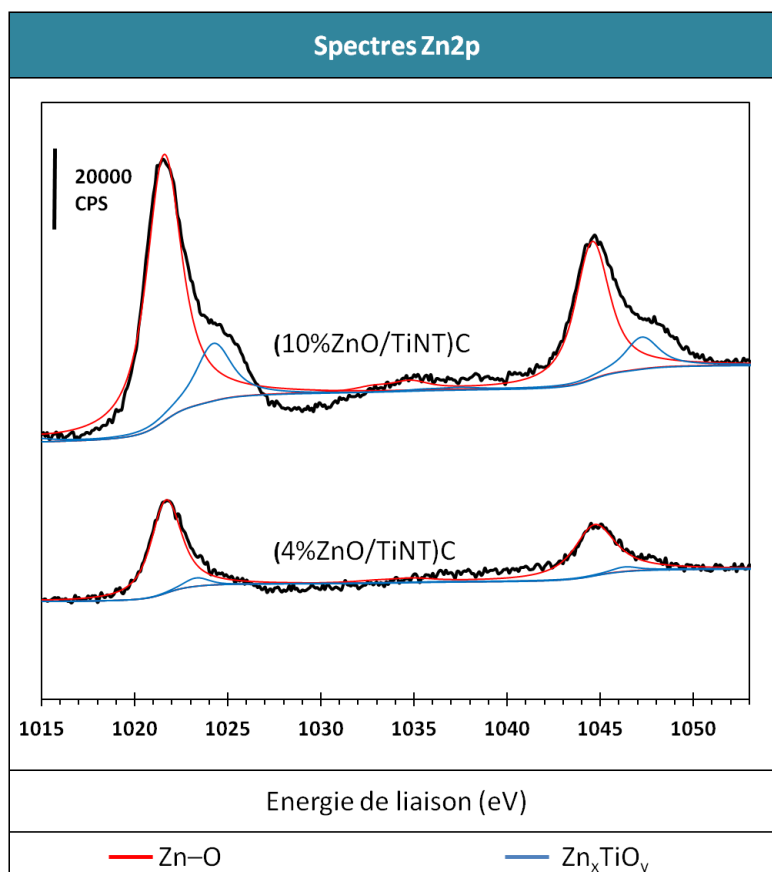


Figure II. B-36 : Spectres XPS de Zn2p après déconvolution pour les catalyseurs 4% et 10% (ZnO/TiNT)C

Afin de voir l'influence du mode de dépôt, la **Figure II. B-37** présente une superposition des

202 L.S. Wang, M.W. Xiao, X.J. Huang, Y.D. Wu. Synthesis, characterization, and photocatalytic activities of titanate nanotubes surface-decorated by zinc oxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 49-54

spectres du Zn2p pour les deux catalyseurs modifiés avec 10 % de ZnO. Les deux catalyseurs présentent un doublet Zn2p^{3/2} – Zn2p^{1/2} situé à des énergies de liaison respectives d'environ 1021,8 et 1044,8 eV, caractéristiques de Zn²⁺ (Zn–O), en accord avec les valeurs de la littérature.²²³ En comparant les deux méthodes d'imprégnation, il faut noter que lorsque le sel de zinc est imprégné sur les nanotubes déjà calcinés, seul le doublet attribué à ZnO est observé et qu'aucune contribution supplémentaire attribuable aux titanates de zinc (Zn_xTiO_y) n'a été observée. Cette observation est en accord avec la déconvolution des spectres du Ti2p et de l'O1s, et montre bien dans le cas du zinc l'influence du mode d'imprégnation (sur nanotubes séchés ou calcinés) sur l'état de surface des photocatalyseurs et l'existence possible de phases interfaciales supplémentaires.

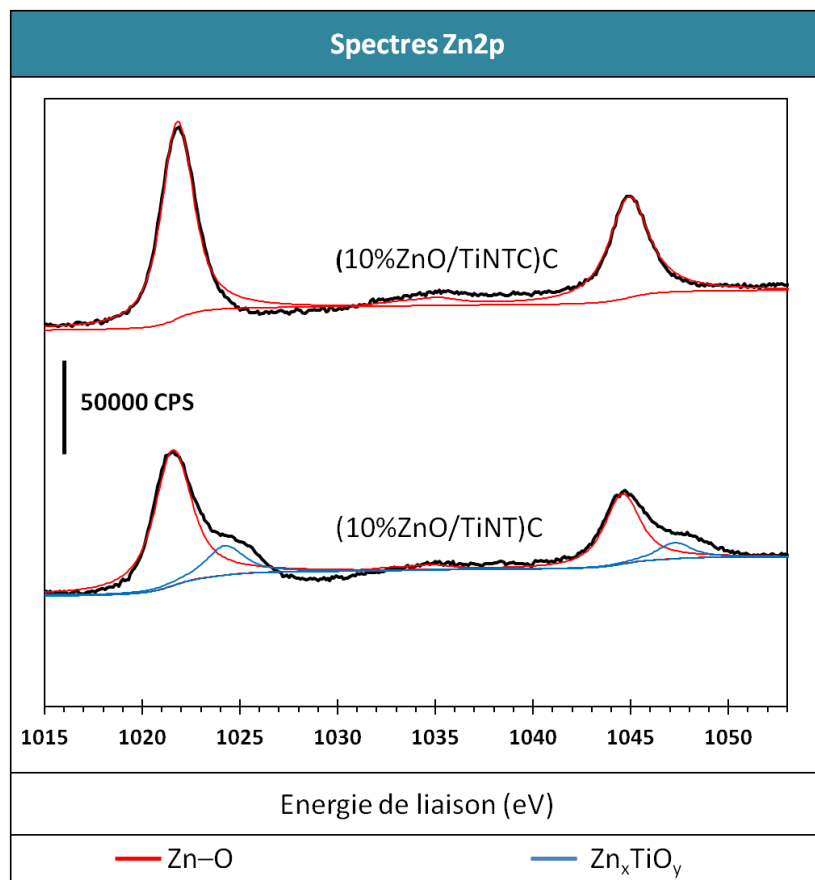


Figure II. B-37 : Spectres XPS de Zn2p après déconvolution pour les catalyseurs (10%ZnO/TiNT)C et (10%ZnO/TiNTC)C

2.6. Spectrophotométrie UV-Visible

2.6.1. Les nanotubes modifiés avec WO_3

Les mesures de spectrophotométrie UV-Vis ont été enregistrées à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. Ainsi, cette méthode de caractérisation des solides nous donne des indications sur les limites d'absorption dans le domaine spectral analysé.

Le TiO_2 utilisé comme précurseur pour la synthèse des tubes (P25 Evonik) présente une absorption principale dans l'UV-A, suivie par un épaulement dans le début du visible entre 400 et 430 nm, qui peut s'expliquer par la présence d'une phase rutile. La bande d'absorption des nanotubes de TiO_2 séchés (TiNT) et des nanotubes calcinés (TiNTC) se situent dans l'UV-A, avec un pied de pic dans le tout début du visible. Cette absorption de lumière visible est un peu plus importante pour les échantillons modifiés avec le WO_3 comme montré sur la **Figure II. B-38**. Cette absorption de lumière visible augmente avec la quantité de WO_3 déposée. Cette légère absorption des composites $WO_3/TiNT$ dans le visible laisse donc entrevoir une utilisation potentielle sous lumière solaire (UV-A + visible). Néanmoins, à part pour la teneur la plus importante en WO_3 (48%), la méthode de dépôt, c'est-à-dire l'imprégnation soit sur les nanotubes séchés, soit sur les tubes déjà calcinés à 350 °C, ne semble globalement pas avoir d'influence sur l'absorption lumineuse.

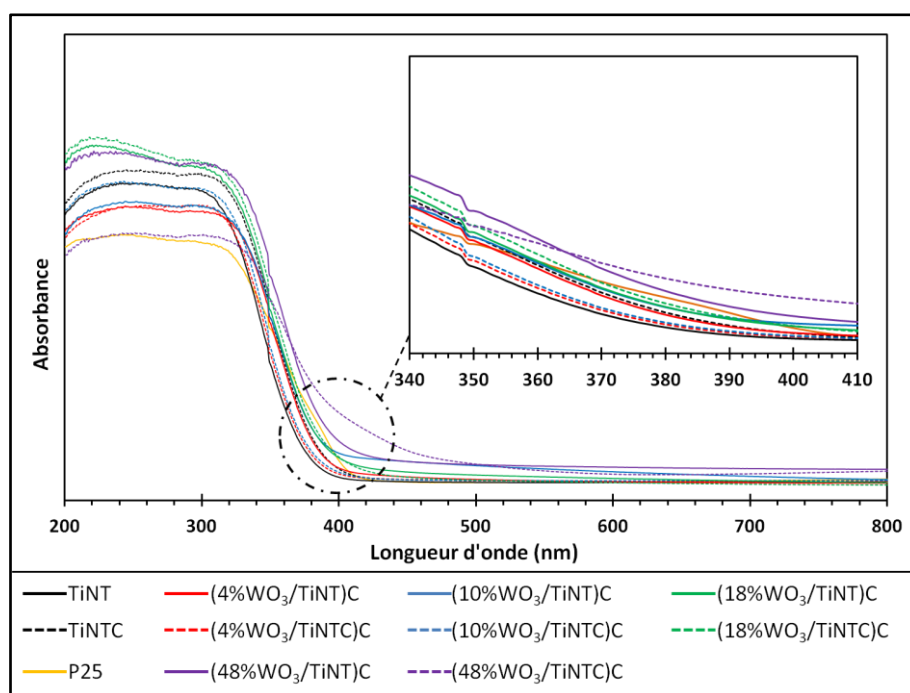


Figure II. B-38 : Spectres UV-Vis comparatifs des échantillons TiNT, TiNTC, $(WO_3/TiNT)C$, $(WO_3/TiNTC)C$ et P25, centrés sur la gamme de longueur d'onde 200-800 nm. Insertion : agrandissement entre 340 et 410 nm

Les mesures de spectrophotométrie UV-Vis des catalyseurs $WO_3/TiNT$ avec une calcination finale à 380 °C ont été présentées sur la **Figure II. B-39**. Une calcination finale à 380 °C ne semble pas améliorer les propriétés d'absorption des composites dans le visible.

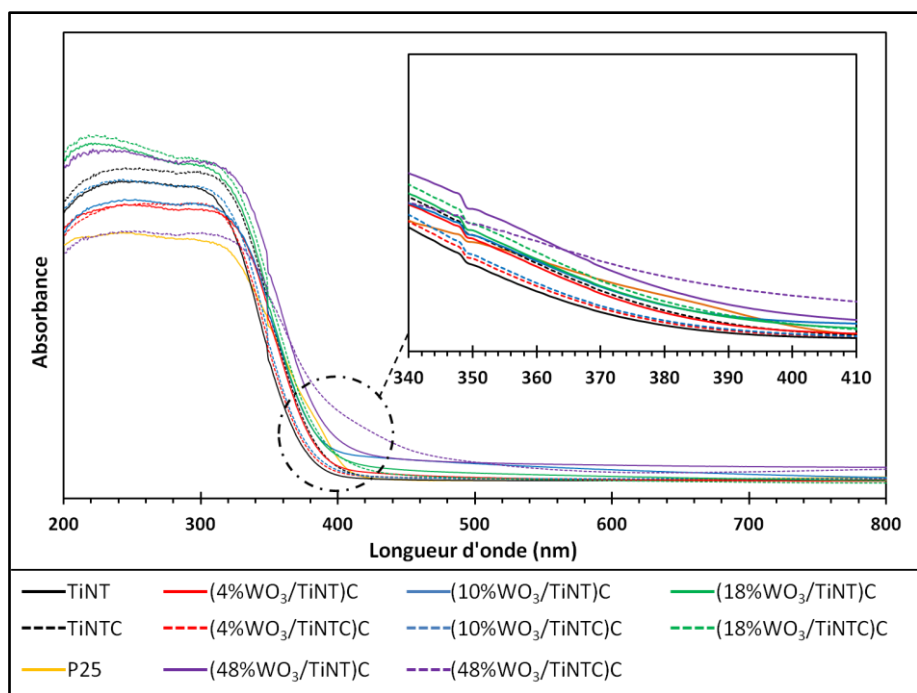


Figure II. B-39 : Spectres UV-Vis comparatifs des échantillons (WO₃/TiNTC)C380, centrés sur la gamme de longueur d'onde 200-800 nm. Insertion : agrandissement entre 340 et 410 nm

2.6.2. Les nanotubes modifiés avec ZnO

A la différence de ce qui a été observé avec WO₃, la modification des nanotubes de TiO₂ avec des teneurs en ZnO variant de 1 à 10 % en masse ne conduit pas à un déplacement sensible de la limite d'absorption du composite ZnO/TiNT en tous cas pour les teneurs étudiées (**Figure II. B-40**).

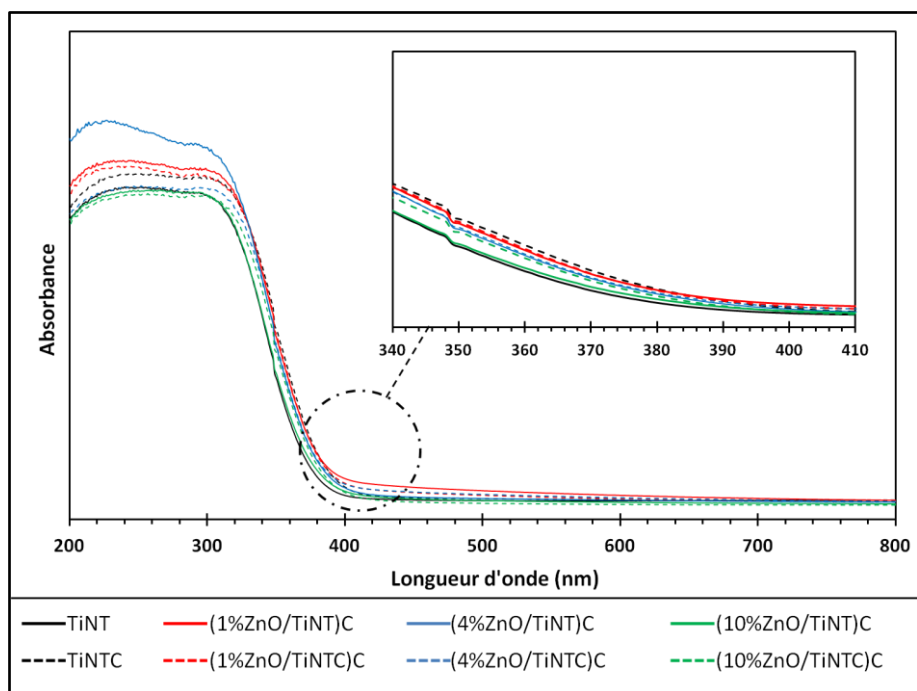


Figure II. B-40 : Spectres UV-Vis comparatifs des échantillons TiNT, (ZnO/TiNT)C et (ZnO/TiNTC)C centrés sur la gamme de longueur d'onde 200-800 nm. Insertion : agrandissement entre 340 et 410 nm

Au vu des valeurs de bande interdite de TiO_2 et ZnO , respectivement d'environ 3,2 eV et 3,2 eV, il est logique que le couplage entre ZnO et TiO_2 ne permette pas de sensibiliser TiO_2 dans le visible. Néanmoins, il a été montré²⁰³ que la bande interdite de structures titanates de zinc massiques est comprise entre 2,70 eV et 2,87 eV, dépendant de la phase cristallographique, ce qui permet une absorption dans le visible. Cependant, les échantillons **4 %** et **10 % (ZnO/TiNT)C**, présentant une phase superficielle Zn_xTiO_y ne révèlent aucune absorption dans le visible.

203 Y. Wang, P. Yuan, C. Fan, Yan Wang, G. Ding, Y. Wang, Preparation of zinc titanate nanoparticles and their photocatalytic behaviors in the photodegradation of humic acid in water. *Ceramics International*, 38 (2012) 4173–4180

C. Synthèses et caractérisations du photocatalyseur commercial P25 modifié avec WO₃ et ZnO

Certains résultats de caractérisation obtenus avec les nanotubes de TiO₂ modifiés ont été comparés avec ceux obtenus pour des échantillons de TiO₂ commercial (P25 Evonik), également modifiés avec WO₃ et ZnO. La préparation de ces références a été faite en suivant le protocole suivant :

(i) imprégnation de P25 avec le sel de tungstène, le paratungstate d'ammonium ((NH₄)₁₀W₁₂O₄₁, 5H₂O) suivie de l'étape de calcination sous air pendant 2h à 350 °C. Le matériau obtenu est noté **WO₃/P25**.

(ii) imprégnation de P25 avec le sel de zinc, le nitrate de zinc, (Zn(NO₃)₂, 6H₂O) suivie de l'étape de calcination sous air pendant 2h à 350 °C. Le matériau obtenu est noté **ZnO/P25**.

Sachant que P25 (Evonik) a une surface spécifique moins importante que les nanotubes de TiO₂ (environ 50 m²/g contre 350 m²/g pour les nanotubes), des échantillons avec des teneurs plus faibles en WO₃ (1%) et ZnO (0,5%) ont aussi été préparés.

Seule la température de calcination finale de 350 °C a été retenue pour ces échantillons références pour comparaison directe avec les nanotubes de TiO₂ calcinés à la même température, sachant qu'une calcination finale à 380 °C ne semble pas modifier les matériaux WO₃/TiNT et ZnO/TiNT.

1. Préparation des échantillons

1.1. Modifications avec WO₃

Le catalyseur commercial TiO₂ P25 a été modifié avec différentes teneurs massiques en WO₃ : 1, 4, 8, 18 et 48 %. Pour ce faire, les quantités adéquates de sel de paratungstate d'ammonium, ((NH₄)₁₀W₁₂O₄₁, 5H₂O), c'est-à-dire 0,012, 0,047, 0,097, 0,214 et 0,530 g, ont été ajoutées respectivement à 0,988, 0,953, 0,903, 0,786 et 0,470 g de P25 (pour un total de 1 g de matériau) et mouillées avec 10 mL d'eau distillée. L'ensemble a été maintenu sous agitation jusqu'à évaporation du solvant. Le solide résultant a été séché à l'étuve à 110 °C pendant une nuit, puis calciné à 350 °C pendant 2 h sous air avec une rampe de température de 5 °C/min.

Le **Tableau II. C-1** regroupe les résultats de l'**analyse élémentaire** réalisée sur les échantillons préparés avec différentes teneurs en oxyde de tungstène. On peut noter que les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs théoriques attendues.

Photocatalyseur	Teneur théorique en WO ₃ ajoutée	Teneur expérimentale en WO ₃
1% WO ₃ /P25	1 %	1,4 %
4% WO ₃ /P25	4 %	4,6 %
8% WO ₃ /P25	8 %	8,4 %
18% WO ₃ /P25	18 %	19,8 %
48% WO ₃ /P25	48 %	49,0 %

Tableau II. C-1 : Teneurs théoriques et expérimentales des échantillons WO₃/P25

1.2. Modifications avec ZnO

Le précurseur commercial P25 (Evonik) a été modifié avec différentes teneurs massiques en ZnO : 0,5, 1, 4 et 10 %. Pour ce faire, différentes quantités de sel de nitrate de zinc, ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), c'est-à-dire 0,017, 0,034, 0,146 et 0,343 g ont été ajoutées à 0,983, 0,966, 0,854 et 0,657 g de P25 (pour un total de 1 g de matériau) et mouillées avec 10 mL d'eau distillée. L'ensemble a été agité avec un agitateur magnétique jusqu'à évaporation du solvant. Le solide résultant a été séché à l'étuve à 110 °C pendant une nuit, puis calciné à 350 °C pendant 2h sous air avec une rampe de température de 5 °C/min. Le **Tableau II. C-2** regroupe les résultats de l'**analyse élémentaire** réalisée sur les échantillons préparés avec différentes teneurs en oxyde de zinc et montre une bonne adéquation entre la valeur théorique de zinc ajoutée et celle obtenue expérimentalement.

Photocatalyseur	Teneur théorique en ZnO ajoutée	Teneur expérimentale en ZnO
0,5%ZnO/P25	0,5%	0,5 %
1%ZnO/P25	1%	1,0 %
4%ZnO/P25	4%	4,3 %
10%ZnO/P25	10%	11,2 %

Tableau II. C-2 : Teneurs théoriques et expérimentales des échantillons ZnO/P25

1.3. Récapitulatif des différents échantillons synthétisés

Les **Tableaux II. C-3** et **II. C-4** récapitulent respectivement les différents matériaux $\text{WO}_3/\text{P25}$ et ZnO/P25 synthétisés, ainsi que leur notation.

Catalyseur de départ	Teneur en WO_3	Calcination finale	Notation
P25	–	–	P25
P25	1 % massique	350 °C	1% WO_3 /P25
P25	4 % massique	350 °C	4% WO_3 /P25
P25	8 % massique	350 °C	8% WO_3 /P25
P25	18 % massique	350 °C	18% WO_3 /P25
P25	48 % massique	350 °C	48% WO_3 /P25

Tableau II. C-3 : P25 modifié avec WO_3

Catalyseur de départ	Teneur en ZnO	Calcination finale	Notation
P25	–	–	P25
P25	0,5 % massique	350 °C	0,5%ZnO/P25
P25	1 % massique	350 °C	1%ZnO/P25
P25	4 % massique	350 °C	4%ZnO/P25
P25	10 % massique	350 °C	10%ZnO/P25

Tableau II. C-4 : P25 modifié avec ZnO

2. Caractérisations des échantillons

2.1. Echantillons WO₃/P25

Rappelons que dans l'hypothèse du modèle d'une monocouche compacte on a 15 g WO₃/ 100 m² pour un support TiO₂. Ainsi, la monocouche théorique de WO₃ déposée sur TiO₂ P25 devrait être obtenue pour environ 6% WO₃/P25.

2.1.1. Structure cristallographique

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon P25 présente les pics de diffraction caractéristiques de la phase anatase, majoritaire, avec également la présence de la phase rutile en faible proportion. Les tailles moyennes des cristallites de chaque phase ont été évaluées à 22 et 32 nm pour l'anatase et le rutile. Les analyses des diffractogrammes de l'échantillon référence P25 modifié avec l'oxyde de tungstène ne montrent aucun pic de diffraction de WO₃ pour des teneurs en WO₃ de 1%, 4% et 10% (**Figure II. C-1**). Néanmoins, nous pouvons observer l'apparition des pics caractéristiques de l'oxyde de tungstène sur l'échantillon 18% WO₃/P25, ainsi que pour le catalyseur avec 48% de WO₃. Rappelons que ces teneurs sont largement supérieures à l'équivalent d'une monocouche, tout comme l'était les teneurs de 48 % WO₃/TiNT pour lesquelles nous détectons une phase WO₃ cristallisée. Ces pics de diffraction correspondent à une phase monoclinique²⁰⁴ de WO₃ avec une taille moyenne de cristallites égale à 26 nm. Il faut noter que sur les nanotubes modifiés avec WO₃, les pics caractéristiques du WO₃ détectés pour 48% de WO₃, correspondaient au trioxyde de tungstène hexagonal avec des tailles moyennes de cristallites d'environ 26 nm (*cf.* **Figure II. B-15**). Par ailleurs, une interaction différente entre le support et le précurseur de WO₃ pourrait expliquer la cristallisation de formes différentes de WO₃.

204 I. M. Szilágyi, S. Saukkob, J. Mizseic, A.L. Toth, J. Madarasze, G. Pokole, Gas sensing selectivity of hexagonal and monoclinic WO₃ to H₂S, *Solid State Sciences* 12 (2010) 1857–1860

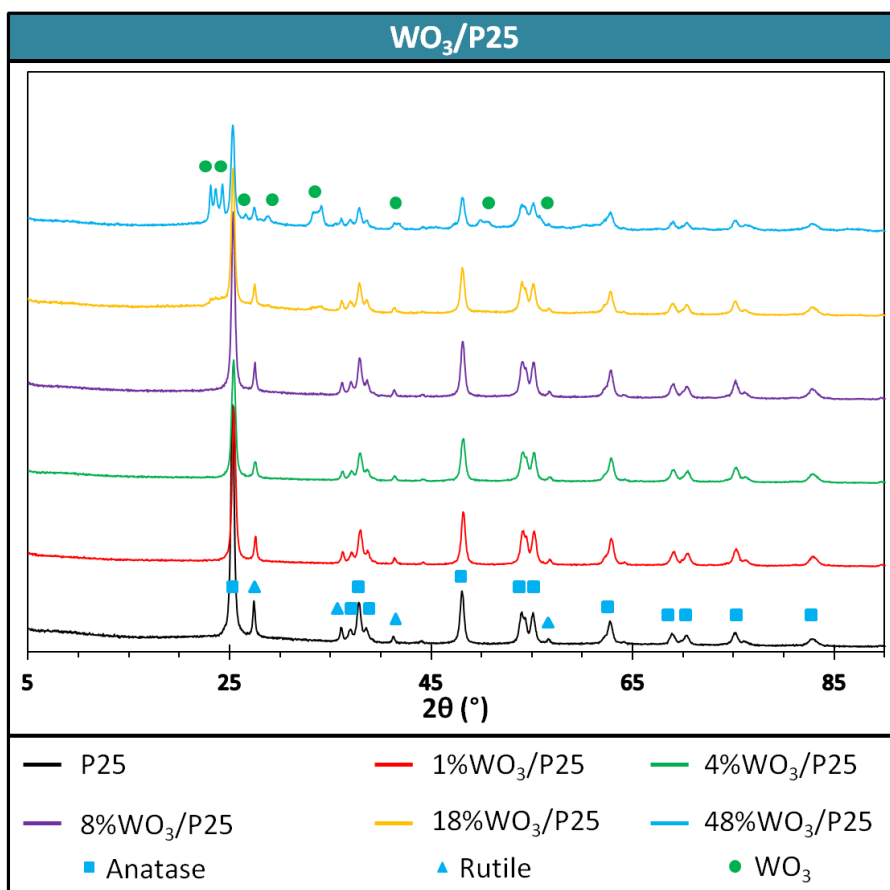


Figure II. C-1 : Diffractogramme de rayons X des catalyseurs WO₃/P25

2.1.2. Etats et compositions de surface

Dans cette partie, les analyses chimiques par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) réalisées sur les échantillons WO₃/P25 seront présentées.

Spectres du Titane

La **Figure II. C-2** montre les spectres XPS du Ti2p dans la zone énergétique comprise entre 454 et 468 eV pour le précurseur commercial P25 (Evonik) modifié avec différentes teneurs en WO₃ variant de 4 à 48 % massique. Le spectre du Ti2p est constitué uniquement du doublet Ti2p^{3/2} – Ti2p^{1/2} situé à des énergies de liaison caractéristiques de Ti⁴⁺ (Ti–O), en accord avec les valeurs de la littérature. On peut logiquement remarquer qu'aucune contribution associée au titane sous forme Ti³⁺ n'a été détectée.

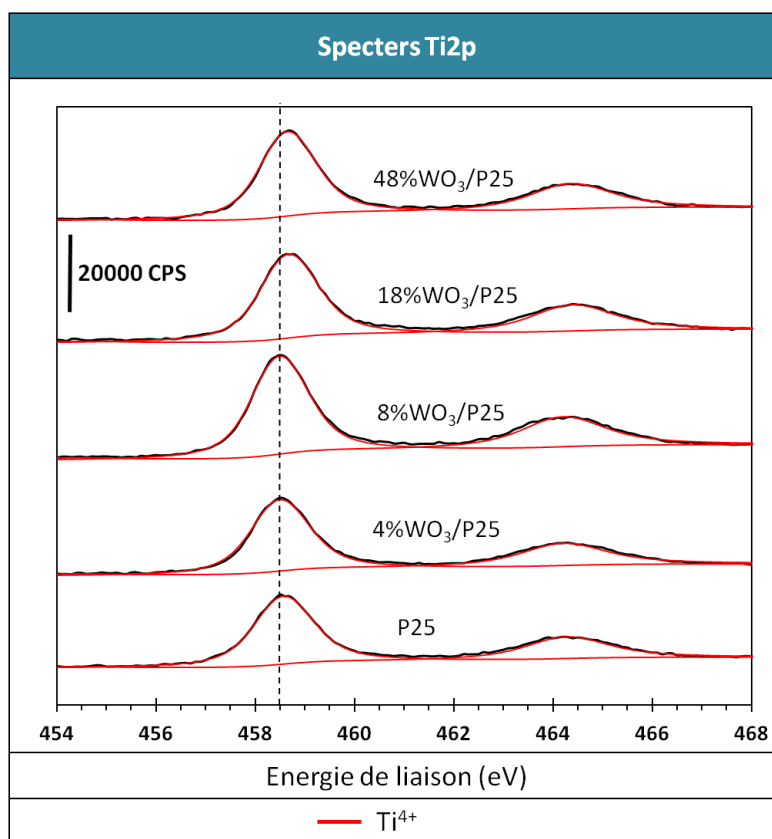


Figure II. C-2 : Spectre XPS de la zone du Ti_{2p} des catalyseurs P25 modifiés avec WO₃

Spectres de l'Oxygène

Les spectres de l'oxygène O1s n'ont été analysés en détail que pour la P25 et les échantillons 4% WO₃/P25 et 8% WO₃/P25 (Figure II. C-3 et C-4). Le spectre de l'O1s pour le catalyseur de référence P25 présente trois contributions. La première contribution avec une énergie de liaison de 529,7 eV correspond à l'oxygène de surface O-Ti du réseau cristallin de TiO₂, la seconde contribution à une énergie de 531,5 eV correspond aux groupements hydroxyles de surface, et la troisième contribution à une énergie de 533,3 eV peut correspondre à de l'eau adsorbée.

Pour les catalyseurs 4%WO₃/P25 et 8%WO₃/P25, les spectres de l'O1s présentent quatre contributions. La première à des énergies de liaison de 529,2-529,5 eV a été attribuée à l'oxygène de surface O-Ti du réseau cristallin, la seconde à une énergie de 530,0-530,1 eV correspond aux espèces O-W, la troisième (531,8-531,5 eV) correspond aux groupements hydroxyles de surface et la quatrième est toujours attribuée à la présence d'eau en surface.

Si l'on considère l'évolution respective uniquement des deux contributions O-Ti ou O-H, sans tenir compte de l'eau adsorbée, on constate que c'est la contribution O-H qui est la plus affectée (réduite) après dépôt de WO₃, ceci pour les deux teneurs de 4 % et 8 %, ce qui signifie que le dépôt de WO₃ se fait majoritairement par échange avec des groupements hydroxyle de la surface de P25 (Figure II. C-4).

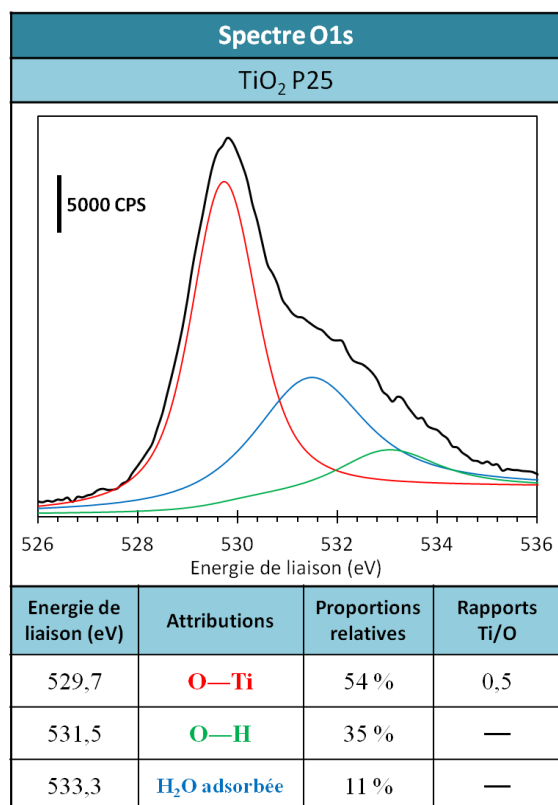


Figure II. C-3 : Spectres XPS de la zone O1s et tableau récapitulatif des attributions et proportions relatives des contributions de l'O1s pour le catalyseur P25 (Evonik)

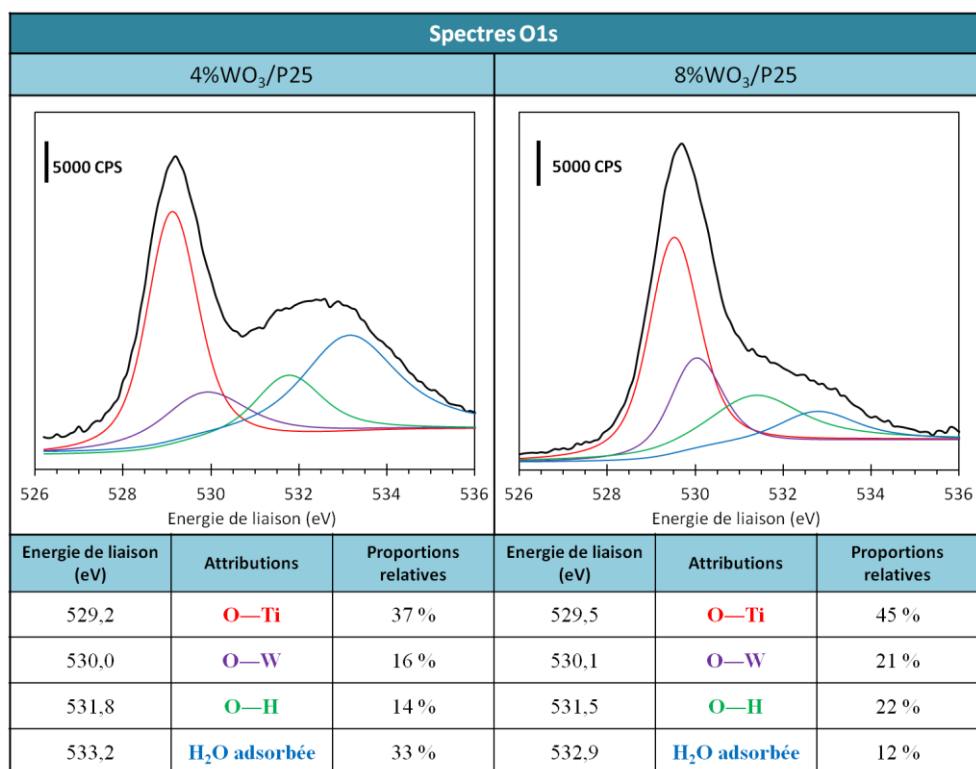


Figure II. C-4 : Spectres XPS O1s et tableau récapitulatif des attributions et proportions relatives des contributions de l'O1s pour les catalyseurs 4%WO₃/P25 (gauche) et 8%WO₃/P25 (droite)

Spectres du Tungstène

Sur le spectre XPS du W4f, les pics caractéristiques se situent entre 31 et 41 eV. La **Figure II. C-5** présente une superposition des spectres du W4f en fonction de la teneur en WO₃. Pour les échantillons avec 8,18,48 % WO₃, la déconvolution des spectres montre deux contributions, la première, correspondant au doublet W4f^{7/2} - W4f^{5/2} à des énergies de liaison de 35,2 et 37,4 eV et attribuée à une forme W⁶⁺ associée à l'oxyde de tungstène WO₃, et la seconde provenant des orbitales Ti3p de Ti⁴⁺.²⁰⁰ En comparant avec les nanotubes de TiO₂ modifiés avec les mêmes teneurs en WO₃ (35,5 et 37,7 eV), ces valeurs présentent un déplacement du doublet W4f^{7/2} - W4f^{5/2} de 0,3 eV vers les énergies de liaison plus basses, ce qui pourrait traduire un environnement chimique du tungstène différent entre les supports TiNT et P25.

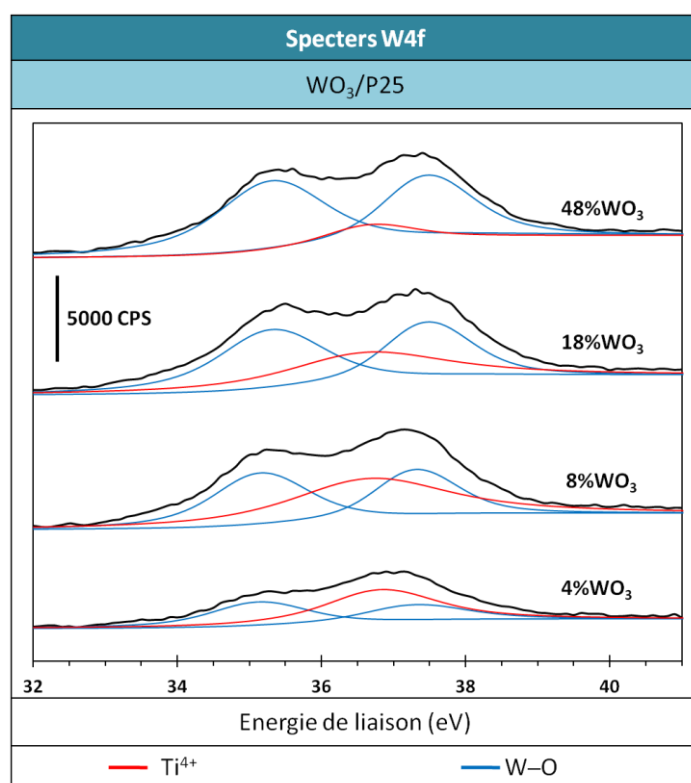


Figure II. C-5 : Spectres XPS W4f des catalyseurs WO₃/P25

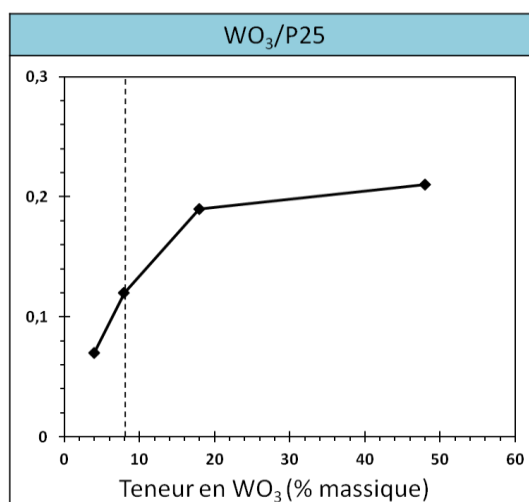


Figure II. C-6 : Rapports atomiques W/Ti en fonction de la teneur en WO₃ pour WO₃/P25

La **Figure II. C-6** résume l'évolution du rapport atomique de surface W/Ti en fonction de la teneur massique en WO_3 . Nous observons deux zones distinctes, une première zone linéaire et une seconde zone qui montre une augmentation du rapport W/Ti largement atténuée par rapport à la première. On peut admettre que la cassure entre les deux zones correspond à une modification du mode de dépôt des particules de WO_3 , passant d'un dépôt de type « monocouche » à un dépôt « multicouches ». En supposant qu'une molécule de WO_3 occupe 23 \AA^2 ,¹⁹⁶ et en considérant une surface spécifique de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le TiO_2 P25, on arrive bien à environ 8 % de WO_3 comme équivalent de monocouche.

2.1.3. Spectrophotométrie UV-Visible

Les mesures de spectrophotométrie UV-Vis ont été enregistrées à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. Le catalyseur précurseur (P25 Evonik) présente une absorption principale dans l'UV-A, suivie par un épaulement dans le début du visible entre 400 et 430 nm, qui peut s'expliquer par la présence de la phase rutile. Cette absorption de lumière visible est un peu plus importante pour les échantillons modifiés avec le WO_3 comme il est montré sur la **Figure II. C-7**, et elle augmente avec la quantité de WO_3 déposée. Comparés aux catalyseurs WO_3/TiNT (**Figure II. B-38**), les matériaux $\text{WO}_3/\text{P25}$ semblent avoir une absorption légèrement plus importante dans le visible.

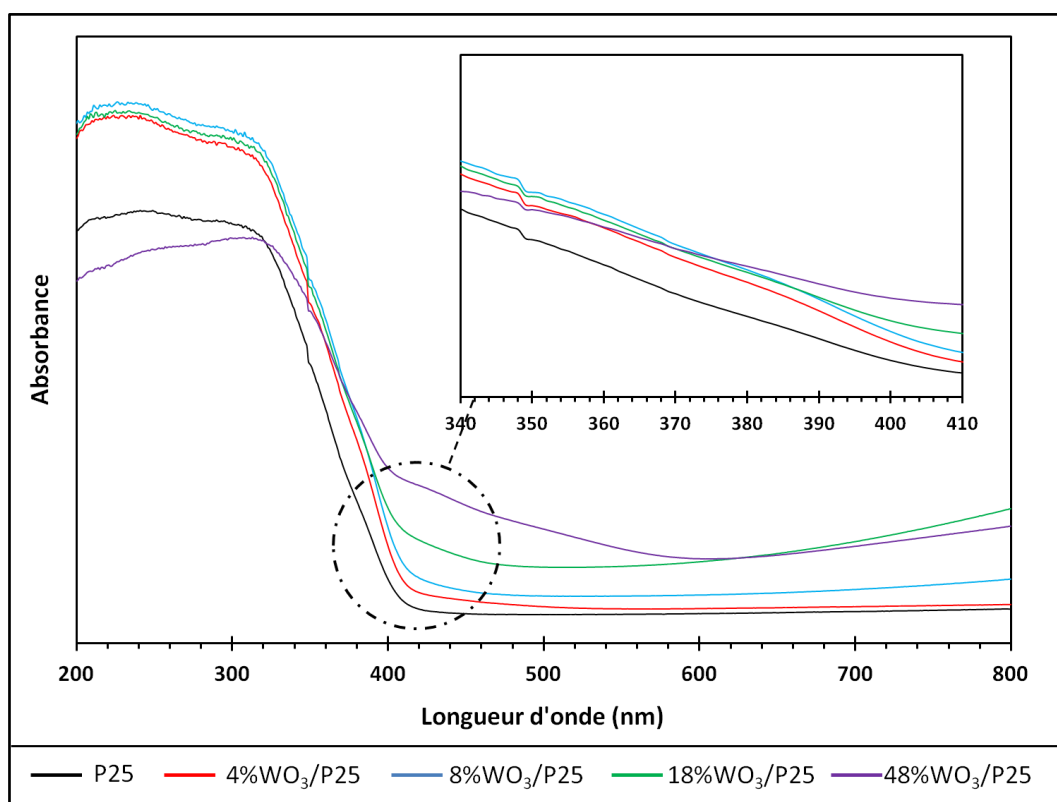


Figure II. C-7 : Spectres UV-Vis comparatifs des échantillons $\text{WO}_3/\text{P25}$, centrés sur la gamme de longueur d'onde 200-800 nm. Insertion : agrandissement entre 340 et 410 nm

2.2. Echantillons ZnO/P25

On peut noter que dans l'hypothèse du modèle d'une monocouche compacte, on a environ 0,20 g ZnO/ 100 m², ce qui correspond à environ 9 % massique ZnO/P25.

2.2.1. Structure cristallographique

En étudiant les diffractogrammes du P25 modifié avec l'oxyde de zinc (**Figure II. C-8**), aucun pic de diffraction de ZnO n'a été observé sur les échantillons avec 0,5 %, 1% et 4 % de ZnO. Néanmoins, lorsque le pourcentage d'oxyde de zinc augmente à 10 % ce qui correspond à plus d'une monocouche théorique, les pics caractéristiques de l'oxyde de zinc présentant une structure hexagonale sont détectés avec des raies principales à 31,9 °, 34,5 ° et 36,5 °, respectivement attribuées aux plans (100), (101) et (002).²⁰⁵ Sur cet échantillon, la taille moyenne des cristallites de ZnO a été estimée à environ 26 nm, à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en utilisant l'équation de Debye Scherrer.

On peut noter que pour une teneur en ZnO de 10 %, les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux 10%ZnO/TiNT ne révélait aucun pic de diffraction caractéristique de l'oxyde de zinc (*cf. Partie 2.3.2.2*) car on était largement en dessous d'une monocouche théorique.

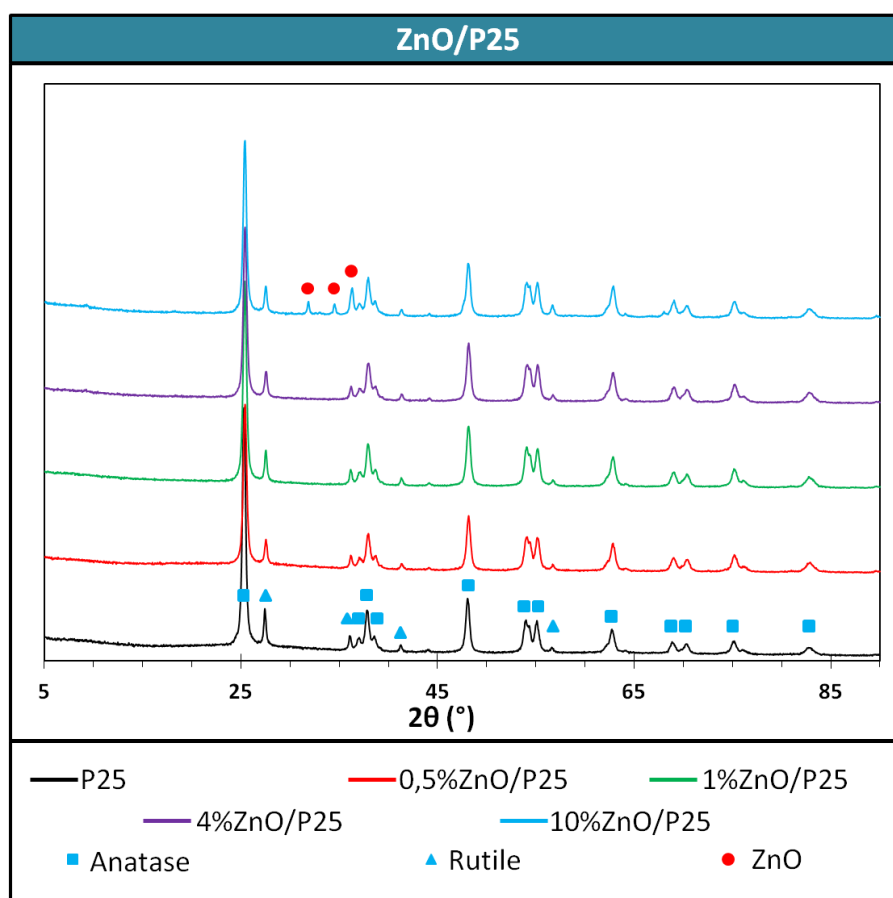


Figure II. C-8 : Diffractogramme de rayons X des catalyseurs ZnO/P25

205 P. S. Kumar, P. Paik, A. D. Raj, D. Mangalaraj, D. Nataraj, A. Gedanken, S. Ramakrishna. Biodegradability study and pH influence on growth and orientation of ZnO nanorods via aqueous solution process *Applied Surface Science* 258 (2012) 6765–6771

2.2.2. Etats et compositions de surface

Spectres du Titane

La **Figure II. C-9** montre les spectres XPS du Ti2p dans la zone énergétique comprise entre 450 et 470 eV pour le précurseur P25 (Evonik) modifié avec différents teneurs en ZnO variant de 0,5 à 10 % massique (à l'exception de 4%). Pour les échantillons avec 0,5 et 1 % de ZnO, le spectre du Ti2p est là encore constitué uniquement du doublet Ti2p^{3/2} – 2p^{1/2}, situé à des énergies de liaison caractéristiques de Ti⁴⁺, en accord avec les valeurs de la littérature. Pour l'échantillon le plus chargé en ZnO, *ie.* 10%ZnO/P25, il apparaît trois contributions : un doublet à 458,1 eV et 464,0 eV, toujours caractéristique de Ti⁴⁺ dans la liaison Ti–O et un second doublet situé à des énergies de 460,0 et 465,8 eV, qui avait été attribué pour les systèmes ZnO/TiNT à des espèces titanates de surface Zn_xTiO_y. Quant au troisième doublet, à des énergies de 461,7 et 467,5 eV, nous supposons qu'il puisse être attribué à une autre espèce titanate de zinc, Zn_tTiO_z. Néanmoins, pour formuler cette hypothèse, nous nous appuyons sur l'existence de différentes phases titanates de zinc, telles que ZnTiO₃ ou Zn₂TiO₄, bien identifiées et caractérisées d'un point de vue structural, mais malheureusement nettement moins au niveau de leur chimie de surface.²⁰³

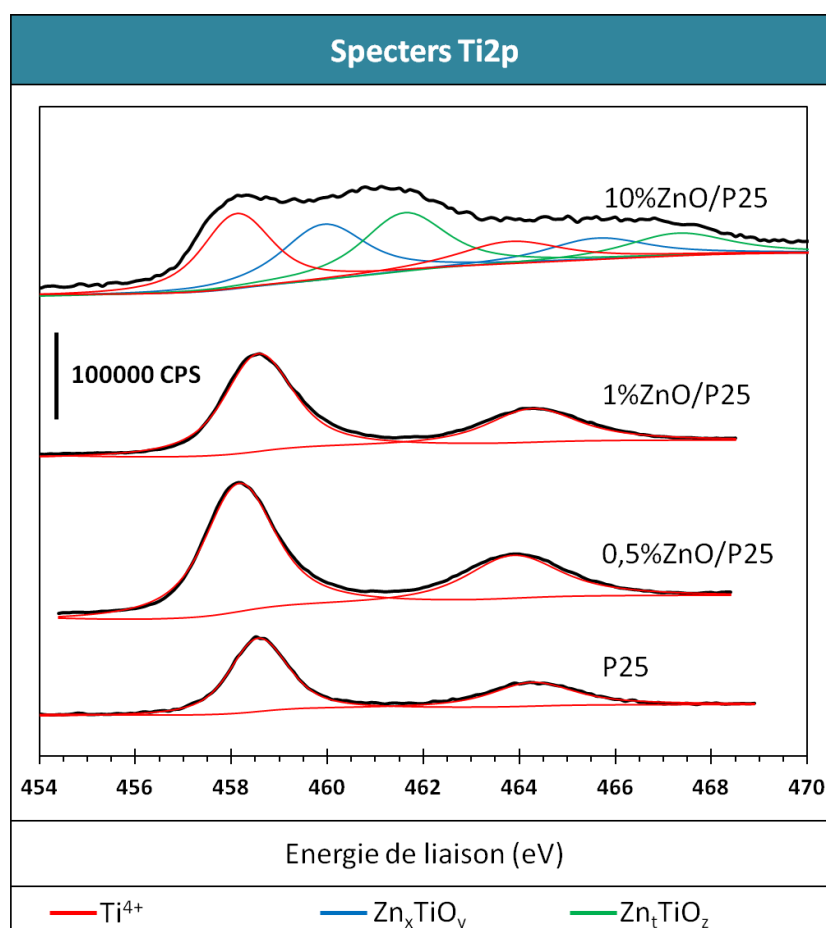


Figure II. C-9 : Spectres XPS Ti2p du P25 et des catalyseurs ZnO/P25 à des teneurs de 0,5, 1 et 10 % massique en ZnO

Spectres de l'Oxygène

La **Figure II. C-10** présente le spectre XPS O1s après déconvolution uniquement pour le catalyseur 10%ZnO/P25. Quatre principales contributions à 529,2 eV, 530,4 eV, 531,8 et 533,3 eV ont été relevées. Comme pour les nanotubes modifiés avec ZnO, la première contribution correspond à l'oxygène lié au Ti^{4+} (O-Ti), la seconde peut être attribuée à une liaison O-Zn et à de l'oxygène lié à Zn^{2+} ($O^{2-}-Zn^{2+}$) et la troisième à des groupements hydroxyles (O-H).²⁰¹ La contribution aux plus hautes énergies de liaison peut provenir, d'après la littérature de l'eau adsorbée à la surface de ZnO. On peut noter que la modification du P25 avec ZnO conduit principalement à une diminution de la contribution O-Ti, qui passe de 54 % pour la P25 (cf. **Figure II. C-3**) à 23 % lorsqu'on modifie la P25 avec 10 % de ZnO. Ceci peut tout à fait correspondre à la formation d'espèces titanates de zinc Zn_xTiO_y , comme mentionné précédemment, caractérisée par la présence de liaisons Ti-O-Zn. Elles se manifestent par la rupture de liaisons O-Ti pour former des liaisons O-Zn.

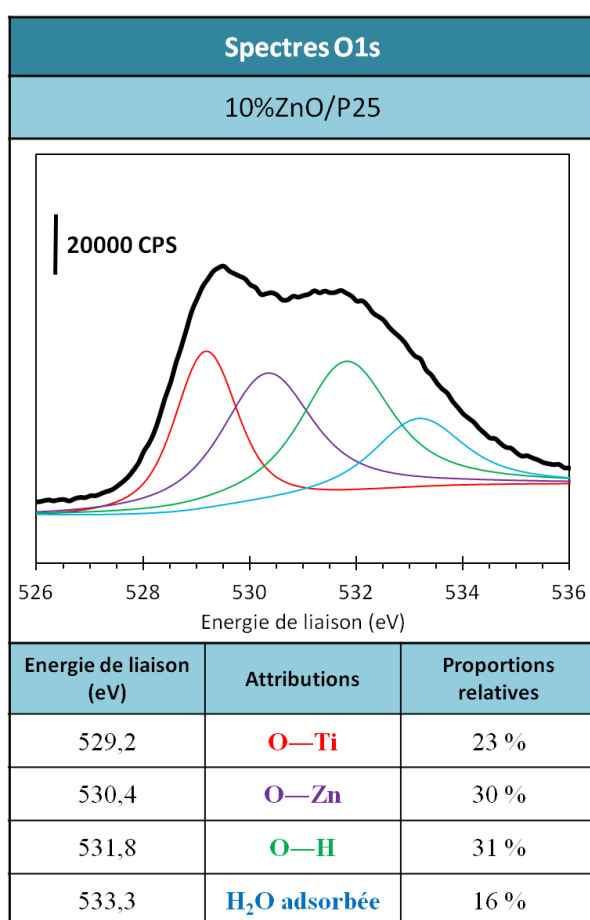


Figure II. C-10 : Spectres XPS O1s et tableau récapitulatif des attributions et proportions relatives des contributions de l'O1s pour le catalyseur 10%ZnO/P25

Spectres de Zinc

Pour le zinc, les pics caractéristiques du Zn2p en XPS sont compris entre 1015 et 1054 eV. La **Figure II. C-11** présente une superposition des spectres du Zn2p pour le catalyseur P25 (Evonik) modifié par ZnO par dépôt du sel précurseur suivi par une calcination à 350 °C, pour

des teneurs en ZnO de 0,5, 1 et 10 % massique. Pour les catalyseurs les moins chargés en ZnO (0,5 et 1 %), la déconvolution des spectres montre un doublet $\text{Zn}2p^{3/2-2p^{1/2}}$ situé à des énergies de liaison respectives de 1021,6 et 1044,6 eV, caractéristiques de Zn^{2+} , en accord avec les valeurs évoquées précédemment pour les échantillons (ZnO/TiNT)C (partie II. B 2.5.3).

Les pics caractéristiques du Zn2p pour le catalyseur modifié avec 10 % de ZnO comportent en revanche deux doublets, un doublet correspondant aux énergies caractéristiques de Zn^{2+} et une deuxième contribution sous la forme d'un doublet situé à des énergies de liaison de 1023,7 eV et 1046,7 eV. L'hypothèse que nous mettons en avant pour expliquer cette contribution supplémentaire peut être liée à la présence de liaisons superficielles Zn–O–Ti, comme observé précédemment pour les nanotubes modifiés avec ZnO (Figure II. B-36 et B-37). Néanmoins, sur les nanotubes modifiés avec ZnO, cette contribution supplémentaire, attribuée à la formation d'espèces titanates de zinc et donc à la formation de liaisons Ti–O–Zn, apparaissait à des énergies de liaison plus élevées de 1024,5 et 1047,5 eV. Nous pouvons supposer ici, vu l'intensité faible de cette seconde contribution, qu'elle pourrait être le résultat de deux contributions, issues des deux types d'espèces titanates de zinc, identifiés précédemment sur le spectre Ti2p du composé 10%ZnO/P25 (Figure II. C-9).

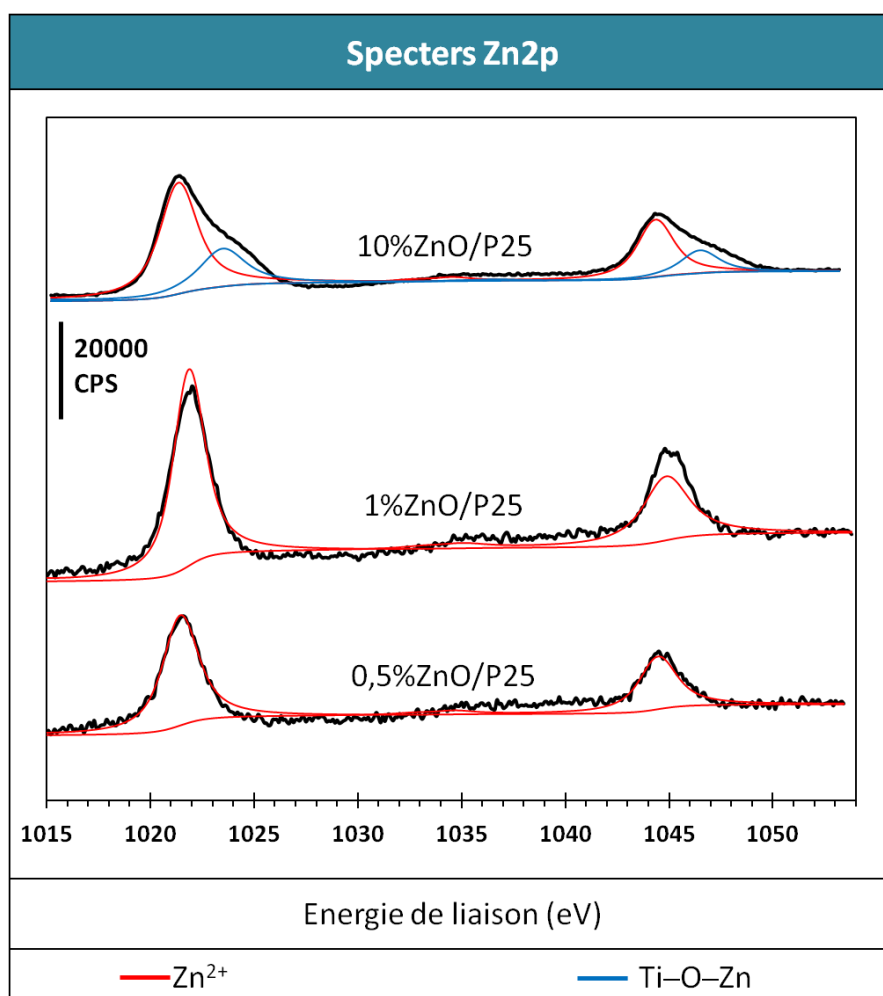


Figure II. C-11 : Spectres XPS Zn2p des catalyseurs ZnO/P25

2.2.3. Spectrophotométrie UV-Visible

De même que dans le cas des nanotubes modifiés avec ZnO, la modification du TiO₂ P25 avec des teneurs en ZnO variant de 0,5 à 10 % en masse n'entraîne pas de déplacement sensible des limites d'absorption du composite ZnO/P25 (**Figure II. C-12**).

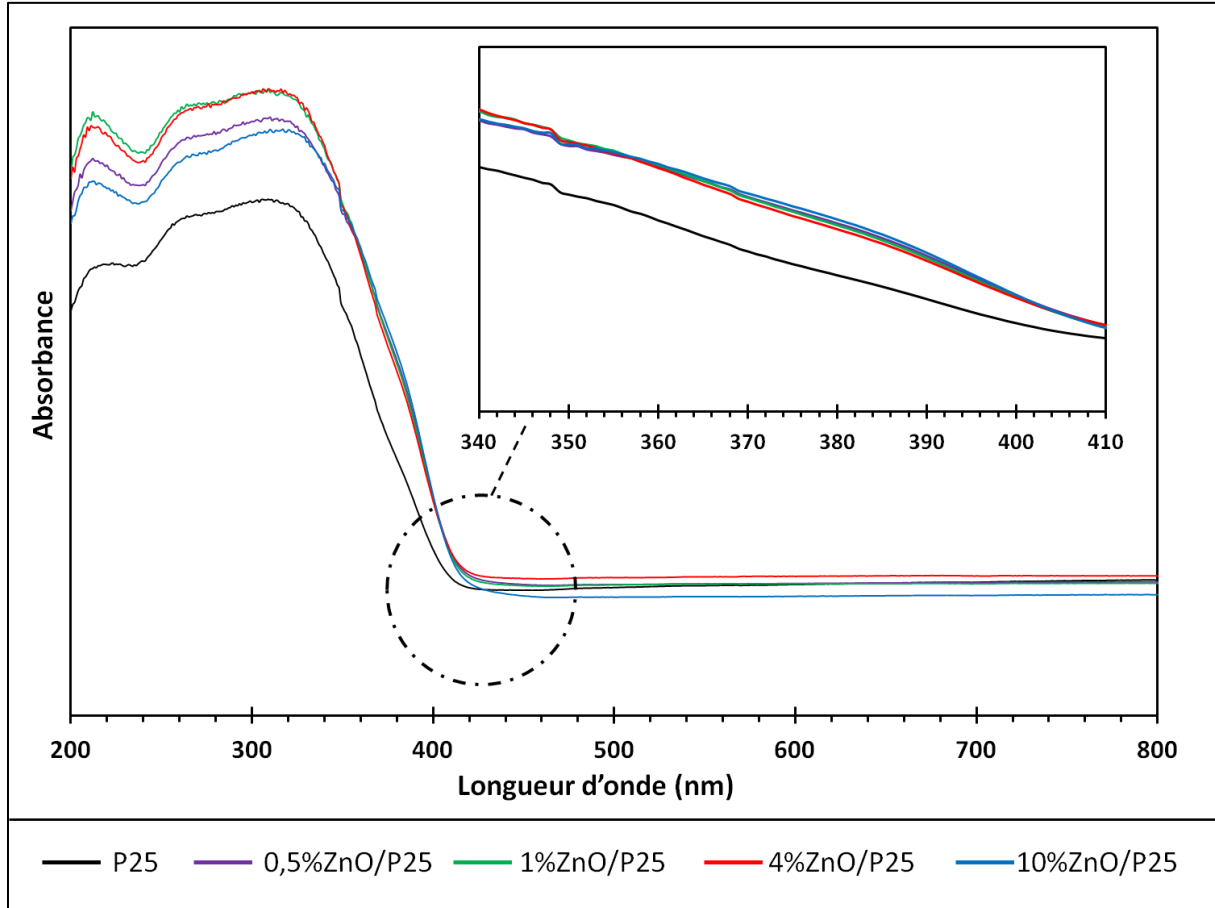


Figure II. C-12 : Spectres UV-Vis comparatifs des échantillons ZnO/P25, centrés sur la gamme de longueur d'onde 200-800 nm. Insertion : agrandissement entre 340 et 410 nm

Partie III : Tests Photocatalytiques et Caractérisations Après Tests

A. Photo-oxydation de la MEC

1. Protocoles, montages expérimentaux et analytiques

1.1. Dispositifs pour les tests photocatalytiques

Le dispositif expérimental de test sous flux mis au point et utilisé pour cette étude permet de comparer l'activité photocatalytique des différents matériaux synthétisés vis-à-vis de la dégradation de la MEC.

1.1.1. Pilote utilisé pour les tests sous flux

Le pilote permettant de réaliser les tests sous flux, conçu et élaboré au laboratoire, est schématisé sur la **Figure III. A-1**.

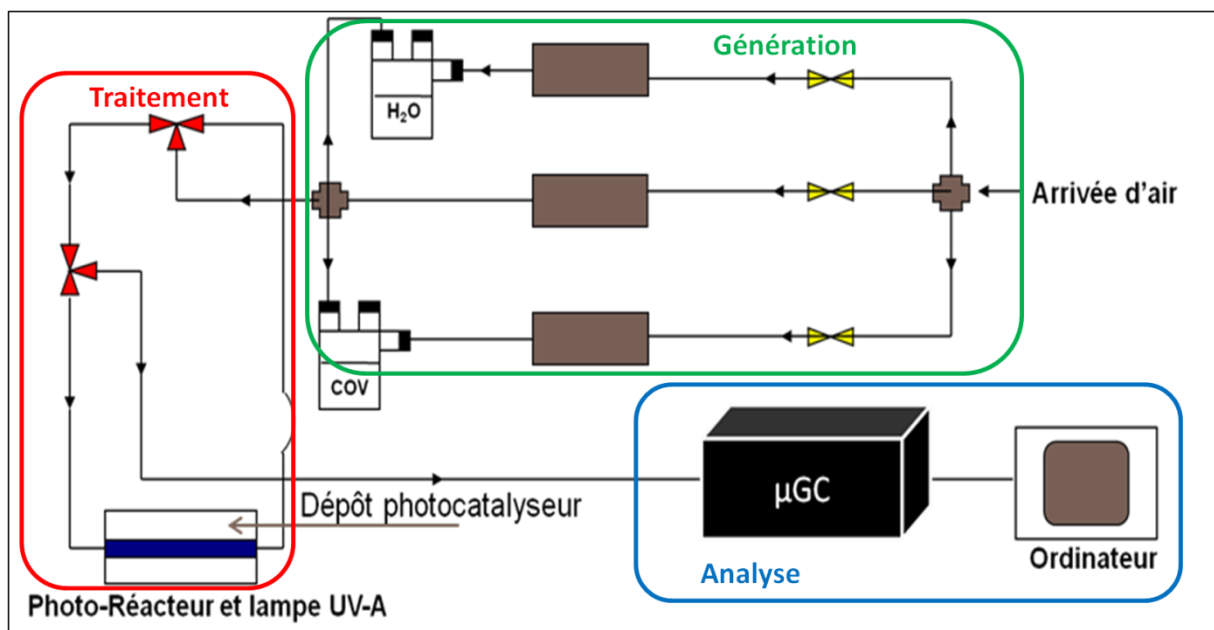


Figure III. A-1 : Pilote de tests sous flux avec la MEC

Les tests photocatalytiques sont effectués sur un dispositif expérimental constitué de trois parties permettant respectivement : (i) la génération du flux pollué, (ii) le traitement photocatalytique du flux gazeux et (iii) l'analyse en sortie du réacteur. Le pilote est constitué d'une arrivée d'air divisée en trois voies, a) une voie d'air sec, b) une voie d'air humide et c) une voie permettant de véhiculer les COV en phase gazeuse. L'alimentation en gaz vecteur (air) est fournie par des bouteilles d'air synthétique (N₂(80)/O₂(20)). Les vapeurs d'eau et de polluants sont générées, séparément, par un flux d'air barbotant dans des saturateurs contenant l'eau et le polluant à l'état liquide. Les concentrations gazeuses d'eau et de polluant sont ainsi directement liées à leurs pressions partielles à une température donnée, mais dépendent également du taux de dilution issu du mélange des flux provenant des différentes voies. La composition du flux en sortie de réacteur est analysée par une microchromatographie en phase gazeuse.

Les débits sont fixés et réglés à l'aide de débitmètres massiques (Brooks 5850). Ce pilote permet ainsi de contrôler le débit total (**300 cm³/min**) ainsi que les concentrations en humidité relative (% HR) et en polluant utilisé. La teneur en MEC a été **fixée à 400 ppm** et **l'humidité relative à 50 %**, 100 % d'humidité relative étant définie comme la pression de vapeur saturante de l'eau à 25 °C, correspondant à environ 24 Torr, ce qui représente environ 3% par rapport à la pression atmosphérique totale. Le mélange réactionnel peut être dirigé, grâce à une vanne trois voies, soit sur le photoréacteur, soit sur le "by-pass" pour être analysé en ligne par la microchromatographie en phase gazeuse (μGC). Cela permet de quantifier en fonction du temps la disparition des réactifs mais également l'apparition de produits de réaction en phase gazeuse. Le pilote est ainsi utilisé en configuration « passage unique » sur le photoréacteur. Une fois le mélange réactionnel stabilisé en débit et en concentration, le flux est basculé sur le photoréacteur afin de permettre d'atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption des réactifs sans illumination (dans le noir). Une fois l'équilibre d'adsorption atteint, la lampe est allumée et l'évolution des réactifs et des produits de réaction est suivie en fonction de la durée d'illumination.

L'allumage de la lampe définit alors le t₀ des tests photocatalytiques. Cependant, il provoque un léger échauffement du revêtement photocatalytique et modifie également les propriétés de surface de TiO₂ en raison de son caractère superhydrophile et de la génération de certaines espèces radicalaires sous irradiation UV-A. Ceci a comme conséquence une modification de l'équilibre d'adsorption/désorption de la MEC et de l'eau, qui se traduit par une désorption de MEC après allumage de la lampe en début de test. Les différentes grandeurs caractéristiques (conversion, sélectivité, ...) ne sont ainsi pas calculées lors des premières minutes de test, pour lesquelles elles n'ont aucune signification.

1.1.2. Le réacteur photocatalytique

Le photoréacteur utilisé au laboratoire, que ce soit pour les tests sous flux avec la MEC ou avec l'H₂S, est de type annulaire concentrique à double paroi comme montré sur la **Figure III. A-2**. Cette configuration, de symétrie axiale, permet d'offrir des conditions d'éclairement du catalyseur optimales et d'assurer un bon contact gaz/catalyseur. Le photoréacteur est en Pyrex, sa longueur est de 255 mm, pour un diamètre externe de 32 mm (soit 28 mm de

diamètre interne pour le tube externe) et un diamètre de 22,3 mm pour le tube axial interne. Le revêtement photocatalytique est déposé sur la paroi interne du tube externe, ce qui correspond à une surface exposée de 230 cm².

La source lumineuse est une lampe de puissance électrique 8 W fournissant une lumière noire UV-A (45,3 W/m²) disponible dans le commerce (Philips TL 8W BLB) avec un pic spectral centré autour de 365 nm (**Figure III. A-2**) ou une lampe de puissance électrique 8 W fournissant une lumière de type solaire (Osram L 8W/954) (**Figure III. A-2**), localisée à l'intérieur du tube interne. La simulation de la lumière solaire (jour) consiste, en termes d'irradiance, en 42,5 W/m² de rayonnement visible et 0,7 W/m² de rayonnement UV-A (1,6%).

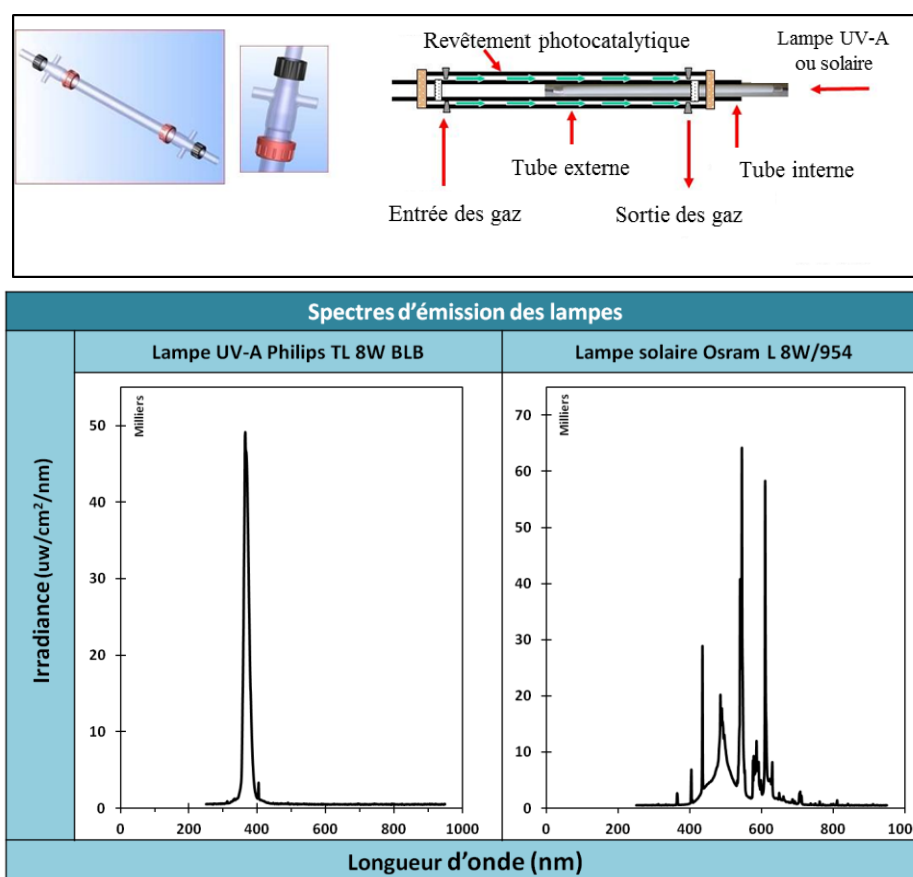


Figure III. A-2 : Vue tridimensionnelle et schématique du réacteur photocatalytique double enveloppe du type annulaire concentrique à double paroi (haut). Spectre d'émission des lampes utilisées pour les tests photocatalytiques dans ce travail. Le radiomètre utilisé correspond à un modèle ILT900 (de la compagnie International Light Technologie). Les mesures ont été prises à 50 ms comme temps d'intégration. (bas)

1.1.3. Dépôt du photocatalyseur sur le réacteur

Pour réaliser le dépôt, le photocatalyseur est dispersé sous forme pulvérulente dans l'eau/l'éthanol et agité mécaniquement pendant au moins une heure pour obtenir une suspension homogène ; la suspension homogène est ensuite déposée à l'aide d'une pipette pasteur sur la paroi interne du photoréacteur, chauffé et en rotation axiale, de sorte que le solvant s'évapore de manière contrôlée et que le catalyseur puisse se déposer de manière

homogène. Hormis pour l'étude préliminaire de l'influence de la concentration de TiO₂ sur la conversion de la MEC, la concentration sur la paroi, également appelée concentration ou densité surfacique ou taux de couverture, est de 1,96 mg/cm² lors des tests avec la MEC ce qui correspond au dépôt de **440 mg** de TiO₂. Le réacteur revêtu de catalyseur a été ensuite séché à 110 °C pendant une heure sous air.

1.1.4. Le système analytique

Le mélange réactionnel, ainsi que les produits de réaction ont été analysés par un détecteur à conductivité thermique (TCD) sur un micro-chromatographe en phase gazeuse de type μ GC AGILENT R3000, SRA Instrument. Les mesures par μ GC ont été effectuées en ligne toutes les 2 minutes sur les 4 voies de la μ GC avec l'hélium comme gaz vecteur. Chaque voie est composée d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur TCD dont les températures et les pressions sont ajustables. Le détail de chaque voie est présenté sur le **Tableau III. A-1**. La μ GC nous permet de quantifier, en fonction du temps, la disparition des réactifs (MEC) mais également l'apparition de produits de réaction, comme l'eau, le CO₂, et des produits organiques intermédiaires.

Nom	Phase stationnaire	Température injecteur (°C)	Longueur colonne (m)	Pression colonne (PSI)	Température colonne (°C)
MS5A	Tamis moléculaire zéolite 5A	90	10	28	90
PoraPlot Q	Divinylbenzène éthylèneglycol	90	8	30	60
Stabilwax	Polyéthylène glycol	90	10	25	90
OV1	Diméthylpolysiloxane	80	14	30	90

Tableau III. A-1 : Conditions opératoires de la μ GC AGILENT R3000

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

Colonne	Molécule	Temps de rétention (s)
Molesieve 5Å	N ₂	66
	CO	110
PoraPlot Q	CO ₂	38
Stabilwax	MEC	25
	Ethanol	26
	H ₂ O	36
OV1	Acétaldéhyde	92

Tableau III. A-2 : Temps de rétention des molécules en fonction de la colonne

Une calibration consistant à injecter une concentration connue des différents composés et à les associer à une aire de pic chromatographique a également été réalisée. Nous avons estimé l'erreur due au système analytique à 6 % en relatif. Les tests photocatalytiques ont été répétés deux fois et la valeur moyenne a été retenue. En cas de différence excédant 6 %, une troisième mesure a été réalisée.

1.2. L'évaluation des performances photocatalytiques

L'efficacité du processus de dépollution est exprimée en termes de conversion de la MEC, de sélectivité en CO₂, de rendement de minéralisation, ainsi que de rendement de déficit en carbone (le déficit en carbone étant la concentration ou la quantité de carbone restant adsorbée ou déposée sur la surface du catalyseur et n'apparaissant pas en phase gazeuse). Ces grandeurs sont respectivement calculées comme suit:

Conversion de la MEC :

$$C_{MEC}(\%) = \frac{[MEC]_{entrée} - [MEC]_{sortie}}{[MEC]_{entrée}} \times 100$$

Sélectivité en CO₂ :

$$S_{CO_2}(\%) = \left[\frac{[CO_2]_{sortie}}{[MEC]_{entrée} - [MEC]_{sortie}} \right] \times \frac{1}{4} \times 100$$

Puisque l'oxydation d'une mole de MEC conduit à la formation de 4 moles de CO₂.

Déficit en carbone :

$$D_C(ppm) = [MEC]_{entrée} - [MEC]_{sortie} - \sum \frac{1}{\alpha_j} [produit]_{j,(g)}$$

Où [Produits]_j est la concentration de chaque composé carboné j dans la phase gazeuse et α_j le facteur stœchiométrique du composé j dans sa réaction globale de formation par oxydation de la MEC. Le déficit en carbone tient compte des produits carbonés que l'on ne retrouve pas en phase gazeuse soit parce qu'ils ne sont pas détectables par notre système analytique, soit parce qu'ils restent adsorbés ou déposés à la surface du catalyseur.

Etant donné que les différents matériaux testés ne présentent pas tous la même conversion, il est préférable de comparer non pas directement la sélectivité en CO₂ ou le déficit en carbone mais plutôt le rendement de minéralisation et celui de déficit en carbone.

Rendement de minéralisation :

$$\tau_{CO_2}(\%) = \frac{S_{CO_2} \times C_{MEC}}{100}$$

Le rendement de déficit en carbone est défini comme suit :

$$\tau_{DC}(\%) = \frac{D_C(ppm)}{[MEC]_{entrée}} \times 100$$

Lorsque CO₂ est le seul produit détecté en phase gazeuse, le rendement de déficit en carbone peut s'écrire comme suit :

$$\tau_{Dc}(\%) = \frac{(100 - S_{CO_2}) \times C_{MEC}}{100}$$

De manière générale, les photocatalyseurs testés montrent des performances stables sous flux après environ 2 heures de test. C'est pourquoi, même si les tests photocatalytiques ont été en général réalisés sur des durées comprises entre 4 et 12 heures, seule l'évolution sous flux des performances lors des deux premières heures de test est reportée (sauf cas particuliers).

2. Tests préliminaires

2.1. Optimisation du taux de couverture du photocatalyseur sur la paroi du réacteur

L'estimation de la concentration surfacique optimale de photocatalyseur pour la dégradation de la MEC a été déterminée à partir de tests photocatalytiques effectués avec le catalyseur commercial Aeroxide TiO₂ P25 (Evonik), dans nos conditions standard, c'est-à-dire à un débit de 300 cm³/min, avec une humidité relative de 50 % (considérée par ailleurs comme appartenant à la gamme de taux d'humidité optimale) et à une concentration initiale de réactif de 400 ppm. La *Figure III. A-3* représente, dans ce contexte, l'évolution de la conversion totale en fonction de la teneur en TiO₂ (P25) recouvrant la paroi interne du photoréacteur. On note, tout d'abord, une augmentation progressive de la conversion en augmentant le taux de couverture du réacteur, pour atteindre un palier pour une couverture de 1,96 mg/cm². En dessous de cette teneur, on peut supposer que la surface du réacteur n'est pas suffisamment recouverte par le photocatalyseur. Une fois la valeur optimale atteinte, un taux de recouvrement plus important n'a plus aucun effet bénéfique sur le taux de conversion. En effet, nous pouvons supposer que cette valeur optimale correspond à une épaisseur de dépôt maximale permettant soit l'absorption totale de l'irradiation, soit une limitation du phénomène de recombinaison des charges. Au-delà de cette épaisseur, l'effet d'écrantage de la lumière par les couches les plus externes de TiO₂ est prépondérant, et les couches les plus internes du revêtement ne sont pas activées par la lumière. On peut également supposer que plus le dépôt photocatalytique est épais, plus la probabilité de recombinaison des charges sera importante avant qu'elles ne puissent migrer vers des couches plus superficielles du revêtement, où vont avoir lieu de manière privilégiée les réactions avec les réactifs adsorbés. De plus, les couches les plus profondes, donc les moins exposées sont également soumises à une irradiance moindre. Pour notre cas, nous avons choisi une concentration en TiO₂ de **1,96 mg/cm²**, correspondant à environ 440mg de TiO₂ recouvrant l'intérieur du réacteur, qui sera retenue pour les tests suivants.

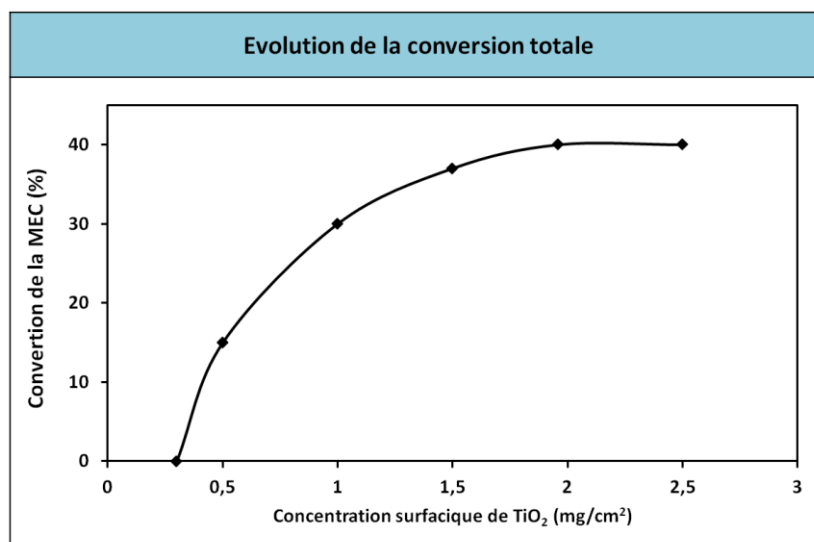


Figure III. A-3 : Evolution de la conversion totale en fonction de la concentration surfacique de TiO₂ (P25) recouvrant la paroi intérieure du photoréacteur (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

2.2. La photolyse

Des tests préliminaires n'ont montré aucune dégradation mesurable de la MEC dans le noir ou par photolyse directe (lumière UV-A ou solaire sans photocatalyseur). Les résultats décrits dans la suite de cette étude correspondent donc bien à une activité photocatalytique.

3. Résultats photocatalytiques d'élimination de la MEC

3.1. Sous irradiation UV-A

3.1.1. Les photocatalyseurs WO₃/TiNT

3.1.1.1. La conversion de la MEC

Les catalyseurs TiNT et TiNTC : Les nanotubes séchés (TiNT) montrent une diminution initiale de la MEC de 85 %, suivie d'une rapide désactivation après 18 min pour atteindre une conversion de 22 % après 90 min sous flux continu de MEC. Contrairement aux nanotubes séchés, les nanotubes calcinés pendant 2h sous air à 350 °C convertissent presque 100 % de la MEC durant 30 min, puis se désactivent légèrement pour atteindre une conversion stable de 76 % (**Figure III. A-4**). Ces premiers résultats mettent en évidence l'importance de l'étape de calcination des nanotubes.

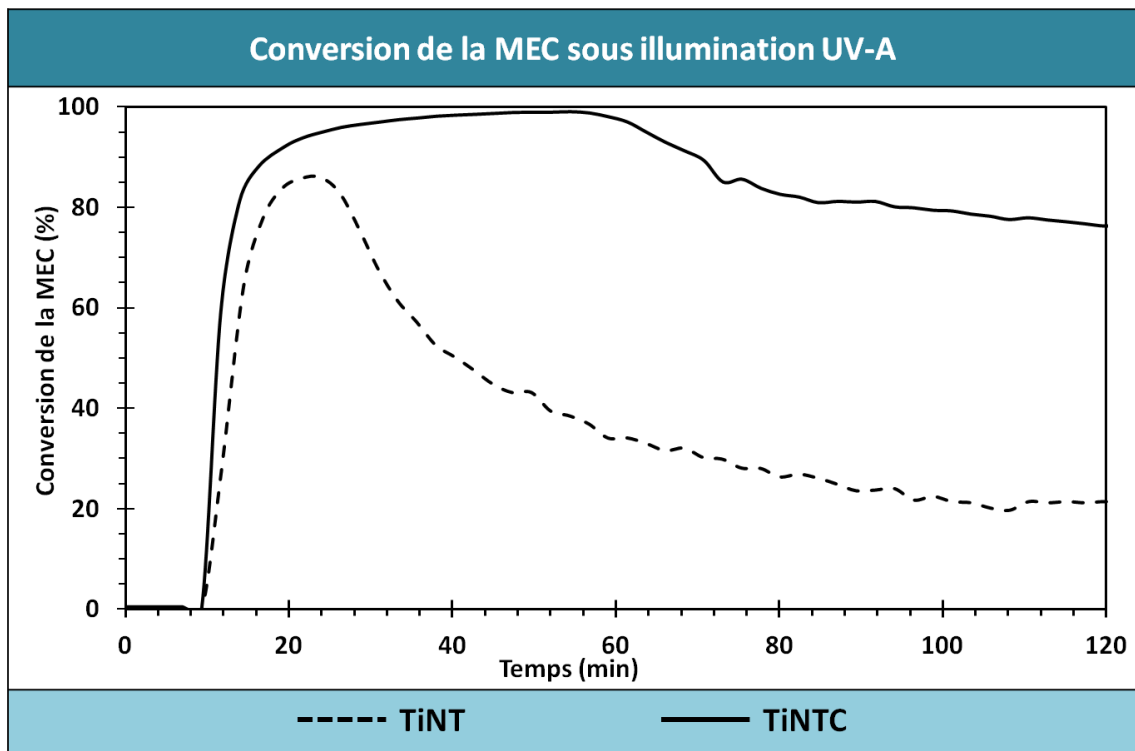


Figure III. A-4: Conversion de la MEC sous illumination UV-A pour les nanotubes séchés (TiNT) et calcinés (TiNTC), (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

Les catalyseurs WO₃/TiNT : La **Figure III. A-5** montre les résultats photocatalytiques des deux séries (WO₃/TiNT)C et (WO₃/TiNTC)C. Ils sont également résumés dans le **Tableau III. A-3**. En modifiant les nanotubes de TiO₂ avec WO₃, pour des teneurs variant entre 4 et 48 % massique, tous les échantillons montrent un comportement quasi-identique : une conversion initiale maximale de la MEC plus ou moins marquée suivie d'une désactivation plus ou moins importante pour atteindre une activité photocatalytique stable. Cette conversion initiale maximale est maintenue sur des durées variables en fonction de la teneur en WO₃ et, de plus, est atteinte après des temps sous flux plus ou moins longs. Ce dernier point résulte aussi du fait que les modifications initiales des équilibres d'adsorption/désorption de la MEC et de l'eau lors de l'allumage de la lampe dépendent de la nature du photocatalyseur et de ses propriétés de surface. L'étude de l'activité de ces photocatalyseurs montre que leur activité stabilisée est en corrélation avec leur activité initiale. Globalement, les échantillons avec une activité initiale plus importante présentent une meilleure conversion stabilisée de la MEC.

Pour **la série (WO₃/TiNT)C**, pour laquelle l'imprégnation a été faite sur les nanotubes séchés, les catalyseurs les moins chargés en WO₃ [(4% WO₃/TiNT)C et (10% WO₃/TiNT)C] montrent une conversion maximale plus importante que celles obtenues avec les catalyseurs avec 18 % et 48 % de WO₃. Ces valeurs maximales sont de 94 % pour le catalyseur le moins chargé en WO₃ (4 %), de 88 % pour 10 % en WO₃, et respectivement de 51 % et 50 % pour les catalyseurs avec 18 % et 48 % de WO₃. Les durées de conversion maximale sont également les plus importantes pour les catalyseurs les moins chargés en WO₃, avec respectivement 14 et

10 minutes pour les teneurs de 4 % et de 10 % massique en WO₃. Le catalyseur avec 4 % de WO₃ qui présentait l'activité maximale la plus élevée (94 %) se désactive pour atteindre une conversion stable à 64 %. Le catalyseur avec 10 % de WO₃ se désactive plus rapidement pour arriver à une conversion stable de 59 %. Les deux catalyseurs les plus chargés en WO₃ (à 18 % et 48 %) présentent à la fois l'activité maximale, la durée d'activité maximale et l'activité stabilisée la plus faible parmi cette série de catalyseurs (avec respectivement 40 % et 34 % de conversion stabilisée pour 18 % et 48 % de WO₃).

Pour *la série (WO₃/TiNTC)C*, on peut observer que les catalyseurs pour lesquels l'imprégnation a été réalisée sur les nanotubes déjà calcinés (série (WO₃/TiNTC)C) présentent des meilleures performances par rapport aux catalyseurs résultant d'une imprégnation sur les nanotubes juste séchés (série (WO₃/TiNT)C), que ce soit pour la conversion maximale, la durée de conversion maximale et la conversion stabilisée. Les catalyseurs les moins chargés en WO₃ ((4%WO₃/TiNTC)C et (10%WO₃/TiNTC)C) montrent respectivement une conversion maximale de 100 % et 90 %. On observe que le catalyseur le plus concentré en WO₃ (48 %) présente la conversion maximale la plus faible (58 %), alors que, comparé à la série précédente, l'échantillon avec 18 % de WO₃ révèle une conversion maximale excellente de 98 %. En termes de durée de conversion maximale, elles sont globalement plus importantes que pour la série (WO₃/TiNT)C, pour atteindre des durées de 30 minutes pour les échantillons à 4 % et 18 % de WO₃. Les deux catalyseurs qui se désactivent le moins sont les matériaux avec 4 % et 18 % de WO₃ pour atteindre des conversions stables à 93 % et 90 %. L'échantillon (4%WO₃/TiNTC)C présente les activités les plus remarquables en termes de conversion maximale, de durée de conversion maximale et de conversion stabilisée, et **il est important de noter que ces activités (et de manière générale les performances obtenues), sont supérieures à celles observées pour le catalyseur TiNTC.**

Catalyseur	Conversion Maximale de la MEC	Durée de Con. Max. (min)	Conversion Stable de la MEC	Sélectivité stable en CO ₂	Rendement stable en déficit de carbone (%)	Rendement de minéralisation stable (%)
TiNT	85 %	12	22 %	0 %	22 %	0 %
(4% WO ₃ /TiNT)C	94 %	14	64 %	55 %	29 %	35 %
(10% WO ₃ /TiNT)C	88%	10	59 %	50 %	30 %	30 %
(18% WO ₃ /TiNT)C	51 %	2	40 %	45 %	22 %	18 %
(48% WO ₃ /TiNT)C	50 %	6	34 %	30 %	24 %	10 %
TiNTC	97 %	30	76 %	47 %	40 %	36 %
(4% WO ₃ /TiNTC)C	100 %	30	93 %	68 %	30 %	63 %
(10% WO ₃ /TiNTC)C	90 %	10	60 %	52 %	29 %	31 %
(18% WO ₃ /TiNTC)C	98 %	30	90 %	45 %	50 %	40 %
(48% WO ₃ /TiNTC)C	54 %	10	43 %	25 %	32 %	11 %

Tableau III. A-3 : Résumé de l'activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination UV-A pour TiNT, TiNTC et les séries (WO₃/TiNT)C et (WO₃/TiNTC)C, (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

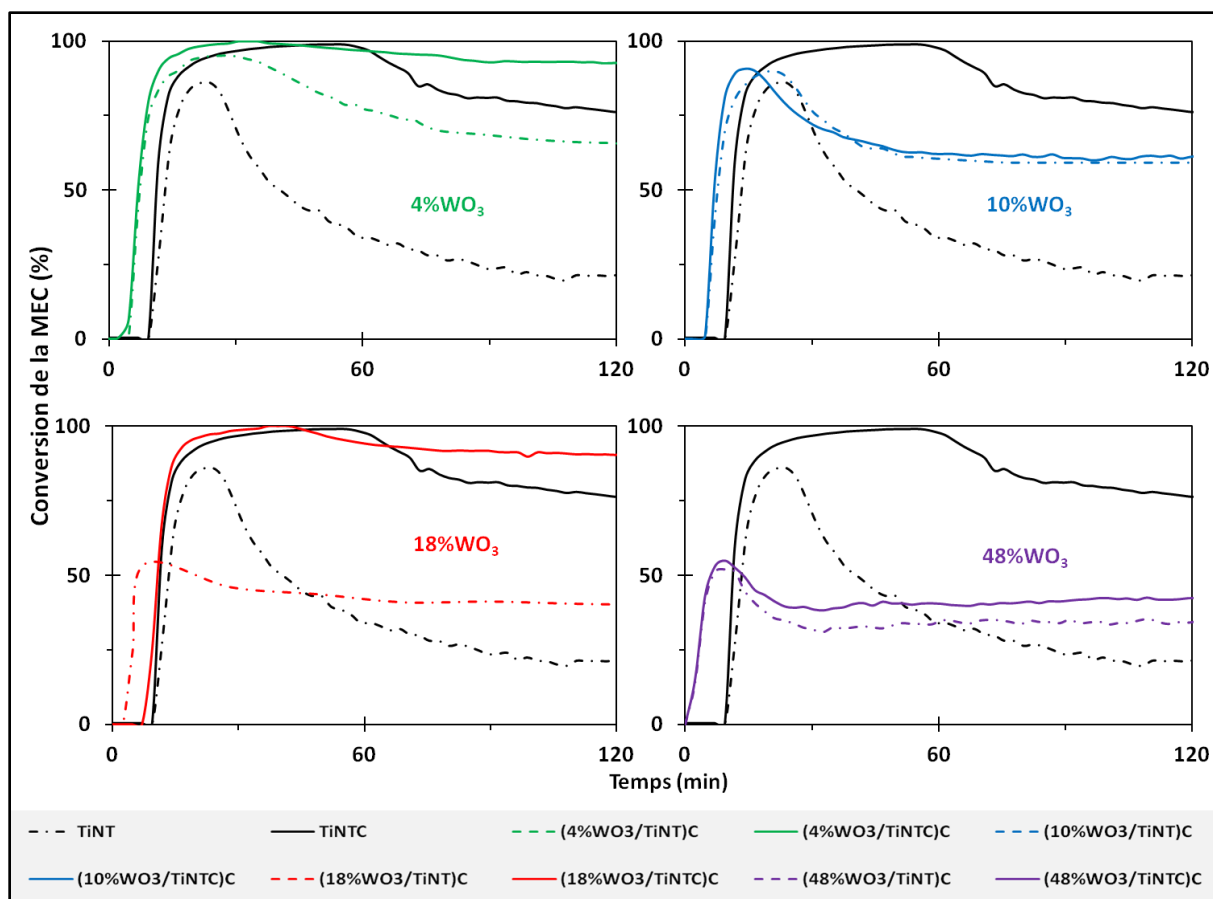


Figure III. A-5: Activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination UV-A pour les échantillons TiNT, TiNTC, les séries (WO₃/TiNT)C, (WO₃/TiNTC)C, (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

3.1.1.2. La sélectivité en CO₂, les rendements de minéralisation et de déficit en carbone

La **Figure III. A-6** présente la sélectivité en CO₂ durant les tests photocatalytiques avec la MEC pour les nanotubes non modifiés (TiNT et TiNTC) ainsi que pour les séries (WO₃/TiNT)C et (WO₃/TiNTC)C. **Les nanotubes séchés** ne présentent que des traces de CO₂ (sélectivité inférieure à 0,5 %). De plus, l'absence de CO₂ en début de test laisse supposer que, ce que nous avons considéré comme une conversion maximale, était certainement une modification de l'équilibre adsorption/désorption de la MEC, due à la modification de la surface du photocatalyseur sous activation lumineuse (ce qui a conduit à largement surestimer cette conversion) et minoritairement à une oxydation de la MEC. Pour le faible taux de conversion restant on peut donc supposer que les produits carbonés de réaction restent tous adsorbés ou déposés à la surface du matériau. **La calcination des nanotubes** conduit à la formation de CO₂, à des teneurs différentes suivant les échantillons, et on peut noter que globalement la sélectivité en CO₂ se stabilise avec le catalyseur sans WO₃ au bout d'une durée plus longue qu'avec ajout de WO₃. La durée de stabilisation est d'autant plus rapide que la teneur en WO₃ est importante. Parmi les échantillons modifiés avec WO₃, il est remarquable de noter que les catalyseurs ayant la meilleure activité photocatalytique maximale et stabilisée présentent aussi les meilleures sélectivités vis-à-vis de la formation du CO₂. On note

également que les conversions maximales sont accompagnées d'un pic de sélectivité maximum, de durée néanmoins beaucoup plus réduite, ce qui confirme néanmoins qu'en début de test, il s'agissait bien d'une oxydation et non pas simplement d'une modification de l'équilibre d'adsorption/désorption de la MEC.

Il faut noter qu'à part le CO_2 , aucun autre composé gazeux n'a été détecté par notre système analytique, à l'exception de faibles teneurs en acétaldéhyde et de traces de composés non identifiés. Toutefois, aucun de ces intermédiaires ne compte respectivement pour plus de 1,5 % pour l'acétaldéhyde (connu comme étant l'intermédiaire principal de la réaction) et quelques dixièmes de pourcents pour les autres, en termes de sélectivité. On peut en déduire que des produits de la réaction et des intermédiaires subsistent à la surface du catalyseur. En comparant le rendement de minéralisation en CO_2 et celui en déficit en carbone (lié à la quantité de carbone restant adsorbé ou déposé sur la surface du photocatalyseur) (**Tableau III. A-3**), on peut proposer que le phénomène de désactivation est lié à l'adsorption ou au dépôt des produits résultants de la dégradation de la MEC sur la surface des catalyseurs.

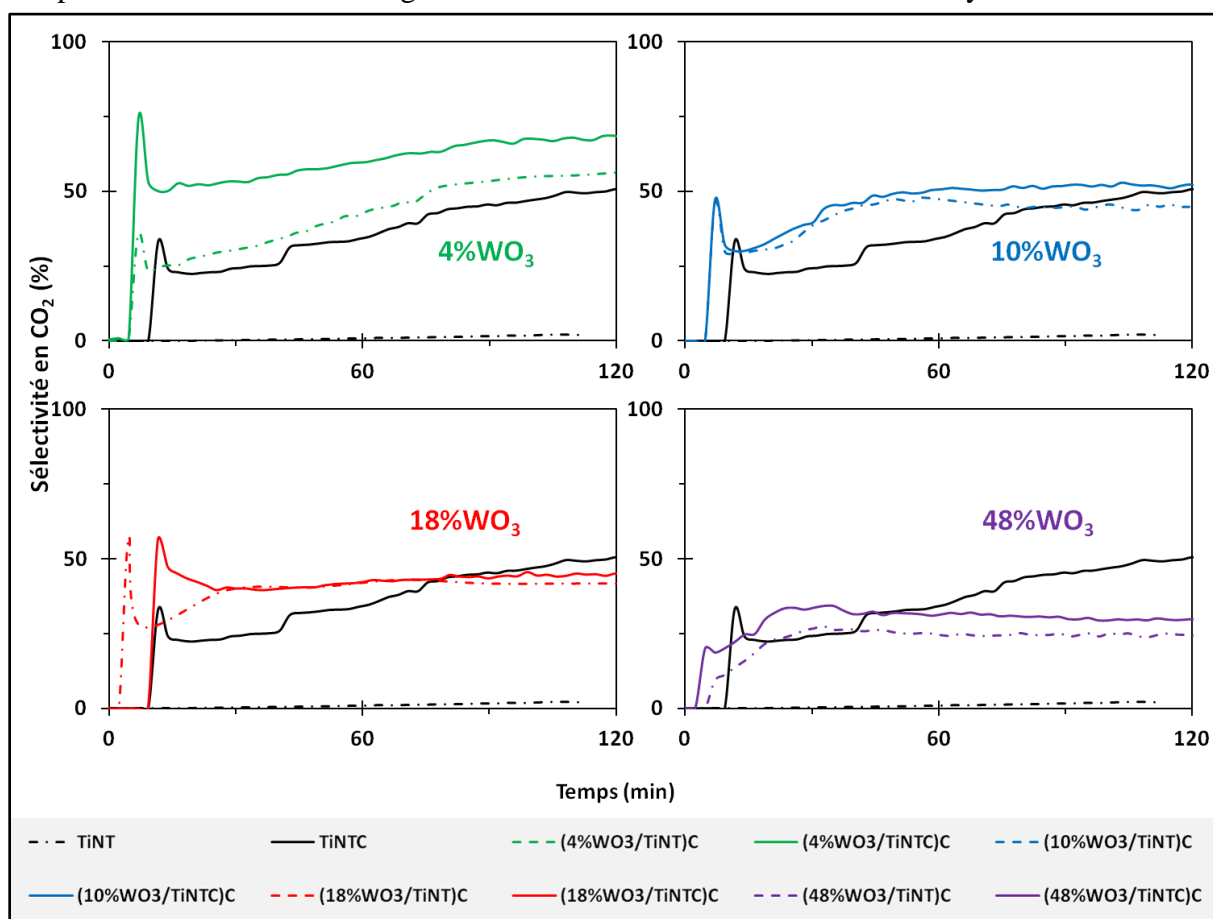


Figure III. A-6: Sélectivité en CO_2 durant les tests photocatalytiques d'élimination de la MEC sous illumination UV-A pour les échantillons TiNT, TiNTC, les séries $(\text{WO}_3/\text{TiNT})\text{C}$, $(\text{WO}_3/\text{TiNTC})\text{C}$, (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm^3/min)

Pour la série $(\text{WO}_3/\text{TiNT})\text{C}$: c'est l'échantillon le moins chargé (4 % de WO_3) pour lequel on observe le taux de minéralisation le plus élevé (35 %) proche de la valeur relevée pour le catalyseur TiNTC. On peut noter que le taux de minéralisation diminue ensuite globalement en augmentant la teneur en WO_3 . Concernant le rendement en déficit en carbone, son

évolution en fonction de la teneur en WO_3 est beaucoup plus aléatoire. Néanmoins, on peut mettre l'accent sur le fait qu'il est toujours inférieur à la valeur relevée pour le catalyseur TiNTC non modifié avec WO_3 .

Pour *la série (WO₃/TiNTC)C* : ce sont les deux échantillons qui présentaient la meilleure conversion stabilisée (*i.e.* 4 % et 18 % de WO_3) qui conduisent aux rendements de minéralisation les plus élevés, avec respectivement 63 % et 40 %.

En termes de rendement de minéralisation stabilisé, la série (WO₃/TiNTC)C présente de meilleures performances vis-à-vis de la minéralisation du polluant organique que la série (WO₃/TiNT)C, ce qui se traduit aussi par un rendement en déficit en carbone plus faible, ceci pour des teneurs en WO_3 équivalentes.

En résumé, le catalyseur (4%WO₃/TiNTC)C se révèle être très intéressant, avec des performances supérieures à celles obtenues avec le catalyseur TiNTC, avec une conversion maximale de 100 %, une durée de conversion maximale de 30 minutes et la conversion stabilisée la plus importante (93 %). Ces performances sont accompagnées du rendement de minéralisation le plus élevé (63 %) mais aussi du rendement de déficit en carbone (témoin d'un dépôt de produits carbonés) parmi les plus faibles (30 %). C'est également le photocatalyseur qui se désactive le moins. On peut également noter que les performances de l'échantillon (18%WO₃/TiNTC)C sont proches en termes de conversion et de durée de conversion maximales et de conversion stabilisée. Néanmoins, les rendements de minéralisation et de déficit en carbone de ce dernier sont respectivement nettement plus faible (40 %) et nettement plus élevée (50 %).

3.1.1.3. Influence de la température de calcination finale

Cette partie présente l'influence de la température de calcination finale, *i.e.* 350 °C ou 380 °C, sur les résultats photocatalytiques obtenus avec les nanotubes modifiés avec WO_3 selon les deux modes de préparation. Pour les séries (WO₃/TiNT)C et (WO₃/TiNTC)C, les photocatalyseurs contenant respectivement 10 % et 18 % de WO_3 ont été choisis comme échantillons de comparaison pour les tests.

La conversion de la MEC

On peut noter que les deux échantillons ayant subi une calcination finale à 380 °C présentent une activité photocatalytique moins importante que les nanotubes calcinés à 350 °C, que ce soit pour la conversion et la durée de conversion maximales que pour la conversion stabilisée (**Figure III. A-7**). Les échantillons calcinés à 380 °C montrent aussi une désactivation plus prononcée.

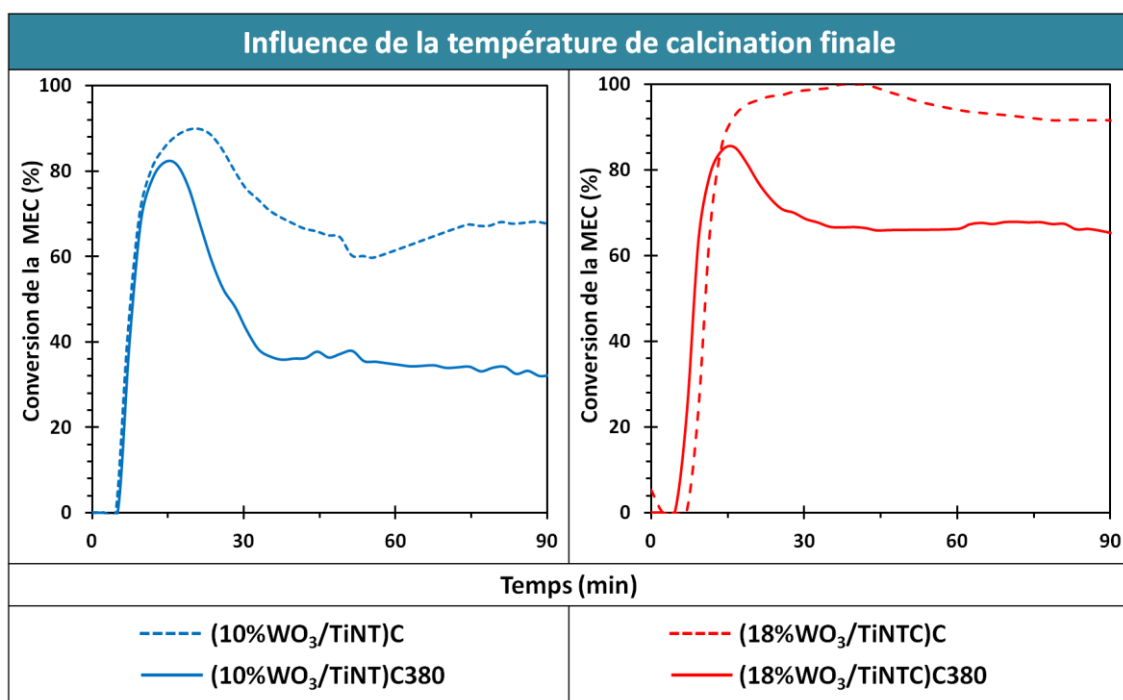


Figure III. A-7: Activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination UV-A pour les échantillons (10%WO₃/TiNT)C, (10%WO₃/TiNT)C380 (gauche) et (18%WO₃/TiNT)C, (18%WO₃/TiNT)C380 (droite), (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

Catalyseur	Conversion Maximale de la MEC	Durée de Con. Max. (min)	Conversion Stable de la MEC	Sélectivité stable en CO ₂	Rendement stable en déficit de carbone (%)	Rendement stable de minéralisation (%)
(10% WO ₃ /TiNT)C	88%	10	68 %	50 %	34 %	34 %
(10% WO ₃ /TiNT)C380	81 %	6	27 %	50 %	14 %	13 %
(18% WO ₃ /TiNT)C	98 %	30	90 %	45 %	50 %	40 %
(18% WO ₃ /TiNT)C380	86 %	4	66 %	46 %	35 %	30 %

Tableau III. A-4 : Résumé de l'activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination UV-A pour les échantillons 10%WO₃/TiNT et 18%WO₃/TiNT, avec une calcination finale à 350 °C et 380 °C. (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

La sélectivité en CO₂, les rendements de minéralisation et de déficit en carbone

Les différents résultats obtenus pour ces catalyseurs sont synthétisés dans le **Tableau III. A-4**. Contrairement à leurs activités, il faut noter que les catalyseurs avec une calcination finale à 380 °C présentent une sélectivité en CO₂ aussi importante que les catalyseurs avec une calcination finale à 350 °C (**Figure III. A-8**). Néanmoins, le rendement de minéralisation est largement plus faible lorsqu'on réalise la calcination finale à 380 °C.

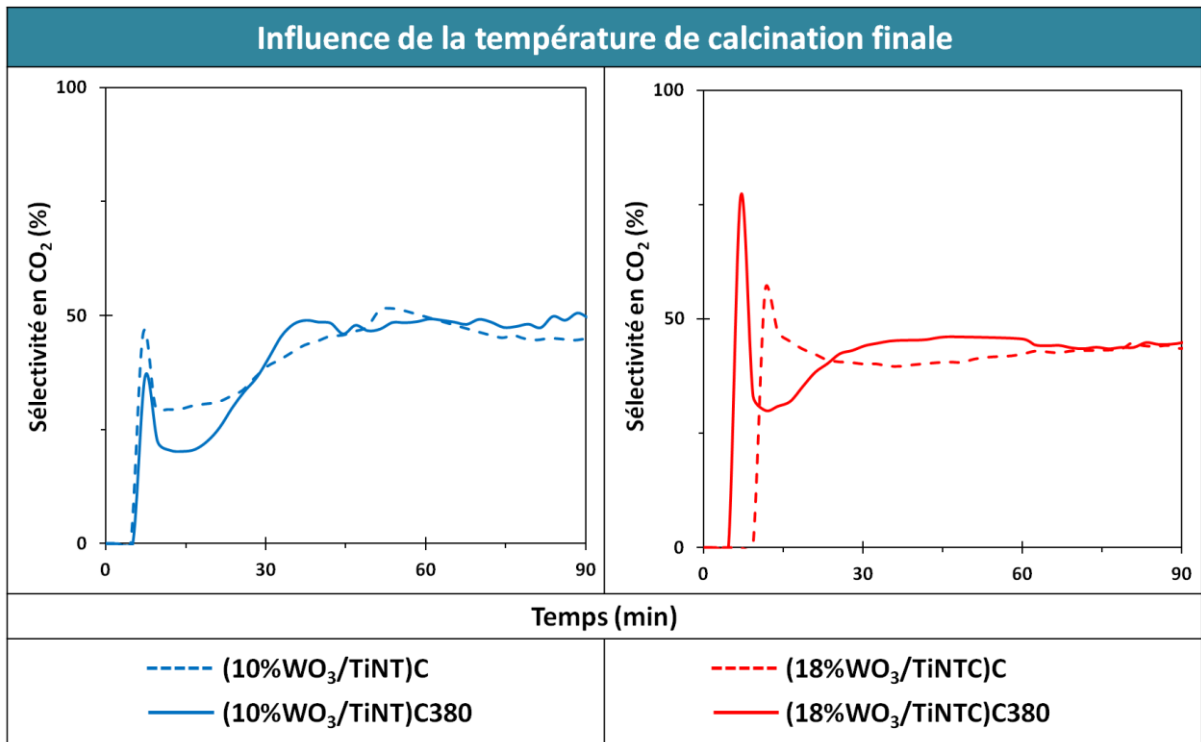
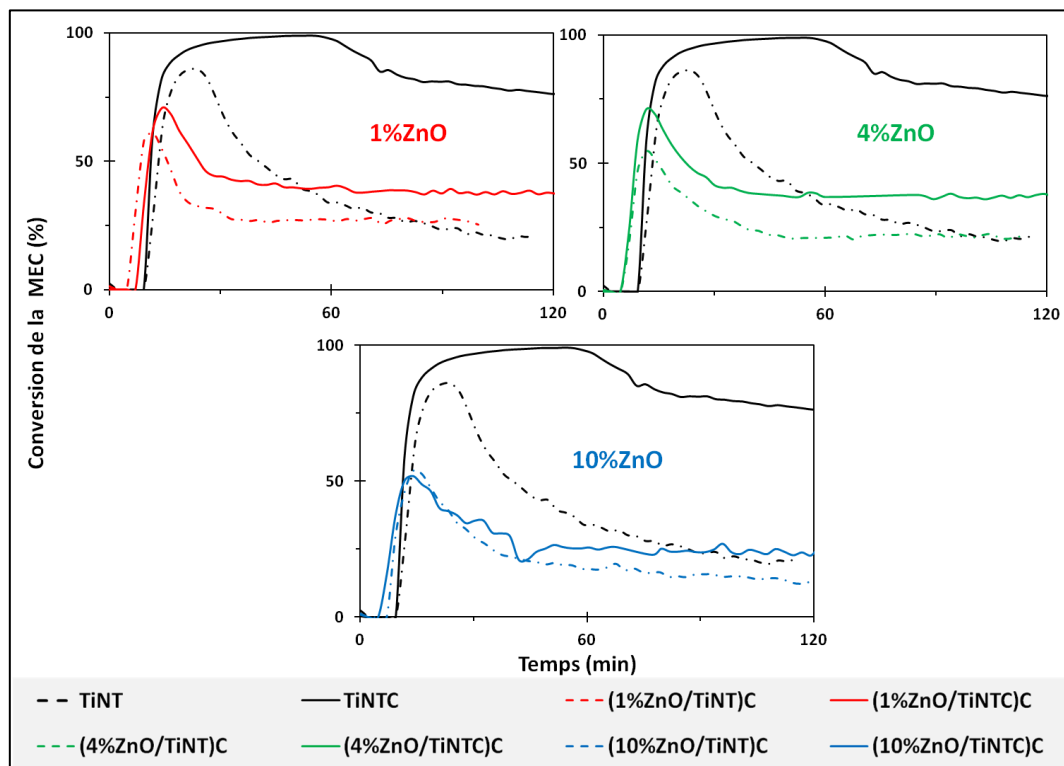


Figure III. A-8 : Sélectivité en CO₂ durant les tests photocatalytiques d'élimination de la MEC sous illumination UV-A pour les échantillons (10%WO₃/TiNTC), (10%WO₃/TiNTC)C380 (gauche) et (18%WO₃/TiNTC)C, (18%WO₃/TiNTC)C380 (droite) (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

3.1.2. Les photocatalyseurs ZnO/TiNT

3.1.2.1. La conversion de la MEC

La **Figure III. A-9** présente les résultats photocatalytiques de conversion de la MEC sous illumination UV-A pour des nanotubes modifiés avec ZnO, pour des imprégnations ayant été réalisées sur les nanotubes séchés ou calcinés, respectivement (ZnO/TiNT)C et (ZnO/TiNTC)C. Les résultats photocatalytiques obtenus avec cette famille de nanotubes montrent que les nanotubes modifiés avec ZnO sont moins actifs que les nanotubes modifiés avec WO₃. Leurs activités initiales maximales et stabilisées de même que les durées d'activité maximale sont globalement plus faibles que celles des nanotubes modifiés avec WO₃. Vu la durée très courte attribuée à la conversion maximale (< 5 minutes) on peut se demander s'il s'agit vraiment d'une transformation de la MEC, ou simplement d'une modification de l'équilibre adsorption/désorption, due à l'activation lumineuse. Là aussi, les catalyseurs obtenus après imprégnation du sel de zinc sur les nanotubes déjà calcinés [série (ZnO/TiNTC)C] dévoilent des performances plus élevées. Il n'y a quasiment aucune différence de comportement entre les catalyseurs avec 1 % et 4 % de ZnO, ceci pour les deux séries (ZnO/TiNT)C et (ZnO/TiNTC)C. Par contre, augmenter la teneur en ZnO à 10 % conduit à une diminution encore plus importante des performances de photo-oxydation de la MEC, en termes de conversion et indépendamment de la méthode d'imprégnation. On peut noter que, quelle que soit la teneur en ZnO et le mode de dépôt, aucun matériau modifié avec ZnO ne permet d'améliorer les performances obtenues avec les nanotubes calcinés non modifiés.



Catalyseur	Conversion Maximum de la MEC	Durée de Con. Max. (min)	Conversion Stable de la MEC	Sélectivité stable en CO ₂ (%)	Rendement stable en déficit de Carbone (%)	Rendement stable de minéralisation (%)
TiNT	85 %	12	22 %	0 %	22 %	0 %
(1%ZnO/TiNT)C	60 %	3	25 %	44 %	14 %	11 %
(4%ZnO/TiNT)C	54 %	4	22 %	39 %	14 %	8 %
(10% ZnO/TiNT)C	54 %	4	12 %	0 %	12 %	0 %
TiNTC	97 %	30	76 %	47 %	38 %	38 %
(1%ZnO/TiNTC)C	70 %	4	37 %	50 %	19 %	18 %
(4%ZnO/TiNTC)C	70 %	4	37 %	48 %	20 %	17 %
(10% ZnO/TiNTC)C	50 %	12	21 %	39 %	11 %	10 %

Tableau III. A-5 : Résumé de l'activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination UV-A pour TiNT, TiNTC et les séries (ZnO/TiNT)C et (ZnO/TiNTC)C, (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

3.1.2.2. La sélectivité en CO₂, les rendements de minéralisation et de déficit en carbone

Les différents résultats obtenus pour ces séries de catalyseurs sont synthétisés dans le **Tableau III A-5**. La **Figure III. A-10** présente l'évolution de la sélectivité en CO₂ durant les tests photocatalytiques avec la MEC pour les séries (ZnO/TiNT)C et (ZnO/TiNTC)C. Parmi la série (ZnO/TiNTC)C, les catalyseurs les moins chargés en ZnO (1 % et 4 %) présentent une sélectivité en CO₂ aussi importante que celle obtenue avec les nanotubes calcinés non modifiés (TiNTC). Comme présenté sur la **Figure III. A-10**, en comparant les deux séries de nanotubes modifiés avec ZnO, on peut noter que les échantillons pour lesquels la modification a été réalisée sur les nanotubes calcinés (ZnO/TiNTC)C, en plus de permettre une meilleure conversion de la MEC, présentent également une sélectivité en CO₂ légèrement plus élevée. On remarque que la sélectivité en CO₂ diminue avec l'augmentation de la teneur en ZnO, de même que le rendement de minéralisation, en premier lieu en raison d'une conversion de la MEC plus faible. On peut également relever le fait que la famille de photocatalyseurs ZnO/TiNT présente des rendements de minéralisation et de déficit de carbone beaucoup plus faibles que la famille WO₃/TiNT, ceci quelle que soit la méthode d'imprégnation du sel précurseur sur les nanotubes de TiO₂. La production initiale maximale de CO₂, associée à la conversion maximale en début de test permet de conclure qu'il s'agissait bien principalement d'une transformation de la MEC et pas simplement de modification de l'équilibre adsorption/desorption.

Pour résumer, la modification des nanotubes avec ZnO indépendamment du type de dépôt ou de la teneur en WO₃ ou ZnO n'a que très peu d'intérêt pour améliorer les performances en photo-oxydation de la MEC sous illumination UV-A.

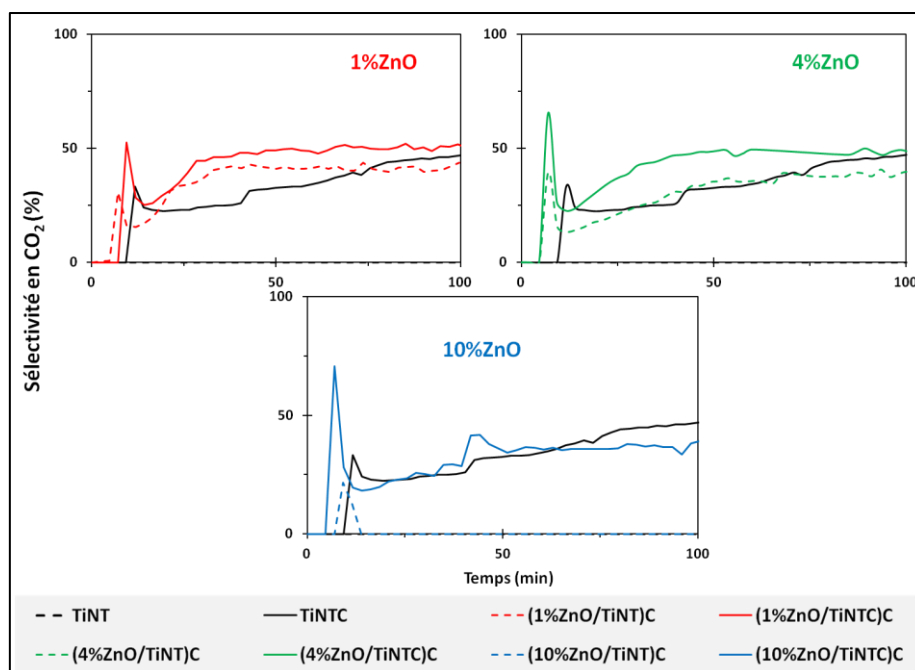


Figure III. A-10 : Sélectivité en CO₂ durant les tests photocatalytiques d'élimination de la MEC sous illumination UV-A pour TiNT, TiNTC, les séries (ZnO/TiNT)C et (ZnO/TiNTC)C, (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

3.1.3. Les photocatalyseurs WO₃/P25

Le catalyseur commercial Aeroxide TiO₂ P25 (Evonik) présente une activité de 100% pour la conversion de la MEC sous illumination UV-A et il en est de même pour les catalyseurs constitués de P25 modifiés avec différentes teneurs de WO₃ (**Figure III. A-11**). Les différents résultats sont synthétisés dans le **Tableau III. A-6**. On note que ces activités sont stables sur des durées d'au moins 10 heures. Comme pour les matériaux précédents, l'évolution de l'activité n'a été représentée que pour les deux premières heures, afin de pouvoir aussi visualiser les activités et distributions initiales.

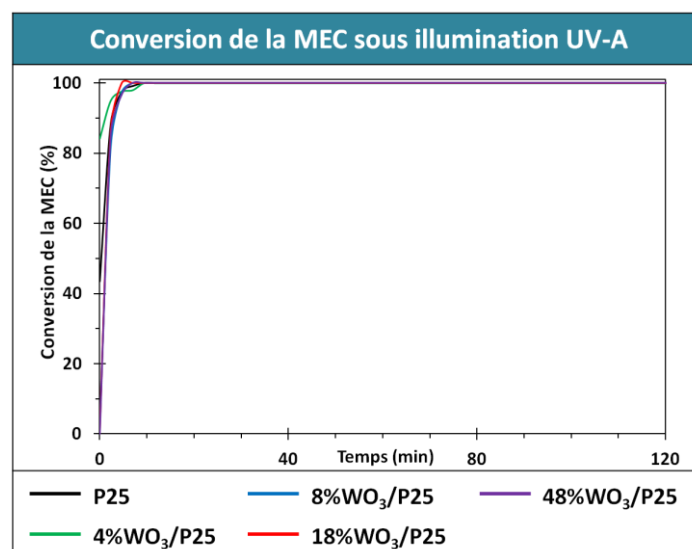


Figure III. A-11: Activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination UV-A pour P25 et pour la série WO₃/P25, (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

<i>Catalyseur</i>	<i>Conversion Maximale de la MEC</i>	<i>Conversion Stable de la MEC</i>	<i>Sélectivité stable en CO₂</i>	<i>Rendement stable en déficit de carbone (%)</i>	<i>Rendement stable de minéralisation (%)</i>
P25	100	100	83 %	17 %	83 %
4% WO ₃ /P25	100	100	70 %	30 %	70 %
8% WO ₃ /P25	100	100	56 %	44 %	56 %
18% WO ₃ /P25	100	100	35 %	65 %	35 %
48% WO ₃ /P25	100	100	40 %	60 %	40 %

Tableau III. A-6 : Résumé de l'activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination UV-A pour P25 et pour la série WO₃/P25, (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

La **Figure III. A-12** montre l'évolution de la sélectivité en CO₂ durant les tests photocatalytiques avec la MEC avec le catalyseur commercial P25 non modifié et modifié avec différentes teneurs en WO₃. Le P25 présente la meilleure sélectivité en CO₂ (80 %) par rapport aux catalyseurs à base de P25 modifiés avec WO₃. Ces matériaux **P25** et **WO₃/P25** montrent de meilleures sélectivités en CO₂ que tous les autres catalyseurs étudiés. La sélectivité en CO₂ diminue lorsque la teneur de WO₃ augmente.

On peut noter que, quelle que soit la teneur en WO₃, les échantillons révèlent une sélectivité en CO₂ quasiment stable dès le début du test photocatalytique à l'image de la conversion et contrairement à ce qu'on a pu observer pour les familles WO₃/TiNT et ZnO/TiNT. Etant donné que l'activité est totale et stable sur toute la durée du test, les rendements de minéralisation varient de la même manière que les sélectivités en CO₂. En ce qui concerne le déficit en carbone, son rendement est le plus faible pour P25 et augmente avec la teneur en WO₃ pour la série WO₃/P25. On note que le rendement en déficit en carbone augmente de manière inverse au rendement de minéralisation. Ceci nous permet de confirmer (en l'absence de tout autre produit détecté en phase gazeuse) que l'augmentation de la teneur en WO₃ favorise le dépôt ou l'adsorption de produits carbonés à la surface du matériau.

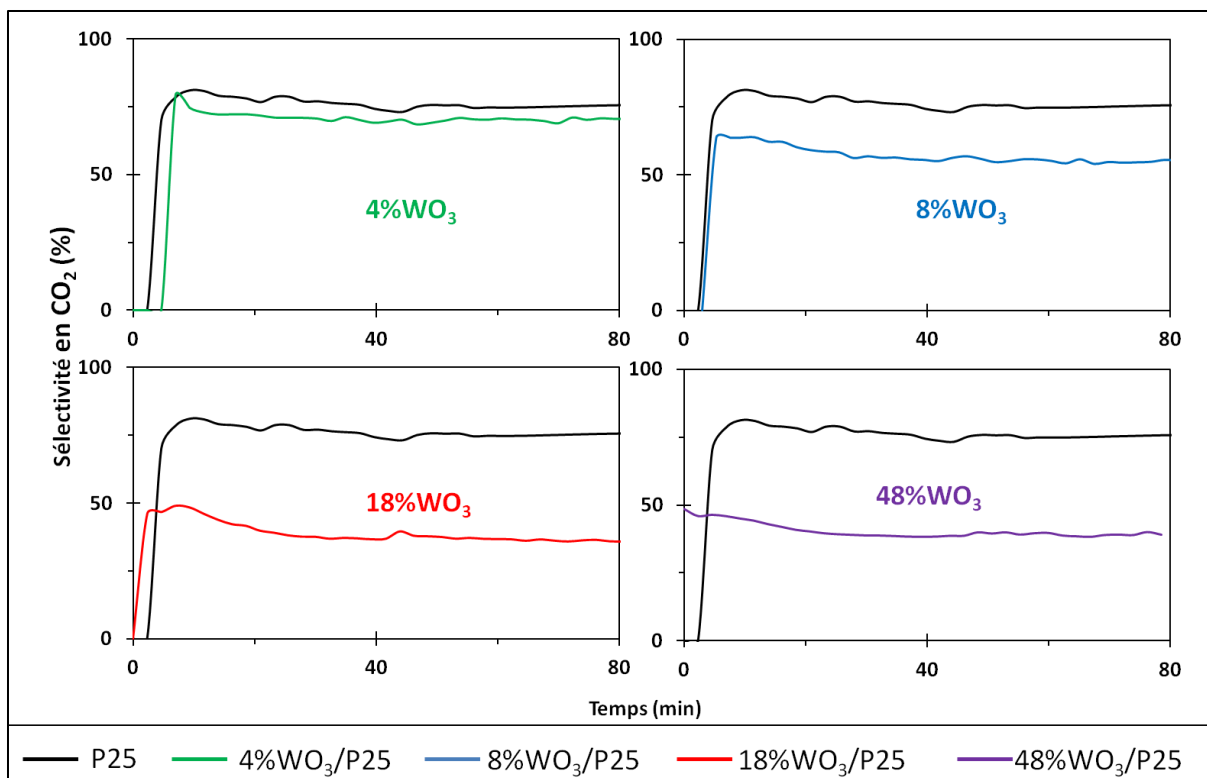


Figure III. A-12: Sélectivité en CO₂ durant les tests photocatalytiques d'élimination de la MEC sous illumination UV-A pour P25 et pour la série WO₃/P25, (Condition du test : 400ppm de la MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

3.1.4. Activité des photocatalyseurs ZnO/P25

Les différents échantillons préparés en modifiant le TiO₂ P25 avec différentes teneurs de ZnO (1 %, 4 %, 8%) montrent des activités quasi-nulles. De ce fait, leur étude détaillée n'est pas présentée ici.

3.2. Sous irradiation solaire (UV-A + visible)

3.2.1. Les photocatalyseurs $WO_3/TiNT$

3.2.1.1. La conversion de la MEC

La *Figure III. A-13* montre l'évolution de la conversion de la MEC obtenue avec les catalyseurs de type nanotubes modifiés avec WO_3 selon les deux modes de préparation. Les résultats photocatalytiques de ces séries sont résumés dans le *Tableau III. A-7*.

On peut noter que les photocatalyseurs présentent un comportement similaire à celui observé sous UV-A, avec une diminution maximale durant un certain laps de temps, suivie d'une désactivation. Là encore, pour des durées de conversion maximale limitées à quelques minutes (< 5 minutes), on peut se demander s'il s'agit vraiment d'une conversion ou simplement d'une modification de l'équilibre d'adsorption/désorption de la MEC, due à un changement de l'état de surface du catalyseur sous illumination. La plupart des photocatalyseurs ne conservent après 90 minutes sous flux qu'une conversion de la MEC inférieure à 11 %.

Comme dans le cas de l'irradiation UV-A, le catalyseur après calcination *TiNTC* présente une conversion stabilisée de la MEC supérieure à celle obtenue sur le matériau non calciné *TiNT* (11 % contre 0 %), mais la différence est moindre.

Contrairement aux tests réalisés sous irradiation UV-A, sous irradiation solaire la série $(WO_3/TiNTC)C$ ne présente pas des activités plus importantes que la série $(WO_3/TiNT)C$.

Le seul catalyseur dont l'activité se stabilise à un niveau intéressant est l'échantillon $(18\%WO_3/TiNT)C$ avec **19 % de conversion de la MEC, c'est l'activité stabilisée la plus importante** observée parmi les catalyseurs à base de nanotubes de TiO_2 . En effet, les catalyseurs avec 4 %, 10 % et 48 % de WO_3 présentent quant à eux une activité stabilisée quasi nulle.

Les catalyseurs de la série $(WO_3/TiNTC)C$, autres que $(18\%WO_3/TiNTC)C$, ne présentent qu'une conversion stabilisée quasi nulle après 30 minutes sous flux. En revanche, le catalyseur $(18\%WO_3/TiNTC)C$ présente la meilleure activité stabilisée de 11 % après 30 minutes sous flux.

3.2.1.2. La sélectivité en CO₂, les rendements de minéralisation et de déficit en carbone

Pour la sélectivité en CO₂, il faut noter que sous lumière solaire, le CO₂ n'a été détecté qu'à l'état de traces en phase gazeuse pour les nanotubes calcinés, alors qu'aucune trace de CO₂ n'a été détectée avec les nanotubes modifiés avec WO₃, quelles que soient la méthode de préparation et la teneur en WO₃, ou avec les nanotubes juste séchés. Par ailleurs, seules des traces (<0,5% en sélectivité) de produits gazeux non identifiés ont été observées sous lumière solaire. Cette absence de CO₂ notamment en début de test, peut laisser supposer que, ce que nous aurions pu considérer comme une conversion maximale n'était en fait qu'une modification de l'équilibre d'adsorption/désorption, ou qu'il y a bien une transformation de la MEC, mais que les intermédiaires ou produits restent trop fortement adsorbés, ne désorbent pas et par conséquent désactivent le catalyseur.

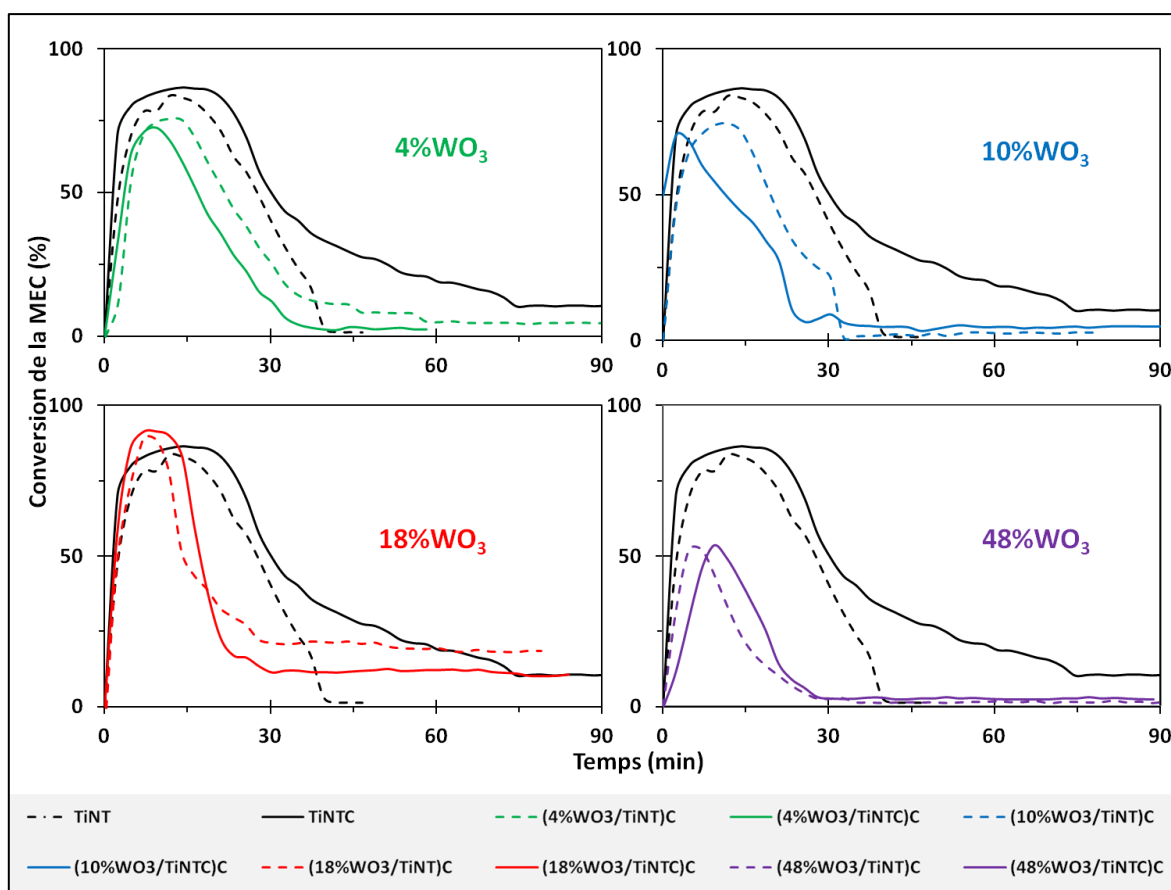


Figure III. A-13: Activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination solaire pour les échantillons TiNT, TiNTC et les séries (WO₃/TiNT)C, (WO₃/TiNTC)C, (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

Catalyseur	Conversion Maximale de la MEC	Durée de Con. max. (min)	Conversion stabilisée de la MEC	Rendement stable en déficit de carbone (%)	Rendement stable de minéralisation (%)
TiNT	82 %	9	0 %	0 %	0 %
(4% WO ₃ /TiNT)C	75 %	12	5 %	5 %	0 %
(10% WO ₃ /TiNT)C	74 %	10	2,5 %	2,5 %	0 %
(18% WO ₃ /TiNT)C	89 %	4	19 %	19 %	0 %
(48% WO ₃ /TiNT)C	52 %	4	2 %	2 %	0 %
TiNTC	85 %	15	11 %	11 %	0 %
(4% WO ₃ /TiNTC)C	72 %	10	2 %	2 %	0 %
(10% WO ₃ /TiNTC)C	70 %	4	4 %	4 %	0 %
(18% WO ₃ /TiNTC)C	91 %	12	11 %	11 %	0 %
(48% WO ₃ /TiNTC)C	53 %	3	2 %	2 %	0 %

Tableau III. A-7 : Résumé de l'activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination solaire pour les échantillons TiNT, TiNTC et les séries (WO₃/TiNT)C et (WO₃/TiNTC)C, (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

3.2.1.3. Influence de la température de calcination finale

Cette partie présente l'influence de la température de calcination finale, *i.e.* 350 °C ou 380 °C, sur les résultats photocatalytiques obtenus avec les nanotubes modifiés avec WO₃ selon les deux modes de préparation. Pour les séries (WO₃/TiNT)C et (WO₃/TiNTC)C, les photocatalyseurs contenant respectivement 10 % et 18 % de WO₃ ont été choisis comme échantillons pour les tests (**Figure III. A-14** et **Tableau III. A-8**). Le comportement général des photocatalyseurs est globalement non affecté par le fait d'être calcinés à 380 °C au lieu de 350 °C. L'échantillon de la série (WO₃/TiNT)C avec 10 % de WO₃ présente les mêmes performances sous flux pour les deux températures de calcination finale. L'échantillon de la série (WO₃/TiNTC)C avec 18 % de WO₃ est à peine plus affecté avec une conversion résiduelle de la MEC diminuée de 11 % à 5 % lorsque l'échantillon est calciné à 380 °C au lieu de 350 °C. De même, les sélectivités sont toutes nulles en CO₂, de sorte que le rendement de minéralisation est nul sur l'ensemble des tests. Les performances obtenues avec les échantillons sélectionnés des séries de catalyseurs calcinés à 380 °C étant inférieures ou au mieux égales à celles obtenues avec une calcination à 350 °C, les tests n'ont pas été poursuivis sous illumination solaire pour les autres catalyseurs de ces séries.

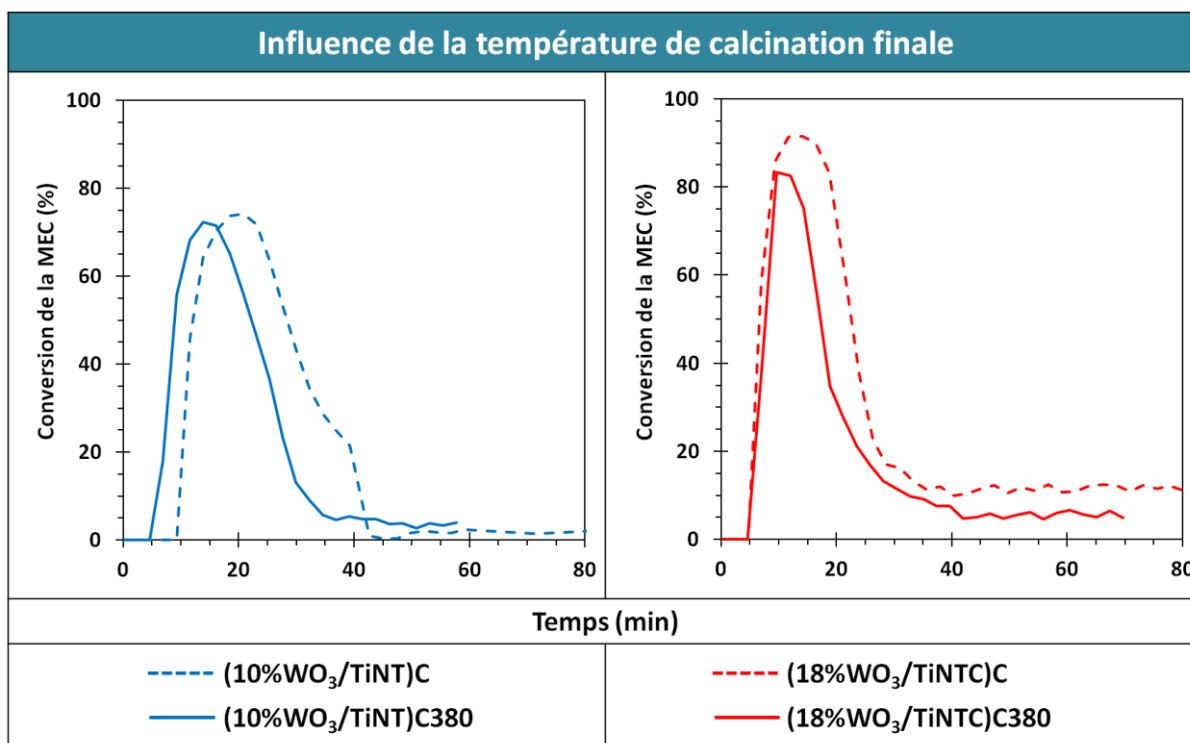


Figure III. A-14: Activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination solaire pour deux échantillons (10%WO₃/TiNT)C, (10%WO₃/TiNT)C380 (gauche) et (18%WO₃/TiNT)C, (18%WO₃/TiNT)C380 (droite), (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

Catalyseur	Conversion Maximale de la MEC	Durée de con. Max. (min)	Conversion Stable de la MEC	Rendement stable en déficit de carbone (%)	Rendement stable de minéralisation (%)
(10%WO ₃ /TiNT)C	74 %	10	2,5 %	2,5 %	0 %
(10%WO ₃ /TiNT)C380	72 %	9	3 %	3 %	0 %
(18%WO ₃ /TiNT)C	91 %	12	11 %	11 %	0 %
(18%WO ₃ /TiNT)C380	83 %	4	5 %	5 %	0 %

Tableau III. A-8: Résumé de l'activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination solaire pour les échantillons 10%WO₃/TiNT et 18%WO₃/TiNT, avec une calcination finale à 350 °C et 380 °C. (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

3.2.2. Activité des photocatalyseurs ZnO/TiNT

Les résultats photocatalytiques en termes de conversion de la MEC sous illumination solaire pour les nanotubes, séchés ou calcinés, modifiés avec ZnO, sont présentés sur la **Figure III. A-15**. Le **Tableau III. A-9** résume les résultats obtenus. Les photocatalyseurs de cette série montrent globalement le même comportement sous flux que leurs homologues sans ZnO (TiNT et TiNTC), de même que leurs homologues avec WO₃. Ils présentent cependant une conversion de la MEC moindre que celle obtenue sans ajout de ZnO. Globalement les conversions maximales en début de test sont plus faibles que celles obtenues avec modification par WO₃. Là encore, vu l'absence de CO₂, on peut formuler les mêmes hypothèses que pour les catalyseurs WO₃/TiNT, à savoir une large surestimation d'une

conversion initiale qui ne serait qu'une modification de l'équilibre adsorption/désorption ou un fort empoisonnement par des produits ou intermédiaires qui ne désorberaient pas. Cependant, quelle que soit la teneur en ZnO, la conversion stabilisée est nulle au bout d'un moment sous flux. On peut donc conclure que l'ajout de ZnO, même en faible quantité comme 1 %, a un effet très négatif sur les performances photocatalytiques sous illumination solaire, malgré la présence d'une phase titanate de zinc interfaciale (non observée sur ZnO/P25) et qui a déjà été reportée comme permettant une activité dans le domaine du visible. Ce point sera discuté ultérieurement. Par ailleurs, les sélectivités en CO₂ obtenues sur ces catalyseurs sont nulles, ce qui conduit à des rendements de minéralisation nuls.

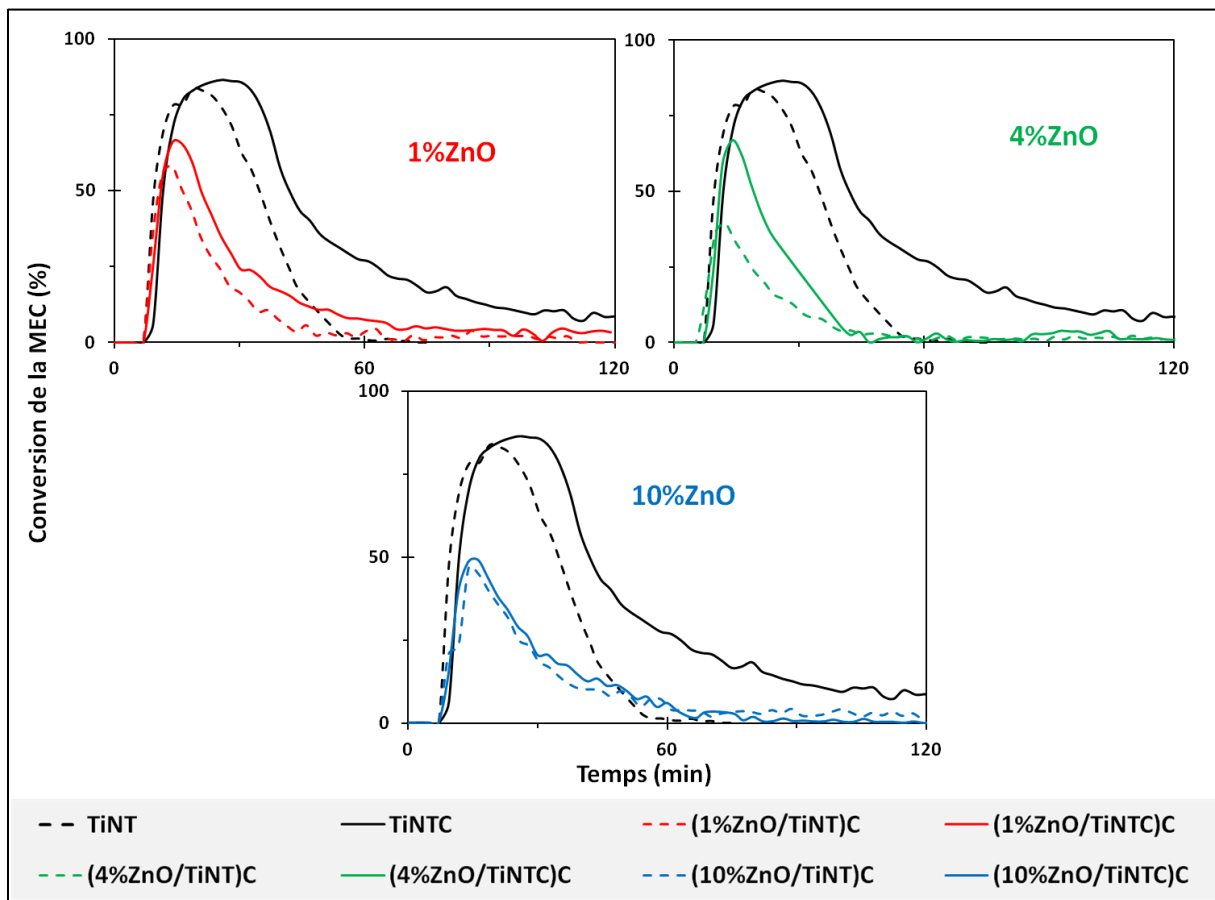


Figure III. A-15: Activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination solaire pour les séries (ZnO/TiINT)C, (ZnO/TiNTC)C, (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

Catalyseur	Conversion Maximum de la MEC	Durée de Con. Max. (min)	Conversion Stable de la MEC	Rendement stable en déficit de carbone (%)	Rendement stable de minéralisation (%)
TiNT	80 %	9	0 %	0 %	0 %
(1%ZnO/TiNT)C	55 %	6	0 %	0 %	0 %
(4%ZnO/TiNT)C	35 %	3	1 %	1 %	0 %
(10% ZnO/TiNT)C	45 %	4	3 %	3 %	0 %
TiNTC	85 %	15	11 %	11 %	0 %
(1%ZnO/TiNTC)C	68 %	9	3 %	3 %	0 %
(4%ZnO/TiNTC)C	68 %	6	2 %	2 %	0 %
(10%ZnO/TiNTC)C	49 %	3	1 %	1 %	0 %

Tableau II. A-9: Résumé de l'activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination solaire pour TiNT, TiNTC et les séries (ZnO/TiNT)C et (ZnO/TiNTC)C, (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

3.2.3. Activité des photocatalyseurs WO₃/P25

Sous illumination solaire, les catalyseurs à base de TiO₂ P25 présentent une activité complètement différente par rapport à leur activité observée sous illumination UV-A. Tandis qu'ils convertissent 100 % de la MEC sous UV-A, les photocatalyseurs présentent sous illumination solaire des conversions maximales comprises entre 12 % et 35 %. En revanche, à part pour le matériau chargé à 4 % en WO₃, **ils ne présentent quasiment pas de désactivation sous flux**. Sous illumination solaire, le catalyseur commercial P25 non modifié a une activité stable, avec 12 % de conversion de la MEC, ce qui en fait le catalyseur le moins actif de cette série. L'association de WO₃ au P25 permet d'améliorer de manière importante la conversion de la MEC, les conversions maximales étant obtenues pour les teneurs de 4 % et 18 %, avec 35 %. Lorsque la teneur en WO₃ augmente à 18 % et 48 %, le gain en conversion est moindre, avec respectivement des conversions stables de 32 % et 21 %. Si la conversion présente un optimum pour 4-18 % de teneur en WO₃, en revanche la sélectivité en CO₂ diminue avec l'augmentation de la teneur en WO₃, en étant de 44 % pour P25 brut, de 17 % avec 4 % de WO₃, puis nulle pour les teneurs supérieures. Ceci a comme conséquence l'existence d'un optimum en rendement de minéralisation en CO₂ pour la teneur de 4 % en WO₃, même si l'augmentation en termes de rendement demeure faible (6 % contre 5 % pour le P25 non modifié). L'augmentation très importante de la conversion est malheureusement compensée par la chute de la sélectivité en CO₂, qui traduit une plus faible désorption du CO₂ formé ou des intermédiaires réactionnels partiellement oxydés. Le rôle joué par WO₃, à savoir un couplage des deux semi-conducteurs qui permettrait un transfert de charges photogénérées par l'activation de type UV-A, et/ou une activation de WO₃ par une illumination dans le début du visible, sera discuté dans discussion générale.

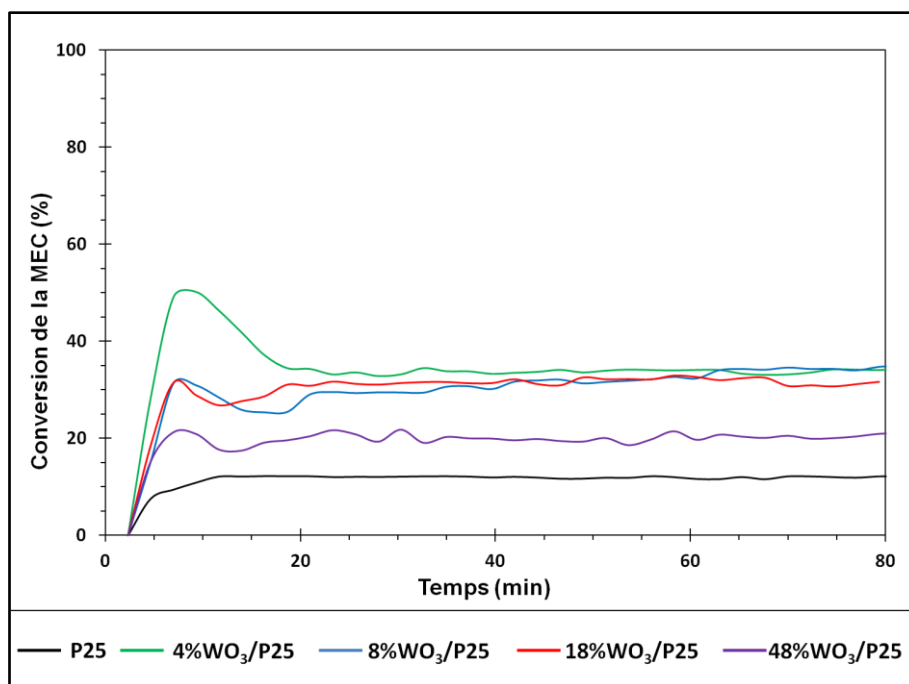


Figure III. A-16: Activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination solaire pour P25 et pour la série WO₃/P25, (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

Catalyseur	Conversion Maximum de la MEC	Durée de Con. Max. (min)	Conversion Stable de la MEC	Sélectivité stable en CO ₂	Rendement Stable en déficit de carbone (%)	Rendement stable de minéralisation (%)
P25	12%	—	12 %	44 %	7 %	5 %
4% WO ₃ /P25	50 %	6	35 %	17 %	29 %	6 %
8% WO ₃ /P25	38 %	—	35 %	0 %	35 %	0 %
18% WO ₃ /P25	30%	—	32 %	0 %	32 %	0 %
48% WO ₃ /P25	21 %	—	21 %	0 %	21 %	0 %

Tableau III. A-10 : Résumé de l'activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de la MEC sous illumination solaire pour P25 et pour la série WO₃/P25, (Condition du test : 400ppm de MEC, 50% humidité relative, 300 cm³/min)

3.2.4. Activité des photocatalyseurs ZnO/P25

Etant donné que les photocatalyseurs ZnO/P25 ne présentaient aucun intérêt pour l'élimination photocatalytique de la MEC sous illumination UV-A et que leurs homologues ZnO/TiNT avaient des activités très médiocres sous illumination solaire, cette famille de catalyseurs n'a pas été testées sous illumination solaire.

B. Caractérisations des photocatalyseurs après test photocatalytique d'élimination de la MEC sous illumination UV-A

Ce chapitre traite de la caractérisation des échantillons après certains tests photocatalytiques d'élimination de la MEC. Premièrement, seront présentées les études sur les états et compositions de surface des photocatalyseurs déterminés par XPS puis les résultats d'analyse thermogravimétrique (ATG). Dans les deux cas, les caractérisations ont été réalisées après **les tests sous illumination UV-A**, qui ont présentés des activités globalement plus importantes.

1. Etats et compositions de surface déterminés par XPS

Etant donné que les familles de photocatalyseurs WO_3/TiNT et $\text{WO}_3/\text{P25}$ présentaient de bien meilleures performances sous irradiation UV-A comparés aux échantillons ZnO/TiNT et $\text{ZnO}/\text{P25}$, l'étude XPS a été focalisée uniquement sur ces premiers matériaux.

1.1. Les photocatalyseurs WO_3/TiNT

La **Figure III. B-1** présente le spectre XPS de la zone spectrale du titane ($\text{Ti}2p$) des nanotubes de TiO_2 séchés et calcinés, (TiNT et TiNTC), ainsi que des nanotubes modifiés avec différentes teneurs en WO_3 , *i.e.* les séries $(\text{WO}_3/\text{TiNT})\text{C}$ et $(\text{WO}_3/\text{TiNTC})\text{C}$.

1.1.1. Spectre du Titane

Comme observé sur la **Figure III. B-1**, quels que soient les échantillons, on n'observe après test qu'une seule contribution du titane, constituée d'un doublet $\text{Ti } 2p^{3/2} - \text{Ti } 2p^{1/2}$ de l'espèce Ti^{4+} de la liaison $\text{Ti}-\text{O}$ (avec des intensités relatives $\text{Ti } 2p^{1/2} = 0,5 * \text{Ti } 2p^{3/2}$). On peut également remarquer qu'aucune contribution associée au Ti sous forme Ti^{3+} ou autre n'a été détectée.

En comparant les énergies de liaison correspondant au titane Ti^{4+} pour **les nanotubes séchés (TiNT)** avant et après les tests photocatalytiques, on observe une énergie de liaison décalée d'environ 0,6 eV vers les hautes énergies après le test photocatalytique (458,6–464,3 eV contre 458,0–463,7 eV avant test). Ce décalage est dû à un environnement chimique différent autour du Ti^{4+} , résultant de la photo-oxydation de la MEC. Le décalage observé pour les nanotubes séchés après test signifie que l'environnement de Ti^{4+} est légèrement influencé par des espèces plutôt électro-attracteurs issu certainement de la présence de produits de dégradation ou bien du réactif qui restent adsorbés à la surface du catalyseur et qui sont plutôt électro-attracteurs, dans les deux cas, en interaction suffisamment forte avec TiO_2 pour perturber son environnement chimique.

Pour **les nanotubes calcinés (TiNTC)**, on observe pour les orbitales $2p$ du titane Ti^{4+} une énergie de liaison décalée d'environ 0,2-0,3 eV. Ce décalage plus faible que pour TiNT est proche de l'erreur expérimentale et il est par conséquent difficile de le corrélérer avec une modification d'environnement chimique autour du Ti^{4+} après le test.

Pour tous les catalyseurs de la série **(WO₃/TiNT)C**, les énergies de liaison correspondantes sont identiques après le test, ce qui témoigne de l'absence d'espèces de surface en interaction suffisamment forte pour modifier son environnement chimique.

Pour la série **(WO₃/TiNTC)C**, seul le catalyseur avec 18 % de WO₃ présente un décalage d'énergie de liaison d'environ 0,4 eV mais cette fois-ci vers les énergies plus élevées pour le catalyseur (18%WO₃/TiNTC)C indiquant là aussi la présence d'éléments plutôt électro-attracteurs autour du titane. Cette tendance n'est pas observée dans le cas des autres teneurs en WO₃ réalisées pour cette série avec les nanotubes déjà calcinés.

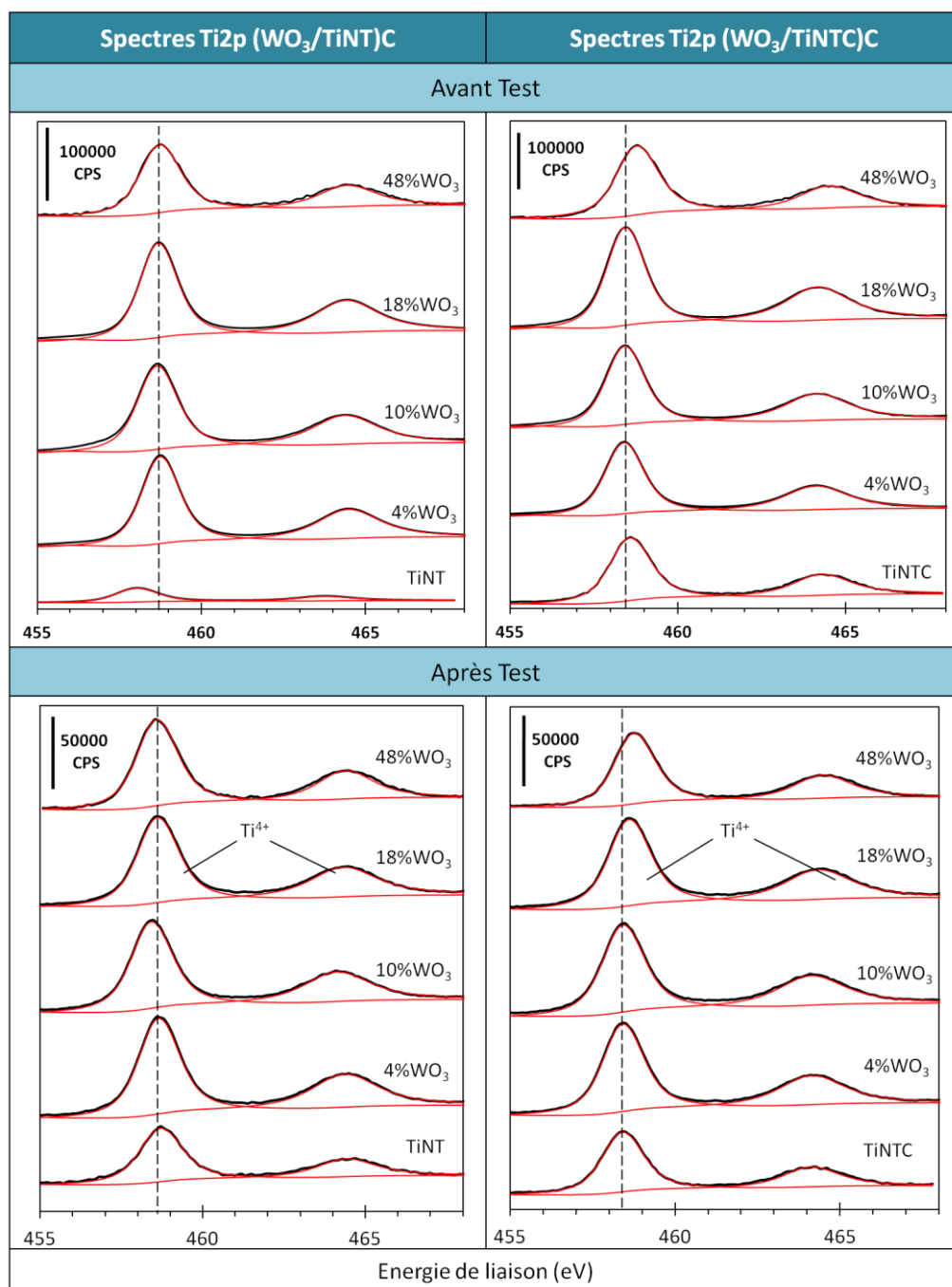


Figure III. B-1 : Spectres XPS de la zone Ti2p des catalyseurs TiNT, TiNTC, (WO₃/TiNT)C et (WO₃/TiNTC)C, avant et après test photocatalytique sous illumination UV-A.

1.1.2. Spectre de l'Oxygène

Les spectres correspondant à la zone énergétique de l'oxygène O1s sont présentés sur la **Figure III. B-2**, pour les échantillons TiNT et TiNTC après les tests photocatalytiques.

Le spectre O1s des **nanotubes séchés (TiNT)** après test présente trois contributions comme le spectre obtenu avant test, par contre une grande différence en termes de proportions relatives des éléments avant et après test photocatalytique a été observée. En comparant le catalyseur avant et après test, il faut noter que les proportions relatives des contributions O–H et O–Ti ont respectivement diminué de 40 % avant test à 23 % après test et augmenté de 54 % avant test à 61 % après test. On peut ainsi en déduire que des groupements hydroxyles ont été consommés, ou que les sites correspondant ont été empoisonnés, lors de la réaction photocatalytique. On note aussi qu'après test, la proportion d'eau absorbée a augmenté.

Pour les **nanotubes calcinés à 350 °C (TiNTC)**, aucune différence n'a été observée entre les échantillons avant et après test autant pour les valeurs d'énergie de liaison que pour les proportions relatives entre les différentes contributions. Cette observation peut être liée à l'activité importante, accompagnée d'une désactivation très faible des nanotubes calcinés durant les tests photocatalytiques de dégradation de la MEC.

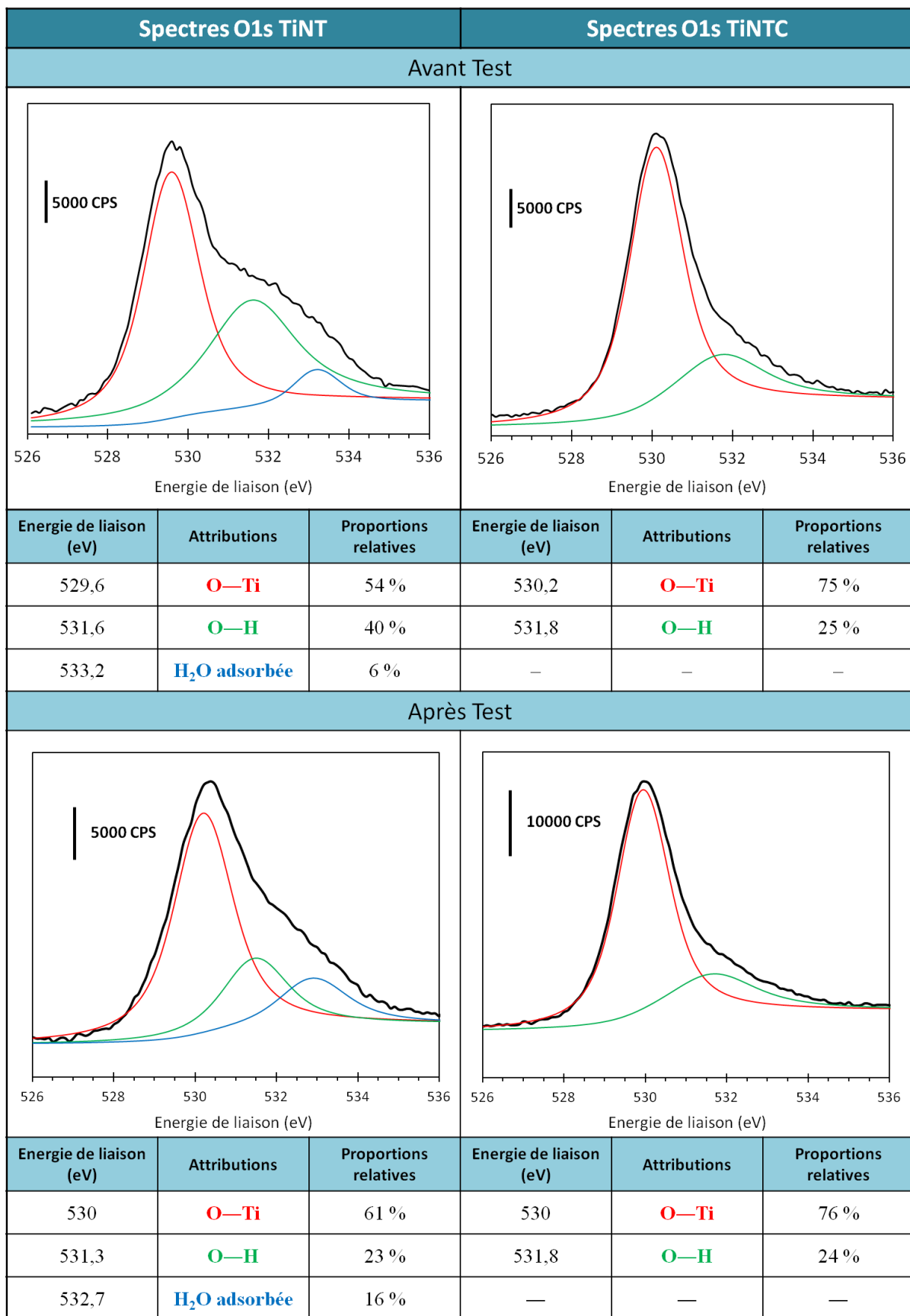


Figure III. B-2 : Spectres XPS de la zone O1s et tableau récapitulatif des attributions et proportions relatives des contributions de l'O1s pour les échantillons TiNT et TiNTC avant et après test photocatalytique sous illumination UV-A.

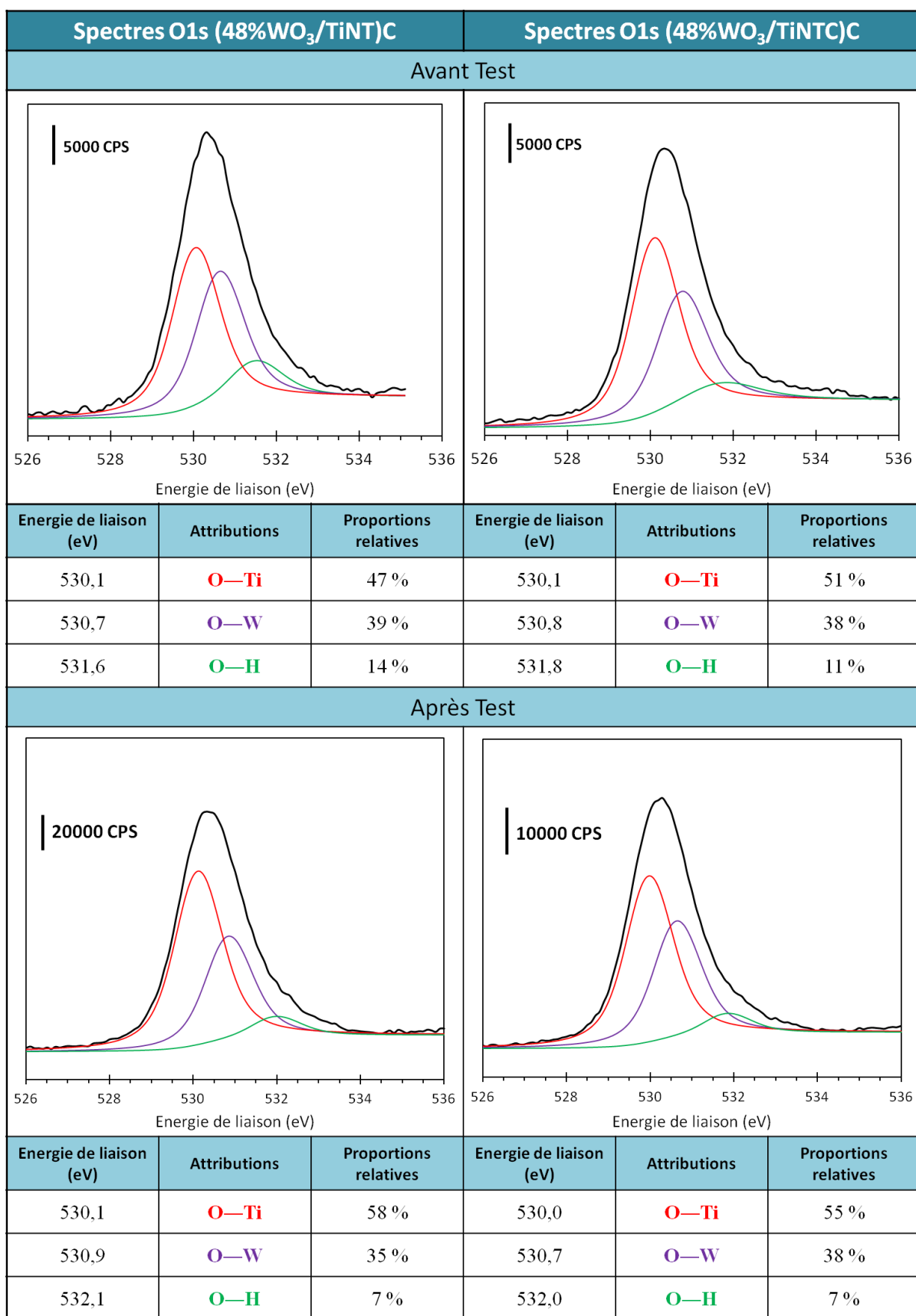


Figure III. B-3 : Spectres XPS de la zone O1s et tableau récapitulatif des attributions et proportions relatives des contributions de l'O1s pour les échantillons (48%WO₃/TiNT)C et (48%WO₃/TiNTC)C, avant et après test photocatalytique sous illumination UV-A.

Pour les échantillons WO₃/TiNT, les échantillons avec 48 % de WO₃ qui présentaient les activités parmi les plus faibles des photocatalyseurs WO₃/TiNT ont été choisis pour réaliser la déconvolution des spectres XPS de la zone O1s. Quel que soit le mode de préparation des échantillons, les spectres correspondant à la zone spectrale de l'O1s présentent après test photocatalytique les mêmes contributions que les catalyseurs avant test (**Figure III. B-3**).

L'analyse détaillée de ces spectres nous permet d'émettre quelques remarques principales :

Pour l'échantillon (48% WO₃/TiNT)C après test photocatalytique avec la MEC, on note une augmentation de la contribution O-Ti (47 % avant test contre 58 % après test), la contribution O-W est quasi constante (de 39 % avant test à 35 % après test) tandis que celle des O-H diminue de manière plus marquée (de 14 % avant test à 7 % après test). On note que vu la teneur relativement importante en WO₃ les groupements hydroxyles peuvent se trouver sur TiO₂ et/ou WO₃.

On peut noter qu'après tests, les énergies de liaison correspondant aux groupements O-H sont légèrement plus élevées. Il est probable que ceci résulte de la présence de traces d'eau, qui aurait rendu possible l'ajout d'un quatrième pic en déconvolution à plus haute énergie. Cet ajout n'étant pas totalement indispensable, il n'a pas été réalisé.

1.1.3. Spectre du Tungstène

Les déconvolutions des spectres W4f des catalyseurs après les tests photocatalytiques sont présentées sur la **Figure III. B-4**. Elles présentent des contributions et des énergies de liaison quasi identiques à celles observées sur les catalyseurs avant tests, ce qui signifie que l'environnement chimique du tungstène n'a certainement pas été affecté par la réaction photocatalytique, ni par les produits ou intermédiaires de dégradation de la MEC. En effet, seuls le doublet correspondant aux espèces W⁶⁺ dans la liaison W-O et le pic secondaire des orbitales Ti3p sont en effet observés.

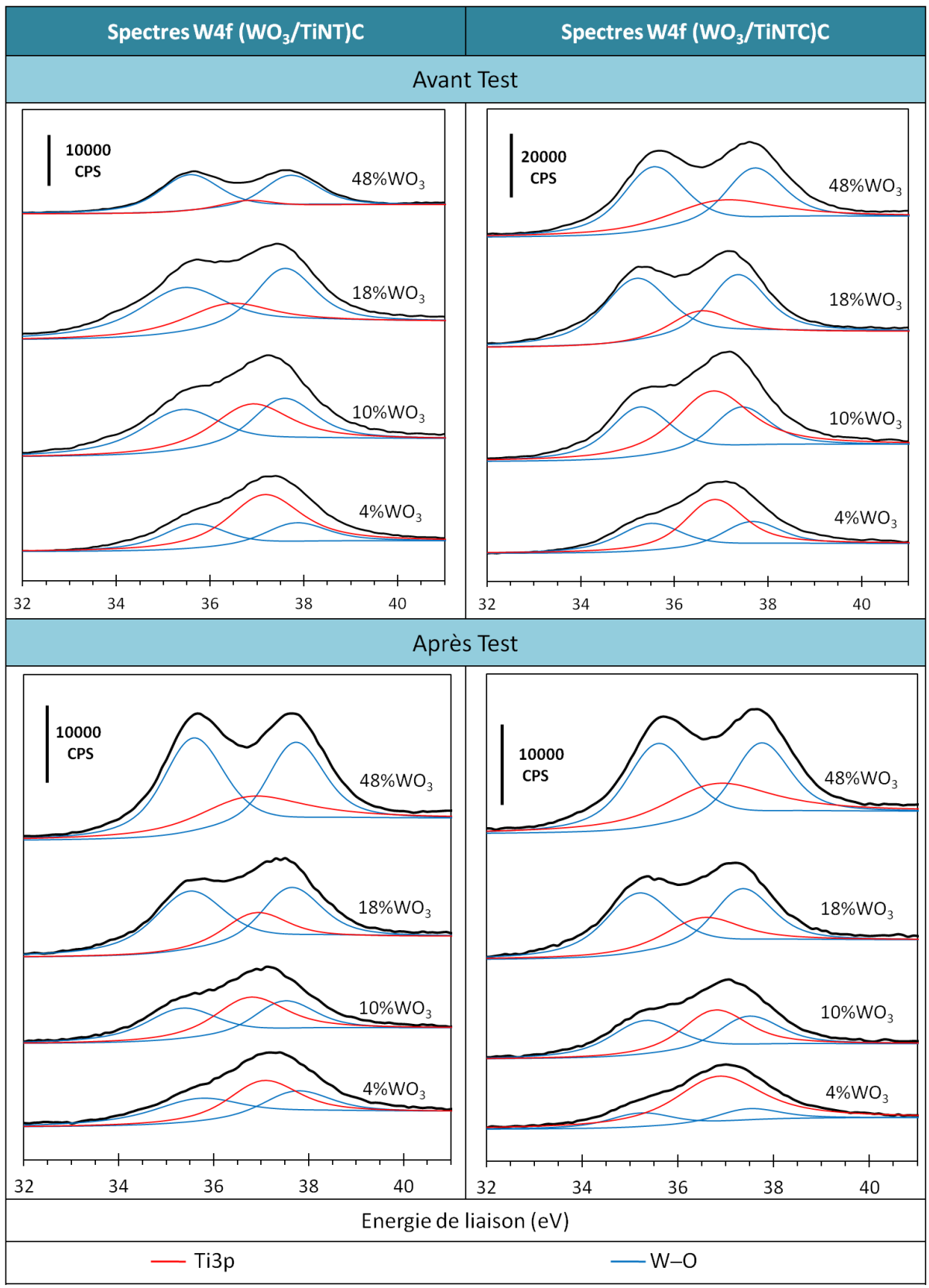


Figure III. B-4 : Spectres XPS de la zone W4f des catalyseurs TiNT, TiNTC, (WO₃/TiNT)C et (WO₃/TiNTC)C, avant et après test photocatalytique sous illumination UV-A.

Le **Tableau III. B-1** présente les rapports atomiques de surface W/Ti en fonction de la teneur massique en WO₃ pour les catalyseurs avant et après test photocatalytique pour les deux méthodes de dépôt. On observe que les rapports W/Ti des séries (WO₃/TiNT)C et (WO₃/TiNTC)C restent stables avant et après test. Ainsi, quels que soient le mode de dépôt ou la teneur en WO₃, le fait que les rapports W/Ti restent quasiment inchangés signifie que ni les sites de WO₃, ni ceux de TiO₂ ne sont affectés préférentiellement par la réaction photocatalytique. Néanmoins, un empoisonnement équivalent de ces sites par des intermédiaires de réaction ou des dépôts de carbonates n'aurait pas non plus modifié ces rapports atomiques. Malheureusement, le signal du C1s n'a pas pu être exploité convenablement pour discriminer les deux situations.

Catalyseur	W/Ti Avant Test	W/Ti Après Test	Catalyseur	W/Ti Avant Test	W/Ti Après Test
(4% WO ₃ /TiNT)C	0,05	0,05	(4% WO ₃ /TiNTC)C	0,07	0,05
(10% WO ₃ /TiNT)C	0,08	0,07	(10% WO ₃ /TiNTC)C	0,05	0,07
(18% WO ₃ /TiNT)C	0,10	0,12	(18% WO ₃ /TiNTC)C	0,15	0,15
(48% WO ₃ /TiNT)C	0,27	0,24	(48% WO ₃ /TiNTC)C	0,18	0,17

Tableau III. B-1 : Rapports atomiques de surface pour les séries (WO₃/TiNT)C et (WO₃/TiNTC)C avant et après test photocatalytique sous illumination UV-A.

1.2. Les photocatalyseurs WO₃/P25

1.2.1. Spectre du Titane

La **Figure III. B-5** montre les spectres XPS du Ti2p pour la référence commerciale P25 modifiée avec différentes teneurs en WO₃ variant de 4 à 48 % massique, avant et après les tests photocatalytiques. Le spectre du Ti2p est constitué uniquement du doublet Ti2p^{3/2} – Ti2p^{1/2} situé à des énergies de liaison caractéristiques de Ti⁴⁺ (Ti–O). Les énergies de liaison des orbitales Ti2p pour ces catalyseurs avant et après les tests photocatalytiques de la référence P25 ne révèlent pas de décalage perceptible, témoin que l'environnement chimique du Ti⁴⁺ n'a pas été vraiment affecté par le test photocatalytique. Ceci pourrait aussi expliquer en partie l'activité et la sélectivité stable de ces matériaux lors de la photo-oxydation de la MEC.

Pour les photocatalyseurs WO₃/P25, alors qu'il n'y a aucune différence pour l'échantillon 4% WO₃/P25, les autres échantillons présentent des décalages d'énergie de liaison vers les hautes énergies, décalage d'autant plus important que la teneur en WO₃ augmente. Ces décalages traduisant un environnement chimique du Ti⁴⁺ perturbé par des espèces électro-attracteurs, pourraient être mis en corrélation avec une diminution de la sélectivité en CO₂ et du taux de minéralisation avec l'augmentation de la teneur en WO₃.

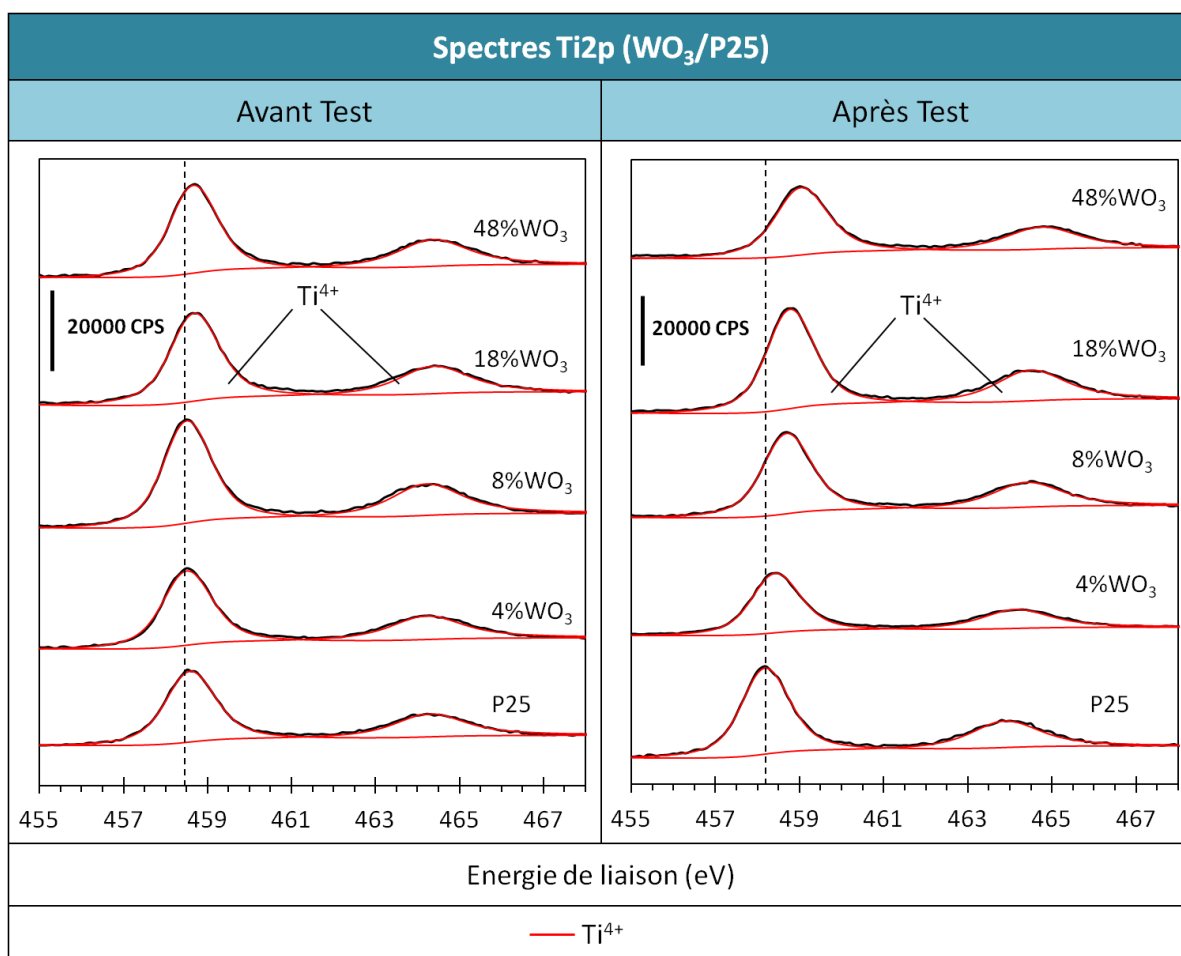


Figure III. B-5 : Spectres XPS de la zone Ti2p des catalyseurs P25 et WO₃/P25 avant et après test photocatalytique sous illumination UV-A.

1.2.2. Spectre de l'Oxygène

Le spectre de l'O1s pour le **catalyseur de référence P25** après le test photocatalytique présente les mêmes contributions que celui enregistré sur le catalyseur avant test (**Figure III. B-6**). Cependant, comme dans le cas du catalyseur TiNT, on peut noter l'augmentation de la proportion relative des espèces O-Ti (65 % contre 54 %) associée à une diminution de celle des espèces O-H (22 % contre 35 %).

Pour les photocatalyseurs WO₃/P25, seuls les matériaux 4%WO₃/P25 et 8%WO₃/P25, qui présentaient les sélectivités en CO₂ et le taux de minéralisation parmi les plus élevés de la série, ont été sélectionnés pour étudier leurs spectres d'oxygène.

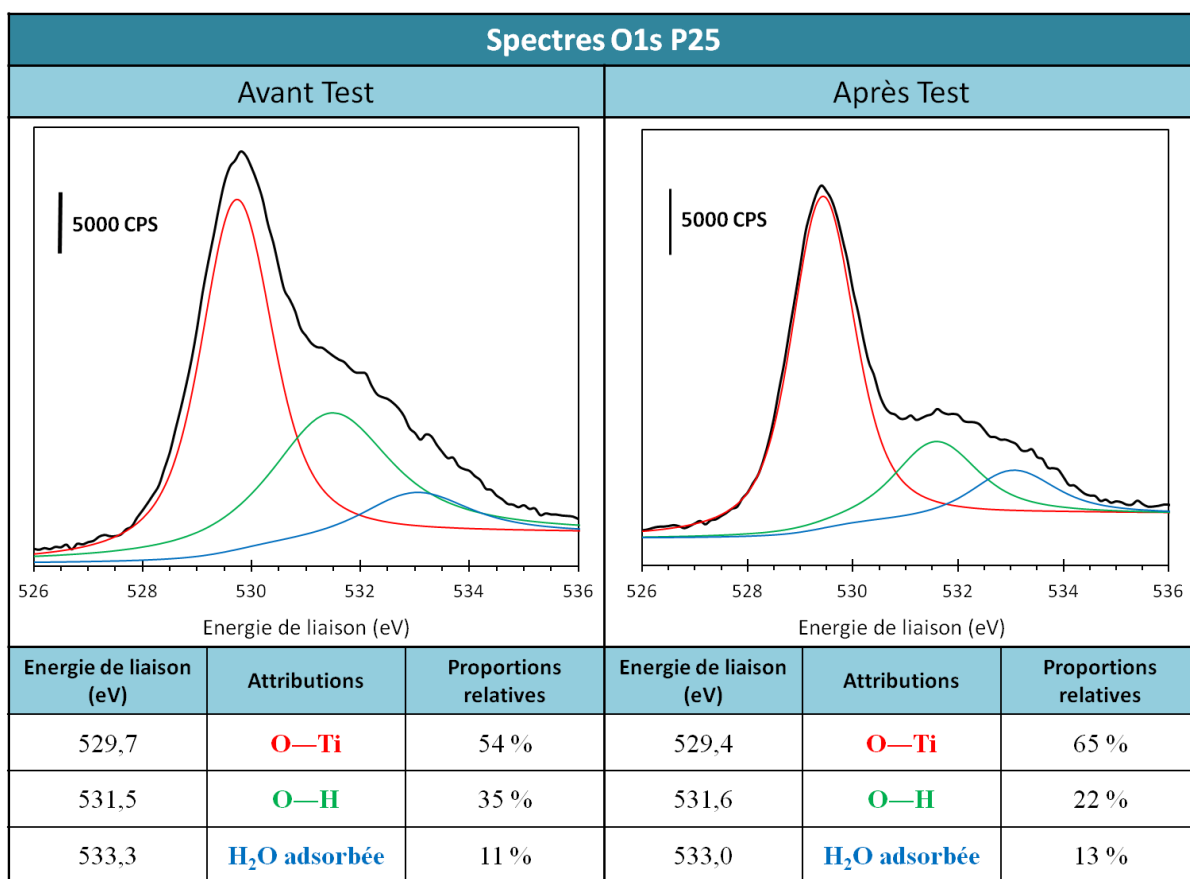


Figure III. B-6 : Spectres XPS de la zone O1s et tableau récapitulatif des attributions et proportions relatives des contributions de l'O1s pour les échantillons P25 avant et après test photocatalytique sous illumination UV-A.

Pour les catalyseurs 4%WO₃/P25 et 8%WO₃/P25 après test photocatalytique de dégradation de la MEC, les spectres de l'O1s présentent aussi quatre contributions comme ceux des catalyseurs frais (**Figure III. B-7**).

La comparaison avec les attributions et les proportions relatives des contributions des catalyseurs avant tests photocatalytiques semblent indiquer que les deux catalyseurs se comportent différemment. Le catalyseur 4%WO₃/P25 voit surtout sa contribution d'eau adsorbée diminuer énormément (de 33% à 6% après test), ce qui impacte beaucoup sur l'évolution des autres contributions. Néanmoins, si l'on ne tient pas compte de la contribution de l'eau, on peut considérer que les autres contributions, *i.e.* O—Ti, O—W et O—H ne varient pas énormément avant et après le test photocatalytique. La réaction photocatalytique semble principalement consommer l'eau adsorbée à la surface de l'échantillon

Contrairement à ce qui a aussi été observé pour l'échantillon 4%WO₃/P25, la proportion d'eau adsorbée à la surface est largement moins affectée pour l'échantillon 8%WO₃/P25 après test photocatalytique. Par contre sur cet échantillon, c'est la contribution des groupements OH superficiels qui est la plus atteinte (de 22% à 11% après test, ce qui signifie une diminution de moitié). Le comportement différent observé pourrait s'expliquer en réalité par le fait qu'une teneur à 8% de WO₃ correspond quasiment à un équivalent de monocouche à la surface du TiO₂ P25 et que les groupements hydroxyles adsorbés à la surface des particules de WO₃

contribuent en grande partie au signal, au même titre que les groupements O–H de la surface du TiO₂. Ces groupements O–H adsorbés sur les particules de WO₃ peuvent également contribuer à la réaction photocatalytique et intervenir comme sites réactionnels conduisant à chemins réactionnels différents.

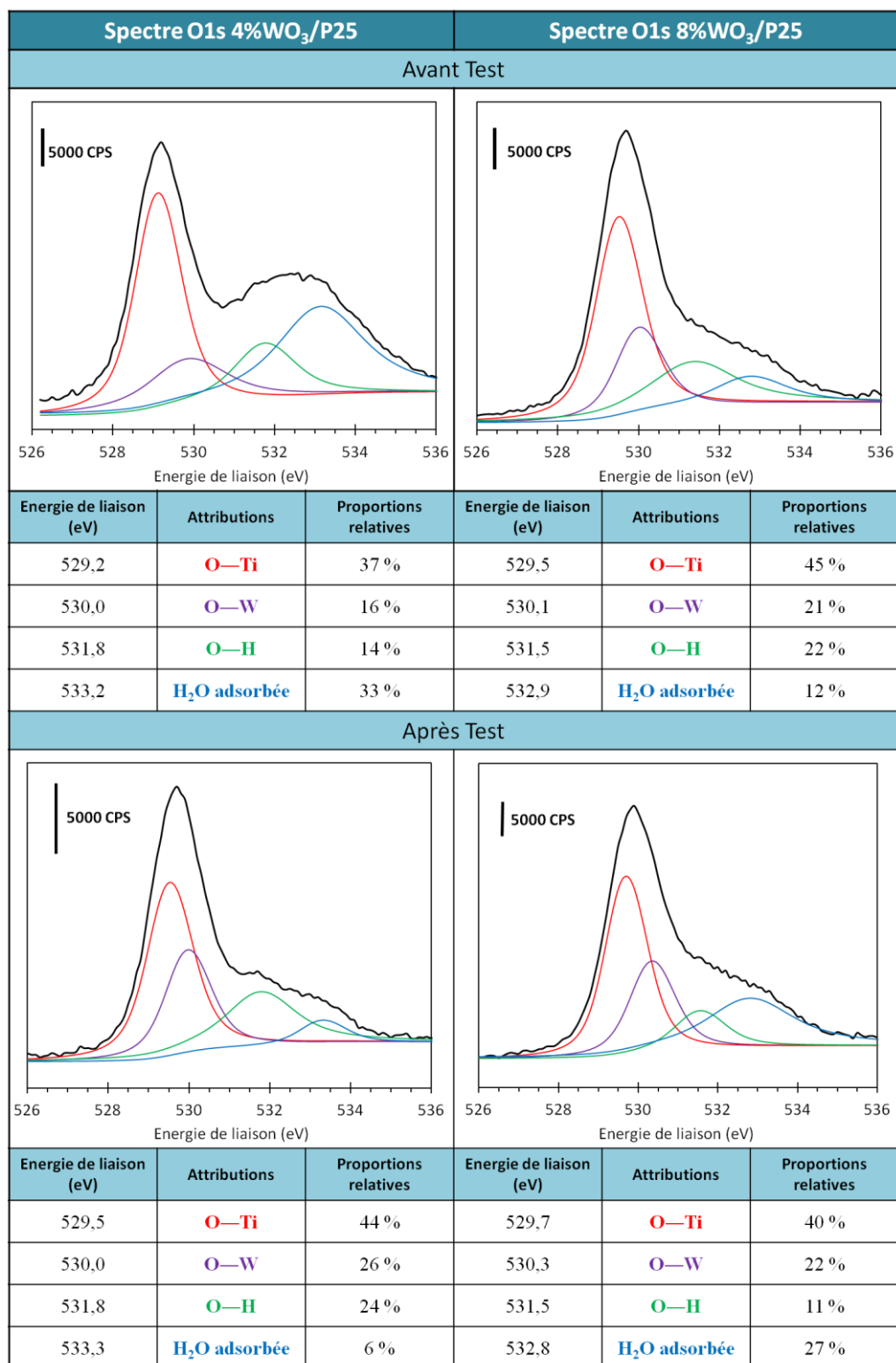


Figure III. B-7 : Spectres XPS de la zone O1s et tableau récapitulatif des attributions et proportions relatives des contributions de l'O1s pour les échantillons 4%WO₃/P25 et 8%WO₃/P25 avant test (haut) et après test (bas) photocatalytique sous illumination UV-A.

1.2.3. Spectres du Tungstène

Une superposition des spectres du W4f pour la série WO₃/P25 après les tests photocatalytiques, est présentée sur la **Figure III. B-8**. En comparant avec les catalyseurs avant tests photocatalytiques, les valeurs des énergies de liaison sont identiques, ce qui indique que les tests photocatalytiques avec la MEC ne modifient pas l'environnement chimique du tungstène. Aucune modification des rapports atomiques de surface W/Ti n'a été observée.

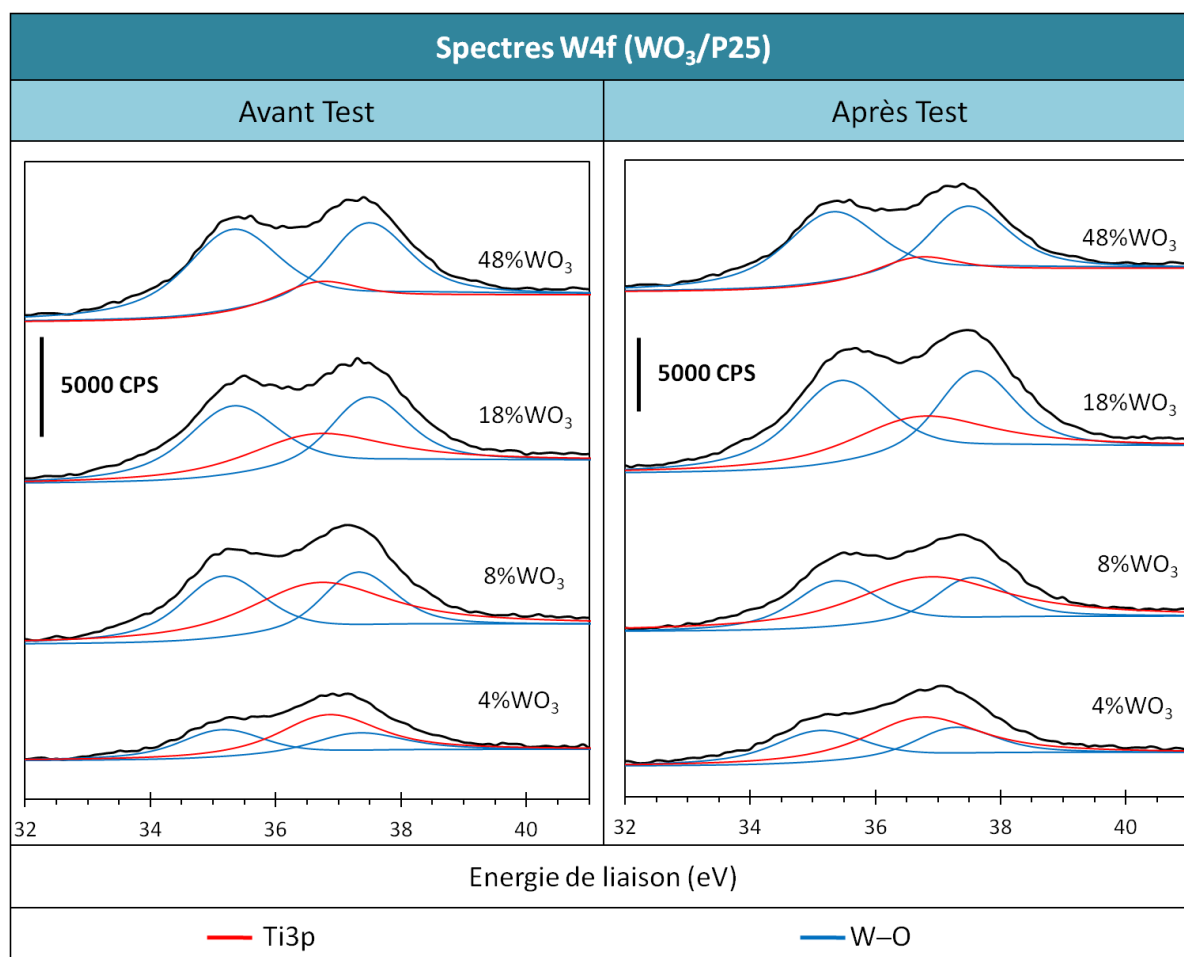


Figure III. B-8 : Spectres XPS de la zone W4f des catalyseurs WO₃/P25 avant et après test photocatalytique sous illumination UV-A.

Le **Tableau III. B-2** présente les rapports atomiques de surface W/Ti en fonction de la teneur massique en WO₃ pour la série des catalyseurs WO₃/P25 avant et après test photocatalytique. On observe que les rapports W/Ti du P25 et de la série WO₃/P25 restent stables avant et après test ce qui signifie que ni les sites TiO₂, ni les sites de WO₃ ne semblent préférentiellement affectés par la réaction photocatalytique.

Catalyseur	W/Ti Avant Test	W/Ti Après Test
4% WO ₃ /P25	0,07	0,08
8% WO ₃ /P25	0,13	0,11
18% WO ₃ /P25	0,19	0,20
48% WO ₃ /P25	0,21	0,20

Tableau III. B-2 : Rapports atomiques de surface pour les séries WO₃/P25 avant et après test photocatalytique sous illumination UV-A.

2. Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) nous permet de quantifier la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. La comparaison directe des courbes ATG d'un échantillon avant et après test nous permet de quantifier les résidus ou produits adsorbés issus de la réaction photocatalytique. De même que pour les caractérisations de la surface par XPS, comme les conversions sont globalement plus élevées lors des tests sous illumination UV-A, les analyses ATG ont été effectuées uniquement après photo-oxydation de la MEC sous illumination UV-A. Il est à noter que le profil ATG des catalyseurs commerciaux WO₃ et ZnO présente une perte de masse inférieure à 0,5 %, non présenté ici, en raison de leur très faible hydroxylation (surface spécifique très faible).

2.1. Les photocatalyseurs WO₃/TiNT

2.1.1. Avant test

Les profils ATG des photocatalyseurs **avant test**, quelle que soit leur teneur en WO₃, présentent plusieurs pertes de masse, dont il est cependant difficile de distinguer avec précision les limites de zone. Les nanotubes non modifiés présentent, avec l'augmentation de la température, successivement la désorption d'eau des surfaces internes et externes des tubes, puis la désorption ou élimination de molécules d'eau intro et interfeuillet tout ceci entre 100 et 250 °C, et enfin une deshydroxylation inter, puis intrafeuillet et plus globalement la deshydroxylation de la surface de TiO₂, ceci jusqu'à des températures d'environ 450–500 °C. Pour les échantillons avec WO₃, le profile est complexifié par la désorption des molécules d'eau de la surface de WO₃ et la deshydroxylation des particules de WO₃.

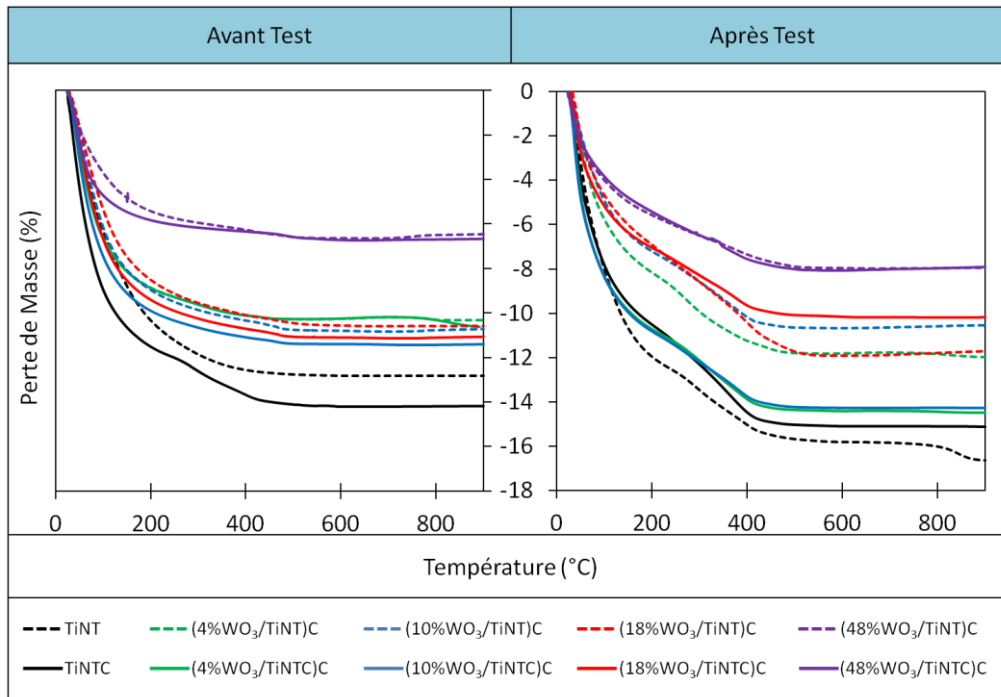


Figure III. B-9 : Analyses thermogravimétriques des échantillons TiNT, TiNTC, (WO₃/TiNT)C et (WO₃/TiNTC)C, avant et après test photocatalytique sous illumination UV-A avec la MEC.

Ces différents phénomènes, en présence ou non de WO₃, expliquent le continuum observé dans les spectres ATG. Il est probable que la différence observée entre les nanotubes séchés TiNT et ceux calcinés TiNTC provient de différences en termes de taux d'hydroxylation et de quantité de molécules d'eau adsorbées ou piégées dans la structure nanotubulaire (ou à sa surface), plus importante sur les tubes calcinés.

Pour les échantillons chargés en WO₃, on peut noter en comparant les mêmes teneurs, que le mode de préparation du catalyseur n'a pas énormément d'influence sur la perte de masse totale ATG. On note néanmoins une perte de masse légèrement plus importante en dessous de 200 °C lorsque l'imprégnation est réalisée sur les nanotubes préalablement calcinés, qui auraient par conséquent tendance à adsorber plus facilement de l'eau. Cette hypothèse est aussi confirmée sur l'échantillon TiNTC.

Le dépôt se réalisant par échange anionique sur les sites TiOH₂⁺ de surface, diminuant aussi la densité de groupement OH, les pertes de masse par deshydroxylation de surface ou désorption d'eau du TiO₂ devraient être inversement liées à la teneur en WO₃. C'est ce qu'on observe pour l'échantillon le plus chargé (48 % WO₃), qui en plus présente une diminution significative de surface spécifique limitant ainsi l'adsorption d'eau et l'hydroxylation de surface, et qui par conséquent montre une perte de masse plus faible.

Néanmoins, il semble que pour des teneurs n'excédant pas 18 % WO₃ et pour lesquelles nous n'avons noté que de faibles diminutions de surface spécifique (*cf.* Partie II. B 2.4.1), les profils de masse restent globalement les mêmes, intermédiaires entre le cas des nanotubes calcinés et de 48 % WO₃/TiNT signifiant que la diminution de la densité de groupements hydroxyles de surface par échange reste faible comparée à la surface importante des

nanotubes. D'autre part, en raison de la taille des complexes anioniques tungstates imprégnés, on peut ainsi plutôt penser que le WO_3 n'est pas formé en position interfeuillet, mais est localisé dans les deux cas à la surface interne ou externe des nanotubes.

2.1.2. Après test

Après dégradation photocatalytique de la MEC et quel que soit le catalyseur, on observe une légère modification du profil ATG entre 200 °C et 400-450 °C. Elle peut être attribuée à deux effets antagonistes : une perte de masse supplémentaire due à l'accumulation d'intermédiaires ou de produits qui par conséquent limiterait la déshydratation ou déshydroxylation par rapport au catalyseur frais.

Néanmoins, on peut relever que l'inflexion observée entre 200 °C et 400-450 °C est d'autant

- moins marquée que le rendement en déficit de carbone, donc l'accumulation d'espèces carbonées à la surface est faible après stabilisation (Tableau III. A-3). C'est le cas par exemple des photocatalyseurs TiNT, (18% WO_3/TiNT)C et (48% WO_3/TiNT)C, pour lesquels ce rendement est de 22-23 % seulement.
- plus marquée que le rendement en déficit de carbone est élevé après stabilisation (Tableau III. A-3). C'est le cas par exemple pour les photocatalyseurs (18% WO_3/TiNTC)C, TiNTC et (10% WO_3/TiNT)C, pour lesquels le rendement en déficit de carbone est respectivement de 50 %, 38 % et 34 %.

2.2. Photocatalyseurs ZnO/TiNT

2.2.1. Avant test

Le profil ATG **avant test** de cette série de photocatalyseurs est similaire à celui obtenu pour les échantillons des séries WO_3/TiNT . Les différences en teneurs de perte de masse demeurent faibles entre échantillons, quelle que soit la méthode de préparation, elles résultent de taux d'hydroxylation et de quantités d'eau adsorbée légèrement différents.

2.2.2. Après test

Après dégradation photocatalytique de la MEC, le profil ATG des photocatalyseurs ZnO/TiNT présente, comme dans le cas des séries WO_3/TiNT , une inflexion dans la perte de masse entre 200 °C et 400-450 °C, pour l'ensemble des échantillons. Le phénomène est plus ou moins marqué selon la teneur en intermédiaires ou produits de réaction demeurant en surface après réaction. Cependant, il est intéressant de relever, qu'hormis pour le catalyseur chargé à 1 % en ZnO, les photocatalyseurs pour lesquels le précurseur de Zn est imprégné sur les nanotubes séchés, et non déjà calcinés, une perte de masse supplémentaire est observée entre 600 °C et 700-750 °C. Elle pourrait être attribuée à l'élimination d'intermédiaires/produits de réaction qui seraient en interaction avec la phase Zn_xTiO_y observée en surface des matériaux par XPS. A cette température élevée, cette perte de masse est bien plus visible qu'à basse température, car elle ne peut être partiellement masquée par la désorption d'eau ou la déshydroxylation.

Sur l'échantillon (1%ZnO/TiNT)C, la faible teneur en zinc ne permet probablement pas l'observation de cette perte de masse.

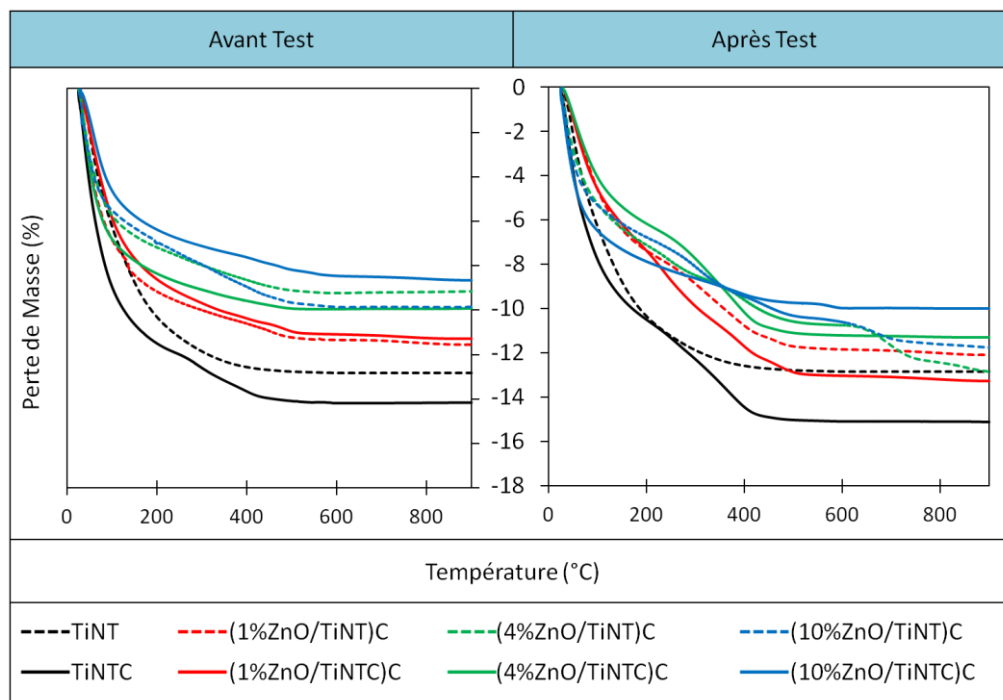


Figure III. B-10: Analyse thermogravimétrique des échantillons TiNT, TiNTC, (ZnO/TiNT)C et (ZnO/TiNTC)C, avant et après test photocatalytique d'élimination de la MEC sous illumination UV-A.

2.3. Photocatalyseurs WO₃/P25

2.3.1. Avant test

Comme montré précédemment, les catalyseurs à base de P25 possèdent une surface spécifique plus faible (50 m²/g) par rapport à celle des nanotubes (350 m²/g). Les pertes de masse des échantillons WO₃/P25 avant test présentent des pertes de masse moindres (entre 1 % et 1,5 %), par rapport à celles observées sur les matériaux à base de TiNT. Elles correspondent à la désorption d'eau, puis à la deshydroxylation de la surface du TiO₂ P25, ce qui représente au maximum 1,5 % en masse environ. A part pour la teneur de 48 % en WO₃ (dont la présence n'est plus négligeable en teneur de pourcentage massique), la présence de WO₃ n'impacte pas significativement les pertes de masse mesurées, en raison des très faibles valeurs enregistrées.

2.3.2. Après test

Après test photocatalytique d'élimination de la MEC, comme dans le cas des nanotubes, la présence d'intermédiaires et de produits de réaction est visible par la très légère modification du profil ATG entre 200 °C et 400–450 °C. On peut noter que pour tous les échantillons, les pertes de masse totales sont toutes plus importantes après test qu'avant test. Cependant, ces variations sont très faibles en termes de pourcentages massiques, ce qui traduit bien les faibles rendements en déficit de carbone mesurés et la stabilité des performances sous flux, sans désactivation des photocatalyseurs à base de WO₃/P25 (Tableau III. A-6 et Figure III. A-11).

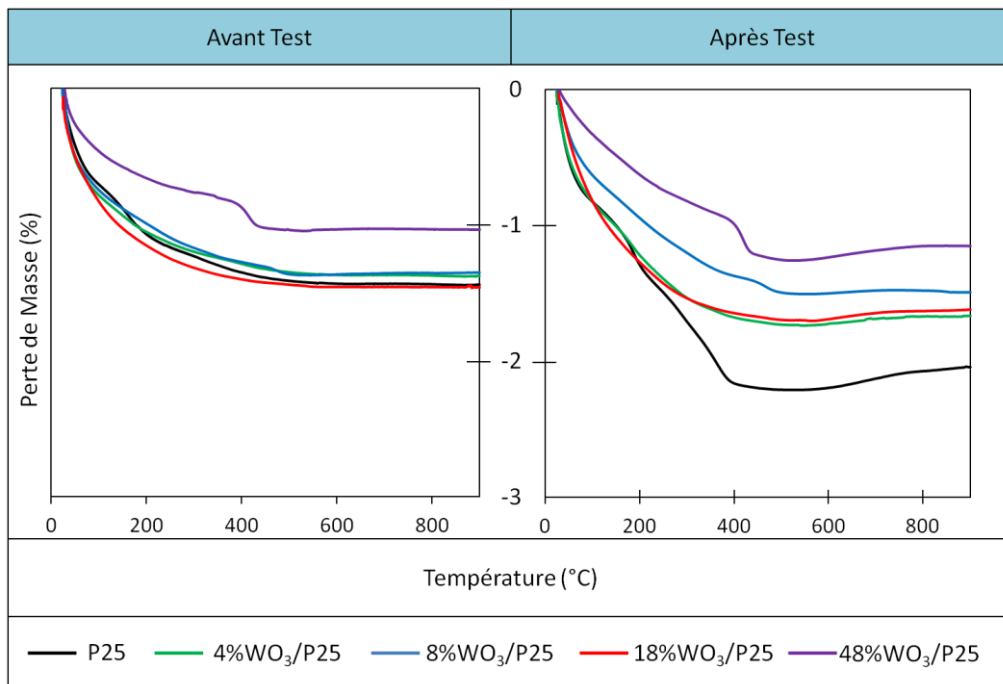


Figure III. B-11: Analyse thermogravimétrique des échantillons P25 et WO₃/P25, avant et après test photocatalytique d'élimination de la MEC sous illumination UV-A.

C. Dégradation photocatalytique d'H₂S

1. Le dispositif expérimental

1.1. Le pilote de test sous flux

Le micropilote utilisé pour les tests de dégradation photocatalytique du H₂S est similaire dans sa conception à celui utilisé pour les tests de dégradation de la MEC (*cf. section III. A. 1.1.1*). Il est constitué de trois parties, à savoir la génération du flux réactionnel, le réacteur photocatalytique et le by-pass, puis le système analytique installé en ligne pour la détection, la séparation et la quantification des molécules présentes dans le flux réactionnel.

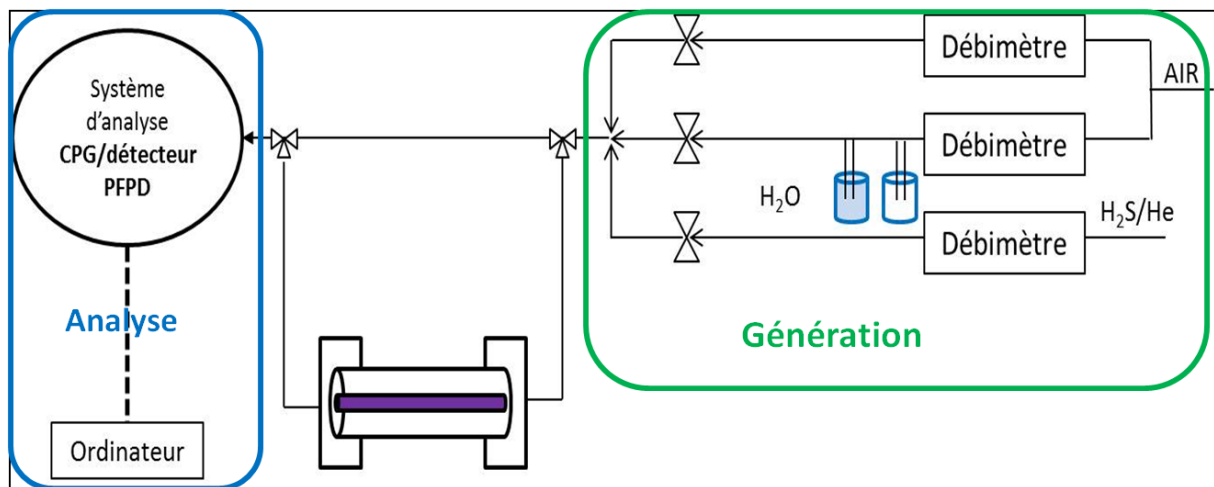


Figure III. C-1 : Pilote de test sous flux avec l'H₂S

Le flux réactionnel est obtenu à la concentration souhaitée en diluant le flux issu d'une bouteille d'H₂S/He à 200 ppm volumique (200 ± 10 ppm_v, L'Air Liquide) avec un flux d'air synthétique (de rapport N₂/O₂ 80/20 vol./vol.). Chaque flux est régulé séparément par un régulateur de débit massique Mykrolis FC-2901V. L'ensemble des lignes est chauffée à 50 °C par l'intermédiaire de fils chauffants enroulés autour des lignes pour limiter l'adsorption des molécules. Le flux réactionnel peut être alors dirigé soit sur le réacteur photocatalytique de type annulaire concentrique en Pyrex identique au réacteur utilisé pour les tests de dégradation photocatalytique de la MEC (*cf. section III. A. 1.1.2*), soit sur le « by-pass », qui sert à stabiliser le flux réactionnel ainsi que la concentration en H₂S. Les sources lumineuses utilisées sont les mêmes que celles employées lors des tests de dégradation photocatalytique de la MEC (*cf. section III. A. 1.1.2*), à savoir des lampes fluorescentes Philips et Osram de puissance électrique 8W, qui permettent respectivement une irradiation UV-A centrée sur 365 nm et solaire du revêtement photocatalytique. Le système analytique est décrit plus spécifiquement dans la section suivante.

1.2. Le système analytique

L'analyse du flux réactionnel ainsi que celle du flux en sortie de réacteur a été réalisée en

utilisant une chromatographie en phase gazeuse VARIAN GC-3800 installée en ligne et équipée d'un détecteur à Photométrie de Flamme Pulsée (Pulsed Flame Photometric Detector ou PFPD) avec filtre 'soufre'. Ce détecteur est spécifique à la détection des molécules soufrées. En aval du détecteur PFPD qui opère à une température de 250 °C, le chromatographe comprend un injecteur chauffé à 250 °C, contenant une boucle d'échantillonnage 10 voies qui permet l'introduction calibrée de l'échantillon à analyser dans une colonne capillaire en silice fondue de type « wall-coated open tubular » (WCOT). La colonne utilisée est une colonne CP-Sil 5CB, de longueur 30 m et de diamètre externe et interne respectivement de 0,70 mm et 0,53 mm, et dont la phase stationnaire est du Diméthylpolysiloxane. Elle a été utilisée avec l'azote comme gaz vecteur et la séparation a été réalisée en isotherme à la température de 30 °C.

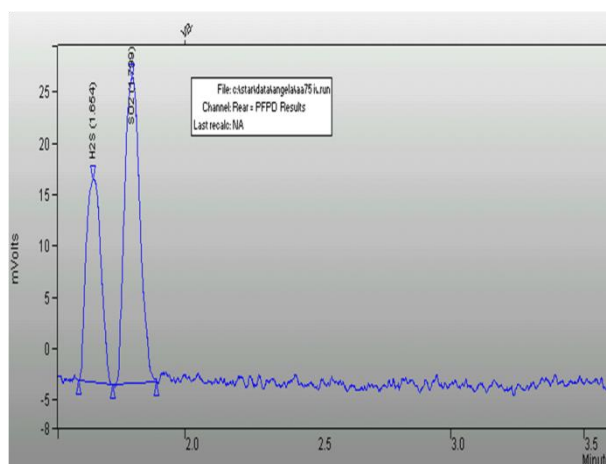


Figure III. C-2 : Exemple d'un chromatogramme mettant en évidence la présence d'H₂S et de SO₂ dans l'échantillon analysé en ligne. Temps de rétention de l'H₂S : 1,60 min, Temps rétention du SO₂ : 1,80 min

1.3. Evaluation des performances photocatalytiques

A la différence des détecteurs microcatharométriques des modules de la microchromatographie en phase gazeuse utilisée lors des tests de dégradation de la MEC, le détecteur PFPD (Pulsed Flame Photometric Detector) nécessite l'établissement de droites d'étalonnage de type quadratique vis-à-vis de la concentration en molécules soufrées (H₂S et SO₂) pour relier la surface des pics de chromatographie à la concentration de ces molécules soufrées dans le flux.

La quantification des concentrations en H₂S et SO₂ dans le flux donne accès aux deux grandeurs caractéristiques déterminant les performances des photocatalyseurs, à savoir la conversion d'H₂S et la sélectivité en SO₂. La conversion d'H₂S (C_{H₂S}) et la sélectivité en SO₂ (S_{SO₂}) sont alors obtenues selon les équations suivantes :

$$C_{H_2S} (\%) = \frac{[H_2S]_{entrée} - [H_2S]_{sortie}}{[H_2S]_{entrée}} \times 100 \quad (eq.1)$$

$$S_{\text{SO}_2}(\%) = \frac{[\text{SO}_2]_{\text{sortie}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{entrée}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{sortie}}} \times 100 \quad (\text{eq.2})$$

avec $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{entrée}}$ et $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{sortie}}$ respectivement les concentrations d' H_2S dans le flux en entrée et en sortie de réacteur, et $[\text{SO}_2]_{\text{sortie}}$ la concentration de SO_2 dans le flux en sortie de réacteur.

SO_2 étant le seul produit soufré issu de l'oxydation d' H_2S observé en phase gazeuse dans le flux, on peut définir le taux d'élimination du soufre en phase gazeuse comme suit :

$$\text{Taux d'élimination du soufre (\%)} = \left(1 - \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{sortie}} + [\text{SO}_2]_{\text{sortie}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{entrée}}}\right) \times 100 \quad (\text{eq.3})$$

Qui peut aussi s'exprimer ainsi :

$$\text{Taux d'élimination du soufre (\%)} = C_{\text{H}_2\text{S}} \times (1 - S_{\text{SO}_2}) \times 100 \quad (\text{eq.4})$$

Remarque: L'objectif dans le cas de l'élimination de l' H_2S est d'obtenir le taux d'élimination du soufre le plus important possible et par conséquent la selectivité en SO_2 la plus faible.

1.4. Protocole de test et conditions réactionnelles

Le photocatalyseur est déposé sur la paroi interne du tube externe du réacteur par imprégnation d'une suspension éthanoïque du photocatalyseur, de manière analogue à ce qui est réalisé lors des tests de dégradation de la MEC (cf. section III. A. 1.1.3). Le réacteur et son revêtement photocatalytique sont séchés à 110 °C pendant 1 heure sous air.

Le protocole de test est analogue à celui mis en œuvre lors des tests de dégradation de la MEC (cf. section III. A. 1.1.1), avec une stabilisation du flux réactionnel en termes de débit et de concentration d' H_2S sur le by-pass, puis une phase d'adsorption du flux réactionnel sur le revêtement photocatalytique dans le noir. Une fois l'équilibre d'adsorption/désorption atteint, la lampe (UV-A ou solaire) est allumée, fixant ainsi le t_0 du test de dégradation photocatalytique de l' H_2S , et l'évolution de l' H_2S et du SO_2 est suivie en fonction du temps sous flux et sous illumination.

Les tests de dégradation de l' H_2S sont réalisés à un débit total d'air sec de **300 cm³/min** et une concentration **d' H_2S de 15 ppm volumique**. En raison de la faible teneur en H_2S à dégrader, les tests ont été réalisés avec une concentration surfacique de TiO_2 de **0,22 mg/cm²** ²⁰⁶⁽⁶⁰⁾ obtenue pour une quantité de TiO_2 de 50 mg recouvrant la paroi interne du réacteur (au lieu de 440 mg/1,96 mg/cm² avec la MEC).

206 A. Alonso-Telleza, D. Roberta, N. Keller, V. Keller, A parametric study of the UV-A photocatalytic oxidation of H_2S over TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 115–116 (2012) 209–218

2. Résultats photocatalytiques de la dégradation de l'H₂S sous flux

2.1. Sous irradiation UV-A

De manière préliminaire, on a pu relever qu'aucune dégradation de l'H₂S sous flux n'a été observée sur TiO₂ en absence d'irradiation UV-A. De même, aucune photolyse n'a été observée sous irradiation UV-A en absence de photocatalyseur. On peut donc considérer que la dégradation de l'H₂S est bien de nature photocatalytique.

2.1.1. Activité des photocatalyseurs WO₃/TiO₂

2.1.1.1. Activité des photocatalyseurs WO₃/P25

La **Figure III. C-3** présente les performances photocatalytiques obtenues pour la dégradation de l'H₂S avec les photocatalyseurs **TiO₂ P25 et WO₃/P25 en fonction de la teneur en WO₃** (de 1 à 18 %), en termes d'évolution en fonction du temps sous flux des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre. Le photocatalyseur de référence TiO₂ P25 montre en début de test une conversion totale de l'H₂S avant de se désactiver légèrement et continuellement sous flux, pour conserver une conversion de 94 % après 600 minutes sous flux, ce qui correspond à 1 ppm d'H₂S non converti en sortie de photoréacteur. Environ 4 ppm de SO₂ sont formées sous flux, ce qui correspond à une sélectivité en SO₂ de 28 %. Ainsi, le taux d'élimination global du soufre, total en début de test, diminue continuellement sous flux et sous irradiation UV-A pour atteindre 68 % après 600 minutes de réaction. Ce comportement sous flux est caractéristique de l'oxydation photocatalytique d'H₂S, qui conduit à la formation de deux produits de réaction, le SO₂ en phase gazeuse, et les sulfates qui demeurent à la surface du photocatalyseur, et qui de fait conduisent à sa désactivation progressive.^{207,208(51,54)} On peut noter, mais ceci est en général observable pour des temps sous flux nettement plus longs, qu'une « ré-activation » du catalyseur peut être observé, en raison de la possible formation des radicaux sulfates SO₄^{o-} par réaction entre les sulfates SO₄²⁻ et un trou photogénéré. Ces radicaux sulfates permettraient l'oxydation d'H₂S en SO₂.²⁰³

L'augmentation de la teneur en WO₃ est néfaste à la conversion d'H₂S. En effet, elle conduit à une durée de conversion totale plus courte, qui diminue de 300 minutes pour P25, 100 minutes pour 4 % de WO₃ jusqu'à 30 minutes pour 18 % en WO₃, et cause une désactivation plus marquée du photocatalyseur. Après 600 minutes sous flux, respectivement 1,5, 4, 7 et 9 ppm d'H₂S ne sont pas convertis, ce qui correspond à une conversion d'H₂S de 91, 74, 57 et 44 %. Les sélectivités en SO₂ obtenues pour les systèmes WO₃/P25 sont toutes globalement inférieures à celle obtenue avec le TiO₂ P25 seul, même si de manière générale l'influence de la présence de WO₃ est moins marquée sur la sélectivité en SO₂ que sur la conversion d'H₂S. La sélectivité la plus intéressante est celle observée avec le photocatalyseur

207 R. Portela, R.S. Suarez, S.B. Rasmussen, N. Arconada, Y. Castro, A. Duran, P. Avila, J.M. Coronado, B. Sanchez, Photocatalytic-based strategies for H₂S elimination. *Catalysis Today* 151 (2010) 64-70

208 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*. 57 (2005) 109-115

18% WO₃/P25, avec une faible sélectivité en SO₂ de 15 %.

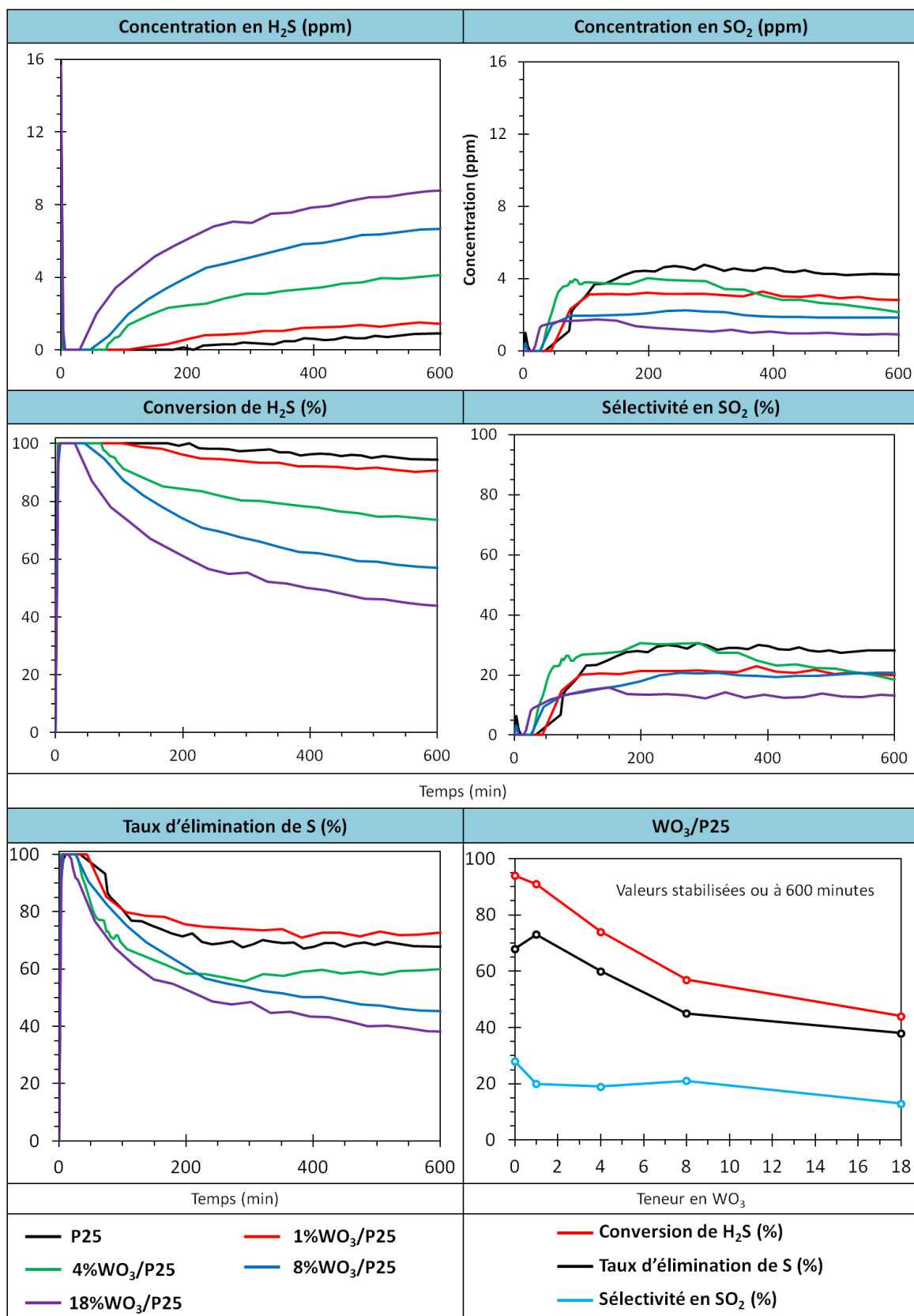


Figure III. C-3 : Evolution en fonction du temps sous flux et sous irradiation UV-A des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre obtenus avec les photocatalyseurs TiO₂ P25 et WO₃/P25 pour des teneurs en WO₃ de 1 à 18%, (Condition du test : 15 ppm d'H₂S, humidité relative de 0%, 300 cm³/min).

Il en résulte que l'association du TiO₂ P25 avec WO₃ est néfaste au taux d'élimination du soufre, qui diminue de 68 % pour le TiO₂ P25 à respectivement 60 %, 45 % et 38 % pour les photocatalyseurs chargés à 4 %, 8 % et 18 % en WO₃, le faible gain en sélectivité étant largement négligeable par rapport à la chute de la conversion d'H₂S. Seul l'échantillon le moins chargé, à 1 % en WO₃, permet d'améliorer légèrement le taux d'élimination du soufre, qui augmente de 68 % à 73 % après 600 minutes sous flux, en raison de l'amélioration de la sélectivité en SO₂, 20 % pour 1%WO₃/P25 contre 28 % pour le P25 non modifié, qui n'est pas compensée par la diminution très modérée de la conversion d'H₂S, de 94 % pour le TiO₂ P25 à 91 % pour le système 1%WO₃/P25.

2.1.1.2. Activité des photocatalyseurs WO₃/TiNT

L'influence du mode d'imprégnation du sel précurseur à base de tungstène sur les nanotubes, juste séchés ou déjà calcinés à 350 °C, a été étudiée, en utilisant uniquement le photocatalyseur chargé à 4 % en WO₃ comme photocatalyseur test. Les performances en dégradation photocatalytique de l'H₂S obtenues avec les photocatalyseurs (4%WO₃/TiNT)C et (4%WO₃/TiNTC)C sont présentées dans la *Figure III. C-4*. A la différence du photocatalyseur (4%WO₃/TiNT)C qui convertit la totalité de l'H₂S présent dans le flux d'entrée, le photocatalyseur (4%WO₃/TiNTC)C ne permet que de convertir environ 7 ppm d'H₂S sous flux, ce qui correspond à une conversion d'environ 50 %, tandis que la sélectivité en SO₂ augmente progressivement sous flux, pour atteindre 60 % après 200 minutes de test. Le taux d'élimination du soufre, qui atteint 60 % en début de test, chute alors continuellement sous flux pour ne plus être que de 20 % après 200 minutes de test.

Il apparait clairement que réaliser l'imprégnation du sel de tungstène sur les nanotubes séchés permet d'obtenir un photocatalyseur (4%WO₃/TiNT)C nettement plus efficace pour la dégradation de l'H₂S, aussi bien en termes de conversion d'H₂S que de sélectivité en SO₂ et donc de taux d'élimination du soufre.

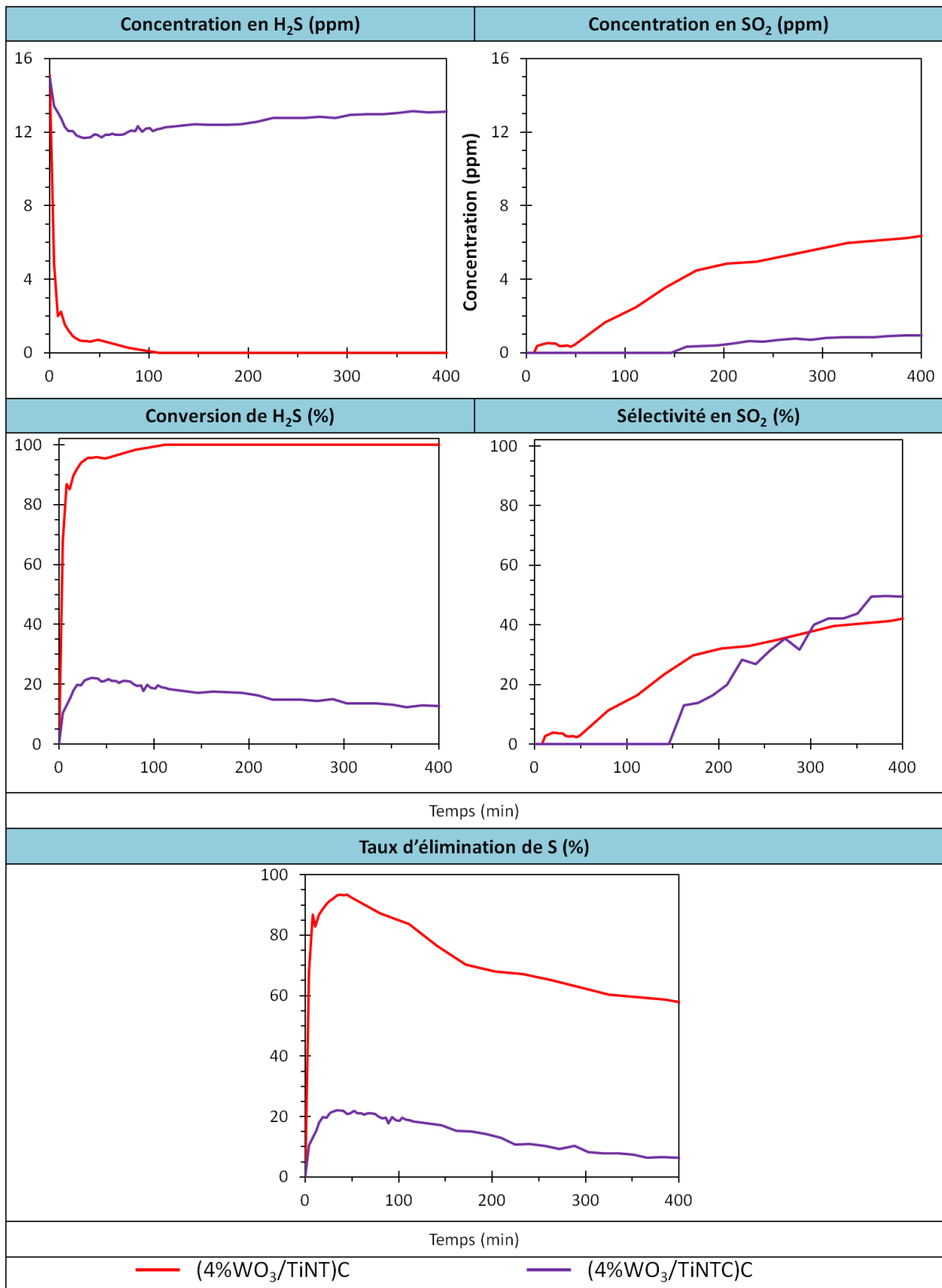


Figure III. C-4 : Influence du mode d'imprégnation du sel précurseur à base de tungstène sur les nanotubes (séchés ou déjà calcinés) sur les performances photocatalytiques des photocatalyseurs (4%WO₃/TiNT)C et (4%WO₃/TiNTC)C ; (Condition du test : 15ppm d'H₂S, humidité relative de 0%, 300 cm³/min).

La **Figure III. C-5** présente les performances photocatalytiques obtenues pour la dégradation de l'H₂S avec les **photocatalyseurs TiNTC et (WO₃/TiNT)C en fonction de la teneur en WO₃** (de 4 à 48 %), en termes d'évolution en fonction du temps sous flux des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre. Cette étude a été entreprise sur la série d'échantillons pour laquelle l'imprégnation du sel de tungstène est réalisée sur les nanotubes séchés (et non déjà calcinés), qui présentaient des performances nettement plus élevées pour 4 % de WO₃. Les nanotubes TiNTC permettent d'obtenir une conversion de l'H₂S de 100 % sur la totalité du test (plus de 600 minutes sous flux) et aucune désactivation n'est observée. En revanche, après environ 100 minutes de test, on observe la formation de SO₂, dont la concentration atteint 5 ppm après 600 minutes, ce qui correspond à une sélectivité en SO₂ de 30 %. Le taux d'élimination du soufre est donc total pendant environ 100 minutes, avant de diminuer progressivement pour atteindre 69 % après 600 minutes sous flux.

Les nanotubes TiNTC présentent de meilleures performances que TiO₂ P25. En effet, les nanotubes TiNTC permettent de maintenir une conversion d'H₂S de 100 % sur des durées bien plus longues qu'avec TiO₂ P25 (plus de 600 min contre environ 200 min). De plus, le taux d'élimination du soufre ne diminue que progressivement pour atteindre 70 % après 600 minutes, tandis que P25 arrive à 70 % seulement après environ 200-300 minutes sous flux. Même si les nanotubes sont moins bien cristallisés que le TiO₂ P25, ils tirent profit de leur surface spécifique bien plus élevée pour permettre le stockage de quantités plus importantes de sulfates, et donc pour être probablement moins affectés par le dépôt des sulfates en surface. La présence de WO₃ semble diminuer légèrement l'activité des photocatalyseurs, car même s'ils permettent d'obtenir une conversion de 100 %, environ 100 minutes sous flux leur est nécessaire pour y parvenir dans le cas des systèmes chargés à 4 % et 48 %. En revanche, le photocatalyseur (18% WO₃/TiNT)C ne permet pas d'atteindre une conversion totale, même en début de test, et seulement environ 14,5 ppm d'H₂S sont convertis, ce qui correspond à une conversion d'H₂S d'environ 96 % après 600 minutes sous flux. Par ailleurs, la présence de WO₃ semble favoriser la formation de SO₂, par opposition à celle recherchée des sulfates, même si il est difficile d'établir une relation claire entre la teneur en WO₃ et la sélectivité en SO₂. Notamment, le photocatalyseur le plus chargé en WO₃ (*i.e.* 48%), montre un comportement particulier, avec une sélectivité en SO₂ qui rediminue continuellement après 170 minutes sous flux.

On peut conclure que l'ajout de WO₃ par l'intermédiaire d'une imprégnation des nanotubes séchés ne permet pas d'améliorer les performances. Cette tendance est très marquée en début de test, période où les performances des photocatalyseurs sont les plus affectées par le dépôt des sulfates. L'absence de corrélation directe entre la teneur en WO₃ et les performances se traduit également en termes de taux d'élimination du soufre. Ce dernier est ainsi maximal en début de test puis diminue avec le temps sous flux. Il semble que plusieurs phénomènes aux conséquences opposées interviennent lors de la dégradation photocatalytique d'H₂S avec les systèmes (WO₃/TiNT)C, de sorte que les performances photocatalytique et le comportement sous flux des différents photocatalyseurs ne puissent être

directement reliés à la teneur en WO_3 .

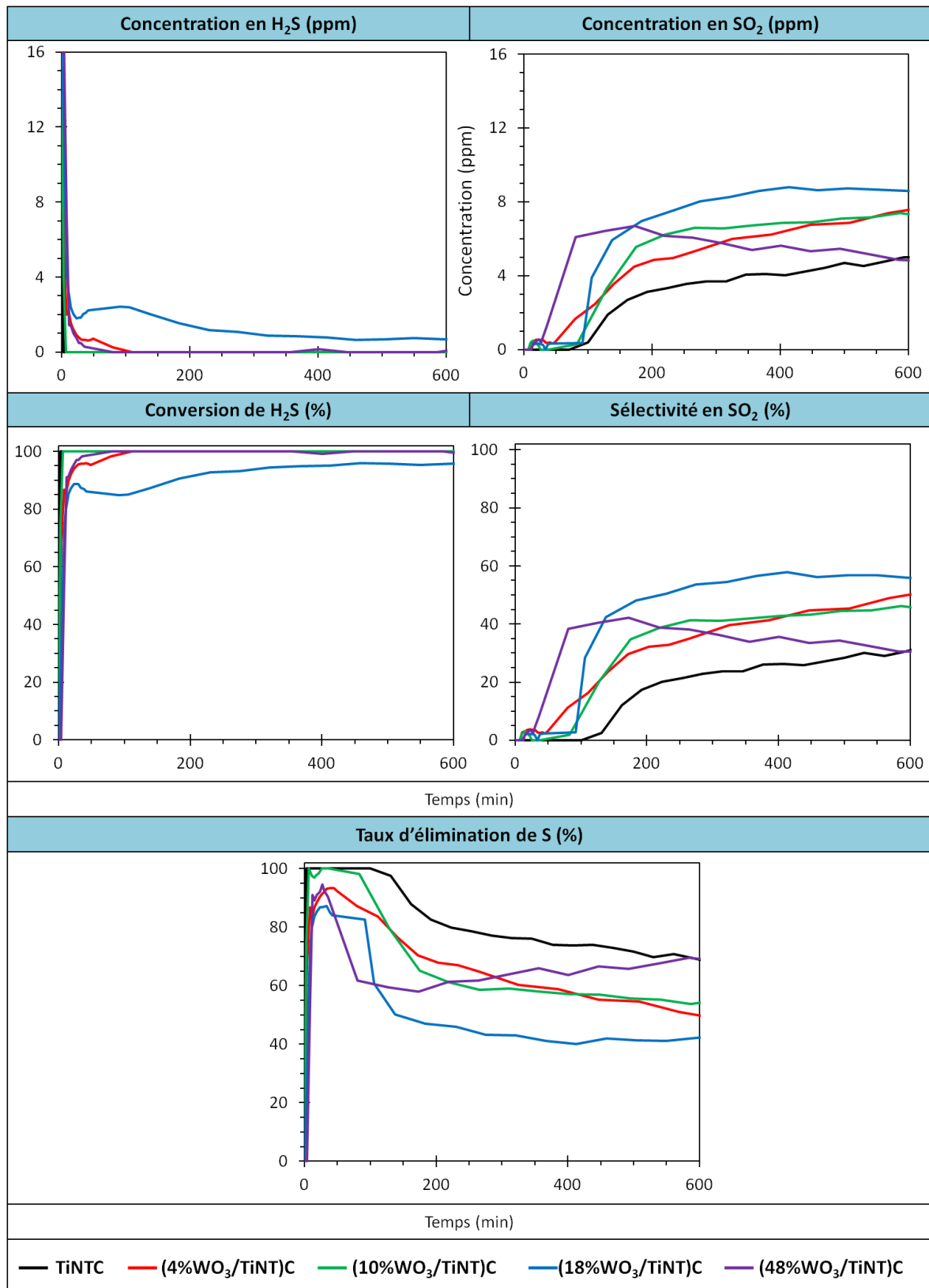


Figure III. C-5 : Evolution en fonction du temps sous flux et sous irradiation UV-A des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre obtenus avec les photocatalyseurs TiNTC et (WO₃/TiNT)C pour des teneurs en WO₃ de 4 à 48%, (Condition du test : 15ppm d'H₂S, humidité relative de 0%, 300 cm³/min).

2.1.2. Activité des photocatalyseurs ZnO/TiO₂

2.1.2.1. Activité des photocatalyseurs ZnO/P25

La **Figure III. C-6** présente l'influence de la teneur en ZnO (de 0,5 à 10 %) des systèmes ZnO/P25 sur les performances photocatalytiques obtenues pour la dégradation de l'H₂S avec ces systèmes, en termes d'évolution en fonction du temps sous flux des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre. L'association de ZnO avec le TiO₂ P25 n'améliore pas le comportement des photocatalyseurs sous flux, avec une durée de conversion totale plus ou moins longue suivie d'une désactivation plus ou moins prononcée. On peut noter que l'augmentation de la teneur en ZnO de 0,5 à 10 % conduit globalement à diminuer la durée de conversion totale, de 200 minutes pour le TiO₂ P25 à quelques minutes seulement pour une teneur en ZnO de 10 %, et cause également une désactivation plus marquée du photocatalyseur. En effet, après 600 minutes de temps sous flux, les photocatalyseurs chargés à 0,5, 1, 4 et 10 % en ZnO ne montrent plus respectivement qu'une conversion de l'H₂S de 92, 67, 36 et 34 %, par rapport à 94 % pour le TiO₂ P25 nu. L'augmentation de la teneur en ZnO de 0,5 à 10 % est également défavorable à l'obtention d'une sélectivité en SO₂ plus intéressante (c'est-à-dire plus faible) : seul le photocatalyseur 0,5%ZnO/P25 permet d'améliorer très légèrement la sélectivité en SO₂ en début de test, avant qu'elle ne se stabilise à 27 %, tandis que des sélectivités en SO₂ plus élevées de 38 % et 49 % sont respectivement obtenues avec les photocatalyseurs chargés à 4 % et 10 %. En conséquence, seul le photocatalyseur 0,5%ZnO/P25 permet d'améliorer le taux d'élimination du soufre en début de test, qui est maintenu à 100 % pendant 75 minutes contre 25 minutes avec le TiO₂ P25, avant qu'un même taux d'élimination du soufre de 67 % ne soit obtenu après 600 minutes de test. Pour les teneurs plus élevées, seul le photocatalyseur 1%ZnO/P25 permet d'atteindre un taux d'élimination du soufre de 100 % pendant quelques minutes, alors que seulement 61 % et 43 % sont respectivement obtenus en début de test avec les systèmes chargés à 4 % et 10 %. Ainsi, hormis l'échantillon faiblement chargé en ZnO à 0,5 %, l'augmentation de la teneur en ZnO conduit à une diminution du taux d'élimination du soufre, qui n'est plus que de 17 % après 600 minutes de temps sous flux pour une teneur en ZnO de 10 %.

Globalement, à l'exception de 0,5%ZnO/P25 en début de test, l'ajout et l'augmentation de la teneur en ZnO conduit à une diminution des performances de P25 pour l'élimination du H₂S.

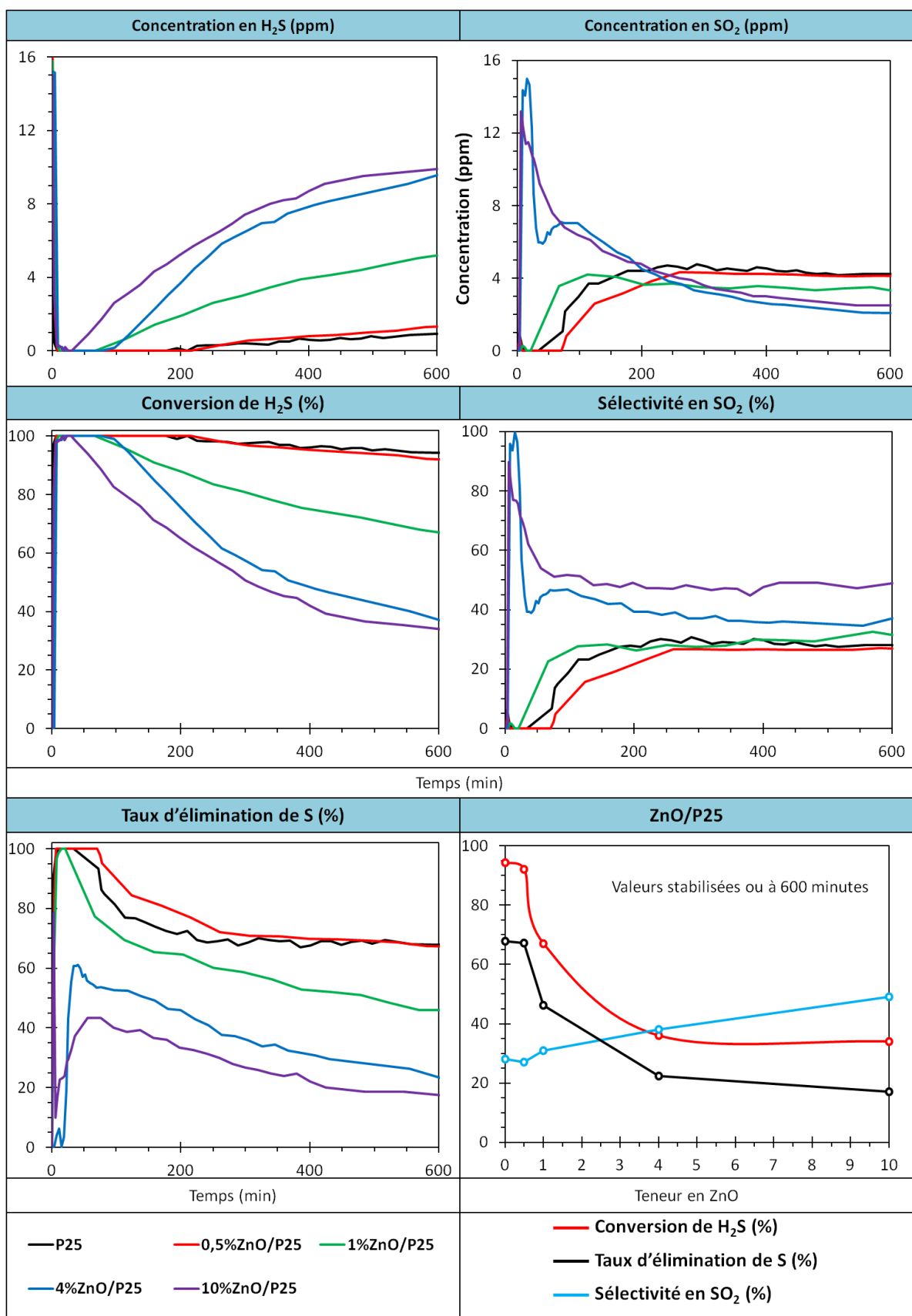


Figure III. C-6 : Evolution en fonction du temps sous flux et sous irradiation UV-A des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre obtenus avec les photocatalyseurs TiO₂ P25 et ZnO/P25 pour des teneurs en ZnO de 0,5 à 10%, (Condition du test : 15 ppm d'H₂S, humidité relative de 0%, 300 cm³/min).

2.1.2.2. Activité des photocatalyseurs ZnO/TiNT

La **Figure III. C-7** présente les performances photocatalytiques obtenues pour la dégradation de l' H_2S avec les photocatalyseurs (ZnO/TiNT)C et (ZnO/TiNTC)C en fonction de la teneur en ZnO (de 1 à 10 %), en termes d'évolution en fonction du temps sous flux des concentrations en H_2S et en SO_2 , ainsi que de la conversion d' H_2S , de la sélectivité en SO_2 et du taux d'élimination du soufre. Quelle que soit la teneur en ZnO, l'ensemble des photocatalyseurs permet d'obtenir et de maintenir durant les 600 minutes de test, une conversion de 100 % de l' H_2S , bien que la durée de période intermédiaire en début de test pour y parvenir varie selon les teneurs en ZnO. Les catalyseurs à base de nanotubes déjà calcinés ainsi que TiNTC présentent une conversion à 100 % dès la première injection après avoir allumé la lampe tandis que les catalyseurs à base de nanotubes séchés accèdent à une conversion de 100 % après 8 minutes.

Hormis l'échantillon (ZnO/TiNT)C avec 10 % de ZnO, les photocatalyseurs montrent une sélectivité en SO_2 nulle en début de test, sur des durées plus ou moins longues, et ils deviennent de plus en plus sélectifs envers SO_2 avec les temps sous flux, la sélectivité la plus intéressante demeurant toujours celle obtenue avec le photocatalyseur TiNTC. A la différence de la série d'échantillons à base de P25, la relation entre teneur en ZnO et sélectivité en SO_2 est moins évidente, et les photocatalyseurs avec une teneur en ZnO de 4 % permettent d'obtenir les sélectivités les plus faibles. On peut noter également qu'hormis dans le cas de la teneur la plus faible (1 %), et là encore la différence n'est que de 1,2 %, le mode d'imprégnation du zinc influence peu le niveau de sélectivité en SO_2 obtenu après la période initiale du test. Ces comportements ont comme principale conséquence que le taux d'élimination le plus élevé est obtenu avec le photocatalyseur TiNTC, sans ajout de ZnO, même si le photocatalyseur (4%ZnO/TiNTC)C permet de conserver un taux d'élimination du soufre de 100 % pendant une durée plus longue que le photocatalyseur TiNTC (160 min contre 100 min).

L'association de ZnO avec les nanotubes est donc moins néfaste pour les performances que celle de ZnO avec la référence TiO_2 P25, mais malheureusement elle ne permet pas d'améliorer les performances des photocatalyseurs pour la dégradation de l' H_2S , qui demeurent dans l'ensemble plus élevées avec le photocatalyseur nu TiNTC.

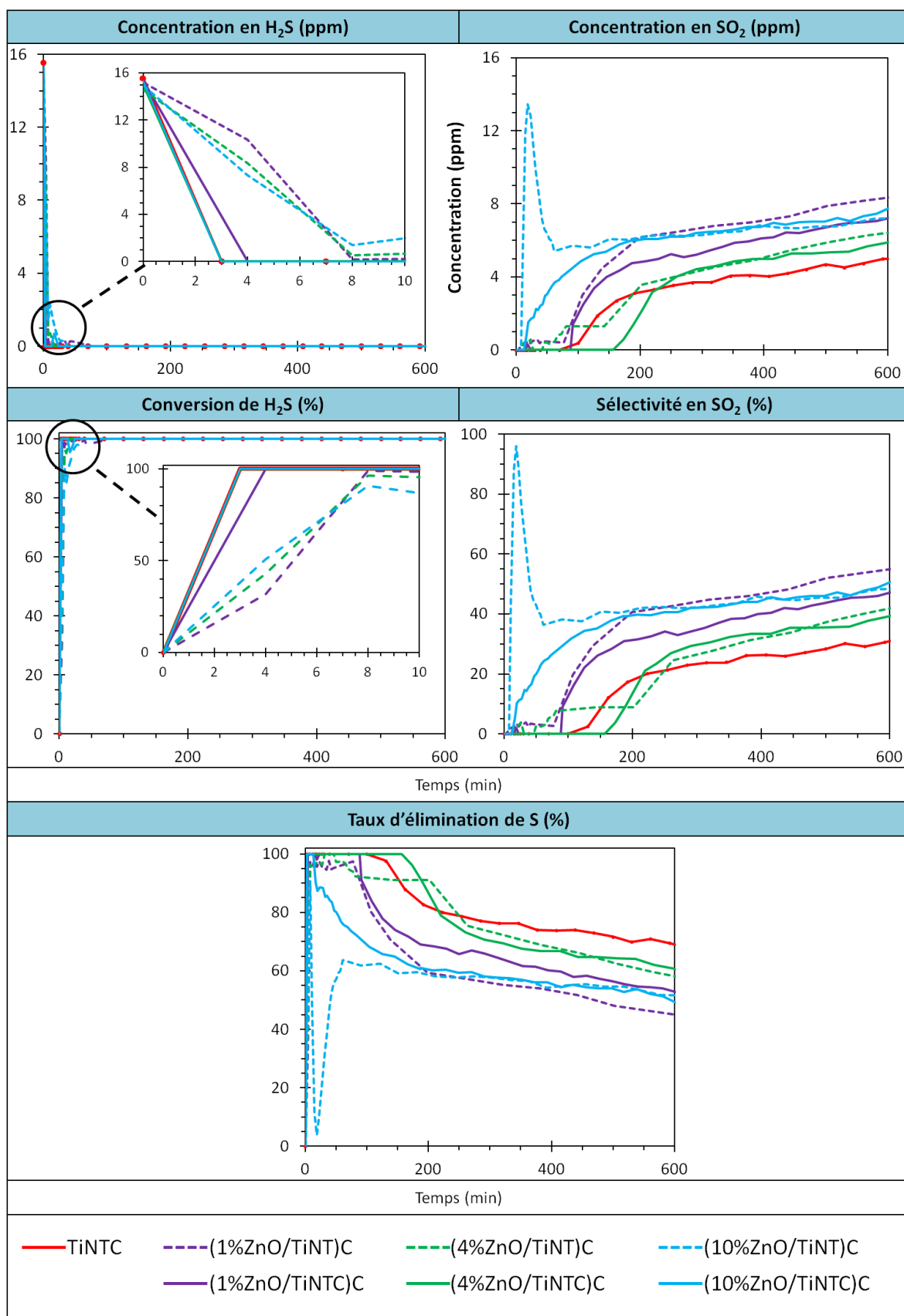


Figure III. C-7 : Evolution en fonction du temps sous flux et sous irradiation UV-A des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre obtenus avec les photocatalyseurs TiNTC et (ZnO/TiNT)C pour des teneurs en ZnO de 1 à 10%, (Condition du test : 15ppm d'H₂S, humidité relative de 0%, 300 cm³/min).

Conclusion : Par rapport au **TiO₂ P25**, les meilleurs résultats d'élimination de l'H₂S sous irradiation UV-A sont obtenus pour le matériau TiNTC, ceci au niveau de la durée de conversion totale la plus longue et de la durée au taux d'élimination du soufre la plus longue. Ni leur modification avec WO₃, ni celle avec ZnO, ne sont réellement bénéfiques à l'activité photocatalytique sous irradiation UV-A. Seule la modification de P25 avec de très faibles teneurs en WO₃ (1 %) est légèrement bénéfique aux taux d'élimination du soufre, en raison de la diminution de la sélectivité en SO₂.

2.2. Sous irradiation solaire (UV-A + visible)

De manière analogue à ce qui a été observé précédemment, aucune dégradation de l'H₂S (photolyse) sous flux n'a été observée sous irradiation solaire en absence de photocatalyseur. On peut donc considérer à nouveau que la dégradation de l'H₂S est bien de nature photocatalytique sous irradiation solaire.

Remarque : L'étude des propriétés photocatalytiques d'élimination de l'H₂S sous irradiation solaire est abordée de manière beaucoup moins approfondie que sous irradiation UV-A. Au vu des performances sous lumière UV-A, seuls certains photocatalyseurs représentatifs ont été sélectionnés pour être testés sous lumière solaire.

2.2.1. Activité des photocatalyseurs WO₃/TiO₂

2.2.1.1. Activité de P25 et des TiNTC

La **Figure III. C-8** présente les performances photocatalytiques obtenues pour la dégradation de l'H₂S avec **les photocatalyseurs TiO₂ P25 et TiNTC**, en termes d'évolution en fonction du temps sous flux et sous irradiation solaire des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre.

Après une période transitoire très courte, le TiO₂ P25 se désactive progressivement sous flux, et la conversion chute rapidement de 82 % à 36 % après 200 minutes de test, puis très modérément pour atteindre 26 % après 1000 minutes de test. La sélectivité en SO₂, totale en début de test, passe quant-à elle par un maximum autour de 30 % après environ 100 minutes de test, puis rediminue pour n'être plus que de 18 % après 1000 minutes de test. En revanche, le photocatalyseur TiNTC permet de convertir environ 9 ppm d'H₂S en début de test, soit une conversion d'environ 60 %, avant de voir sa conversion augmenter en fonction du temps sous flux et sous irradiation solaire, pour atteindre 90 % après 1000 minutes de test. Ce comportement somme toute assez peu attendu s'accompagne de l'évolution de la sélectivité en SO₂ au cours du temps, qui d'une valeur nulle durant 150 minutes sous flux, augmente ensuite pour atteindre un niveau d'environ 60 % après 1000 minutes de test. En conséquence, le taux d'élimination du soufre, qui est d'environ 60 % en début de test, diminue pour atteindre environ 30 % après 500 minutes sous flux, puis réaugmente légèrement jusqu'à environ 40 % après 1000 minutes sous flux. En effet, après 500 minutes de temps sous flux, le gain en conversion d'H₂S ne s'effectuant pas stoechiométriquement en faveur de la formation

de SO_2 , mais donc probablement aussi en faveur de la formation de sulfates en surface, on observe alors une légère amélioration du taux d'élimination du soufre après un certain nombre d'heures de fonctionnement du photocatalyseur TiNTC.

Globalement sur la durée, TiNTC présente de meilleures performances en termes de conversion d' H_2S et de taux d'élimination du soufre que P25.

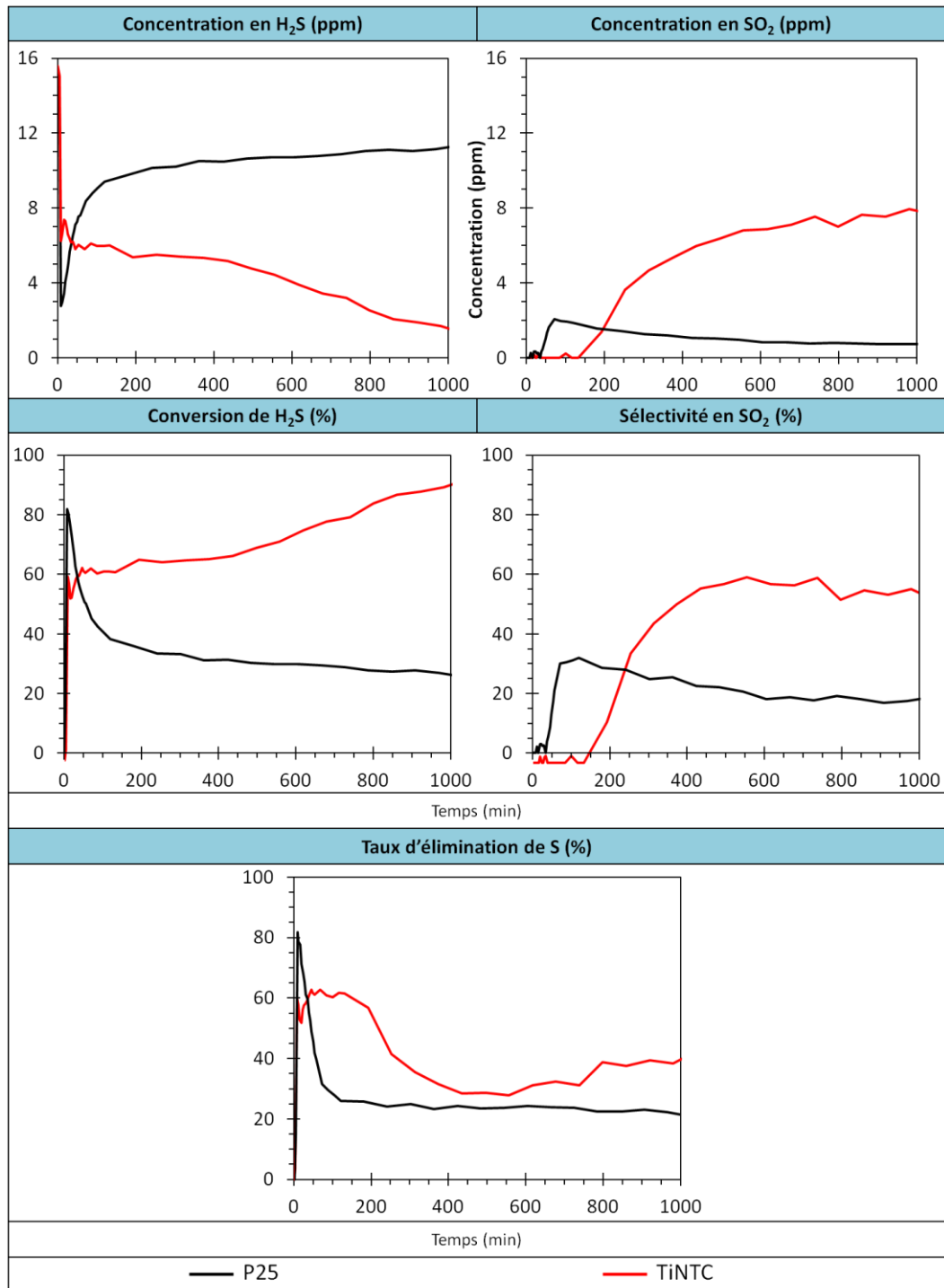


Figure III. C-8: Evolution en fonction du temps sous flux et sous irradiation solaire des concentrations en H_2S et en SO_2 , ainsi que de la conversion d' H_2S , de la sélectivité en SO_2 et du taux d'élimination du soufre obtenus avec les photocatalyseurs TiO_2 P25 et TiNTC ; (Condition du test : 15ppm d' H_2S , humidité relative de 0%, 300 cm^3/min).

2.2.1.2. Activité des photocatalyseurs WO₃/P25

Etant donné que le **catalyseur 1%WO₃/P25** présentait la meilleure activité photocatalytique sous illumination UV-A parmi les catalyseurs de la série WO₃/P25, c'est la raison pour laquelle il a été choisi pour réaliser les tests sous illumination solaire.

La **Figure III. C-9** présente les performances photocatalytiques obtenues pour la dégradation de l'H₂S avec les photocatalyseurs TiO₂ P25 et 1%WO₃/P25, en termes d'évolution en fonction du temps sous flux et sous irradiation solaire des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre. On peut observer que l'association de TiO₂ P25 avec 1 % de WO₃ n'est pas bénéfique aux performances. Le photocatalyseur possède un comportement sous flux totalement identique et se désactive de manière à peine légèrement plus marquée (24 % de conversion après 1000 minutes de test contre 26 % pour le P25), tout en étant légèrement plus sélectif envers SO₂ (21 % contre 19 % après 1000 minutes de test). En conséquence, le taux d'élimination du soufre est globalement légèrement inférieur en présence de 1 % de WO₃, étant initialement de 65 % (contre 82 %), et désactivant rapidement sous flux pour atteindre environ 24 % après 200 minutes sous flux (contre 26 % sur TiO₂ P25), puis plus lentement pour être de 19 % après 1000 minutes sous flux, contre 21 % sur TiO₂ P25.

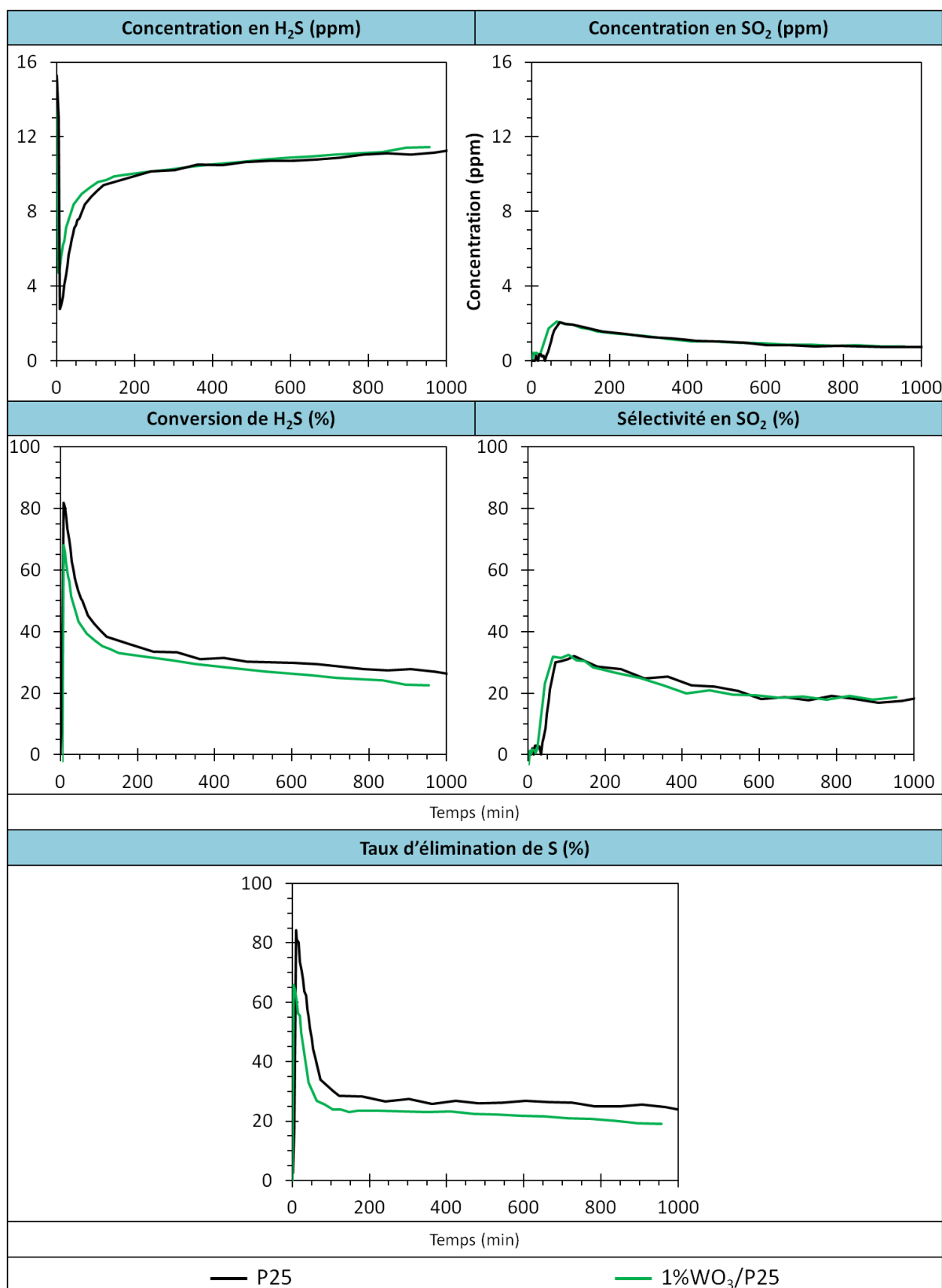


Figure III. C-9 : Evolution en fonction du temps sous flux et sous irradiation solaire des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre obtenus avec les photocatalyseurs TiO₂ P25 et 1%WO₃/P25 (Condition du test : 15ppm d'H₂S, humidité relative de 0%, 300 cm³/min).

2.2.1.3. Activité des photocatalyseurs WO₃/TiNT

Comme il ne s'agissait pas ici de réaliser une étude systématique, deux photocatalyseurs possédant 10 % et 4 % de WO₃ ont été choisis pour représenter les deux modes d'imprégnation des nanotubes, à savoir respectivement une imprégnation sur les nanotubes séchés (10%WO₃/TiNT)C et sur ceux calcinés (4%WO₃/TiNTC)C. En effet, dans leurs séries respectives, ces deux photocatalyseurs possèdent les meilleures conversions de la MEC et les meilleurs rendements de minéralisation sous UV-A (même s'ils ont montré des résultats plus décevants pour l'H₂S). Notons cependant que l'échantillon (10%WO₃/TiNT)C a montré une excellente conversion et un excellent taux d'élimination de soufre en début de test sous UV-A.

La *Figure III. C-10* présente les performances photocatalytiques obtenues pour la dégradation de l'H₂S avec les photocatalyseurs (10%WO₃/TiNT)C et (4%WO₃/TiNTC)C en termes d'évolution en fonction du temps sous flux et sous irradiation solaire des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre. Le catalyseur (4%WO₃/TiNTC)C montre une conversion d'H₂S très faible dès le début du test, avec seulement 20 %, et par conséquent ne souffre que d'une désactivation relativement faible puisqu'il ne convertit que quelques ppm d'H₂S en sulfates. La sélectivité en SO₂ suit la même évolution avec le temps sous flux que pour le photocatalyseur sans WO₃, de sorte que le taux d'élimination du soufre présente un maximum de 22 % en début de test, puis diminue progressivement pour atteindre 6 % après 500 minutes de test. En revanche, le comportement du photocatalyseur (10%WO₃/TiNT)C est lui identique à celui du photocatalyseur sans ajout de WO₃ (TiNTC). Les nanotubes (10%WO₃/TiNT)C sont même très légèrement plus efficaces que leur homologue sans WO₃, en permettant d'atteindre légèrement plus rapidement des performances en dégradation de l'H₂S quasiment similaires à celles obtenues sur TiNTC.

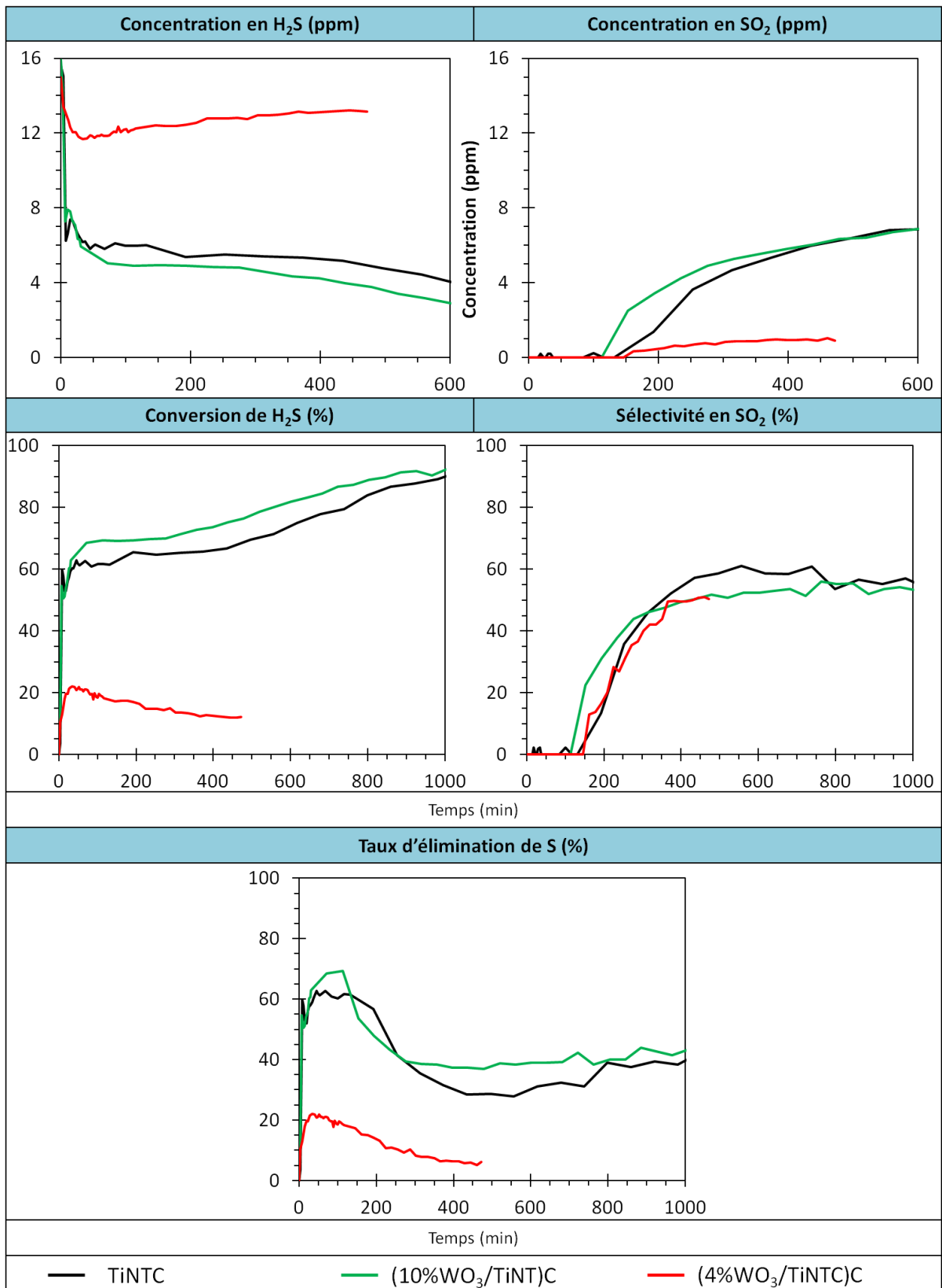


Figure III. C-10 : Evolution en fonction du temps sous flux et sous irradiation solaire des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre obtenus avec les photocatalyseurs TiNTC, (10%WO₃/TiNTC)C et (4%WO₃/TiNTC)C ; (Condition du test : 15ppm d'H₂S, humidité relative de 0%, 300 cm³/min).

2.2.2. Activité des photocatalyseurs ZnO/TiO₂

2.2.2.1. Activité des photocatalyseurs ZnO/P25

Le photocatalyseur 0,5%ZnO/P25 a été choisi pour cette réaction sous illumination solaire, car il présentait des performances sous UV-A pouvant rivaliser avec celles obtenues pour la référence P25.

La **Figure III. C-11** présente les performances photocatalytiques obtenues pour la dégradation de l'H₂S avec les photocatalyseurs TiO₂ P25 et 0,5%ZnO/P25, en termes d'évolution en fonction du temps sous flux et sous irradiation solaire des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre. Le photocatalyseur 0,5%ZnO/P25 possède un comportement sous flux totalement identique à son homologue TiO₂ P25, avec une désactivation très légèrement moins marquée. Néanmoins, après 500 minutes de test, les deux photocatalyseurs montrent la même évolution pour la conversion d'H₂S (soit 30%). La sélectivité en SO₂, de l'ordre de 25 %, semble peu influencée par la présence de 0,5 % de ZnO (surtout qu'à faible conversion d'H₂S, les erreurs expérimentales sont plus marquées), et il en résulte que le taux d'élimination du soufre suit l'évolution de la conversion, soit de l'ordre de 80 % en début de test, pour se stabiliser autour de 20 % après 1000 minutes de test.

2.2.2.2. Activité des photocatalyseurs ZnO/TiNT

On peut rappeler que sous illumination UV-A, l'échantillon ZnO/TiNT avec 4 % de ZnO présentait le taux d'élimination du soufre le plus proche de celui obtenu avec TiNTC seul. Le photocatalyseur choisi ici pour le test sous illumination solaire est celui imprégné sur les nanotubes calcinés, *i.e.* (4%ZnO/TiNTC)C, car il permettait de conserver un taux d'élimination du soufre de 100 % pendant la durée la plus longue sous flux.

La **Figure III. C-12** présente les performances photocatalytiques obtenues pour la dégradation de l'H₂S avec les photocatalyseurs TiNTC et (4%ZnO/TiNTC)C, en termes d'évolution en fonction du temps sous flux et sous irradiation solaire des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre. Alors que les deux photocatalyseurs avaient globalement le même comportement sous irradiation UV-A, le photocatalyseur (4%ZnO/TiNTC)C possède un comportement sous flux totalement différent de celui de son homologue TiNTC. En effet, il se désactive rapidement sous flux en début de test, avec une conversion d'H₂S chutant de 90 % à 30 % après 300-400 minutes sous flux, avant de se « ré-activer » lentement sous flux pour montrer une conversion de 38 % après 1000 minutes de test. La sélectivité en SO₂, nulle en tout début de test, augmente sous flux pour être de 70 % environ après 200 minutes de test, avant de se stabiliser autour de 85 %. En conséquence, le taux d'élimination du soufre, de 90 % en début de test, chute très rapidement sous flux pour ne plus être que de 6 % après 400 minutes sous flux et ceci jusqu'à la fin du test photocatalytique. L'association de 4 % de ZnO aux nanotubes TiNTC est donc malheureusement très négative en termes de performances pour la dégradation de l'H₂S sous irradiation solaire.

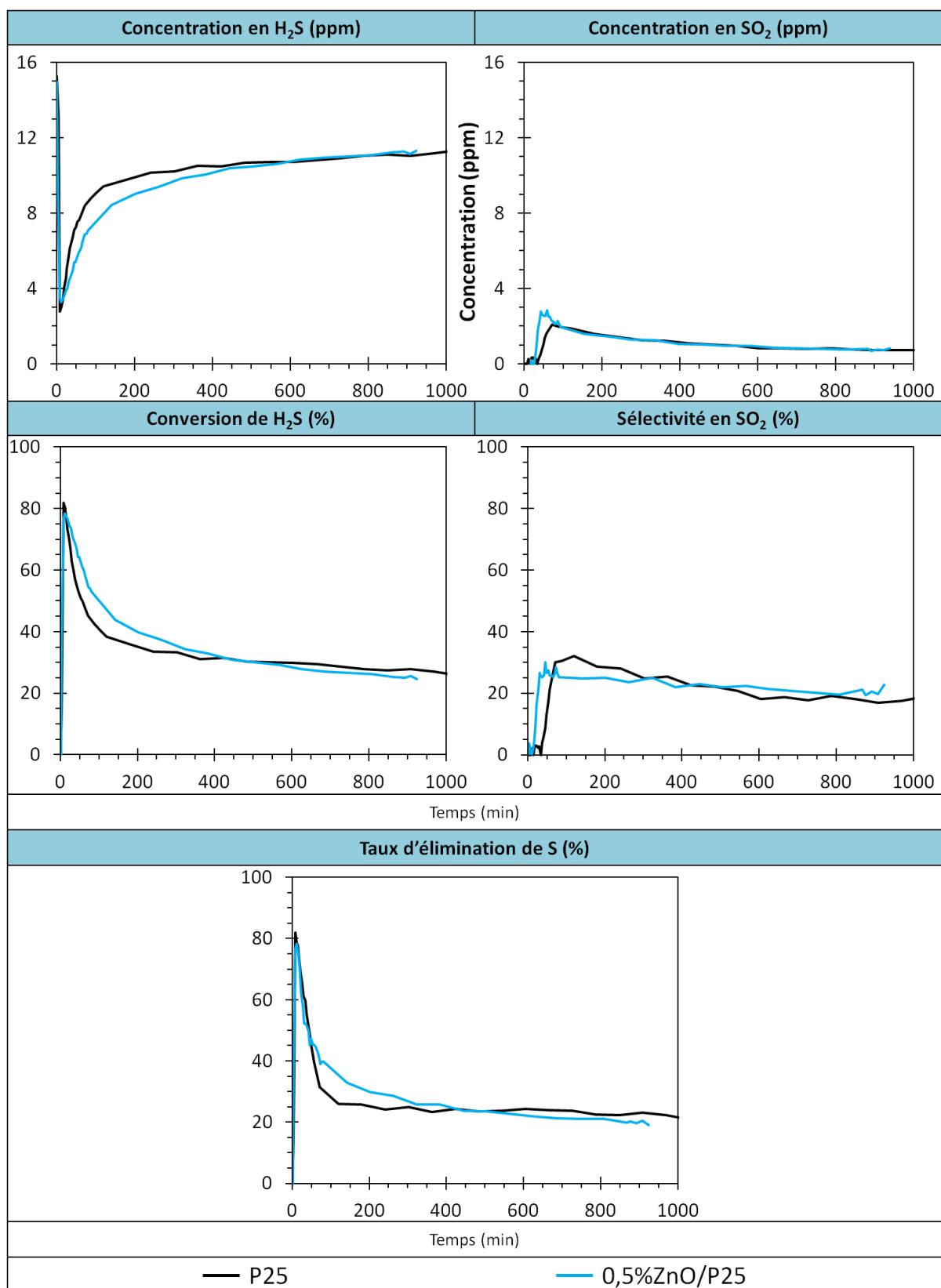


Figure III. C-II : Evolution en fonction du temps sous flux et sous irradiation solaire des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre obtenus avec les photocatalyseurs TiO₂ P25 et 0,5%ZnO/P25 ; (Condition du test : 15ppm d'H₂S, humidité relative de 0%, 300 cm³/min).

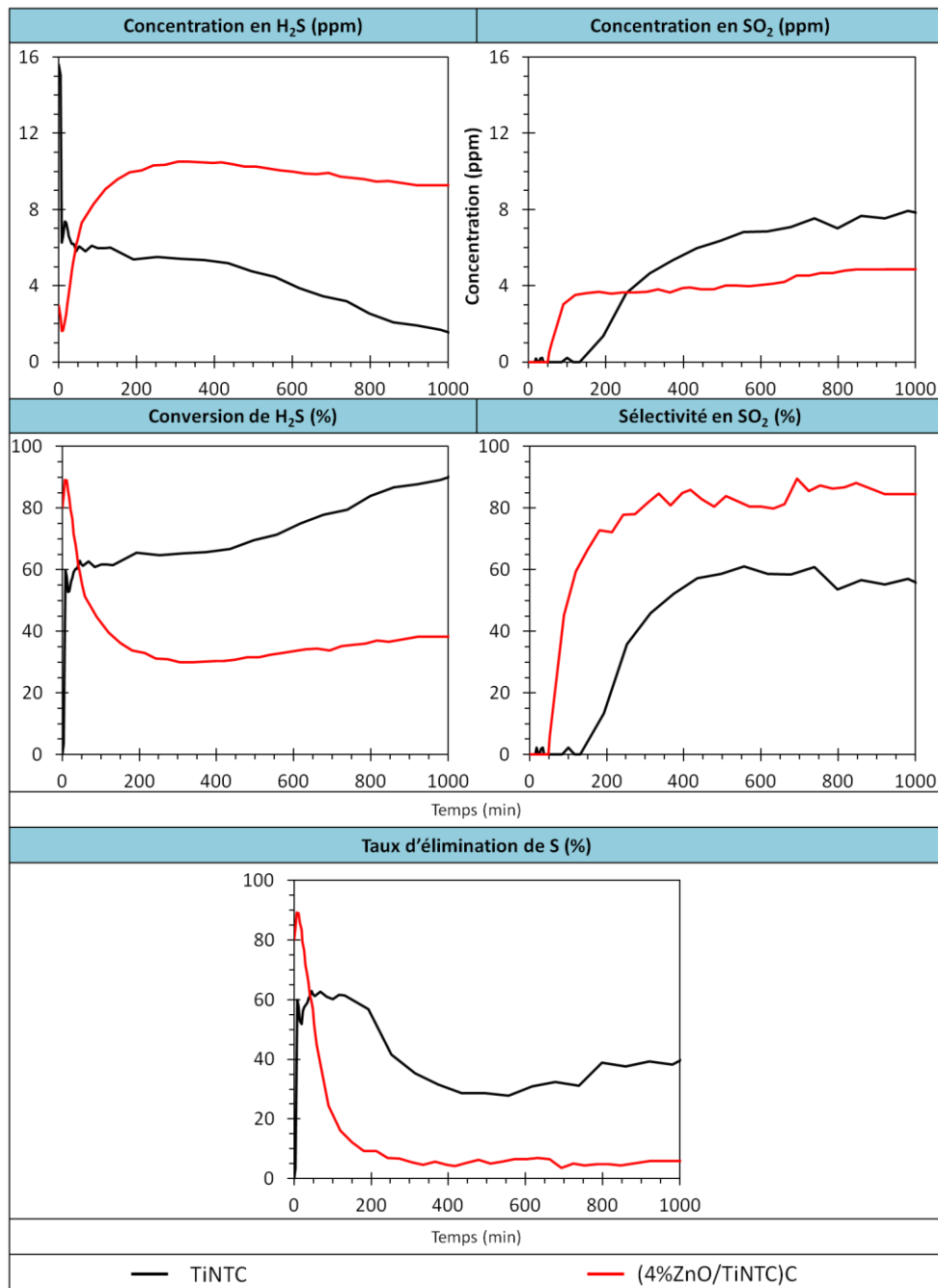


Figure III. C-12 : Evolution en fonction du temps sous flux et sous irradiation solaire des concentrations en H₂S et en SO₂, ainsi que de la conversion d'H₂S, de la sélectivité en SO₂ et du taux d'élimination du soufre obtenus avec les photocatalyseurs TiNTC et (4%ZnO/TiNTC)C ; (Condition du test : 15ppm d'H₂S, humidité relative de 0%, 300 cm³/min).

Conclusion : Sous illumination solaire, comme sous illumination UV-A, le photocatalyseur le plus performant est l'échantillon TiNTC. Mais contrairement à l'activation sous UV-A, le gain en performance est largement plus accentué sur TiNTC puisqu'on arrive au bout de 1000 minutes sous flux à un taux d'élimination du soufre d'environ 40 %, contre 20 % pour P25.

A noter néanmoins que, comme sous irradiation UV-A, la modification par WO₃ ou ZnO n'apporte aucun bénéfice appréciable et ce, même pour les faibles teneurs en oxyde additionnel

3. Caractérisations des photocatalyseurs après tests photocatalytiques d'élimination d'H₂S

Cette partie traite de la caractérisation des échantillons après certains tests photocatalytiques d'élimination du H₂S. Premièrement, seront présentées les études sur les états et compositions de surface des photocatalyseurs déterminés par XPS après les tests sous illumination UV-A, puis dans un deuxième temps celles réalisées après les tests sous illumination solaire. L'oxydation d'H₂S conduisant à la formation de sulfates en surface du photocatalyseur, cette partie est spécifiquement consacrée aux études de surface par XPS.

3.1. Après test sous irradiation UV-A

3.1.1. Les photocatalyseurs modifiés avec WO₃

3.1.1.1. Les photocatalyseurs P25 et WO₃/P25

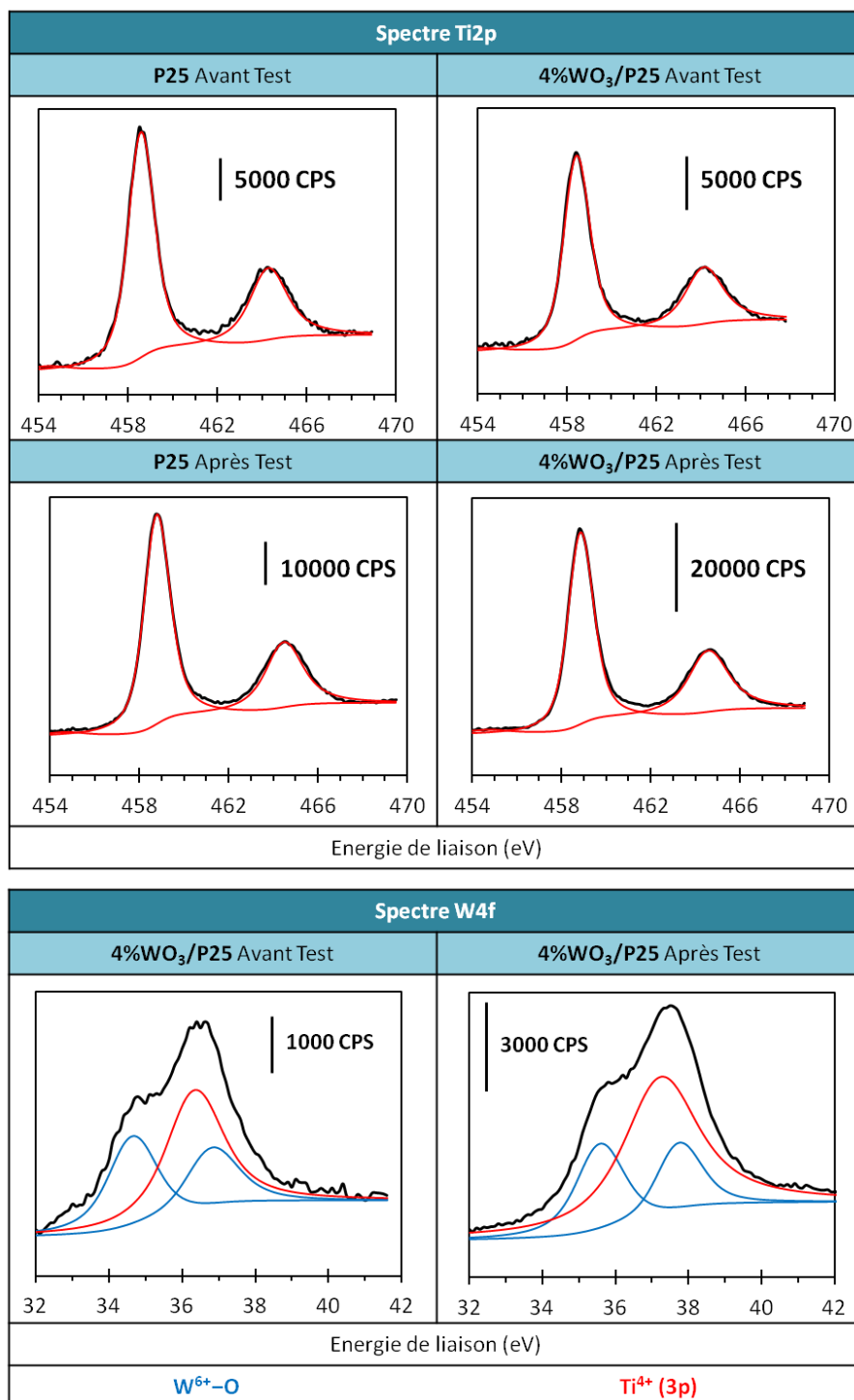
Le catalyseur 4%WO₃/P25 a été choisi comme exemple pour la caractérisation après test des catalyseurs modifiés avec WO₃, car il possède des performances différentes de celles observées pour la référence TiO₂ P25, tout en maintenant une sélectivité en SO₂ voisine et en accumulant une quantité de sulfates en surface relativement identique. Les spectres XPS des zones spectrales du **titane (Ti2p)**, du **tungstène (W4f)** et du **soufre (S2p)** des catalyseurs **TiO₂ P25** et **4%WO₃/P25** avant et après test sont présentés sur les **Figures III. C-13**. Après test, le spectre du Ti2p présente une seule contribution, constituée du doublet Ti 2p^{3/2}-2p^{1/2} de l'espèce Ti⁴⁺ de la liaison Ti-O (avec des intensités relatives Ti 2p^{1/2} = 0,5* Ti 2p^{3/2}), d'énergie de liaison 458,9 ± 0,1 eV et 464,6 ± 0,1 eV. On peut noter un léger décalage de 0,4 eV vers les hautes énergies par rapport aux spectres des catalyseurs frais, ce qui pourrait résulter de la présence des sulfates de surface, au caractère plutôt électro-attracteur. Un décalage analogue de 0,5 eV avait déjà été observé par Barraud *et al.* pour des titanés sulfatés synthétisés par voie sol-gel.²⁰⁹ On peut également remarquer qu'aucune contribution associée au Ti sous forme Ti³⁺ n'a été détectée. La formation de Ti³⁺ avait été observée par Grandcolas lors de l'oxydation du DES (Diethylsulfide) sur des photocatalyseurs mixtes anatase/rutile préparés par voie sol-gel avec ajout de CTAB (Bromure de cetyltriméthylammonium) comme structurant.¹⁹⁵ La meilleure cristallinité du TiO₂ dans le TiO₂ P25 par rapport à un TiO₂ sol-gel, peut expliquer l'absence de Ti³⁺ après test (même s'il est vrai que les molécules soufrées test sont différentes). Aucune contribution de plus haute énergie de liaison qui aurait pu être attribuée à la formation d'une liaison Ti-O-S résultant de la formation de sulfates de surface, n'a été observée.

Les déconvolutions des spectres du **tungstène (W4f)** après les tests photocatalytiques présentent des contributions identiques à celles observées sur les catalyseurs avant tests, seuls

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

195 M. Grandcolas, L. Sinault, F. Mosset, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, Self-decontaminating layer-by-layer functionalized textiles based on WO₃-modified titanate nanotubes. Application to the solar photocatalytic removal of chemical warfare agents. *Applied Catalysis A: General* 391 (2011) (1-2) 455-467

le doublet correspondant aux espèces W^{6+} dans la liaison W–O et le pic secondaire des orbitales Ti3p étant en effet observés. A nouveau, on peut noter que les énergies de liaison sont légèrement plus élevées qu'avant test, ce qui signifie que les environnements chimiques du tungstène (et du titane) sont constitués d'éléments plus électro-attracteurs, résultant de l'oxydation photocatalytique d' H_2S , en l'occurrence les sulfates formés. Comme dans le cas du titane, cela suggère que les espèces WO_3 superficielles sont aussi en interaction avec des sulfates sans toutefois former une liaison qui se traduirait par une contribution supplémentaire sur les spectres du Ti2p et du W4f.



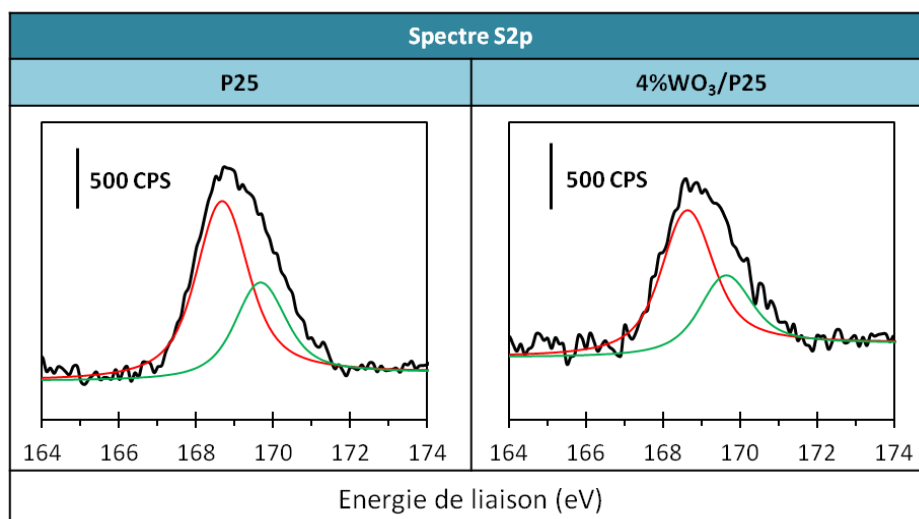


Figure III. C-13 : Spectres XPS des zones **W4f** et **S2p** pour les catalyseurs **P25** et **4%WO₃/P25**, avant et après test sous illumination UV-A.

La déconvolution des spectres du **soufre (S2p)** pour les photocatalyseurs à base de **TiO₂ P25** après test photocatalytique sous illumination UV-A présente deux contributions, à des énergies de liaison de 168,7 eV et 169,7 eV (**Figure III. C-13**) correspondant à des espèces sulfates (soufre sous forme S⁶⁺).^{210,211}

Plusieurs hypothèses sont possibles. La plus simple est que les deux contributions observées correspondent en réalité au couplage spin-orbite $2p^{1/2}-2p^{3/2}$, avec des intensité relatives dans le rapport $1/2$.

On peut également mettre en avant qu'en raison de la très faible énergie du couplage spin-orbite $2p^{1/2}-2p^{3/2}$ de 1,2 eV, le spectre du S2p est parfois également considéré comme un singulet. Il est dans ce cas alors possible que la contribution à plus haute énergie soit attribuée à des espèces polysulfates de surface, qui résulteraient d'une « polymérisation » partielle et locale des sulfates en surface. Il est également possible qu'en raison de possibles différents modes de coordination des sulfates en surface du TiO₂, l'environnement électronique du soufre dans les sulfates soit modifié et par la même aussi son énergie de liaison (**Figure III. C-14**). Ces hypothèses pourraient également simplement se traduire par un élargissement des pics et non par un dédoublement. Mais vu l'intensité assez faible du signal du S2p, il est très difficile de discerner les différents effets possibles.

210 J.R. Sohn, H.J. Jang, M.Y. Park, E.H. Park, S.E. Park, Physicochemical properties of TiO₂-SiO₂ unmodified and modified with H₂SO₄ and activity for acid catalysis. *Journal of Molecular Catalysis*, 93 (1994) 49

211 J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, D.E. Bombon, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, USA

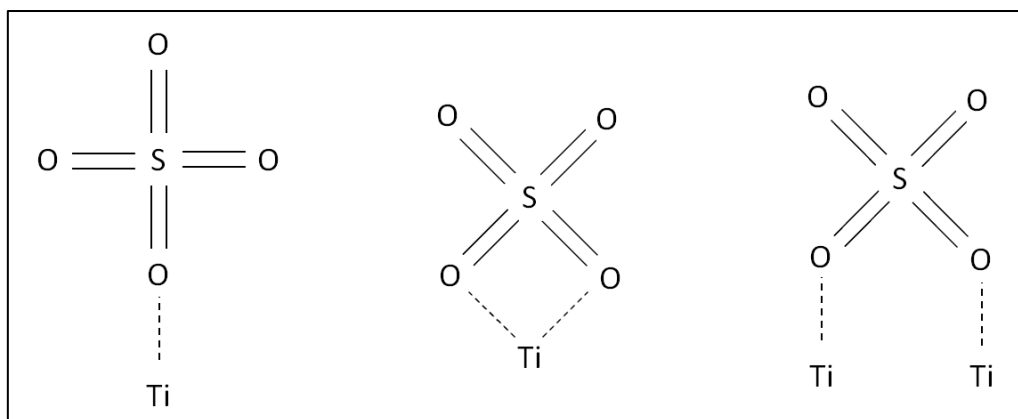


Figure III. C-14 : Modes de coordination des sulfates au Ti^{4+} en surface du TiO_2 après test photocatalytique.

Les spectres correspondant à la zone énergétique de l'oxygène **O1s** sont présentés sur la **Figure III. C-15**, pour les échantillons **P25** et **4%WO₃/P25** avant et après test photocatalytique de dégradation du H₂S.

Après test, on observe pour le TiO_2 P25 l'apparition d'une contribution à environ 532,5 eV attribuée à l'existence d'une liaison O–S correspondant aux sulfates de surface, en plus des contributions correspondant aux espèces O–Ti de TiO_2 et O–H, respectivement à 529,9 eV et 531,5 eV, comme avant test. Si l'on corrige les valeurs des contributions relatives de la teneur en eau adsorbée, on constate que le dépôt de sulfate s'accompagne surtout d'une diminution de la contribution relative des groupements O–H de surface. Dans le cas du catalyseur **4%WO₃/P25** après test, le spectre O1s présente les contributions O–Ti, O–W et O–H déjà observées avant test, mais également, à présent, une contribution additionnelle à environ 532,4 eV, attribuée aux sulfates de surface. On peut noter que, dans les deux cas, il n'a pas été nécessaire d'introduire dans la déconvolution une contribution à plus haute énergie correspondant à l'eau adsorbée. Ceci pourrait être expliqué par la possible plus faible hydratation des sulfates que de TiO_2 , ou tout au moins une interaction plus faible des molécules d'eau adsorbée avec les sulfates qui permettrait leur élimination totale durant le pompage sous ultra-haut-vide. A nouveau, le calcul des contributions relatives après test indiquerait que les groupements O–H de surface sont les plus marqués par le dépôt de sulfates, tandis que – après correction de l'eau adsorbée – les contributions relatives en sites O–Ti et O–W demeureraient inchangées. Il est cependant plus précis de comparer les rapports atomiques de surface que le seul spectre O1s.

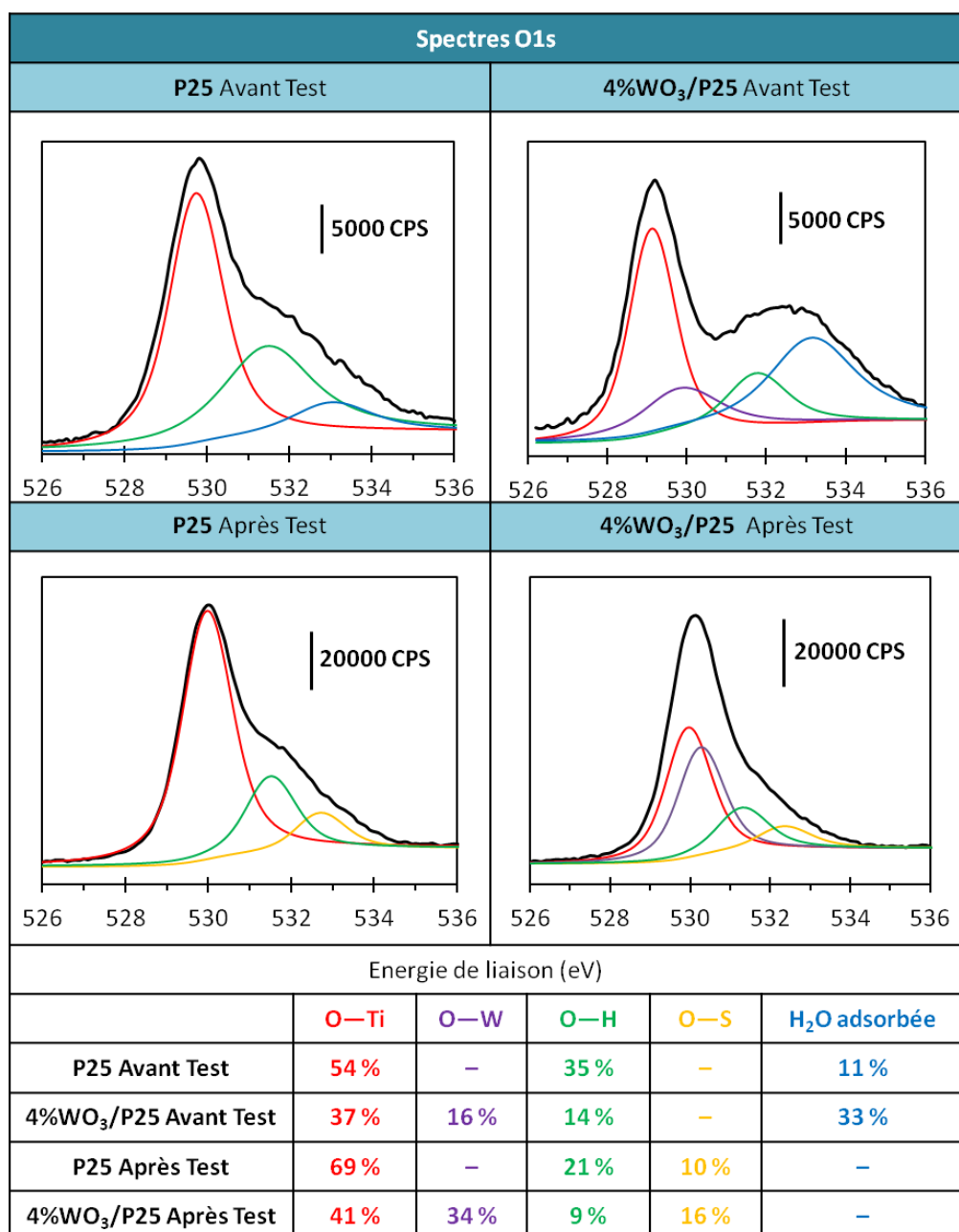


Figure III. C-15 : Spectres XPS de la zone O1s pour les catalyseurs P25 et 4%WO₃/P25 avant et après test sous illumination UV-A.

Les rapports atomiques de surface avant et après test sous illumination UV-A sont calculés à partir des spectres Ti2p, W4f et S2p pour les deux échantillons P25 et 4%WO₃/P25 et les résultats sont présentés sur le **Tableau III. C-1**. On y présente également le pourcentage massique des sulfates accumulés sur l'ensemble de la durée du test. Il est calculé à partir de l'évolution en fonction du temps sous flux du rendement en sulfates, en tenant compte du fait que le test est parfois d'une durée supérieure à celle présentée sur les graphes. Notons que la même remarque est valable pour le calcul des rapports atomiques de surface après test. Le rapport atomique de surface W/Ti diminue pour le catalyseur 4%WO₃/P25 de 0,07 avant test à 0,04 après test, tandis que le rapport atomique de surface S/Ti après test est plus faible dans le cas de l'échantillon 4%WO₃/P25 que pour le P25, *i.e.* 0,08 contre 0,18, alors que les deux

photocatalyseurs contiennent pourtant après test des quantités relativement voisines de sulfates (29 % contre 36 %). Cela peut signifier que le fait d'ajouter 4%WO₃ à P25 conduise à un dépôt préférentiel des sulfates sur WO₃ plutôt que sur TiO₂.

Catalyseur	W/Ti Avant Test	W/Ti Après Test	S/Ti Après Test	S/W Après Test	% de sulfate accumulé (durée)
P25	—	—	0,18	—	36 % (1300 min)
4% WO ₃ /P25	0,07	0,04	0,08	2,0	29 % (1200 min)

Tableau III. C-1 : Rapports atomiques de surface W/Ti, S/Ti, et S/W pour les catalyseurs P25 et 4%WO₃/P25 avant et après test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination UV-A. Le pourcentage de sulfate en surface du catalyseur en fin de test est calculé à partir de l'évolution du rendement en sulfate.

3.1.1.2. Les photocatalyseurs TiNTC et WO₃/TiNT

Les spectres XPS des zones spectrales du titane (**Ti2p**), du tungstène (**W4f**), du soufre (**S2p**) et de l'oxygène (**O1s**) des photocatalyseurs à base de TiNT sont présentées sur les **Figures III. C-16 à III. C-19**. Pour les nanotubes modifiés avec WO₃, deux échantillons ont été choisis, (**10%WO₃/TiNT**)C et (**4%WO₃/TiNTC**)C, soit respectivement calcinés une et deux fois, le premier car il montre la meilleure conversion d'H₂S des catalyseurs de la série (**WO₃/TiNT**)C et s'approche le plus de photocatalyseur **TiNTC** non modifié en termes de durée de taux d'élimination du soufre totale, et le deuxième car il montre des performances très faibles.

Pour les catalyseurs à base de **TiNT** après test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination UV-A, les spectres XPS de la zone spectrale du **titane (Ti2p)** présentent une seule contribution du titane, comme pour les catalyseurs avant test, constituée d'un doublet Ti 2p^{3/2}-2p^{1/2} de l'espèce Ti⁴⁺ de la liaison Ti-O. Aucune formation de Ti³⁺ ni d'espèces Ti-O-S n'est observée après test, de même qu'aucun décalage en énergie indiquant qu'il n'y a pas modification sensible de l'environnement chimique du Ti⁴⁺ après test. Le spectre du Ti2p réalisé sur le catalyseur (**10%WO₃/TiNT**)C après test, analogue aux autres, n'est pas montré.

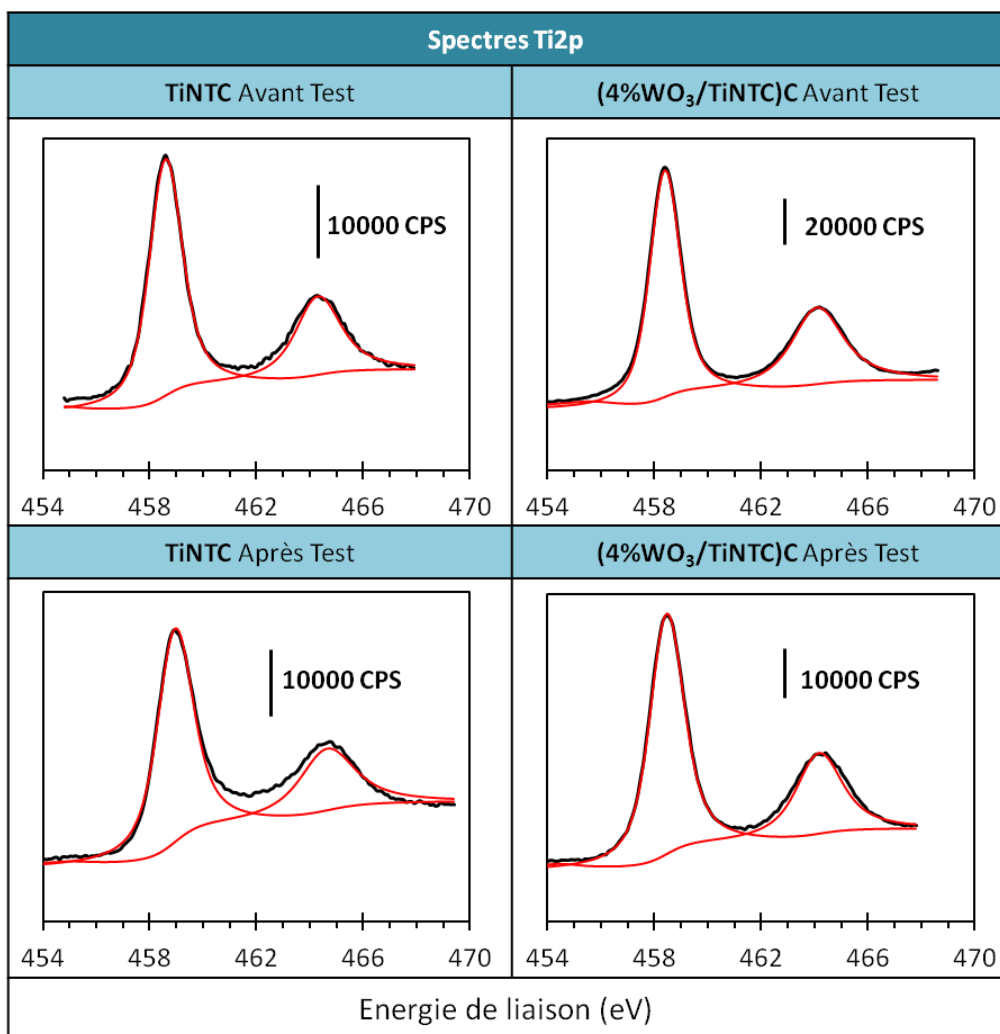


Figure III. C-16 : Spectres XPS de la zone **Ti2p** pour les catalyseurs **TiNTC**, **(10%WO₃/TiNT)C** et **(4%WO₃/TiNTC)C** avant (haut) et après (bas) test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination UV-A.

La déconvolution du spectre **W4f** de l'échantillon **(10%WO₃/TiNT)C** après test, et dont l'imprégnation du sel de tungstène a été faite sur les nanotubes séchés (TiNT), présente trois contributions contre seulement deux pour le catalyseur avant test (**Figure III. C-17**). La première correspond au doublet $W4f^{7/2}-4f^{5/2}$ à des énergies de liaison voisines de 36,0 eV et 38,3 eV, attribuée à W^{6+} associée à l'oxygène (O-W) typique de l'oxyde de tungstène WO_3 . La deuxième contribution, à une énergie voisine de 37,3 eV, est attribuée à la raie secondaire du titane issue des orbitales $Ti3p$ de Ti^{4+} . Sur cet échantillon, la différence provient de la troisième contribution observée aux énergies de liaison de 39,5 eV et 41,7 eV, que l'on peut attribuer à une liaison W-O-S.²¹² Par contre, on peut noter qu'il n'y a pas formation de liaison W-S, dont les énergies de liaison du doublet sont observées à environ 32,8 eV et 35,0 eV.^{213, 214}

212 M. Grandcolas, T. Cottineau, A. Louvet, N. Keller, V. Keller. Solar light-activated photocatalytic degradation of gas phase diethylsulfide on WO_3 -modified TiO_2 nanotubes *Applied Catalysis B: Environmental* 138-139 (2013) 128-140

213 L. Salvati, L. E. Makovsky, J. M. Stencel, F. R. Brown, D. M. Hercules, Surface spectroscopic study of tungsten-alumina catalysts using x-ray photoelectron, ion scattering, and Raman spectroscopies, *Journal of Physical Chemistry* 85 (1981) 3700-3707

Il est donc très probable que la liaison W–O–S observée fasse intervenir les espèces sulfates de surface. De plus, un décalage de 0,7 eV vers les hautes énergies (de 35,3 eV à 36,0 eV) est observé pour les contributions du W4f, ce qui est conforme à la nature électro-attracteur des espèces sulfates. Un décalage analogue observé pour les pics du titane Ti^{4+} a été mentionné par Barraud *et al.* dans le cas de titanes sulfatés obtenus par voie sol-gel.²¹² En revanche, le décalage de 0,7 eV observé pour les orbitales W4f, ne l'est pas pour l'orbitale Ti3p, tout comme aucun décalage n'était enregistré pour les orbitales Ti2p. De ces observations, nous pouvons proposer que les espèces superficielles soufrées de type sulfates formées lors de la réaction sont en interaction quasi exclusive avec les particules de WO_3 et suffisamment forte pour former une liaison, et que si une interaction existe avec le titane, elle est nettement plus faible.

En revanche, le spectre du tungstène W4f de l'échantillon (**4% WO_3 /TiNTC**)C dont la modification avec WO_3 a été réalisée sur les nanotubes déjà calcinés présente des contributions et des énergies de liaison quasi identiques à celles observées sur le catalyseur avant test (**Figure III. C-17**). En effet, seuls le doublet correspondant aux espèces W^{6+} dans la liaison W–O et le pic secondaire des orbitales Ti3p sont en effet observés. En particulier, aucune contribution attribuable à une liaison de type W–O–S n'a pu être observée, de même qu'aucun décalage en énergie. Ceci signifie que l'environnement chimique du tungstène n'a pas été affecté par la réaction photocatalytique de dégradation du H_2S . Les sulfates formés ont probablement une interaction différente avec la surface du photocatalyseur, et en premier lieu avec les particules de WO_3 . La localisation des sulfates en surface semble différente. On peut en conclure que le mode d'imprégnation du sel de tungstène et donc par conséquent le mode de calcination des nanotubes a une influence importante sur le dépôt des sulfates en surface du photocatalyseur.

La **Figure III. C-18** présente les déconvolutions des spectres S2p des échantillons **TiNTC** et (**4% WO_3 /TiNTC**)C après test. Elles sont analogues à celles réalisées pour les photocatalyseurs à base de TiO_2 P25, avec et sans WO_3 , avec deux contributions correspondant aux sulfates (soufre sous forme S^{6+}) à des énergies de liaison voisines de $168,6 \pm 0,2$ eV et $169,8 \pm 0,2$ eV. Le spectre enregistré sur le photocatalyseur (**10% WO_3 /TiNTC**)C, analogue aux autres, est non présenté ici. On peut noter qu'il n'y a pas formation de liaison W–S, dont les énergies de liaison du doublet sont observées à environ 162,4 eV et 163,6 eV, en accord avec l'absence d'une telle contribution dans la zone spectrale du tungstène W4f.²¹⁷ On peut noter que la liaison W–O–S entre les sulfates et le tungstène induit une énergie de liaison différente du tungstène mais que l'effet inverse – à savoir une énergie de liaison différente pour le soufre des sulfates – n'est pas observé. En effet, ceci résulte du fait que les modifications électroniques engendrées par la liaison W–O–S sont moyennées par la présence de trois atomes d'oxygène qui eux ne forment pas de liaison avec le tungstène.

214 H. Martinez, A. Benayad, D. Gonbeau, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, Influence of the cation nature of high sulfur content oxysulfide thin films MO_yS_z ($M=W, Ti$) studied by XPS. *Applied Surface Science* 236 (2004) 377–386

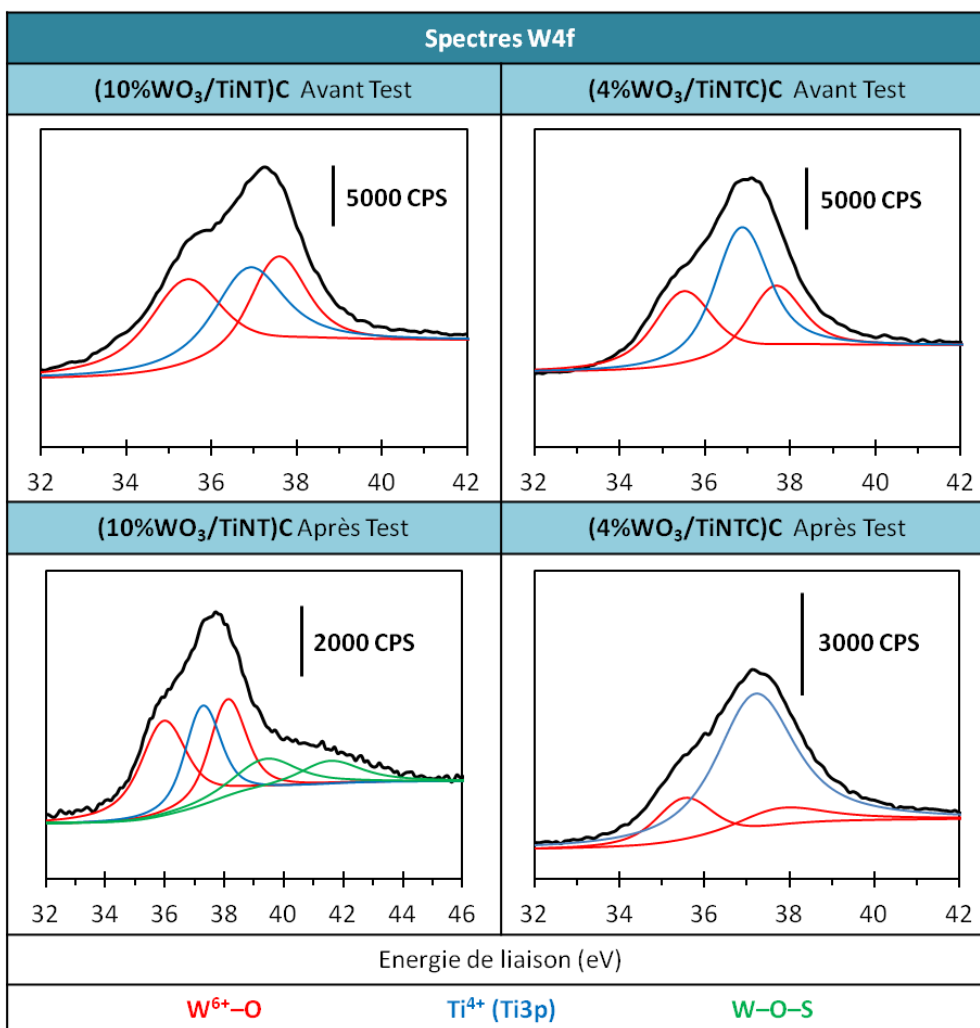


Figure III. C-17 : Spectres XPS de la zone **W4f** pour les catalyseurs **TiNTC**, **(10%WO₃/TiNTC)C** et **(4%WO₃/TiNTC)C** avant (haut) et après (bas) test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination UV-A.

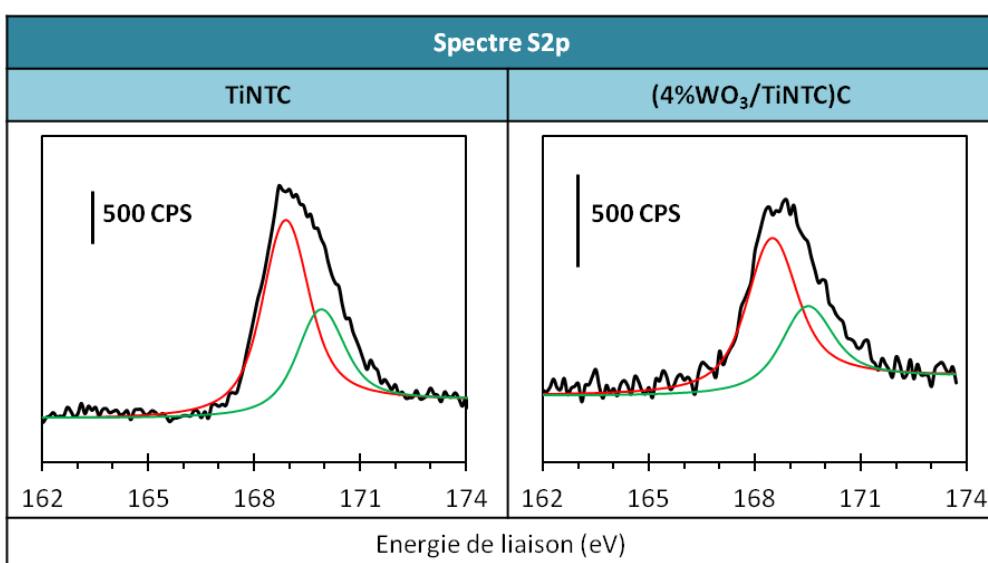


Figure III. C-18 : Spectres XPS de la zone **S2p** pour les catalyseurs **TiNTC** (gauche) et **(4%WO₃/TiNTC)C** (droite) après test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination UV-A.

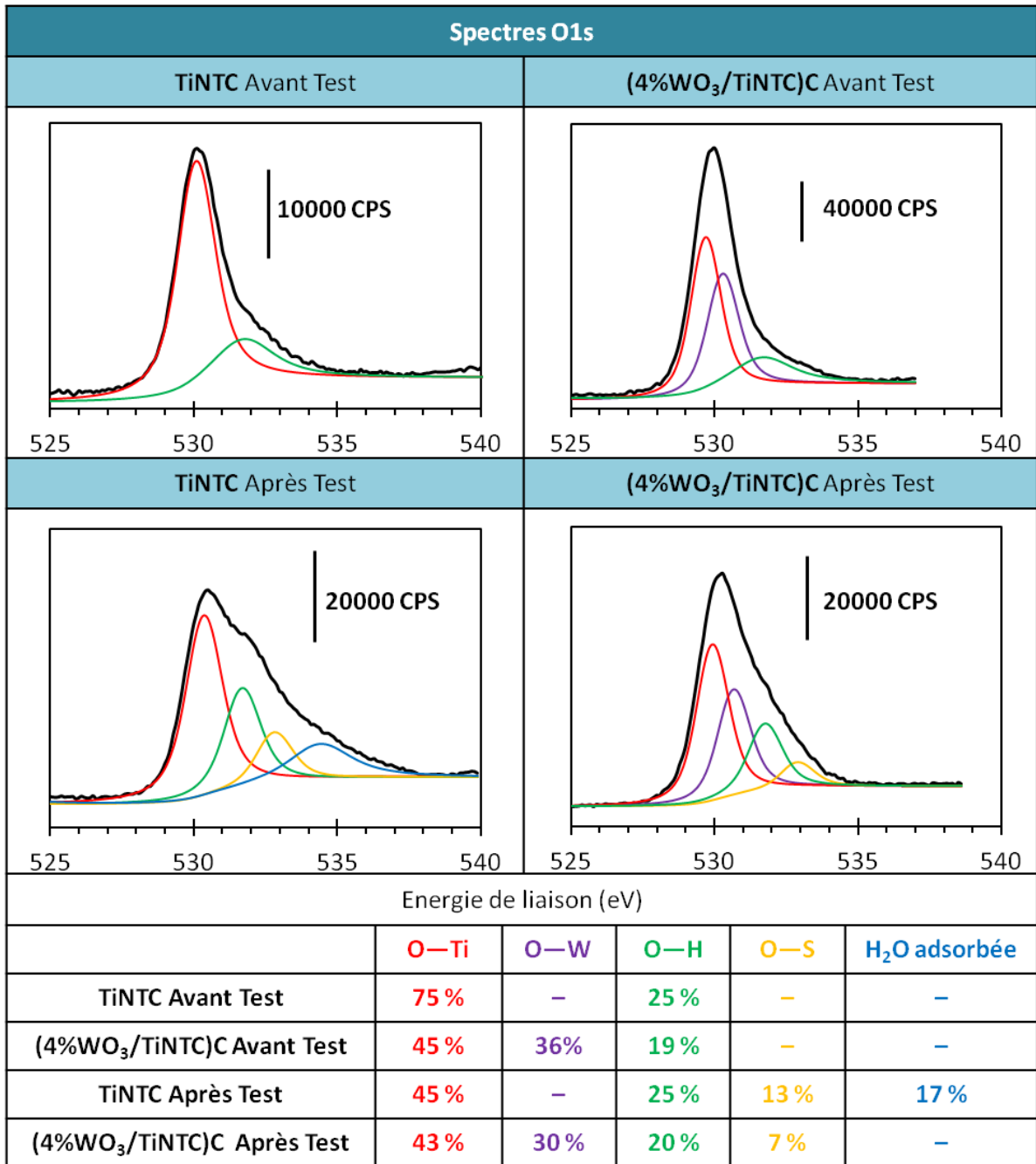


Figure III. C-18 : Spectres XPS de la zone O1s pour les catalyseurs TiNTC et (4%WO₃/TiNTC)C avant (haut) et après (bas) test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination UV-A.

La **Figure III. C-18** présente les spectres O1s des catalyseurs TiNTC et (4%WO₃/TiNTC)C avant et après test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination UV-A. Pour les deux catalyseurs, on observe après test l'apparition d'une nouvelle contribution attribuée à l'existence de liaisons O—S et résultant de la formation des sulfates en surface. La même observation est réalisée pour le catalyseur (10%WO₃/TiNT)C (non présenté ici). On peut aussi remarquer qu'il ne semble pas y avoir de variations notables des contributions relatives des groupements O—Ti, O—H et O—W. En revanche, contrairement à ce qui a été observé avec TiO₂ P25, le catalyseur TiNTC voit sa contribution relative des sites O—Ti chuter fortement

durant le test, tandis que celle des groupements O–H reste constante.

Catalyseur	W/Ti Avant Test	W/Ti Après Test	S/Ti Après Test	S/W Après Test	% de sulfate accumulé (durée)
TiNTC	—	—	0,19	—	31 % (1100 min)
(10% WO ₃ /TiNTC)C	0,08	0,08	0,11	1,29	23 % (1000 min)
(4% WO ₃ /TiNTC)C	0,09	0,03	0,07	2,26	3 % (1100 min)

Tableau III. C-2 : Rapports atomiques de surface W/Ti, S/Ti et S/W pour les catalyseurs TiNTC, (10%WO₃/TiNTC)C et (4%WO₃/TiNTC)C avant et après test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination UV-A. Le pourcentage de sulfate en surface du catalyseur en fin de test est calculé à partir de l'évolution du rendement en sulfate.

Le **Tableau III. C-2** présente les rapports atomiques de surface W/Ti, S/Ti et S/W avant et après test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination UV-A pour les nanotubes calcinés, ainsi que pour ceux modifiés avec WO₃. Une diminution du rapport atomique S/Ti a été observée pour les nanotubes modifiés avec WO₃ comparés aux nanotubes non modifiés, de 0,19 pour TiNTC à 0,11 et 0,07 respectivement pour les catalyseurs (10%WO₃/TiNTC)C et (4%WO₃/TiNTC)C. En revanche, le rapport atomique de surface W/Ti n'est pas modifié après test pour le catalyseur (10%WO₃/TiNTC)C tandis qu'il diminue de 0,09 à 0,03 dans le cas de (4%WO₃/TiNTC)C. Par ailleurs on peut noter que le rapport atomique de surface S/W est presque deux fois plus élevé pour (4%WO₃/TiNTC)C par rapport à (10%WO₃/TiNTC)C, 2,26 contre 1,29, alors même qu'avant test les deux catalyseurs présentaient un rapport atomique de surface W/Ti identique (c'est-à-dire une dispersion identique du tungstène en surface).

Evidemment il est nécessaire de prendre en compte le fait que les différents catalyseurs sont forcément chargés à des pourcentages différents en sulfates, en raison de leurs performances différentes. Ainsi le rapport atomique de surface S/Ti des différents catalyseurs suit leur teneur en sulfates, en étant d'autant plus faible que l'accumulation de sulfate est moins marquée. En revanche l'évolution des rapports atomiques de surface W/Ti et S/W indique que les particules de WO₃ sont plus impactées que le titane par le dépôt de sulfates dans le cas du catalyseur (4%WO₃/TiNTC)C, et ce alors même que le catalyseur est très peu chargé en sulfates après test (seulement 3 %). Il semble que l'on puisse relier la chute du rapport W/Ti après test due au dépôt des sulfates formés dès le début de la réaction, à la très faible activité que montre cet échantillon.

Par contre, la formation de sulfate semble impacter identiquement le tungstène et le titane pour le catalyseur (10%WO₃/TiNTC)C, ce qui contribue à maintenir un rapport S/W modéré malgré le pourcentage important de sulfate, et ce que l'on pourrait peut être relier aux bonnes performances du photocataltseur.

3.1.2. Les photocatalyseurs modifiés avec ZnO

3.1.2.1. Les photocatalyseurs ZnO/P25

Les catalyseurs présentés ici sont ceux chargés à **0,5 %** et **1 %** en **ZnO**, car ils présentaient les meilleures performances de la série **ZnO/P25**.

La **Figure III. C-19** présente les spectres XPS de la zone spectrale du **titane (Ti2p)** des catalyseurs de la série **ZnO/P25** avant et après test. Comme dans le cas du **TiO₂ P25** nu, le spectre Ti2p du catalyseur **0,5%ZnO/P25** après test présente une seule contribution, constituée d'un doublet Ti 2p^{3/2}-2p^{1/2} de l'espèce Ti⁴⁺ de la liaison Ti-O (avec des intensités relatives Ti 2p^{1/2} = 0,5* Ti 2p^{3/2}), comme ceux des catalyseurs avant test. Par contre la déconvolution du spectre Ti2p pour le catalyseur plus chargé en ZnO (1 %) révèle l'apparition d'une deuxième contribution aux énergies de liaison plus élevées (459,9 eV et 465,6 eV), que l'on pourrait attribuer à la formation d'une liaison Ti-O-S lors du test.

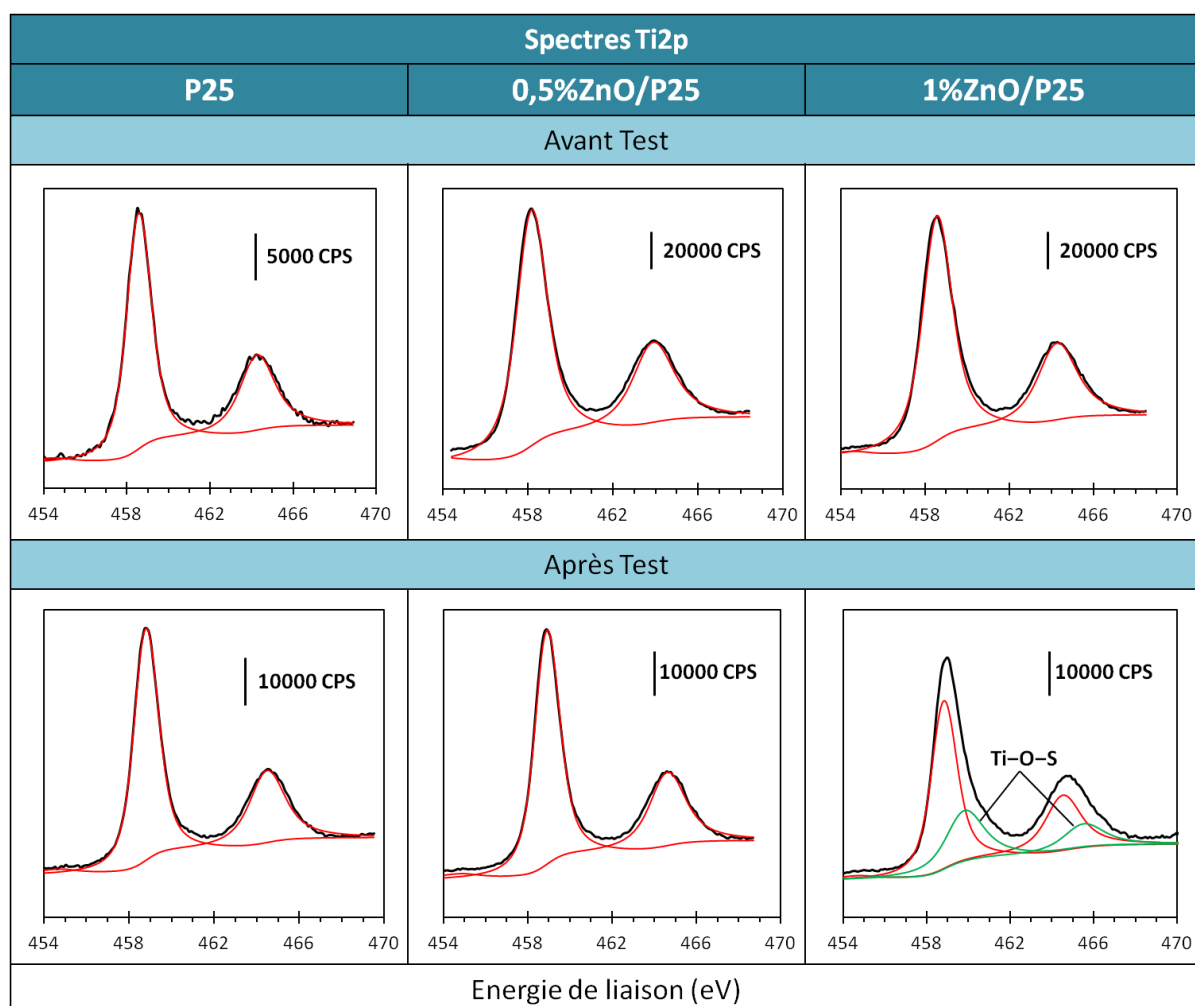


Figure III. C-19: Spectres XPS de la zone **Ti2p** pour les catalyseurs de la série **ZnO/P25** avant (haut) et après (bas) test photocatalytique de dégradation d'**H₂S** sous illumination UV-A.

La **Figure III. C-20** présente les spectres XPS de la zone spectrale du **soufre (S2p)** des catalyseurs **TiO₂ P25** et **1%ZnO/P25** (à titre d'exemple pour la série **ZnO/P25**). La

déconvolution des spectres du **soufre (S2p)** pour les photocatalyseurs à base de TiO₂ P25 modifiés avec ZnO après test n'est pas influencée par la présence de ZnO, et les deux mêmes contributions correspondant aux sulfates de surface sont observées. Comme dans le cas de la formation d'une liaison W–O–S et pour les mêmes raisons, l'observation de liaison Ti–O–S après test ne conduit pas à l'observation d'une contribution supplémentaire des sulfates sur le spectre S2p.

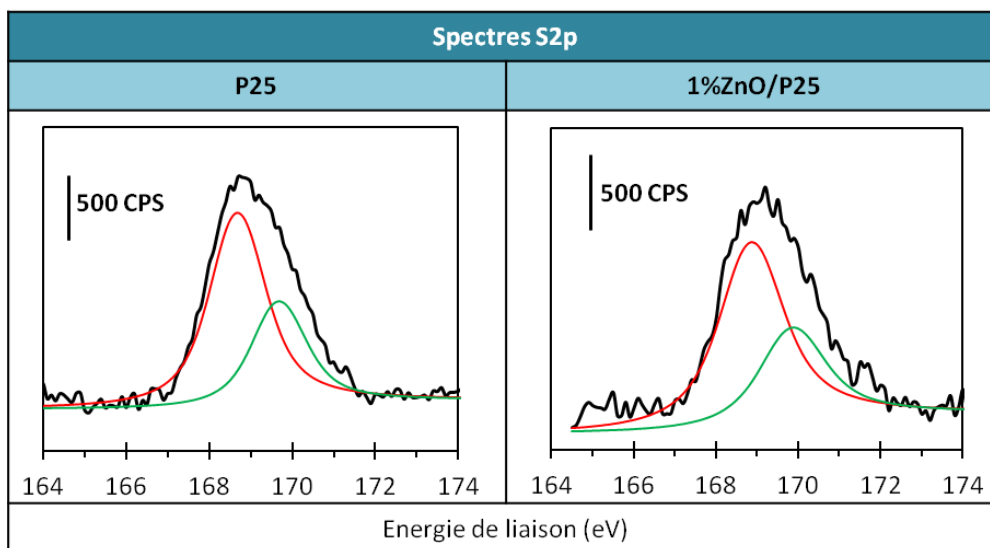


Figure III. C-20 : Spectres XPS de la zone S2p pour les catalyseurs P25 (gauche), 1%ZnO/P25 (droite) après test photocatalytique de dégradation du H₂S sous illumination UV-A.

Les spectres XPS de la zone du zinc (**Zn2p**) des photocatalyseurs après test ont été exploités pour déterminer les rapports atomiques de surface Zn/Ti et S/Zn (**Figure III. C-21**). Seul le premier pic du doublet a été utilisé en raison de la mauvaise définition du deuxième pic, sur les spectres après test, qui ne permet pas une déconvolution acceptable. Aucune différence avec ceux enregistrés sur les catalyseurs frais n'a été observée (hormis une intensité nettement plus faible, qui résulte probablement d'un dépôt préférentiel des sulfates sur le zinc).

A noter que la mauvaise qualité du signal du Zn2p ne permet pas d'apprécier la présence d'espèces Zn–O–S.

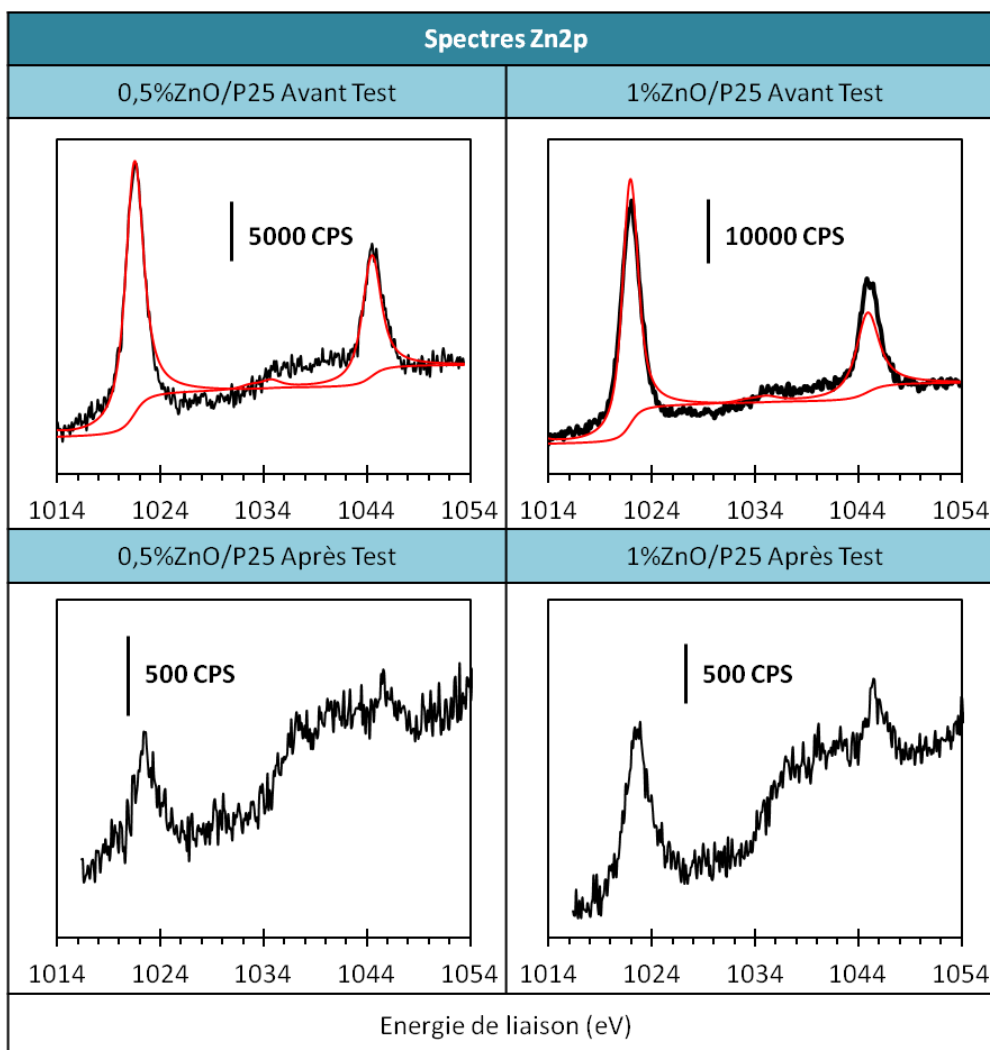


Figure III. C-21 : Spectres XPS de la zone **Zn2p** pour les catalyseurs **0,5%ZnO/P25** et **1%ZnO/P25** avant (haut) et après (bas) test photocatalytique de dégradation du H_2S sous illumination UV-A.

La **Figure III. C-22** présente les spectres **O1s** des catalyseurs **P25**, **0,5%ZnO/P25** et **1%ZnO/P25** avant et après test photocatalytique de dégradation d' H_2S . On peut observer que les profils enregistrés sont assez similaires, avec l'apparition après test d'une contribution supplémentaire à plus haute énergie de liaison, correspondant à la formation de liaisons O-S en surface des photocatalyseurs. On peut également relever une diminution importante de la teneur en groupements O-Zn de surface, qui chute de 31 % et 33 % avant test respectivement pour les teneurs en ZnO de 0,5 % et 1 %, à 19 % et 14 % après test. En parallèle, par contre, la teneur en sites O-Ti de surface n'est pas modifiée de manière significative lors de la réaction, tandis que celle des groupements O-H de surface diminue de moins en moins avec l'augmentation de la teneur en ZnO.

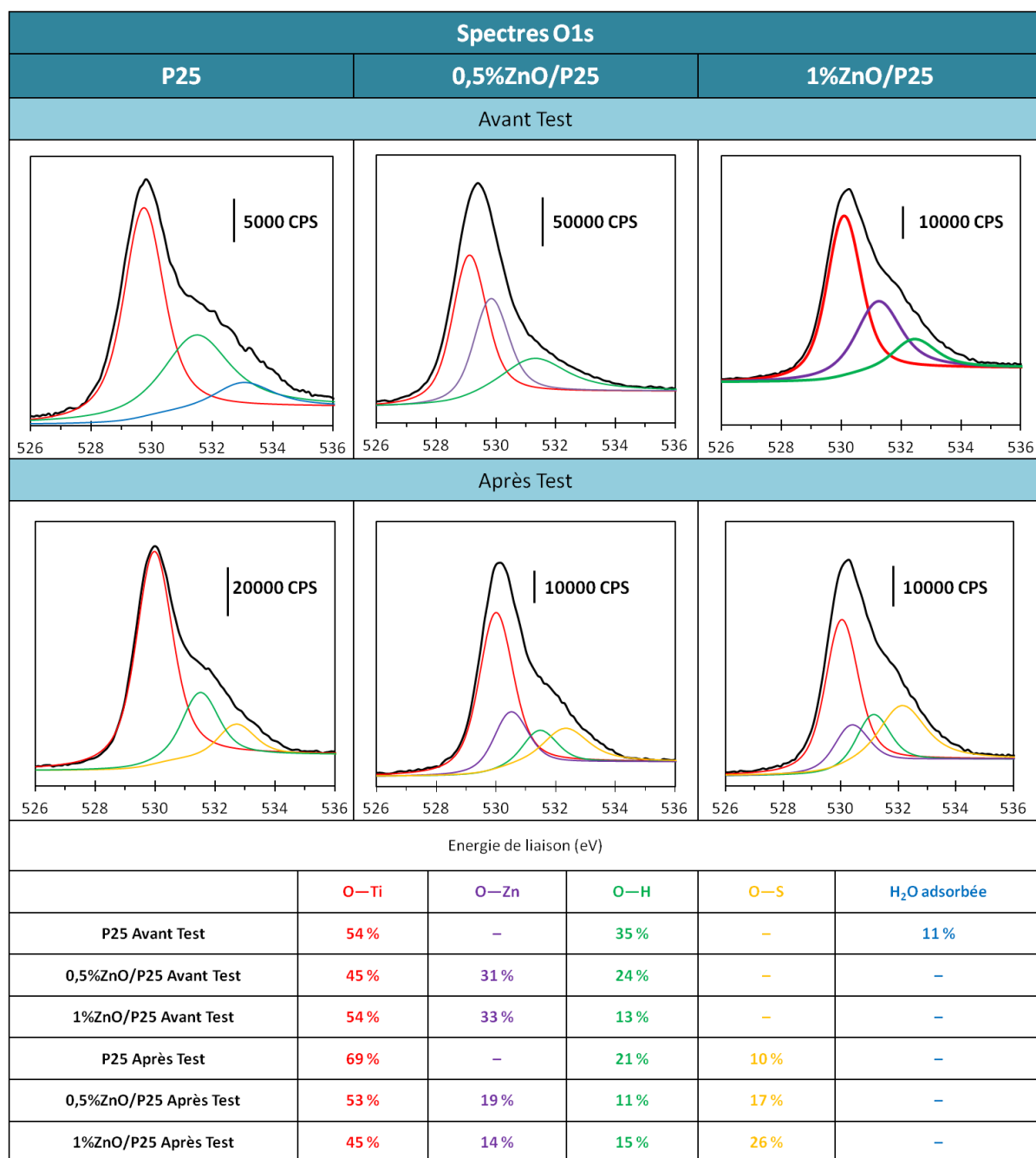


Figure III. C-22 : Spectres XPS de la zone O1s pour les catalyseurs P25, 0,5%ZnO/P25 et 1%ZnO/P25 après test photocatalytique de dégradation du H₂S sous illumination UV-A.

Le **Tableau III. C-3** présente les rapports atomiques de surface Zn/Ti, S/Ti et S/Zn avant et après test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination UV-A pour les catalyseurs TiO₂ P25 et ceux de la série ZnO/P25. Quelle que soit la teneur en ZnO et donc quel que soit le rapport atomique de surface Zn/Ti avant test, ce dernier diminue très fortement après test, à environ 0,03. Cette observation est cohérente avec la diminution de la teneur en groupements O—Zn de surface lors de la réaction, quelle que soit la teneur en ZnO. Ceci indique que le zinc est nettement plus impacté par la formation des sulfates que le titane, quelle que soit la teneur en ZnO, comme semble le montrer le rapport atomique de surface S/Zn qui est globalement identique pour le 0,5%ZnO/P25 et le 1%ZnO/P25, alors que les charges en sulfates sont très

différentes. Ceci est en accord avec la très faible intensité du signal du zinc (Zn2p) enregistré après test sur ces deux catalyseurs. Si la diminution du rapport S/Ti après test pour les catalyseurs chargés à 1 % et 4 % en ZnO par rapport au TiO₂ P25 non modifié est somme toute logique puisque ces deux catalyseurs accumulent moins de sulfates en surface, on peut noter que le rapport S/Ti a très nettement diminué pour le catalyseur **0,5%ZnO/P25** (0,10 contre 0,18), tandis que les teneurs en sulfates accumulés à la surface sont comparables (34 % - 36 %). Ceci signifie que la présence de ZnO à très faible teneur (0,5 %) en surface du TiO₂ P25 permet que les sites de titane soient nettement moins impactés par la présence des sulfates en surface. En revanche, à teneurs plus élevées en ZnO (1 % et 4 %), cet effet positif n'est pas observé, puisque des teneurs plus faibles en sulfates (20 % et 15 %) affectent plus les sites de titane (avec des rapports S/Ti de 0,12). Ceci pourrait être relié à la bonne activité obtenue avec le catalyseur **0,5%ZnO/P25**.

Catalyseur	Zn/Ti Avant Test	Zn/Ti Après Test	S/Ti Après Test	S/Zn Après Test	% de sulfate accumulé (durée)
P25	—	—	0,18	—	36 % (1300 min)
0,5%ZnO/P25	0,11	0,03	0,10	3,53	34 % (1270 min)
1%ZnO/P25	0,23	0,04	0,12	2,95	20 % (980 min)
4%ZnO/P25	0,76	0,03	0,12	3,87	15 % (1400 min)

Tableau III. C-3 : Rapports atomiques de surface Zn/Ti, S/Ti et S/Zn pour le **P25** et la série **ZnO/P25** avant et après test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination UV-A. Le pourcentage de sulfate en surface du catalyseur en fin de test est calculé à partir de l'évolution du rendement en sulfate.

3.1.2.2. Photocatalyseurs ZnO/TiNT

Les photocatalyseurs sélectionnés pour cette étude sont ceux pour lesquels l'impregnation a été réalisée sur les nanotubes déjà calcinés (**TiNTC**), car les catalyseurs de cette série présentaient des performances plus élevées que celles obtenues avec les catalyseurs de la série (**ZnO/TiNT**)C dont l'impregnation a été réalisée sur les nanotubes non calcinés. Des teneurs de 1 % et 4 % en ZnO ont été choisies, car les performances étaient les plus proches de celles observées sur le catalyseur **TiNTC** non modifié.

Les spectres XPS de la zone spectrale du titane (**Ti2p**) obtenus pour les catalyseurs **TiNTC**, (**1%ZnO/TiNTC**)C et (**4%ZnO/TiNTC**)C après test présentent une seule contribution du titane – comme avant test –, constituée d'un doublet Ti 2p^{3/2}-2p^{1/2} de l'espèce Ti⁴⁺ de la liaison Ti–O (**Figure III. C-23**). La présence de Ti³⁺ ou d'une liaison Ti–O–S n'a pas été mise en évidence, et aucun décalage en énergie qui pourrait résulter de la présence de sulfates n'a été observé.

En revanche, le spectre enregistré sur le catalyseur le plus chargé en ZnO (**10%ZnO/TiNTC**)C après test montre l'apparition d'une contribution supplémentaire, sous la forme d'un doublet, et qui pourrait être attribuée à la formation d'une phase titanate de zinc

Zn_xTiO_y lors de la dégradation d' H_2S sous flux.

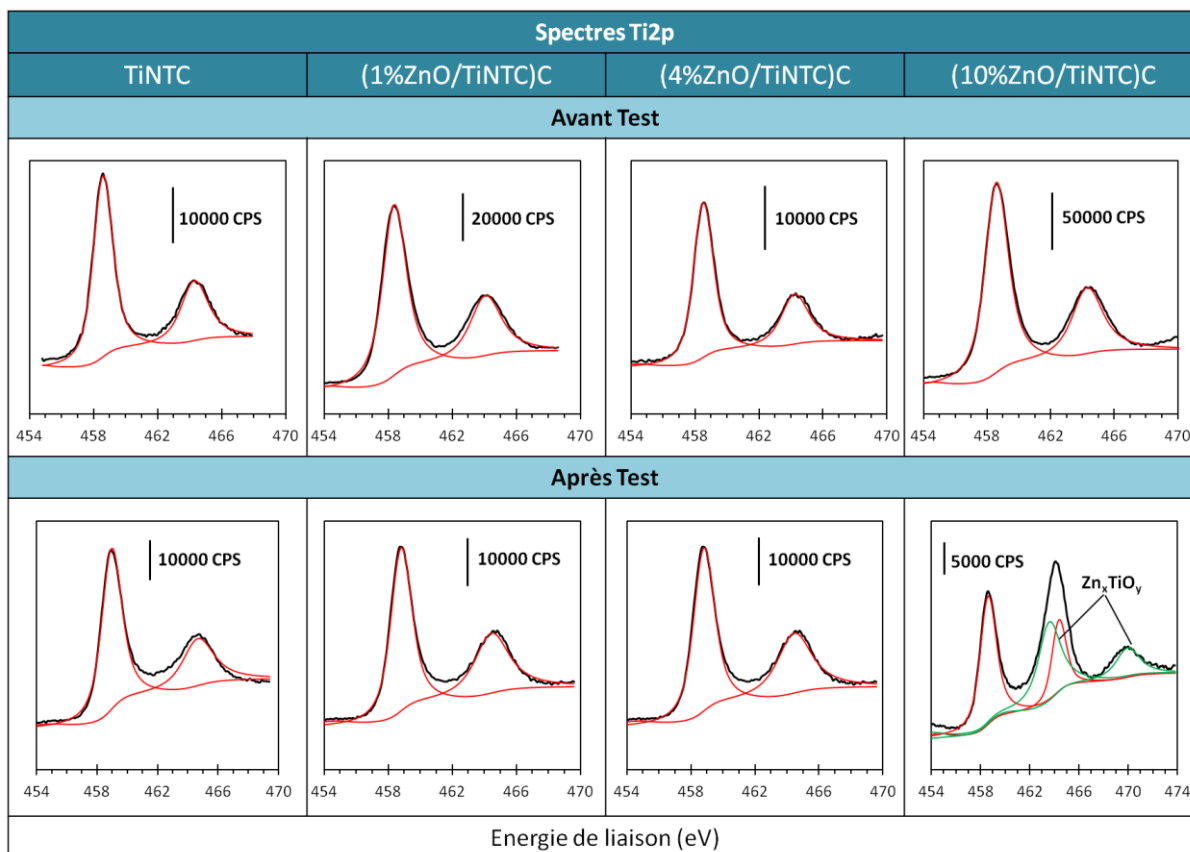


Figure III. C-23: Spectres XPS de la zone **Ti2p** pour les catalyseurs **TiNTC**, **(1%ZnO/TiNTC)C**, **(4%ZnO/TiNTC)C** et **(10%ZnO/TiNTC)C** avant test (haut) et après test (bas) photocatalytique de dégradation du H_2S sous illumination UV-A.

La **Figure III. C-24** présente les spectres XPS de la zone spectrale du **soufre (S2p)** des catalyseurs **(1%ZnO/TiNTC)C** et **(10%ZnO/TiNTC)C**. La déconvolution du spectre du soufre (**S2p**) pour le photocatalyseur **(1%ZnO/TiNTC)C** présente la contribution généralement observée (sous la forme d'un doublet) et correspondant aux sulfates (soufre sous forme S^{6+}). En revanche, la déconvolution du spectre du **soufre (S2p)** pour le photocatalyseur le plus chargé en ZnO (**10%ZnO/TiNTC)C** présente une contribution supplémentaire, sous la forme d'un doublet supplémentaire, à des énergies de liaison plus élevées, *i.e.* 170,1 eV et 171,2 eV. Ces deux contributions peuvent être attribuées à deux sortes de sulfates présents en surface du catalyseur après test, et la contribution supplémentaire à plus haute énergie pourrait correspondre à des sulfates en interaction avec une phase titanate de zinc que l'on observe après test sur le spectre **Ti2p** mais aussi sur le spectre **Zn2p** (*cf.* ci-dessous). L'énergie de liaison correspondant au titane de la phase titanate de zinc étant très différente de celle du titane dans le TiO_2 , ceci pourrait expliquer pourquoi le soufre des sulfates en interaction avec les titanates de zinc serait observé à une énergie de liaison différente sur le spectre **S2p**.

Sur l'échantillon intermédiaire en ZnO, **(4%ZnO/TiNTC)C**, cette contribution supplémentaire n'est pas observée (spectre non montré).

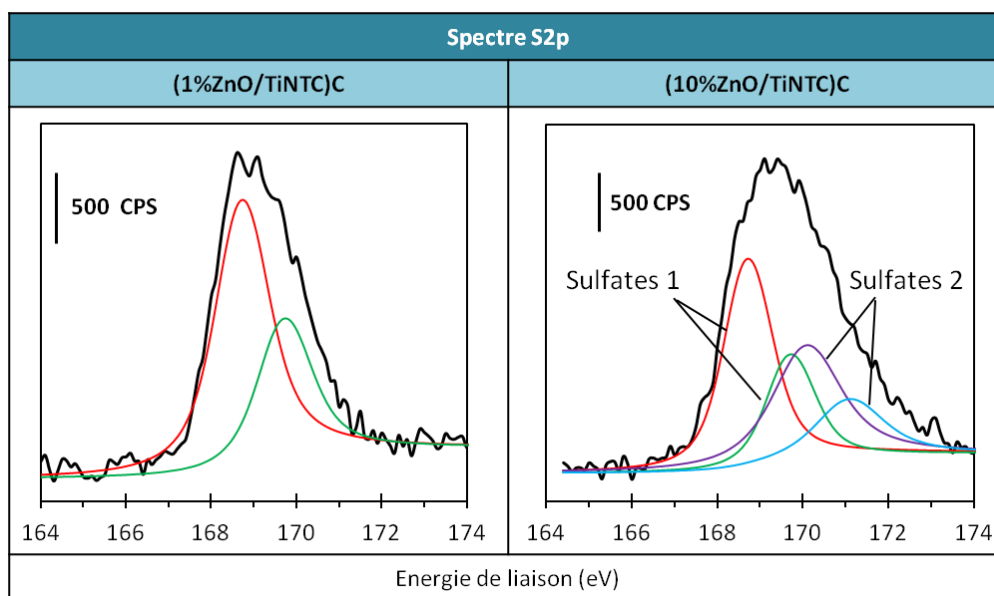


Figure III. C-24: Spectres XPS de la zone $S2p$ pour les catalyseurs $(1\%ZnO/TiNTC)C$ et $(10\%ZnO/TiNTC)C$ après test photocatalytique de dégradation du H_2S sous illumination UV-A

La **Figure III. C-25** présente les spectres XPS de la zone spectrale du **zinc ($Zn2p$)** des catalyseurs $(ZnO/TiNTC)C$ avec **1 %**, **4 %** et **10 %** de ZnO , avant et après test photocatalytique. On constate qu'alors que les catalyseurs $(ZnO/TiNTC)C$ avant test ne présentaient qu'une seule contribution, le catalyseur $(10\%ZnO/TiNTC)C$ après test présente une contribution supplémentaire à plus haute énergie de liaison (sous la forme d'un doublet). Cette phase est peut-être présente en de très faible proportion à la surface des échantillons $(1\%ZnO/TiNTC)C$ et $(4\%ZnO/TiNTC)C$ après test, sans être détectable par XPS en raison du caractère très bruyant des spectres de $Zn2p$. En revanche, cette phase est présente en proportion plus importante dans l'échantillon $(10\%ZnO/TiNTC)C$ après test, et elle est donc observable par XPS. Cette contribution supplémentaire pourrait correspondre à la formation d'une phase titanate de zinc Zn_xTiO_y , qui serait formée en surface du catalyseur durant la réaction de dégradation de l' H_2S sous irradiation UV-A et que l'on a observée sur le spectre de la zone $Ti2p$ après test.

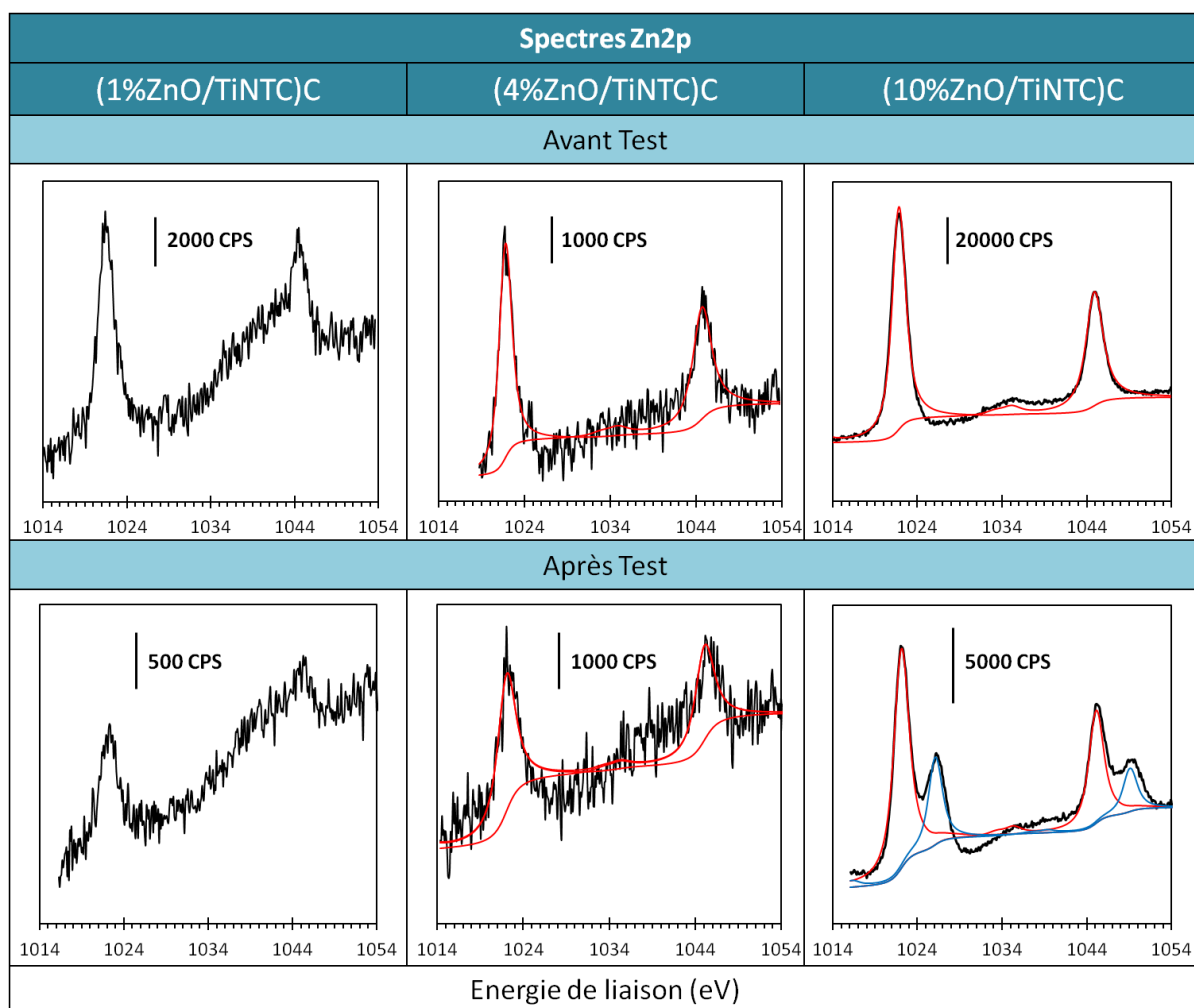


Figure III. C-25: Spectres XPS de la zone **Zn2p** pour les catalyseurs **(1%ZnO/TiNTC)C**, **(4%ZnO/TiNTC)C** et **(10%ZnO/TiNTC)C** après test photocatalytique de dégradation du H_2S sous illumination UV-A.

La **Figure III. C-26**, présente les spectres **O1s** des catalyseurs **TiNTC**, **(1%ZnO/TiNTC)C** et **(4%ZnO/TiNTC)C** avant et après test photocatalytique de dégradation d' H_2S sous illumination UV-A. Comme pour les catalyseurs **ZnO/P25**, on observe l'apparition d'une contribution supplémentaire attribuée à la formation de liaisons **O-S** de surface, en plus des contributions **O-Ti⁴⁺**, **O-H** et le cas échéant **O-Zn** présentes avant test. A nouveau, on observe que la réaction et l'apparition des groupements **O-S** s'accompagnent d'une diminution de la teneur en groupement **O-Zn**, de 35 % et 29 % pour respectivement **(1%ZnO/TiNTC)C** et **(4%ZnO/TiNTC)C** avant test, à 15 % et 16 % après test. En revanche, contrairement à ce qui est observé pour les catalyseurs **ZnO/P25**, la contribution relative des groupements **O-H** de surface n'est pas modifiée lors de la réaction.

Le spectre **O1s** du catalyseur **TiNTC** chargé à **10 %** en **ZnO** n'est pas représenté ici, car les mêmes tendances ont été observées.

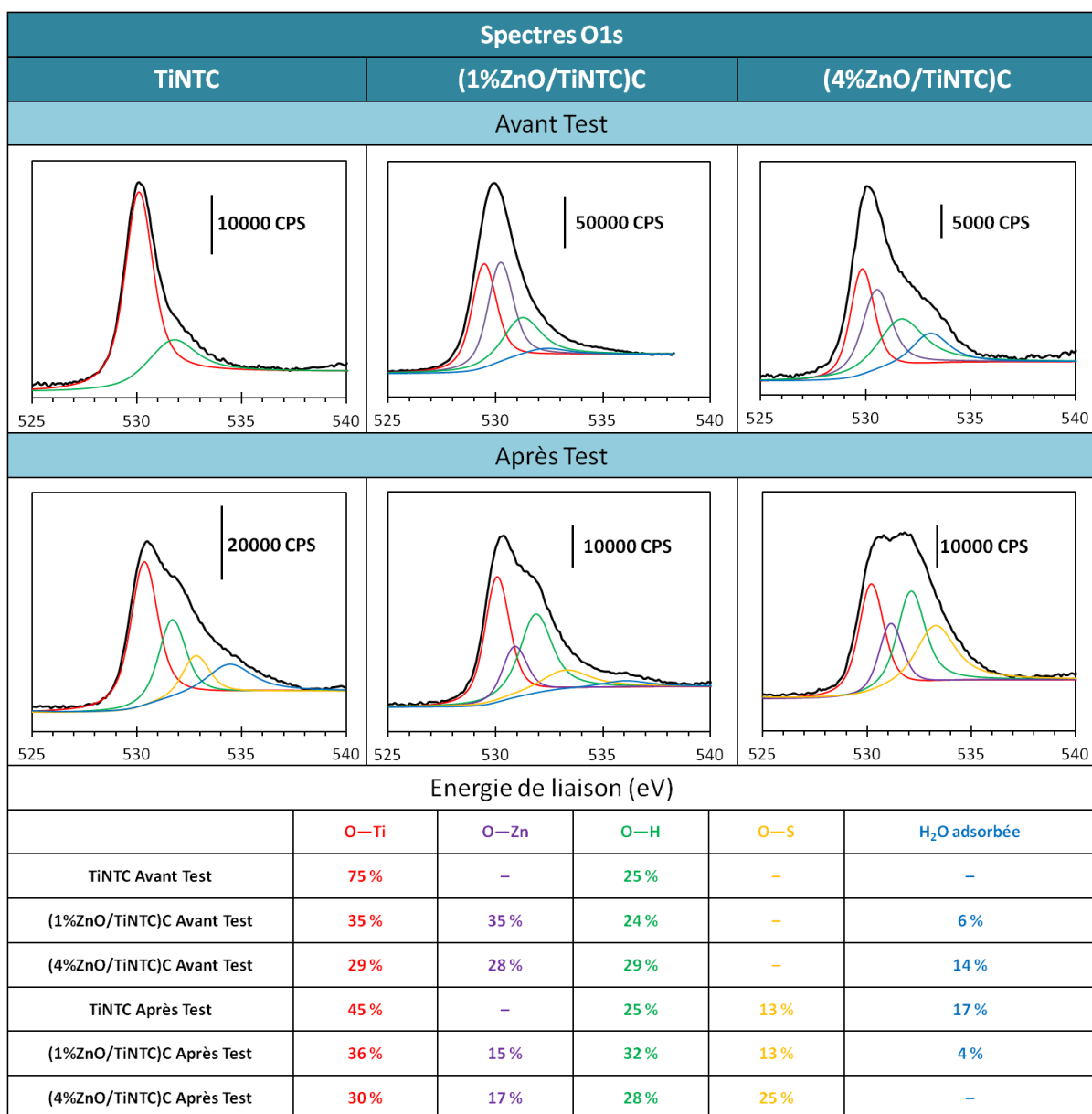


Figure III. C-26: Spectres XPS de la zone O1s pour les catalyseurs TiNTC, (1%ZnO/TiNTC)C et (4%ZnO/TiNTC)C avant (haut) et après (bas) test photocatalytique de dégradation du H₂S sous illumination UV-A.

Le **Tableau III. C-4** présente les rapports atomiques de surface avant et après test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination UV-A pour les catalyseurs TiNTC et ceux de la série (ZnO/TiNTC)C. Pour cette série de catalyseur, les rapports atomiques Zn/Ti après test photocatalytique sont identiques à ceux calculés avant test, ce qui peut indiquer que le dépôt de sulfates impacte de la même manière à la fois les sites de titane que ceux de zinc. Ceci diffère du comportement des catalyseurs de la série ZnO/P25, pour lesquels le rapport Zn/Ti était très faible après test quel que soit la teneur en ZnO et le rapport Zn/Ti avant test.

Catalyseur	Zn/Ti Avant Test	Zn/Ti Après Test	S/Ti Après Test	S/Zn Après Test	% de sulfate accumulé (durée)
TiNTC	—	—	0,19	—	31 % (1100 min)
(1%ZnO/TiNTC)C	0,04	0,06	0,20	3,03	25 % (1100 min)
(4%ZnO/TiNTC)C	0,13	0,12	0,31	2,65	30 % (1210 min)
(10%ZnO/TiNTC)C	0,40	0,35	0,08	0,23	20 % (935 min)

Tableau III. C-4 : Rapports atomiques de surface Zn/Ti, S/Ti et S/Zn pour le catalyseur TiNTC et la série (ZnO/TiNTC)C avant et après test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination UV-A. Le pourcentage de sulfate en surface du catalyseur en fin de test est calculé à partir de l'évolution du rendement en sulfate.

3.2. Après test sous irradiation solaire (UV-A + visible)

Etant donné que, sous irradiation solaire, les catalyseurs étudiés sont moins performants que sous irradiation UV-A, les caractérisations de surface après test par XPS sont beaucoup plus succinctes. L'ensemble des catalyseurs testés sous irradiation solaire (C. 2.2) a été caractérisé par XPS à l'exception de 0,5%ZnO/P25 et 1%WO₃/P25 car ils présentaient des activités très similaires à P25, à savoir **TiO₂ P25**, **TiNTC**, **(10%WO₃/TiNT)C**, **(4%WO₃/TiNTC)C** et **(4%ZnO/TiNTC)C**.

3.2.1. Spectres Ti2p

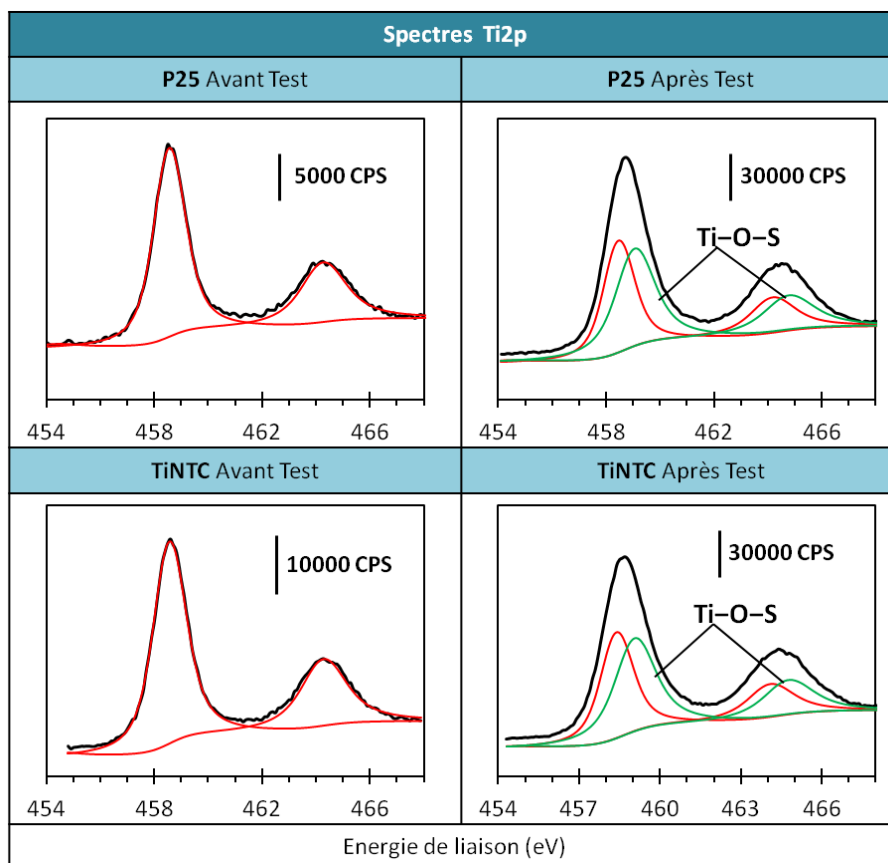
Les spectres XPS de la zone spectrale du **titane (Ti2p)** des différents catalyseurs étudiés avant et après test photocatalytique sous illumination solaire sont présentés sur la **Figure III. C-27**. Ceux des catalyseurs non modifiés **P25** et **TiNTC** présentent deux contributions, un doublet vers les énergies de liaison 458,5 eV et 464,2 eV qui correspond à l'espèce Ti⁴⁺ de la liaison Ti–O dans TiO₂, et un doublet supplémentaire aux énergies de liaison 459,1 eV et 464,8 eV que nous avons attribué à une liaison Ti–O–S. On remarque parallèlement la diminution importante de l'intensité du doublet correspondant au Ti⁴⁺ de la liaison Ti–O de TiO₂, et le fait que la réaction photocatalytique d'oxydation de l'H₂S sous irradiation solaire ne conduit pas à une réduction partielle de Ti⁴⁺ en Ti³⁺. On peut noter qu'à la fois TiO₂ P25 et TiNTC montrent après test sous irradiation solaire l'apparition en surface d'une liaison additionnelle Ti–O–S dans les mêmes proportions. Ceci diffère du comportement des mêmes photocatalyseurs sous illumination UV-A, pour lesquelles aucune liaison Ti–O–S n'a été observée après test.

Le spectre XPS de la zone spectrale du **titane (Ti2p)** pour le catalyseur **(10%WO₃/TiNT)C** dont la modification avec WO₃ réalisée sur les nanotubes séchés présente également les mêmes deux contributions du titane après test photocatalytique sous illumination solaire. De la même manière, on a un doublet vers les énergies de liaison 458,5 eV et 464,2 eV qui correspond à l'espèce Ti⁴⁺ de la liaison Ti–O de TiO₂, et un deuxième doublet aux énergies de liaison 459,5 eV et 465,2 eV, attribué à une liaison Ti–O–S comme dans le cas des catalyseurs non modifiés **P25** et **TiNTC**. On peut observer cependant un léger décalage vers les énergies de liaison plus élevées de 0,4 eV de cette nouvelle contribution, comparé aux catalyseurs non

modifiés **P25** et **TiNTC**. Notons également l'absence de réduction partielle de Ti^{4+} en Ti^{3+} quelle que soit la modification effectuée sur les nanotubes. Il faut préciser que la réaction photocatalytique de H_2S ne conduit pas à une réduction partielle de Ti^{4+} en Ti^{3+} .

Par contre, le spectre XPS de la zone spectrale du **titane (Ti2p)** pour le catalyseur (**4%WO₃/TiNTC**)C dont la modification avec WO_3 a été réalisée sur les nanotubes déjà calcinés présente une seule contribution du titane après test photocatalytique, qui correspond, comme sur le catalyseur frais, à l'espèce Ti^{4+} de la liaison Ti-O de TiO_2 .

Pour le catalyseur (**4%ZnO/TiNTC**)C, et contrairement à ce qui a été observé sous irradiation UV-A, le spectre XPS de la zone spectrale du **titane (Ti2p)** présente deux contributions du titane après test photocatalytique sous illumination solaire, un doublet vers les énergies de liaison 458,5 eV et 464,2 eV qui correspond à l'espèce Ti^{4+} de la liaison Ti-O, et un deuxième doublet aux énergies de liaison beaucoup plus élevées de 462,3 eV et 468,0 eV. L'hypothèse que nous mettons en avant pour expliquer cette contribution supplémentaire à des énergies de liaison nettement plus élevées, est la formation d'une liaison superficielle supplémentaire, en plus de la liaison O-Ti, correspondant à du titane en interaction avec du zinc sous forme d'espèces titanates de zinc superficielles (Zn_xTiO_y), avec la formation de liaisons Ti-O-Zn. Cette phase avait été observée en surface du catalyseur (**4%ZnO/TiNTC**)C **avant test**, mais était non observée sur le catalyseur (**4%ZnO/TiNTC**)C **avant test**. Elle s'est formée lors de la réaction de dégradation de l' H_2S sous irradiation solaire. En revanche, la formation de liaison Ti-O-S n'a pas été observée sur le spectre Ti2p.



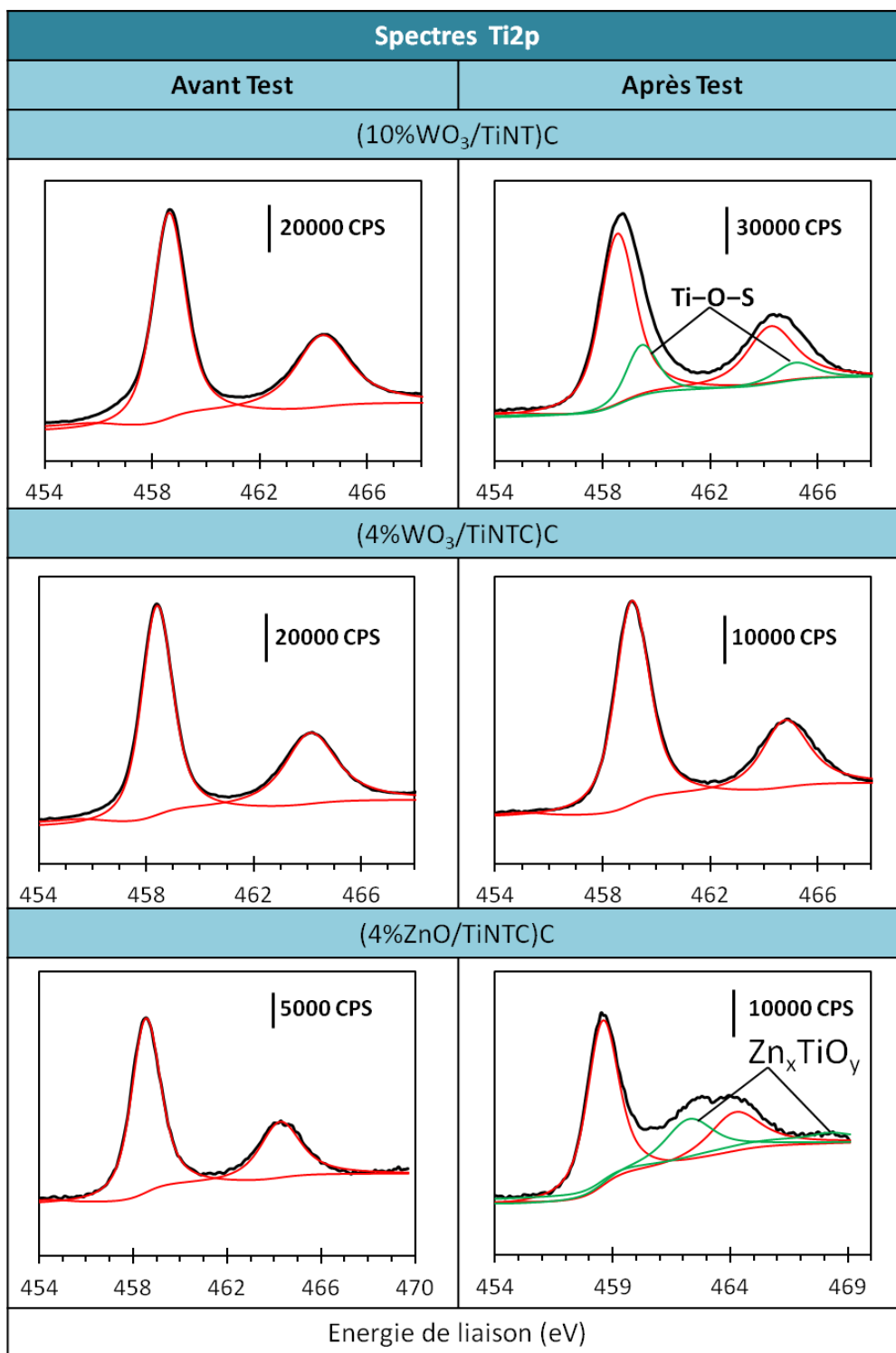


Figure III. C-27: Spectres XPS de la zone **Ti2p** pour les catalyseurs **TiO₂ P25**, **TiNTC**, **(10%WO₃/TiNTC)C**, **(4%WO₃/TiNTC)C** et **(4%ZnO/TiNTC)C** avant et après test photocatalytique de dégradation du H₂S sous illumination solaire

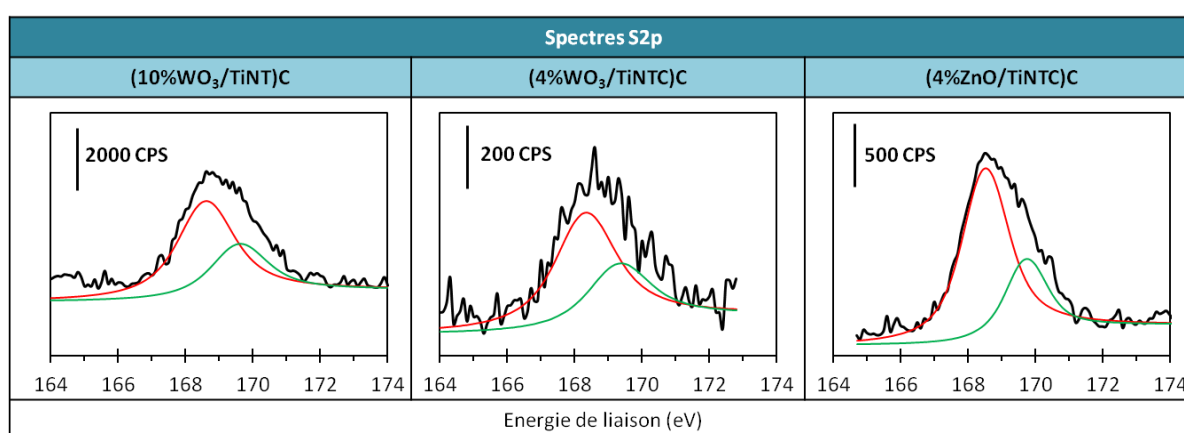
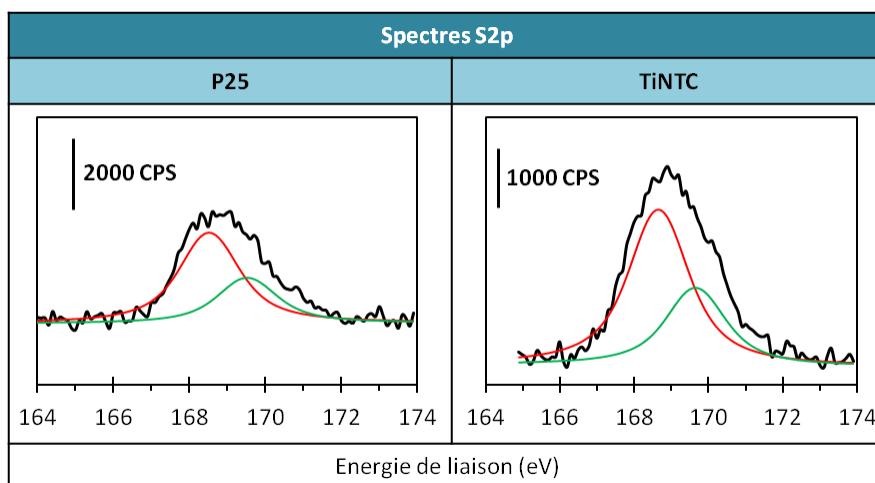


Figure III. C-28: Spectres XPS de la zone $S2p$ pour les catalyseurs TiO_2 P25, TiNTC, $(10\%WO_3/TiNT)C$, $(4\%WO_3/TiNT)C$ et $(4\%ZnO/TiNT)C$ après test photocatalytique de dégradation du H_2S sous illumination solaire.

3.2.2. Spectres $S2p$

Les déconvolutions des spectres du **soufre ($S2p$)** pour les photocatalyseurs TiO_2 P25, TiNTC et les **nanotubes modifiés avec WO_3 et ZnO** après test photocatalytique sous illumination solaire sont présentées sur la **Figure III. C-28**. Les spectres du **soufre ($S2p$)** de cette série de catalyseurs présentent la contribution généralement observée sous la forme d'un doublet correspondant aux sulfates (soufre sous forme S^{6+}). Aucune contribution à des énergies de liaison supérieures n'a été observée. Ceci était déjà le cas pour les catalyseurs après test sous irradiation UV-A, sauf pour l'échantillon $(4\%ZnO/TiNT)C$ pour lequel deux contributions différentes (*i.e.* deux doublets) avaient été observées. Notons cependant qu'il convient de rester très prudent pour les catalyseurs $(4\%WO_3/TiNT)C$ et $(4\%ZnO/TiNT)C$ en raison de la très faible teneur en sulfates en surface après test, respectivement 2 % et 6 %, ce qui conduit à un signal assez brutaux. Il est alors possible que l'existence d'un deuxième doublet soit difficile à mettre en évidence.

3.2.3. Spectres $W4f$

Les déconvolutions des spectres du **tungstène ($W4f$)** pour les catalyseurs $(10\%WO_3/TiNT)C$

et (4%WO₃/TiNTC)C avant et après test photocatalytique de dégradation du H₂S sous illumination solaire sont présentées sur la **Figure III. C-29**.

Le catalyseur (10%WO₃/TiNT)C dont la modification avec WO₃ a été réalisée sur les nanotubes séchés, présente après test photocatalytique un spectre possédant trois contributions. La première correspond au doublet W4f^{7/2}-4f^{5/2} à des énergies de liaison voisines de 35,5 eV et 37,7 eV, attribuée à W⁶⁺ associé à l'oxygène (O-W) et typique de l'oxyde de tungstène WO₃. La deuxième contribution, à une énergie voisine de 37,2 eV, est attribuée à la raie secondaire du titane issue des orbitales Ti3p de Ti⁴⁺ et une troisième contribution à 39,5 eV et 41,8 eV que l'on peut attribuer à l'existence d'une liaison W-O-S.²¹⁰ A nouveau, on peut préciser que la mise en évidence d'une liaison W-O-S ne signifie pas forcément l'observation de contributions supplémentaires sur le spectre S2p.

En revanche, aucune contribution supplémentaire n'a été observée après test pour le catalyseur (4%WO₃/TiNTC)C. On peut noter que cette différence entre les deux photocatalyseurs est analogue à ce qui avait été observé sur les catalyseurs après test sous irradiation UV-A.

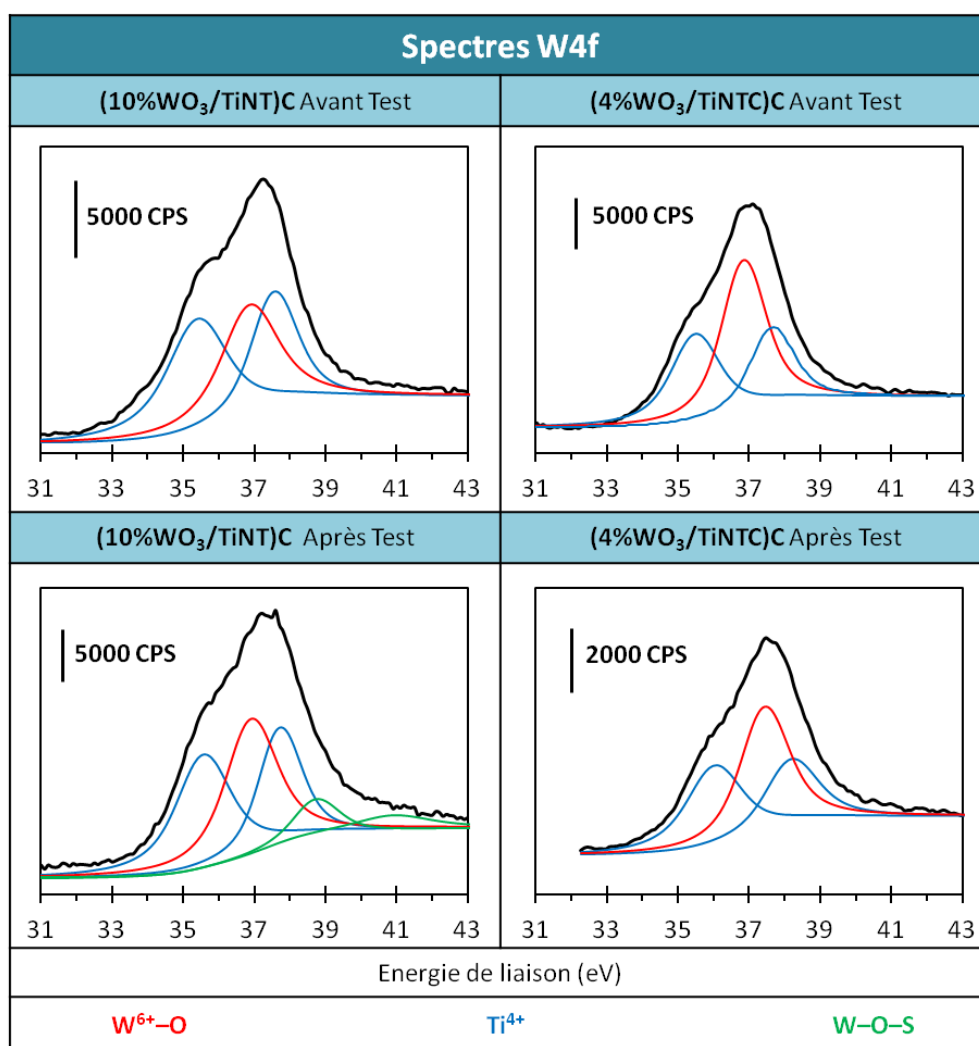


Figure III. C-29: Spectres XPS de la zone W4f pour les catalyseurs (10%WO₃/TiNT)C et (4%WO₃/TiNTC)C, avant et après test de dégradation du H₂S sous illumination solaire.

3.2.4. Spectres Zn2p

La **Figure II. C-30** présente des spectres de la zone Zn2p pour le catalyseur (4%ZnO/TiNTC)C avant et après test photocatalytique de dégradation du H₂S sous illumination solaire. De manière analogue à ce qui avait été observé sous illumination UV-A, mais de manière nettement moins prononcée, on peut observer après test une désymétrie du doublet Zn2p^{3/2}-2p^{1/2} situé à des énergies de liaison respectives d'environ 1021,8 eV et 1044,8 eV, caractéristiques de Zn²⁺ à l'existence de liaison (Zn-O). Ceci peut correspondre à une contribution supplémentaire (non fittée ici en raison de sa faible teneur) et qui serait attribuée à la formation de titanates de zinc en surface (Zn_xTiO_y).

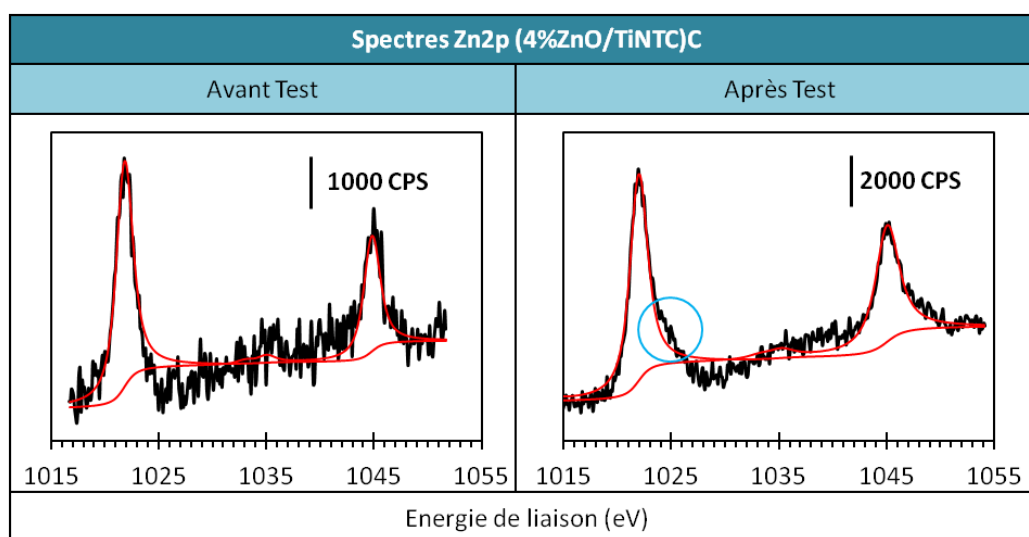


Figure III. C-30: Spectres XPS de la zone Zn2p pour le catalyseur (4%ZnO/TiNTC)C avant et après test photocatalytique de dégradation du H₂S sous illumination solaire.

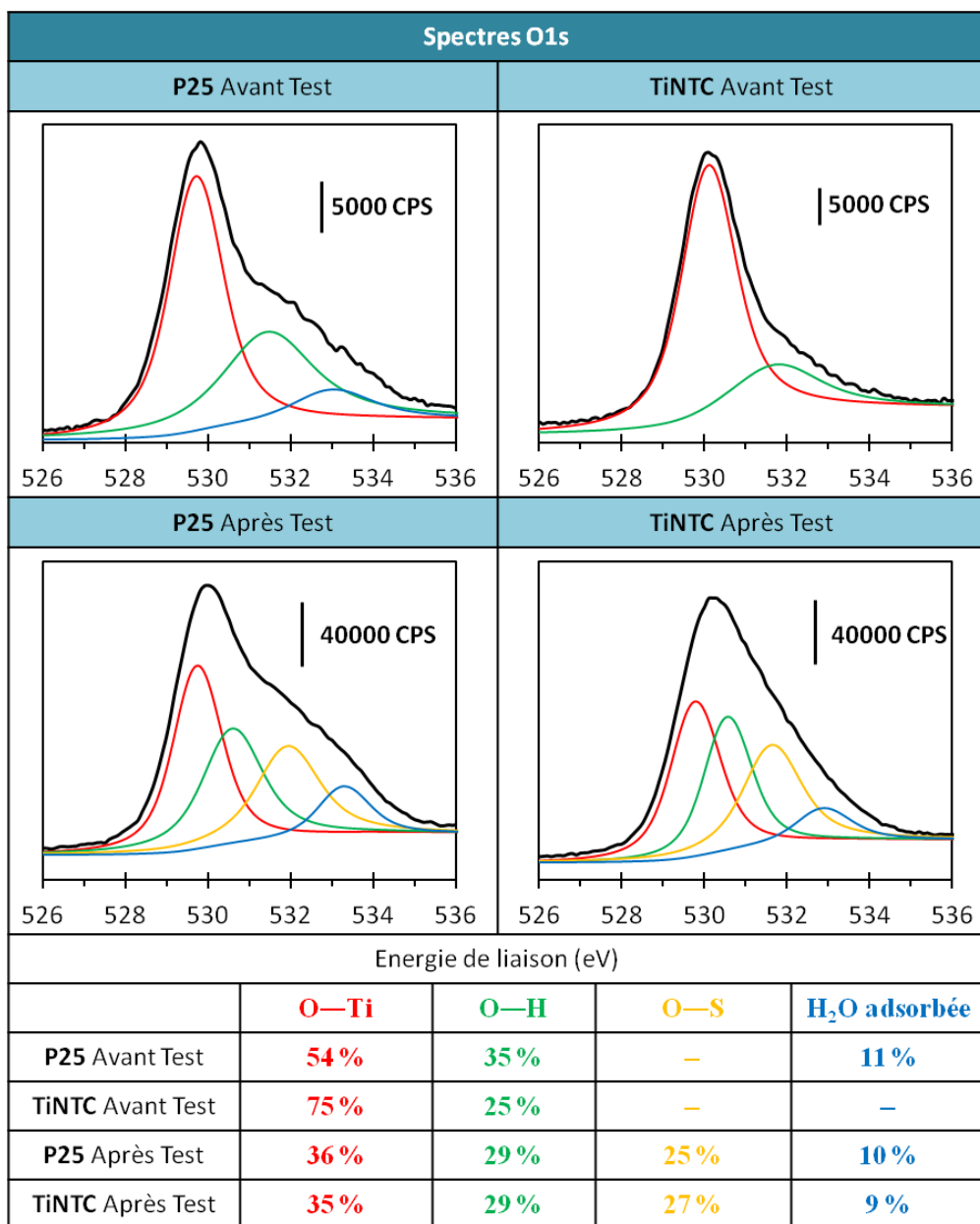


Figure III. C-31: Spectres XPS de la zone O1s pour les catalyseurs TiO₂ P25 et TiNTC avant et après test photocatalytique de dégradation du H₂S sous illumination solaire

3.2.5. Spectres O1s

La **Figure III. C-31** compare les spectres O1s des catalyseurs TiO₂ P25 et TiNTC avant et après test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination solaire. Les spectres O1s de chaque catalyseur après test présentent une nouvelle contribution par rapport à ceux enregistrés avant test, correspondant à l'existence d'une liaison O—S en surface, comme observé sous activation UV-A. Dans le cas de TiO₂ P25, on observe que les sites Ti⁴⁺ de surface sont surtout affectés par la réaction et non les groupements O—H de surface, ce qui est l'opposé de ce qui a été observé sous irradiation UV-A. En revanche, le comportement est similaire pour TiNTC, pour les deux types d'irradiation avec la diminution importante de la contribution relative des sites Ti⁴⁺ de surface lors de test.

La **Figure III. C-32** compare les spectres O1s des nanotubes modifiés avec WO_3 et ZnO avant et après test photocatalytique de dégradation d' H_2S sous illumination solaire. Quel que soit le type de modification réalisé, les spectres O1s enregistrés après test présentent comme pour les catalyseurs **P25** et **TiNTC** une nouvelle contribution par rapport à ceux enregistrés avant test, et que l'on peut à nouveau attribuer à la formation de liaisons O–S de surface.

Dans le cas de **(4%ZnO/TiNTC)C**, on peut noter l'apparition d'une contribution supplémentaire très importante attribuée à de l'eau adsorbée décalée vers les hautes énergies de liaison, et qui pourrait correspondre à l'eau résiduelle adsorbée sur la phase titanate de zinc formée lors de la réaction de dégradation d' H_2S et évoquée plus haut.

Dans le cas de WO_3 , quelle que soit la teneur, on observe lors du test une chute importante de la teneur en groupement O–W de surface, d'autant plus marquée que la teneur en WO_3 est faible, c'est-à-dire que la dispersion du tungstène en surface est élevée (de 36 % à 17 % pour 4 % de WO_3 , vs. de 43 % à 30 % pour 10 % de WO_3). Dans le cas de ZnO , le même phénomène est observé, de manière moins marquée, et la teneur en groupements O–Zn de surface diminue de 29 % avant test à 19 % après test.

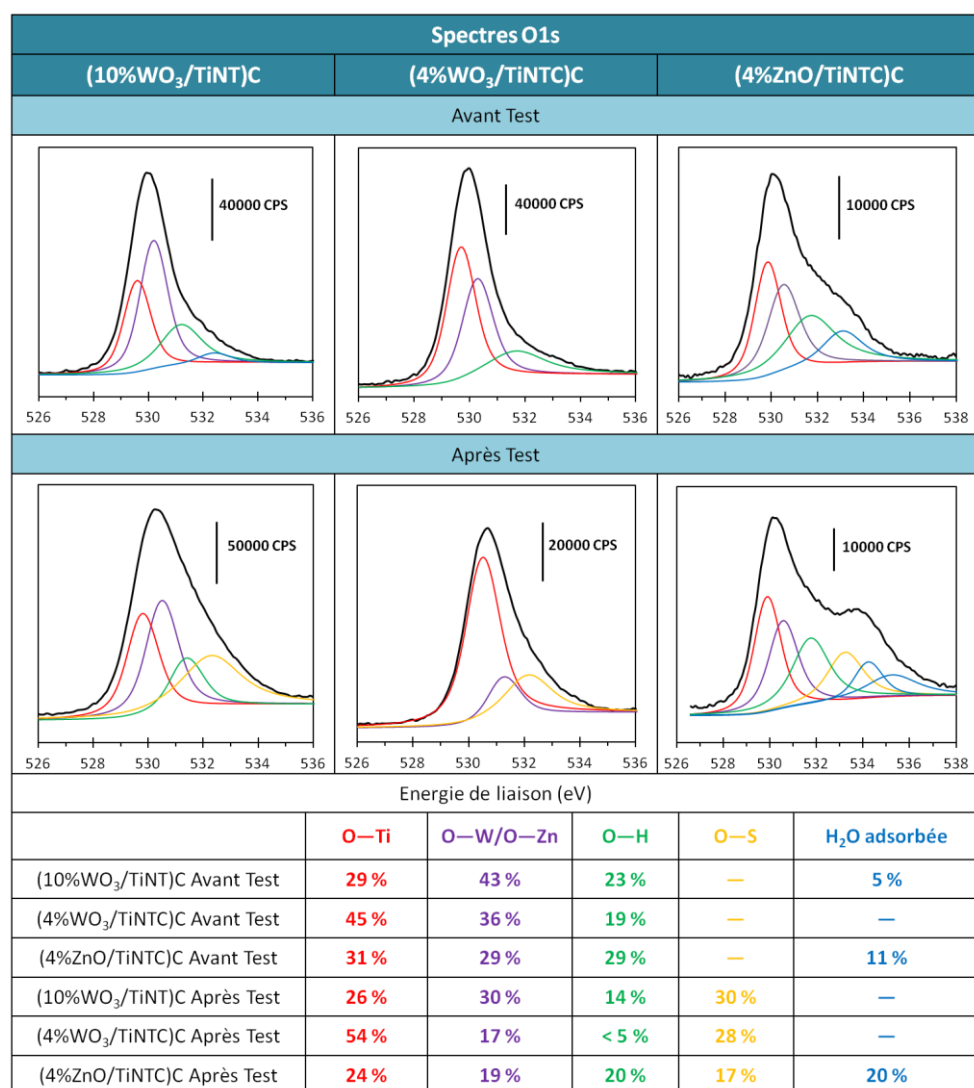


Figure III. C-32: Spectres XPS de la zone O1s pour les nanotubes modifiés avec WO_3 et ZnO avant et après test photocatalytique de dégradation du H_2S sous illumination solaire.

En parallèle, on note pour tous les catalyseurs que la teneur en Ti^{4+} de surface est globalement inchangée, est qu'une légère diminution de la contribution relative en groupements O–H de surface est observée, à la limite d'être réellement significative pour certains échantillons.

Catalyseur	W/Ti Avant Test	W/Ti Après Test	S/Ti Après Test	S/W Après Test	% de sulfate accumulé (durée)
P25	—	—	0,10	—	11 % (1120 min)
TiNTC	—	—	0,11	—	19 % (1220 min)
(10% WO ₃ /TiNTC)C	0,08	0,09	0,10	1,08	20 % (1170 min)
(4% WO ₃ /TiNTC)C	0,09	0,06	0,03	0,54	2 % (470 min)
Catalyseur	Zn/Ti Avant Test	Zn/Ti Après Test	S/Ti Après Test	S/Zn Après Test	% de sulfate accumulé (durée)
(4% ZnO/TiNTC)C	0,13	0,16	0,11	0,66	6 % (1250 min)

Tableau III. C-5 : Rapports atomiques de surface pour les catalyseurs P25, TiNTC et les nanotubes modifiés avec WO₃ ou ZnO avant et après test photocatalytique de dégradation d'H₂S sous illumination solaire. Le pourcentage de sulfate en surface du catalyseur en fin de test est calculé à partir de l'évolution du rendement en sulfate.

Le **Tableau III. C-5** présente les rapports atomiques de surface déterminés avant et après test pour les différents photocatalyseurs testés. Tout d'abord, il est essentiel de relever que les nanotubes **TiNTC** permettent d'accumuler des quantités beaucoup plus importantes de sulfates que le **TiO₂ P25**, en raison d'une surface spécifique nettement plus élevée. Ceci se traduit par un rapport S/Ti identique pour les deux catalyseurs, alors que les nanotubes contiennent deux fois plus de sulfates que **TiO₂ P25**, et possèdent un rendement en sulfates plus élevé.

On peut aussi noter que la présence de 10 % de WO₃ dans les nanotubes (**10% WO₃/TiNTC**)C (imprégnation réalisée sur les nanotubes séchés) ne modifie pas le rapport S/Ti après réaction, pour des teneurs en sulfates identiques (environ 19-20 %). Le dépôt de sulfates sur le titane n'est donc pas influencé significativement par la présence du WO₃, tandis que ce dépôt semble impacter de la même manière le tungstène que le titane, avec des rapports W/Ti identiques avant et après test.

En revanche, le dépôt de sulfates semble être très différent sur le catalyseur (**4% WO₃/TiNTC**)C, puisque environ 10 fois moins de sulfates (le catalyseur étant peu actif) ne diminue que par 3 le rapport S/Ti, et que par 2 le rapport S/W. Ceci semble indiquer que le titane et le tungstène sont particulièrement affectés par le dépôt de sulfates dans le cas du catalyseur où les nanotubes sont pré-calcinés avant imprégnation du sel de tungstène, et ce même pour la très faible teneur en sulfates de 2 %.

Dans le cas du catalyseur (**4% ZnO/TiNTC**)C, on peut noter que la présence de 4 % de ZnO ne modifie pas le rapport S/Ti après test par rapport aux nanotubes non modifiés (**TiNTC**). Par contre, un faible pourcentage de sulfates accumulées (6 %, en raison de la faible activité du catalyseur) conduit au même rapport S/Ti après test que le catalyseur **TiNTC** non modifié, ce qui signifie une dispersion bien plus faible des sulfates en surface.

Partie IV : Discussion générale

Dans cette dernière partie, nous ferons tout d'abord une synthèse et une analyse des principaux résultats et faits marquants obtenus dans les Partie II-*Elaboration et caractérisations des photocatalyseurs avant test* et Partie III-*Tests photocatalytiques d'élimination de la MEC et d'H₂S et caractérisations après tests*. Puis nous tenterons de les interpréter, d'établir une corrélation entre les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés et leurs propriétés photocatalytiques en proposant des schémas de sites et de mécanismes réactionnels.

A. Synthèse de la Partie II : Elaboration et caractérisations des photocatalyseurs avant test

Les caractérisations détaillées de volume, de surface et optiques des nanotubes de TiO₂ et de la référence P25, modifiés avec WO₃ ou ZnO, nous ont permis de mettre en avant les principaux points suivants :

Les nanotubes de TiO₂ obtenus par la synthèse hydrothermale sont des matériaux principalement mésoporeux qui possèdent des surfaces spécifiques importantes de l'ordre de 350 m²/g et qui se présentent sous forme de pelotes relativement agrégées, avec une morphologie tubulaire caractérisée par des longueurs de quelques centaines de nanomètres, des diamètres d'une quinzaine de nanomètres et des épaisseurs de parois de quelques nanomètres. La paroi de ces tubes est constituée de feuillets et est cristallisée dans une structure de type TiO₂(B), sans toutefois exclure la présence d'une phase anatase. Lors du traitement thermique de calcination à 350 °C, les distributions poreuses révèlent une légère augmentation du diamètre interne pour une épaisseur de paroi d'environ 4-5 nm, cette dernière grandeur étant également confirmée par les observations de MET. Cette calcination semble également être accompagnée par une légère cassure des tubes qui entraîne leur raccourcissement.

Une calcination à 350 °C permet de maintenir une surface spécifique très importante, sans toutefois augmenter énormément la cristallinité de TiO₂. A partir d'une température de calcination de 380 °C, on assiste à une détérioration de la morphologie tubulaire, également confirmée par une baisse conséquente de la surface spécifique. On peut également noter qu'une calcination à 380 °C ne conduit pas à une meilleure cristallinité des tubes. Les analyses XPS nous ont permis de constater qu'en termes de chimie de surface de ces matériaux, la calcination conduit principalement à une déshydroxylation partielle de la surface.

Ces matériaux absorbent presque exclusivement dans l'UV-A, avec cependant une légère traîne dans le tout début du visible.

Mis en suspension aqueuse, les nanotubes qu'ils sont juste séchés ou calcinés ont un point isoélectrique proche de 3,2. Les mesures de charges de surface par zétamétrie nous ont conduits à travailler à des pH proches de 6 pour limiter leur agglomération avant de réaliser le dépôt sur le photoréacteur.

La modification des nanotubes avec WO₃ ne change pas leur caractère mésoporeux. La surface spécifique élevée des nanotubes ne commence à être affectée par le dépôt de WO₃ qu'au delà de 18% en masse et la diminution relative est conséquente pour 48 %, même si l'on conserve cependant une surface spécifique élevée de 160 m²/g. Les distributions poreuses nous indiquent un dépôt non sélectif aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur des tubes, le dépôt à l'extérieur se situant préférentiellement au niveau de l'enchevêtrement des tubes. Dans l'hypothèse du modèle d'une monocouche compacte on peut supposer que l'espèce unitaire « WO₃ » (que l'on désigne souvent abusivement par « molécule de WO₃ ») occupe 23 Å² et que dans le cas d'un dépôt non sélectif à l'intérieur et à l'extérieur des tubes, une monocouche correspond à environ 35 % en masse de WO₃. Il faut mentionner le fait qu'une imprégnation des tubes séchés avec le sel précurseur permet de préserver considérablement le matériau de la dégradation des tubes lorsqu'ils sont calcinés ultérieurement à 380 °C. Réaliser l'imprégnation sur les tubes déjà calcinés conduit à une diminution un peu plus importante du volume poreux issu de l'enchevêtrement des tubes.

Après calcination à 350 °C, les cristallites de WO₃ ne sont mises en évidence par DRX qu'à partir de 48% massique et présentent des tailles moyennes d'environ 25 nm. En termes de cristallinité de WO₃, celle-ci est améliorée lorsque l'imprégnation est réalisée sur les nanotubes déjà cristallisés. En supposant que la cristallisation des espèces tungstates précurseurs en WO₃ est plus difficile lorsque l'interaction avec le support est forte, ces observations suggèrent une interaction plus faible entre les espèces tungstates et les nanotubes cristallisés qu'entre les espèces tungstates et les nanotubes justes séchés. On note par ailleurs qu'une calcination finale à 380 °C n'améliore pas la cristallinité de WO₃.

L'étude par l'XPS des matériaux WO₃/TiNT révèlent que l'environnement chimique superficiel du titane n'est pas énormément perturbé, mais varie tout de même suivant le mode d'imprégnation. D'après l'étude de l'environnement de l'oxygène, nous pouvons supposer que l'interaction entre les particules de WO₃ et la surface de TiO₂ dépend fortement du mode de dépôt : elle se fait par déshydroxylation (rupture de liaisons HO–Ti) au profit de la formation de liaisons O–W pour une imprégnation réalisée sur les nanotubes séchés et principalement par diminution du nombre de liaisons O–Ti au profit des liaisons O–W pour une imprégnation réalisée sur les nanotubes calcinés. Quant à l'environnement chimique de surface du tungstène, il ne dépend ni de la nature du dépôt, ni de la teneur en WO₃.

L'évolution des rapports atomiques de surface W/Ti nous indique que le dépôt sur les nanotubes déjà calcinés pourrait se faire selon un modèle consistant à déposer les espèces tungstates de manière progressive et homogène pour construire une monocouche avant de construire les multi-couches successives. Le dépôt sur les nanotubes séchés ne semble pas suivre le modèle précédent et on assisterait plutôt à une construction de couches successives ou multi-couches sans couverture préalable d'une monocouche.

Les composites WO₃/TiNT montrent une absorption déplacée vers le début du visible, ce déplacement augmentant légèrement avec la teneur en WO₃. Le mode de dépôt n'a pas d'influence sur l'absorption des matériaux, ni la température de calcination finale de 350 ou 380 °C.

Mis en suspension, ces photocatalyseurs présentent des PIE plus acides que le support TiNT ou TiNTC, avec une acidité de surface qui augmente globalement avec la teneur en WO₃, ceci quel que soit le mode de dépôt.

La modification des nanotubes avec ZnO n'affecte pas leur caractère mésoporeux. Néanmoins, la surface spécifique est davantage altérée par le dépôt de ZnO que par celui de WO₃ à teneurs équivalentes. Selon l'hypothèse du modèle d'une monocouche compacte et avec l'hypothèse que la surface occupée par l'espèce unitaire « ZnO » (que l'on désigne souvent abusivement par « molécule de ZnO ») est d'environ 7Å² (densité surfacique de 0,20 g ZnO/100 m²), la monocouche théorique devrait être obtenue pour une teneur d'environ 40 % ZnO/TiNT. L'analyse détaillée de la distribution poreuse nous apprend cependant que le dépôt des particules de ZnO est plus sélectif et qu'il se fait principalement à l'extérieur des tubes au niveau des enchevêtrements, plutôt qu'à l'intérieur. Par conséquent, un équivalent de monocouche correspond à des teneurs massiques bien plus faibles

Après calcination finale à 350°C, aucune phase cristallisée associée à ZnO n'apparaît. Il faut cependant mentionner que la concentration la plus importante en ZnO a été limitée à 10 % massique. Cette absence de pics de diffraction provenant de ZnO pourrait être due à une taille de cristallites trop petite ou à leur non cristallinité. La modification avec ZnO n'affecte pas le support qui conserve sa structure TiO₂ (B), éventuellement associée à une phase anatase.

Les images de MET nous permettent d'observer la présence de particules de ZnO, même à des teneurs de 4 et 10 % massique. Elles semblent plus petites, ce qui pourrait être en accord avec l'absence de pics de diffraction en DRX, plus finement dispersées et de manière plus homogène, que les particules de WO₃ déposées sur les tubes.

L'analyse des compositions de surface par XPS nous indique clairement que dans le cas d'un dépôt réalisé sur les nanotubes séchés et pour des teneurs à partir de 4% en ZnO, l'environnement chimique du titane est fortement modifié par l'apparition d'une contribution supplémentaire attribuée à la formation d'espèces « titanates de zinc », Zn_xTiO_y, superficielles. Dans ce cas, l'environnement chimique du zinc est aussi affecté par le support TiO₂ et la présence d'espèces titanates de zinc y est également confirmée. Elles sont mises en évidence par la formation de liaisons Ti–O–Zn et nécessitent la rupture de liaisons O–Ti, plutôt que par échange avec des groupements hydroxyles de surface. En parallèle, le spectre de l'oxygène révèle une diminution de la contribution des liaisons O–Ti au profit de celle des liaisons O–Zn lorsque la teneur en ZnO augmente. Cette phase titanate de zinc n'est pas observée lorsque le sel de zinc est imprégné sur le support déjà calciné TiO₂ (B).

Les composites ZnO/TiNT ne montrent aucun déplacement d'absorption par rapport aux

nanotubes non modifiés.

Mis en suspension, leur surface est plus basique que celle des nanotubes, mais le PIE ne dépasse jamais 4,2, bien en dessous du PIE de ZnO massif.

La modification de P25 avec WO₃ conduit à l'existence d'une phase cristallisée de WO₃ à partir de 18 % massique avec une taille moyenne de cristallites d'environ 26 nm. Comme pour les nanotubes, l'observation de WO₃ cristallisé se fait aussi à des teneurs supérieures à celle d'un équivalent de monocouche. Néanmoins, même si les tailles de cristallites de WO₃ sont identiques, que ce soit pour un dépôt sur P25 ou sur les nanotubes, on note une structure monoclinique lorsqu'elles sont déposées sur P25 et hexagonale sur les nanotubes. Une différence d'interaction avec la surface du support ont été proposées pour expliquer les différences de comportement par rapport aux nanotubes.

D'après les études XPS, on peut avancer l'hypothèse que le dépôt de WO₃ sur le support P25 se fait principalement par échange anionique avec les groupements hydroxyles de surface. L'évolution des rapports atomiques de surface W/Ti nous indiquent un recouvrement progressif par les espèces tungstates jusqu'à atteindre une monocouche, avant de se déposer sous forme de multi-couches. Nous avons ainsi pu confirmer que l'équivalent d'une monocouche sur P25 était proche de 8 % massique de WO₃.

La modification de P25 avec ZnO conduit à l'obtention d'une phase cristallisée de ZnO de structure hexagonale à partir de 10 % massique avec une taille moyenne de cristallites d'environ 25 nm.

L'étude des compositions de surface fait également apparaître la formation d'espèces superficielles de titanates de zinc qui affectent à la fois l'environnement chimique du titane et celui du zinc. Là aussi, comme dans le cas des nanotubes de TiO₂, l'apparition de ces espèces est accompagnée d'une disparition partielle des liaisons O-Ti au profit de la formation de liaisons O-Zn.

Il est important de souligner que la formation de ces espèces, témoins d'une interaction forte entre les particules déposées et le support (quel que soit le support, P25 ou les nanotubes de TiO₂), est spécifique à ZnO et n'a jamais été observée avec WO₃, pour lequel la formation par exemple de titanates de tungstène n'a pas été mise en évidence.

Néanmoins, la particularité du support P25 est la mise en évidence de deux types de titanates de zinc, alors qu'une seule avait été observée sur les nanotubes.

La valeur de la monocouche est atteinte pour environ 9 % ZnO/P25, ce qui correspond à notre échantillon le plus chargé.

Les photocatalyseurs ZnO/P25 ne montrent aucune modification de l'absorption de la lumière par rapport au support P25.

B. Synthèse de la Partie III : Tests photocatalytiques et caractérisations après tests

La Partie III, consacrée à la réactivité des familles de photocatalyseurs WO_3/TiNT , ZnO/TiNT et de leurs homologues $\text{WO}_3/\text{P25}$ et $\text{ZnO}/\text{P25}$ vis-à-vis de la photo-oxydation des deux types de polluants, la Méthyléthylcétone (MEC) et le sulfure de dihydrogène (H_2S), complétée par des caractérisations de surface et de volume post-test, nous ont permis de mettre en avant les principaux points suivants :

1. Pour la dégradation photocatalytique de la Méthyléthylcétone

1.1. La photodégradation de la MEC

1.1.1. Sous irradiation UV-A

Sous irradiation UV-A, il est nécessaire de calciner les nanotubes, les nanotubes juste séchés, TiNT, ne présentant que des performances médiocres. Seuls les nanotubes calcinés produisent du CO_2 résultant de la minéralisation complète du polluant.

La modification des nanotubes avec WO_3 conduit à des comportements différents selon le mode de préparation ou d'imprégnation et la teneur en WO_3 . Globalement, l'allure de la conversion est identique pour tous les matériaux, à savoir une conversion maximale plus ou moins importante, suivie d'une désactivation plus ou moins prononcée.

La série (WO_3/TiNTC)C présente de meilleures activités comparée à la série (WO_3/TiNT)C, soulignant ainsi l'importance d'une imprégnation du sel et donc d'un dépôt de WO_3 sur des nanotubes déjà calcinés. Globalement, les matériaux qui présentent la meilleure conversion maximale présentent aussi la durée de conversion maximale la plus importante, la meilleure conversion stabilisée, les meilleures sélectivités en CO_2 et par conséquent les meilleurs taux de minéralisation stabilisés. Ces conversions maximales sont aussi accompagnées de sélectivités maximales, mais sur des durées plus faibles. Dans la série la plus active, seuls les catalyseurs avec 4 et 18% WO_3 sont plus actifs que les nanotubes calcinés non modifiés, TiNTC, le comportement le plus remarquable étant relevé pour (**4% WO_3/TiNTC**)C avec une conversion stabilisée de 93% et une sélectivité en CO_2 de 68 %. Ce dernier échantillon est le plus performant à la fois en conversion et durée de conversion maximales, en conversion stabilisée, en production de CO_2 et en taux de minéralisation.

Globalement, et quel que soit le mode d'imprégnation, on note une diminution de la sélectivité en CO_2 et du rendement de minéralisation en augmentant la teneur en WO_3 .

L'étude de l'influence de la température de calcination finale après imprégnation montre que les matériaux ayant subi une calcination finale à 350 °C sont plus actifs en termes de conversion et de durée de conversion maximales, de conversion stabilisée et de taux de minéralisation.

La modification des nanotubes avec ZnO conduit à des activités plus faibles que les nanotubes modifiés avec WO_3 et n'améliore en rien les performances des nanotubes calcinés TiNTC, ceci quels que soient le mode de dépôt et la teneur en ZnO, même si on peut observer, pour les teneurs les plus faibles, des sélectivités en CO_2 un peu plus importantes. Néanmoins, cette sélectivité diminue avec l'augmentation de la teneur en ZnO. Malgré tout, les performances sont un peu plus élevées pour la série (ZnO/TiNTC)C que pour la série (ZnO/TiNT)C.

On note également que les taux de minéralisation sont plus faibles que pour les photocatalyseurs WO_3/TiNT et que les matériaux ZnO/TiNT subissent une désactivation bien plus prononcée que leurs homologues WO_3/TiNT .

Les photocatalyseurs P25 et $\text{WO}_3/\text{P25}$ présentent tous des performances plus élevées que les matériaux TiNT, TiNTC et que les familles WO_3/TiNT et ZnO/TiNT, aussi bien au niveau des conversions qu'au niveau de la sélectivité et du rendement de minéralisation en CO_2 . Par ailleurs, le rendement en CO_2 diminue quand la quantité de WO_3 augmente. En parallèle, l'augmentation de la teneur en WO_3 favorise la hausse du déficit en carbone, donc le dépôt de produits carbonés à la surface des échantillons.

Contrairement aux familles WO_3/TiNT et ZnO/TiNT, les allures des courbes de conversion ne sont pas du tout les mêmes car les conversions et les sélectivités sont stables dès le début du test, ces matériaux ne subissant aucune désactivation au cours du temps.

Les photocatalyseurs ZnO/P25 montrent des activités quasi-nulles et n'ont, par conséquent, pas été étudiés en détail.

1.1.2. Sous irradiation solaire (UV-A + visible)

Sous irradiation solaire, comme pour une activation sous UV-A, on note la nécessité de calciner les nanotubes, les nanotubes non calcinés présentant des activités très faibles.

La modification des nanotubes avec WO_3 . L'ajout de WO_3 ne permet pas d'améliorer les propriétés des nanotubes calcinés TiNTC, à l'exception de l'échantillon (18% WO_3/TiNT)C qui conduit à une conversion stabilisée plus importante. De même, à l'exception du matériau (18% WO_3/TiNT)C, la méthode de dépôt n'a pas beaucoup d'incidence sur la conversion stabilisée, cette dernière demeurant faible. Le photocatalyseur le plus actif, (18% **WO_3/TiNT**)C développe de loin les meilleures performances photocatalytiques avec une conversion stabilisée de 19 %.

Il est important de noter que le CO_2 n'a jamais été détecté sur les échantillons TiNT, TiNTC et WO_3/TiNT , ce qui signifie soit que (i) les maxima de diminution de la concentration de la MEC relevés en début de test ne correspondent vraisemblablement pas à une dégradation, par oxydation, de la MEC mais plutôt à une modification de l'équilibre d'adsorption/désorption due à l'activation lumineuse, soit que (ii) tous les produits intermédiaires carbonés issus d'une possible photo-oxydation de la MEC restent adsorbés à la surface des catalyseurs et empoisonnent la surface sans pouvoir être oxydés à leur tour en CO_2 , soit que (iii) le CO_2 formé se transforme en carbonates, ce qui peut aussi expliquer la forte désactivation.

L'étude de l'influence de la température de calcination finale après imprégnation réalisée sur les deux séries, mais limitée aux deux teneurs 10% WO₃/TiNT et 18% WO₃/TiNT, révèle un faible impact au niveau des performances photocatalytiques.

La modification des nanotubes avec ZnO conduit à des activités maximales et stabilisées plus faibles que pour TiNTC, pour arriver à des conversions stabilisées quasi nulles, ceci indépendamment de la teneur en ZnO.

Les photocatalyseurs P25 et WO₃/P25. Globalement, la modification de P25 avec WO₃ permet d'améliorer considérablement ces performances aussi bien en ce qui concerne les conversions maximales que stabilisées. Les échantillons WO₃/P25 présentent des comportements complètement différents de celui des catalyseurs TiNTC, WO₃/TiNT et ZnO/TiNT, à savoir des activités initiales toujours plus faibles n'excédant pas 35 %, mais avec la particularité de ne présenter que de faibles désactivation, voire nulles lorsqu'on augmente la teneur en WO₃. Par contre, la sélectivité en CO₂ diminue systématiquement en augmentant la teneur en WO₃ pour arriver à des sélectivités nulle au-delà de 18% de WO₃. Malgré tout, cela n'affecte pas la conversion et aucune désactivation n'est relevée. Le matériau le plus efficace en termes de conversions maximale et stabilisée et de rendement de minéralisation est le catalyseur 4% WO₃/P25.

1.2. Les caractérisations après test

1.2.1. Sous irradiation UV-A

L'XPS nous donne des informations à plusieurs niveaux. **Les nanotubes séchés** montrent un décalage d'énergie de liaison du Ti⁴⁺ non négligeable de 0,6 eV vers les hautes énergies, témoin d'une modification de l'environnement chimique de Ti⁴⁺, due à des espèces plutôt électro-attractives. **Pour les nanotubes calcinés TiNTC**, ce décalage est moindre (0,2-0,3 eV) et non représentatif.

Si les spectres du Ti⁴⁺ et du W⁶⁺ n'ont pas vraiment été modifiés par la réaction photocatalytique, l'analyse des spectres O1s des différents catalyseurs nous donne des indications intéressantes. En effet, les échantillons qui présentaient les conversions et les sélectivités en CO₂ les plus faibles sont ceux pour lesquels les contributions au signal O1s sont les plus affectées. Ainsi, le catalyseur TiNT voit surtout sa contribution O–H diminuer considérablement (d'un facteur deux), au bénéfice d'une augmentation de ses contributions O–Ti et H₂O adsorbée. Nous pouvons attribuer ces observations à une consommation des groupements hydroxyles de surface ou à leur empoisonnement au cours de la réaction, ce qui explique la faible conversion. Ce raisonnement peut être transféré aux matériaux WO₃/TiNT, pour lesquels on assiste à une diminution de moitié de ces groupements O–H, alors que la contribution O–W reste quasiment identique. Ce dernier point signifie que ces sites de WO₃ ne sont aucunement affectés par la réaction photocatalytique. On peut également noter que la

diminution des groupements O–H se traduit également par une augmentation de la contribution O–Ti, confirmant ainsi la déshydroxylation exclusive des sites de TiO₂. On remarque aussi que le catalyseur TiNTC, parmi les plus actifs, ne présente aucune évolution des contributions O–Ti et O–H de surface. Cette observation est à corrélérer avec la très forte activité, la très forte sélectivité en CO₂ et la très faible désactivation de ce matériau.

Les rapports atomiques de surface W/Ti sont constants, quel que soit le mode de dépôt ou la teneur en WO₃, ce qui signifie qu'aucun résidu ou molécules adsorbées n'affectent préférentiellement les sites TiO₂ ou WO₃. Il est important de noter que si des intermédiaires ou produits de réaction sont adsorbés en surface après test, ils sont certainement évacués lors de la mise sous ultra vide des échantillons, ce qui n'est pas le cas d'espèces carbonates.

Par conséquent, nous pouvons ainsi avancer l'hypothèse que, pour les photocatalyseurs les moins actifs (TiNT et 48% WO₃/TiNT), la réaction de photo-oxydation sous UV-A de la MEC ne conduit pas à un empoisonnement préférentiel des sites du TiO₂ ou de WO₃ par des intermédiaires organiques ou des espèces carbonates, mais plutôt à la consommation des groupements Ti–OH de surface. Dans ce cas, suivant le nombre et la nature des sites Ti–OH, leur «régénération» par l'humidité ambiante serait limitée.

Les photocatalyseurs P25 et WO₃/P25. Le catalyseur P25 ne présente aucune modification de l'énergie de liaison de Ti⁴⁺. Avec l'augmentation de la teneur en WO₃, on note cependant des décalages d'énergie vers les hautes énergies, décalages qui augmentent avec la teneur en WO₃ et qui témoignent d'un environnement chimique perturbé par des espèces électro-attracteurs. Cette évolution peut être corrélée avec la diminution de la sélectivité en CO₂ à mesure que l'on augmente la teneur en WO₃. L'environnement chimique de W⁶⁺ n'est, quand à lui, pas perturbé, comme le prouve les énergies de liaisons inchangées des spectres de W⁶⁺ avant et après test.

L'analyse des spectres de l'O1s nous révèle des informations intéressantes, tout comme sur les échantillons à base de nanotubes. Sur P25, la réaction photocatalytique a pour conséquence de diminuer la proportion de groupements O–H de surface (qui passe de 35 à 22 %), en faveur de la contribution O–Ti. Cette déshydroxylation est néanmoins moins conséquente que sur les matériaux TiNT et surtout ne conduit pas à une détérioration de l'activité qui reste stable, ce qui laisserait supposer que (i) soit les sites principalement impliqués sont les sites Ti⁴⁺ plutôt que Ti–OH, (ii) soit que les groupements O–H consommés se «régénèrent» aisément. Même pour la teneur la plus forte en WO₃ (8%), pour laquelle la diminution de la contribution O–H devient encore plus importante après test (en partant déjà d'une densité de sites Ti–OH plus petite du fait que le dépôt de WO₃ se fait par échange avec les groupements hydroxyles), on maintient une activité toujours aussi importante et stable que pour P25. On peut ainsi avancer l'hypothèse que, contrairement aux nanotubes, les sites impliqués sur ces matériaux sont les sites Ti⁴⁺ plutôt que Ti–OH. De plus, ces sites ne semblent pas affectés par la réaction photocatalytique, car le CO₂ ou des intermédiaires organiques s'en désorbent plus facilement. Cependant, de même que sur les systèmes à base de nanotubes, la teneur en WO₃ impacte la sélectivité en CO₂, certainement par une adsorption plus forte.

La modification, après test, des profils **ATG** (entre 200 et 400°C) des catalyseurs à base **de nanotubes de TiO₂** et de **la famille WO₃/TiNT** peut être la cause de deux effets antagonistes (i) une perte de masse due à l'accumulation d'intermédiaires ou de produits de réaction, phénomène accompagné (ii) d'une limitation de la déshydroxylation de surface par rapport aux catalyseurs frais. On constate également que cette modification est d'autant plus marquée que le rendement de minéralisation diminue et que par conséquent le rendement en déficit en carbone augmente.

La modification des nanotubes avec ZnO conduit aux mêmes effets antagonistes observés avec les nanotubes modifiés avec WO₃. Néanmoins, dans le cas des catalyseurs, pour lesquels nous avons mis en évidence la présence d'espèces titanates de zinc Zn_xTiO_y (c'est-à-dire les catalyseurs pour lesquels l'imprégnation est réalisée sur les nanotubes séchés), on note la présence d'une perte de masse supplémentaire entre 600 et 750 °C, qui pourrait provenir d'intermédiaires ou de produits de réaction adsorbés sur cette phase.

Les catalyseurs P25 et WO₃/P25 n'ont que de très faibles pertes de masse après test, ce qui pourrait expliquer les faibles rendements en déficit en carbone mesurés et la stabilité des performances sous flux.

2. Pour la dégradation photocatalytique du sulfure de dihydrogène

2.1. La photodégradation de H₂S

2.1.1. Sous irradiation UV-A

Sous irradiation UV-A, les nanotubes de TiO₂ calcinés TiNTC présentent les performances les plus élevées parmi tous les catalyseurs testés, P25, WO₃/P25, ZnO/P25, ZnO/TiNT et WO₃/TiNT. Ils permettent d'obtenir une conversion totale (100%) pendant 600 min sous flux accompagnée d'une sélectivité en SO₂ nulle pendant environ 1000 min sous flux, ce qui permet d'obtenir un taux d'élimination du soufre de 100 % pendant ce même laps de temps. La réaction voit sa sélectivité en SO₂ augmenter modérément sous flux pour se maintenir à environ 30% après 600 min sous flux, ce qui permet au taux d'élimination du soufre d'être maintenu à un très bon niveau, *i.e.* environ 70 %.

La modification des nanotubes avec WO₃ conduit à une baisse de conversion de l'H₂S, surtout visible en début de test - où la présence de WO₃ nécessite une durée plus longue pour parvenir à une conversion totale – et sur le catalyseur chargé à 18% en WO₃. La présence de WO₃ occasionne également une augmentation de la sélectivité en SO₂, ce qui engendre au final une diminution importante du taux d'élimination du soufre. Cependant, les performances obtenues ne peuvent être directement corrélées à la teneur en WO₃ et ceci résulte probablement de l'influence de différents effets antagonistes tels que (i) l'adsorption d'une molécule comme l'H₂S qui est probablement très influencée par la nature de la surface du

photocatalyseur, (ii) les performances intrinsèques des composites (WO_3/TiNT)C mais aussi (iii) l'importance de la surface spécifique du photocatalyseur pour une réaction conduisant à un produit final d'oxydation non gazeux, à l'inverse du CO_2 dans le cas de la MEC.

L'influence du mode d'imprégnation, étudiée uniquement avec 4 % WO_3 , indique que l'imprégnation sur les tubes séchés conduit à des matériaux nettement plus actifs que ceux préparés par imprégnation sur les nanotubes déjà calcinés, à la fois en termes de conversion d' H_2S , de sélectivité en SO_2 et donc de taux d'élimination du soufre. En effet, le photocatalyseur (WO_3/TiNTC)C avec seulement 4 % de WO_3 montrent les performances en dégradation d' H_2S les plus faibles de l'ensemble des photocatalyseurs testés sous irradiation UV-A.

La modification des nanotubes avec ZnO ne permet pas d'améliorer les performances des photocatalyseurs pour la dégradation de l' H_2S , qui demeure dans l'ensemble la plus efficace avec le photocatalyseur TiNTC non modifié. On peut noter par ailleurs que les performances en termes de taux d'élimination du soufre sont globalement plus élevées lorsque l'imprégnation du sel de zinc est réalisée sur les nanotubes déjà calcinés.

Les photocatalyseurs P25 et $\text{WO}_3/\text{P25}$. La référence P25 présente en début de test une conversion de l' H_2S de 100% et une élimination totale du soufre, mais pour des durées beaucoup plus courtes que celles observées sur les nanotubes TiNTC (200 min contre au moins 600 min pour la conversion, et 30 min contre 100 min pour le taux d'élimination du soufre), pour ensuite se désactiver en continu sous flux et pour atteindre une conversion de 91 % après 600 min de test, et un taux d'élimination du soufre de 68 %, semblable à ce qui est observé sur les nanotubes TiNTC. La modification avec WO_3 est globalement néfaste aux performances, et d'autant plus qu'on augmente la concentration en WO_3 ; cela se traduit par une diminution de la conversion et par une désactivation nettement plus marquée. Par contre, la présence de WO_3 semble bénéfique à la sélectivité en SO_2 qui est plus faible que sur P25 nu, ce qui permet, dans le cas de l'échantillon 1% $\text{WO}_3/\text{P25}$ pour lequel la perte de conversion n'était pas trop marquée, d'obtenir au final un taux d'élimination du soufre légèrement amélioré par rapport à la référence P25.

La modification de P25 par ZnO a pour conséquence un effet encore plus néfaste que celui observé avec les nanotubes, effet négatif qui augmente avec la teneur en ZnO et qui se traduit par une conversion et par un taux d'élimination du soufre plus faibles, ainsi que par une désactivation plus marquée en fonction du temps sous flux. A noter que seul l'échantillon 0,5% ZnO/P25 permet d'améliorer légèrement le taux d'élimination du soufre en début de test.

2.1.2. Sous irradiation solaire (UV-A+visible)

Sous irradiation solaire, les nanotubes calcinés TiNTC continuent à révéler une bien meilleure activité que P25, et permettent d'obtenir une conversion de l' H_2S de 90% après 1000 min de test sous flux, alors que la référence P25 se désactive à hauteur de 26% après le même laps de temps sous flux. En revanche, la réaction est moins sélective envers les sulfates

avec les nanotubes TiNTC par rapport à P25 (sélectivité en SO₂ de 60 % contre 18 %). Ceci se traduit malgré tout par la supériorité des nanotubes TiNTC en termes de taux d'élimination du soufre (60 % en début de test, et encore 40 % après 1000 min sous flux, contre environ 25 % avec P25).

La modification des nanotubes avec WO₃, comme sous irradiation UV-A, n'améliore pas les performances des nanotubes TiNTC. Tout au plus, l'échantillon (10% WO₃/TiNT)C permet-il d'atteindre légèrement plus rapidement des performances analogues en dégradation d'H₂S à celles obtenues sur les nanotubes TiNTC non modifiés. En revanche, le mode d'imprégnation/dépôt semble très important, puisqu'on peut relever que les performances chutent drastiquement lorsque l'imprégnation du sel de tungstène est réalisée sur les nanotubes TiNTC déjà calcinés, la conversion d'H₂S ne dépassant pas 20 % dans ce cas, tandis que le taux d'élimination du soufre, de 20 % en début de test, diminue très rapidement pour ne plus être que de 6 % après 500 min sous flux.

La modification des nanotubes avec ZnO. Le catalyseur (4%ZnO/TiNTC)C, qui était caractérisé, sous lumière UV-A, par un taux d'élimination du soufre de 100 % pendant la durée la plus longue, se désactive rapidement sous irradiation solaire en début de test. En ce qui concerne les modifications de P25, **le photocatalyseur 1% WO₃/P25** qui était l'échantillon le plus efficace de la série WO₃/P25 sous activation UV-A, ne présente pas d'intérêt particulier sous irradiation solaire, avec globalement des performances légèrement inférieures à celles obtenues sur P25. Le même constat peut être réalisé avec **le photocatalyseur 0,5%ZnO/P25**, pour lequel on avait relevé les meilleures activités sous irradiation UV-A, et qui n'est pas plus performant que P25 en activation solaire, en montrant des performances globalement analogues à celles observées sur P25.

2.2. Les caractérisations après test

2.2.1. Sous irradiation UV-A

L'XPS nous donne des informations à plusieurs niveaux. L'analyse des spectres révèle à la fois certaines caractéristiques générales à l'ensemble des photocatalyseurs, mais également des spécificités propres à certains photocatalyseurs.

De manière générale, quel que soient le type d'irradiation UV-A ou solaire ainsi que la nature du photocatalyseur, à base de P25 ou de nanotubes, modifiés ou non avec WO₃ ou ZnO, la présence de sulfates à la surface du photocatalyseur après test est caractérisée par une double signature directe :

- sur le spectre *O1s*, on observe l'apparition d'une **contribution supplémentaire attribuée aux liaisons O-S des espèces sulfates**, identique à celle observée après oxydation photocatalytiques de molécules organosoufrées (mercaptans, sulfure d'alkyle, etc...). Cette contribution s'ajoute à celles de Ti⁴⁺ de la liaison Ti-O, des groupements O-H, des liaisons O-W ou O-Zn le cas échéant...).

- sur le spectre *S2p*, on observe un signal sous la forme d'un doublet à des énergies de liaison correspondant à du soufre à l'état S^{6+} , et correspondant aux **espèces sulfates formées lors de la dégradation de H_2S** . Evidemment, le signal observé est d'autant plus intense que le pourcentage de soufre accumulé en surface lors du test est conséquent, mais de manière générale, le spectre *S2p* est relativement moyennement résolu. Ainsi, il n'est pas possible de pouvoir totalement affirmer que le doublet correspond à une espèce sulfate (couplage spin-orbite), à des sulfates avec différents modes de coordination avec la surface ou à l'appariation de polysulfates par condensation des sulfates formés. On peut noter cependant que l'échantillon (10% ZnO/TiNTC)C – qui est le seul échantillon à présenter après test l'apparition d'une phase titanate en quantité suffisamment importante pour être détectée sans ambiguïté en plus de la phase oxyde supportée initiale – possède en surface **deux types de sulfates différents**, que l'on peut donc relier à des sulfates adsorbés sur la phase ZnO et sur la nouvelle phase titanate formée lors de la réaction.

Sur quelques échantillons, précisés ci-dessous, la présence des sulfates après test se traduit – non plus seulement par une interaction entre les sulfates et la surface –, mais par l'apparition d'une contribution supplémentaire sur le spectre *Ti2p* ou *W4f*, correspondant respectivement à la formation sous flux de liaisons **Ti–O–S** ou **W–O–S**.

De manière générale, la réaction de dégradation de l' H_2S n'occasionne pas la transformation en surface de Ti^{4+} en Ti^{3+} , malgré le caractère réducteur de la molécule d' H_2S , que cela soit pour les catalyseurs bien cristallisés à base de P25 ou pour ceux à base de nanotubes, qui pourtant possèdent une cristallinité plus faible, et donc pourrait être plus réactifs. Sous irradiation UV-A, seul le photocatalyseur 1%ZnO/P25 voit l'apparition d'une nouvelle contribution attribuée à la formation de liaisons Ti–O–S sous flux, que l'on pourrait attribuer également à une signature des espèces sulfates (même si non visible sur le spectre *S2p* en raison de la mauvaise définition du signal). Ces liaisons pourraient être présentes également sur le catalyseur chargé à 0,5% en ZnO, mais non observée en raison de la très faible teneur en zinc.

La présence des sulfates en surface après test se caractérise **pour certains échantillons par un décalage vers les énergies plus élevées de certaines contributions**, en raison du caractère électro-attracteur des espèces sulfates.

- Ce décalage met en évidence l'existence d'une interaction entre les sulfates formés et la surface, et nous renseigne également sur la localisation des espèces sulfates. Sur le catalyseur de référence P25, ce décalage pour la contribution du Ti^{4+} sur le spectre *Ti2p*, est de 0,4 eV vers les hautes énergies, signature d'une interaction entre les sulfates et le Ti^{4+} . Dans le cas du catalyseur 4% WO_3 /P25, un décalage analogue est observé pour la contribution Ti^{4+} sur le spectre *Ti2p*, de même que sur les contributions W^{6+} ($W-O$) et *Ti3p* enregistrées sur le spectre de la zone spectrale du *W4f*. Ceci signifie que les sulfates formés sont en interaction à la fois avec les sites Ti^{4+} et W^{6+} , ou bien que deux types de sulfates existent (sans que l'on puisse les différencier sur le spectre *S2p*).

- En revanche, aucun décalage vers les hautes énergies n'est observé pour la contribution Ti^{4+} du **spectre Ti2p pour les photocatalyseurs TiNTC nus et modifiés avec WO_3** , quel que soit le mode d'imprégnation du sel de tungstène. Ceci indique qu'il n'y a pas modification de l'environnement chimique des sites Ti^{4+} lors de la réaction. Par contre, ce décalage est observé pour le doublet de la contribution W^{6+} (W–O) dans (10% $WO_3/TiNTC$)C (lorsque les nanotubes non calcinés sont imprégnés), ce qui indique une interaction préférentielle des sulfates formés avec la phase WO_3 – et donc une localisation préférentielle –. Lorsque WO_3 est préparé sur les nanotubes TiNTC déjà calcinés, aucun décalage en énergie n'est observé sur la contribution W^{6+} (W–O). On a pu noter que le décalage en énergie observé sur la contribution W^{6+} (W–O) pour le catalyseur (10% $WO_3/TiNTC$)C pouvait être corrélé avec l'apparition d'une liaison W–O–S additionnelle après test, qui n'est observée sur aucun autre photocatalyseur après test sous irradiation UV-A.

Dans le cas *des catalyseurs modifiés avec ZnO, P25 ou TiNTC*, la présence des sulfates se traduit par la diminution très importante du signal enregistré pour le zinc Zn^{2+} (Zn–O) du spectre Zn2p, indiquant une localisation préférentielle des espèces sulfates. Dans le cas de (10% $ZnO/TiNTC$)C, on observe la formation pendant la réaction d'une phase superficielle titanate de zinc, observée conjointement sur les spectres Ti2p et Zn2p. Cette phase n'est pas observée pour les autres photocatalyseurs à base de TiNTC, probablement en raison des teneurs faibles en ZnO (1-4%) et de la diminution du signal lors du test, qui conduit au faible rapport signal sur bruit du spectre Zn2p. Cette phase n'est pas observée sur les catalyseurs à base de P25, probablement en raison de la bien meilleure cristallinité de la surface de P25 par rapport à celle des nanotubes, ou alors simplement en raison à nouveau de la mauvaise définition du doublet après test et des faibles teneurs en ZnO (0,5%-1%).

L'analyse des spectres O1s est plus délicate en raison du nombre élevé de contributions, mais il en ressort que la contribution O–H serait la plus affectée (*i.e.* diminuerait) pour les catalyseurs P25 et $WO_3/P25$, les contributions O–Ti et le cas échéant O–W étant peu impactées par le dépôt de sulfates. En revanche, les sites O–Ti sont très impactés – à la différence des groupements O–H qui ne le sont pas – lors du test par le dépôt de sulfates sur le catalyseur TiNTC.

Pour les catalyseurs P25 modifiés avec ZnO, on a pu noter que les sites O– Ti^{4+} ne seraient pas affectés par les sulfates, tandis que les groupements O–Zn seraient très affectés, et les groupements O–H le serait de moins en moins avec l'augmentation de la teneur en ZnO. Dans le cas des catalyseurs (ZnO/TiNTC)C, on observe clairement à nouveau la diminution de la teneur en groupements O–Zn de surface.

Dans le cas des catalyseurs à base de P25, **les rapports atomiques de surface S/Ti** nous indiquent que la présence de WO_3 conduirait à un dépôt préférentiel des sulfates sur le WO_3 – préférentiel ne signifiant évidemment pas exclusive. La présence de ZnO permet également à ce que les sites de TiO_2 soient moins affectés par le dépôt de sulfates, qui impacte alors très nettement le zinc, et ce quelle que soit la teneur en ZnO.

Pour les catalyseurs à base de TiNTC, la pré-calcination du support après dépôt de WO_3 semble permettre à ce que les sulfates impactent de la même manière TiO_2 et WO_3 , et de conserver un rapport S/W modéré même à pourcentage important de sulfates accumulés en surface, ce qui pourrait être à relier aux bonnes performances montrées par le catalyseur (10% WO_3 /TiNT)C. En revanche, la pré-calcination du support avant dépôt de WO_3 semble conduire à ce que le dépôt de sulfate affecte préférentiellement les particules de WO_3 par rapport à TiO_2 , alors même que ce catalyseur est très chargé en sulfates, comme le montrent les évolutions des rapports W/Ti et S/W. Ceci pourrait être relié à la très faible activité du catalyseur (4% WO_3 /TiNTC)C.

2.2.2. Sous irradiation solaire

L'analyse des spectres XPS des photocatalyseurs après test révèle tout d'abord un certain nombre d'observations communes à celles après tests sous irradiation UV-A :

- sur le spectre *O1s*, apparition d'une contribution supplémentaire attribuée aux liaisons O–S des espèces sulfates, en plus de celles correspondant au Ti^{4+} de la liaison Ti–O, des groupements O–H, des liaisons O–W ou O–Zn le cas échéant.
- sur le spectre *S2p*, observation du signal à des énergies de liaison correspondant à du soufre à état S^{6+} , et correspondant aux espèces sulfates formées lors de la dégradation de l' H_2S . Evidemment, le signal observé est d'autant plus intense que le pourcentage de soufre accumulé en surface lors du test est conséquent.
- sur le spectre *Ti2p*, absence de réduction en surface du Ti^{4+} en Ti^{3+} .
- L'apparition d'une phase titanate de zinc est observée en surface du catalyseur (4% ZnO /TiNTC)C après test, avec la formation sous flux lors du test de liaisons Ti–O–Zn. Même si le spectre *Zn2p* est nettement moins bien défini après test que le spectre *Ti2p*, ce qui est attribué à un dépôt de sulfates important sur le zinc, cette hypothèse est corroborée par l'asymétrie du doublet correspondant à la contribution Zn^{2+} , qui indique l'existence en surface d'une phase supplémentaire (en plus du ZnO) formée lors de la réaction.
- la formation de liaisons W–O–S en surface du catalyseur à base de nanotubes modifiés par WO_3 , pour lequel les nanotubes ne sont pas pré-calcinés avant dépôt de WO_3 – soit (10% WO_3 /TiNT)C –. Comme sous UV-A, ces liaisons W–O–S ne sont pas observées lorsque WO_3 a été préparé sur des nanotubes déjà calcinés, – soit (4% WO_3 /TiNTC)C.

Par contre, certaines différences ont pu être relevées par rapport aux caractérisations effectuées après tests sous irradiation UV-A.

On a pu noter que les spectres *Ti2p* des photocatalyseurs P25 et TiNTC après test sous irradiation solaire présentent une contribution supplémentaire aux hautes énergies, attribuée à la formation de liaisons Ti–O–S, à la différence de ce qui était observé après test sous irradiation UV-A. La même contribution est également observée après test sur le catalyseur (10% WO_3 /TiNT)C, mais est absente pour le catalyseur (4% WO_3 /TiNTC)C. Dans ce dernier cas, ceci pourrait provenir soit du fait que les nanotubes ont déjà été calcinés avant le dépôt de

WO₃, soit que la quantité de sulfates est trop faible après test pour que l'existence de liaisons Ti–O–S puisse être observable (le catalyseur étant peu actif sous lumière solaire).

L'analyse des spectres O1s montre que dans le cas de P25 et des nanotubes TiNTC, les sites O–Ti⁴⁺ semblent les plus affectés par le dépôt de sulfates, ce phénomène étant analogue à ce qui a été observé sous irradiation UV-A pour les nanotubes, mais différents pour P25, pour laquelle les groupements O–H de surface étaient les plus affectés.

Dans le cas des catalyseurs modifiés par WO₃ ou ZnO, on observe que les groupements O–W ou O–Zn sont les plus impactés par les sulfates, à un degré moindre cependant que dans le cas de ZnO.

Les rapports atomiques de surface S/Ti nous indiquent que les nanotubes TiNTC permettent d'accumuler des quantités plus importantes de sulfates que la référence P25, avec des rapports S/Ti identiques à charge pratiquement double. Comme sous irradiation UV-A, la formation de sulfates semble affecter indifféremment TiO₂ et WO₃ dans le cas du catalyseur (10%WO₃/TiNT)C, ce qui peut expliquer les bonnes performances de ce catalyseur, assez semblables à celles obtenues avec TiNTC. En revanche, la comparaison des rapports S/Ti et S/W à ceux obtenus sur photocatalyseur TiNTC non modifié ou (10% WO₃/TiNT)C, indique que le dépôt de sulfates semble très différent sur le catalyseur (4% WO₃/TiNTC)C, et ce de plus pour des quantités très faibles de sulfates – le catalyseur étant très peu actif. Enfin, la modification des nanotubes avec ZnO, *i.e.* (4%ZnO/TiNTC)C conduit au même rapport S/Ti après test que pour TiNTC, et ce pour des teneurs en sulfates faibles puisque le catalyseur est peu actif, ce qui indique une plus faible dispersion des sulfates en surface.

C. Discussion : corrélation entre les propriétés physico-chimiques et les propriétés photocatalytiques, sites et mécanismes réactionnels

Afin d'approfondir la compréhension de l'activité d'un photocatalyseur, il est nécessaire dans un premier temps de rappeler les étapes déterminantes et les principaux paramètres d'influence habituellement évoqués et qui sont fortement liés à ses caractéristiques physico-chimiques. Dans notre cas, il est clair que l'activité photocatalytique est déterminée par :

1. L'adsorption des réactifs qui doit être optimale. La surface du photocatalyseur doit présenter une affinité suffisante envers le réactif à oxyder de manière à en adsorber la quantité la plus importante possible, mais sans toutefois l'adsorber trop fortement, au risque d'empêcher sa réaction et de bloquer ou d'empoisonner les sites d'adsorption.

Ces capacités d'adsorption sont, bien évidemment, définies par la surface spécifique du catalyseur, proportionnelle au nombre de sites actifs, tandis que son affinité d'adsorption l'est par la nature chimique de sa surface. Pour le premier point, les nanotubes de TiO₂ sont intéressants car ils développent une grande surface spécifique, largement plus importante que

celle de P25. Néanmoins, une surface spécifique importante doit également être accompagnée par une affinité chimique optimale avec le réactif à adsorber, conduisant à des interactions suffisantes mais pas trop fortes.

L'affinité chimique d'un photocatalyseur vis-à-vis de la molécule à adsorber dépend globalement du caractère acido-basique de la surface, mais plus précisément et principalement de la nature chimique du ou des sites d'adsorption à l'échelle moléculaire. D'après les mesures de PIE, les catalyseurs à base des nanotubes de TiO_2 , qu'ils soient modifiés avec WO_3 ou ZnO , présentent tous des surfaces plus acides que la référence P25, avec cependant des acidités bien plus prononcées avec WO_3 . De plus, leur acidité de surface augmente avec la teneur en WO_3 . Nous avons attribué le fait que l'acidité globale des nanotubes soit plus élevée que celle de P25 au fait que les nanotubes possèdent un nombre de groupements hydroxyles plus importants, favorisé par la surface spécifique largement plus élevée des nanotubes que de P25. Dans cette logique, ces surfaces acides devraient présenter une plus grande affinité pour les molécules plutôt basiques, comme par exemple l'eau qui devrait ainsi s'adsorber en quantité plus importante, pouvant aussi favoriser la production de radicaux OH° , ce qui est globalement favorable à la réaction. De plus, un nombre plus élevé de fonctions hydroxyles en surface permet aussi, en plus de la potentialité de conduire à la formation de radicaux OH° , d'adsorber plus de molécules d'eau par liaisons hydrogène. Notons aussi que les réactifs organiques avec des groupements fonctionnels basiques ou à doublets non appariés, comme la MEC devraient présenter une forte affinité avec la surface de ces matériaux acides, à supposer que l'adsorption se fasse par ce biais. Par contre selon cette logique, l'adsorption de la molécule d' H_2S , acide, ne devrait pas être favorisée sur ces surfaces acides.

Cependant, la faiblesse de ce raisonnement réside dans le fait que ces mesures de zétamétrie sont globales et macroscopiques et ne révèlent que la capacité d'un oxyde amphotère comme TiO_2 , WO_3 ou ZnO à se protonner ou à se déprotonner en surface. L'acidité globale de surface ne concerne donc que la présence d'acidité de Bronsted de surface. A l'échelle moléculaire, la réalité est différente, à savoir que des sites réactionnels autres que Ti-OH (ou W-OH , ou Zn-OH) peuvent exister à la surface de ces matériaux et forcément impacter leur affinité d'adsorption (**Figure IV. C-1**).

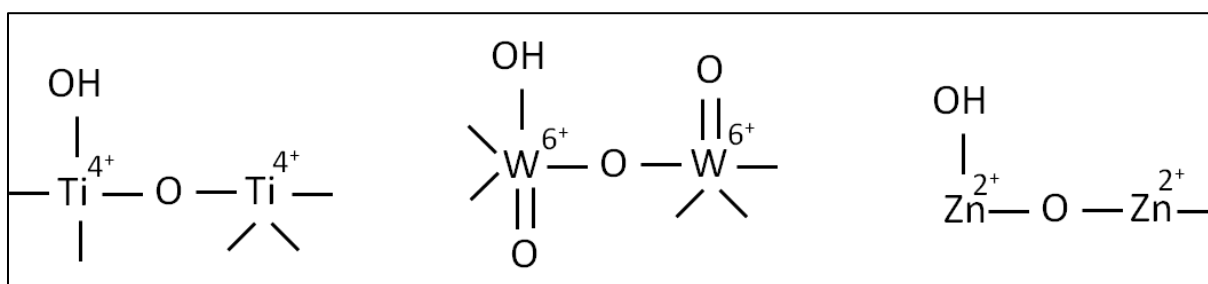


Figure IV. C-1: Les différents sites réactionnels de TiO_2 , WO_3 et ZnO .

2. L'activation photonique du système photocatalytique

Nous avons travaillé avec deux types de sources lumineuses d'activation, la lumière UV-A artificielle et la lumière solaire artificielle, constituée d'environ 1,6% d'UV-A. Il est clair que tous les photocatalyseurs étudiés, TiO_2 , WO_3 et ZnO , du fait de la valeur de leur bande

interdite sont capables d'absorber la lumière UV-A et d'être activés. Cependant, il est bien connu que TiO_2 possède le meilleur rendement quantique sous cette irradiation.

Parmi ces semi-conducteurs, seuls WO_3 (bande interdite 2,8-3,0 eV) et TiO_2 de structure rutile (bande interdite 2,8-3,0 eV) peuvent être activés par une fraction de la lumière visible, plus précisément dans le bleu et par conséquent servir de photosensibilisateur au TiO_2 de forme anatase ou à TiO_2 (B). A noter que des structures de titanates de zinc de bande interdite comprise entre 2,7 et 2,9 eV selon la phase cristallographique, peuvent également absorber la lumière visible, à des longueurs d'onde légèrement supérieures à celles pouvant activer WO_3 ou TiO_2 de forme rutile. Des espèces titanates de zinc ont bien été mises en évidence dans notre cas, sur les systèmes $(\text{ZnO}/\text{TiNT})\text{C}$, mais aucune absorption dans le visible n'y est associée, peut être en raison de la présence de cette phase superficielle en quantité trop faible ou avec une cristallinité insuffisante.

Pour le matériau P25, il est bien connu que l'association de particules de TiO_2 de structure rutile permet de sensibiliser les particules de TiO_2 de structure anatase pour une activation dans le visible. De plus, sous irradiation solaire (UV-A + visible), on pourra tirer profit, en plus de l'effet de photosensibilisation dans le visible de l'effet de transfert et de séparation spatiale des charges (**Figure IV. C-2**) induites par la jonction, et décrit ci-dessous.

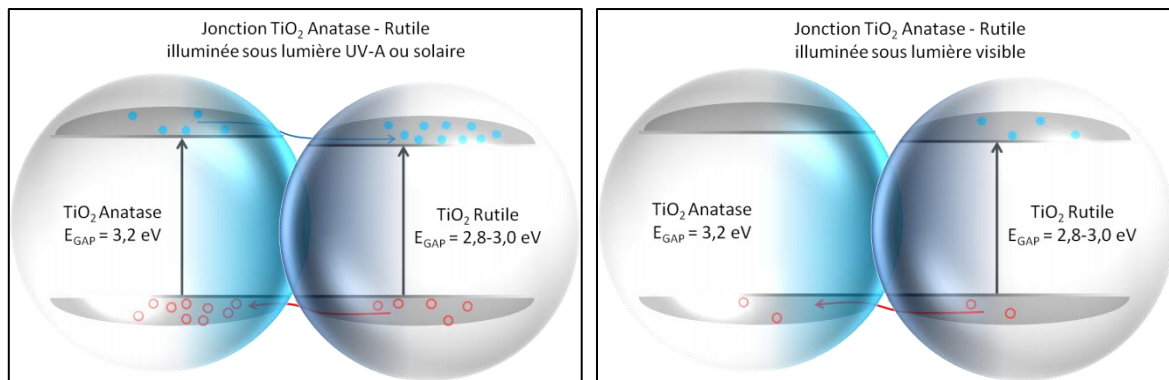


Figure IV. C-2: Effets de couplage de nanoparticules de TiO_2 anatase et rutile (a) sous irradiation UV-A ou solaire (b) sous irradiation visible

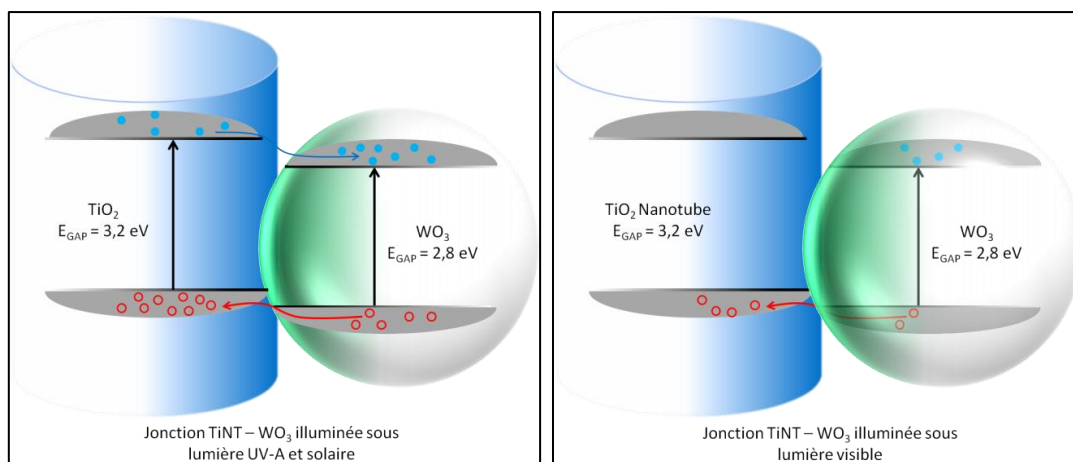


Figure IV. C-3: Effets de couplage de nanotubes de TiO_2 et de particules de WO_3 (a) sous irradiation UV-A ou solaire (b) sous irradiation visible

La formation d'hétérojonctions entre les nanotubes de TiO_2 et les particules de WO_3 repose sur le même principe (**Figure IV. C-3**). Néanmoins, l'intimité du contact entre ces deux semi-conducteurs va être déterminante pour permettre une photosensibilisation efficace car cela va jouer au niveau de l'efficacité du transfert de charges dont nous parlerons par la suite.

3. Séparation et transfert des paires électron/trous

L'un des principaux points limitant en photocatalyse est la recombinaison des charges photogénérées avant qu'elles ne puissent atteindre la surface pour y réagir avec les espèces adsorbées. La cristallinité du TiO_2 est donc un facteur crucial pour limiter cette recombinaison puisque le nombre de sites de défauts, considérés comme des centres de recombinaison, peut ainsi être limité. Nous avons pu constater que les nanotubes de TiO_2 sont moins bien cristallisés que le matériau P25, ce qui pourraient aussi contrebalancer les bénéfices de leur unidimensionnalité en termes de transfert et séparation de charges accrus.

Lorsque deux particules semi-conductrices, dont les positions respectives des bandes de valence et de conduction sont idéalement disposées pour former des hétérojonctions (Partie I.B, *Fig. I.B-8*), il peut y avoir des phénomènes de transferts de charges entre les deux semi-conducteur, ce qui augmentera leur séparation spatiale et par conséquent limitera leurs recombinaisons.

Les différences d'activités photocatalytiques sous illumination solaire entre les deux types de matériaux, $\text{WO}_3/\text{P25}$ et WO_3/TiNT , peuvent en partie provenir de la différence de contact et d'interaction des nanoparticules de WO_3 et du support TiO_2 . Par conséquent, ces interactions et contacts sont certainement impactés par les caractéristiques propres des deux types de support, à savoir la structure cristallographique (anatase, rutile ou TiO_2 (B)), la morphologie (granulaire ou tubulaire) et la chimie de surface (densité et environnement chimique des sites Ti-OH et Ti^{4+}). La différence de structure cristallographique de WO_3 , monoclinique, lorsqu'elles sont déposées sur P25, et hexagonale sur les nanotubes, prouve effectivement que la nature de l'interaction n'est pas la même.

L'association de nanoparticules de WO_3 et ZnO avec TiO_2 est favorable à ses transferts de charges (**Figure IV. C-3 et IV. C-4**), si le contact est suffisamment intime. De même que pour la photosensibilisation, la qualité de son contact est certainement déterminée par les caractéristiques propres de P25 et des nanotubes. La nature de l'interface²¹⁵ va également être cruciale, afin que les recombinaisons des charges pouvant s'y produire soient les plus limitées possible. On peut ainsi penser que les transferts de charges et les recombinaisons des charges vont être différents selon que l'imprégnation du sel de tungstène ou de zinc est réalisée sur des nanotubes déjà calcinés ou juste séchés, puisque l'on a pu mettre en évidence que les interactions entre les particules oxydes supportées avec le support TiNT étaient au final différentes pour les deux modes de préparation.

215 A. Di Paola, L. Palmisano, A. M. Venezia and V. Augugliaro, *Coupled Semiconductor Systems for Photocatalysis. Preparation and Characterization of Polycrystalline Mixed WO_3/WS_2 Powders*, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 8236.

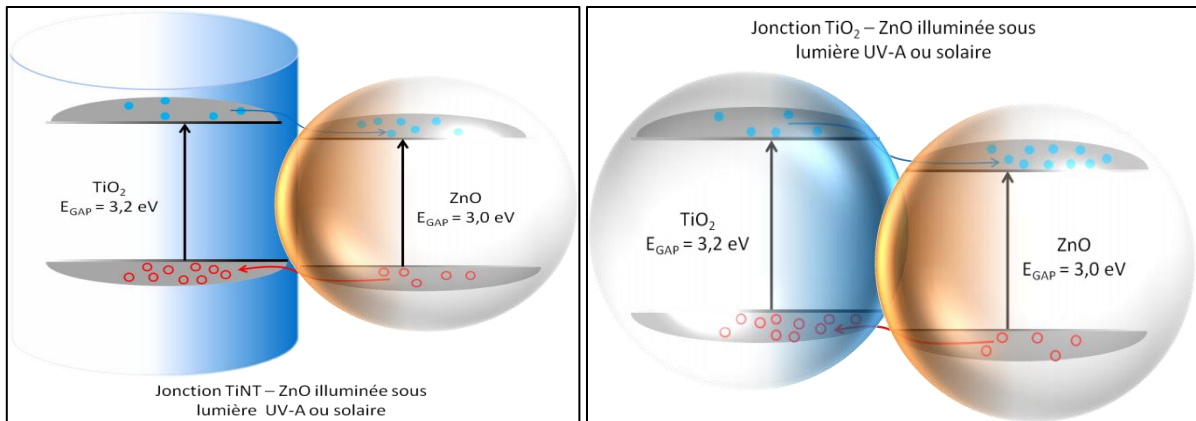


Figure IV. C-4: Transferts de charges lors de la formation d'hétérojonctions entre (a) les nanotubes de TiO_2 ou (b) P25 et les particules de ZnO sous irradiation UV-A ou solaire.

Au cours de ce travail, nous avons aussi mis en évidence l'influence de la teneur en WO_3 (ou en ZnO), ou plutôt du taux de couverture du support par les particules de WO_3 ou ZnO. Ce taux de couverture va avoir un impact considérable sur le contact entre les particules de WO_3 (ou en ZnO). Bien évidemment, le taux de couverture va dépendre de la surface spécifique du support.

Nous avons estimé une couverture à la monocouche sur P25 pour :

- 8% en masse de WO_3
- 10% en masse de ZnO

Et une couverture à la monocouche sur les nanotubes de TiO_2 pour :

- 35% en masse de WO_3
- 40% en masse de ZnO

dans l'hypothèse où les nanoparticules de WO_3 et de ZnO se déposent sur les surfaces externes et internes des nanotubes. Nous avons vu que cela n'est pas le cas pour les particules de ZnO qui ne se déposent apparemment qu'à l'extérieur des tubes.

Dans cette logique, le contact optimal se fait lorsque le taux de couverture est proche de la monocouche (**Figure IV. C-5**). Néanmoins, en plus de ces considérations purement géométriques, il faut aussi garder à l'esprit que le semi-conducteur le plus actif en temps que tel demeure TiO_2 , qui doit donc développer un maximum de sites actifs. Nous pouvons donc supposer que le taux de couverture optimal, en considérant à la fois des aspects géométriques de contact et d'efficacité de sites réactionnels se situe en dessous de la monocouche.

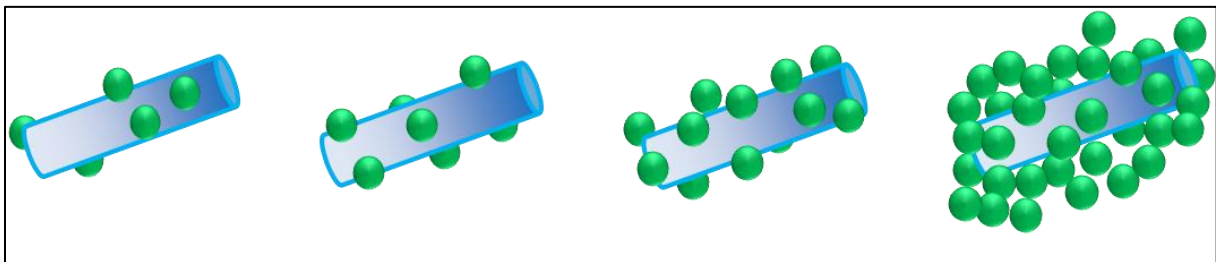


Figure IV. C-5: Représentation des différents taux de couvertures sur les nanotubes de TiO_2 .

C'est ce que nous avons constaté car les matériaux à 18% WO₃/TiNT se sont révélés les plus performants sous illumination UV-A et solaire et le catalyseur 4% WO₃/P25 a présenté les meilleures activités sous lumière solaire.

Nous avons vu que les modifications des surfaces de TiO₂ (nanotubes ou P25) avec ZnO étaient systématiquement néfastes à l'activité photocatalytique. Néanmoins, des études ont déjà montré que le couplage à l'échelle nanométrique entre TiO₂ et ZnO conduisait à un effet de synergie (sous irradiation UV-A), favorable à l'activité photocatalytique.^{202,216} en utilisant d'autres protocoles de dépôt. Dans notre cas, nous pouvons supposer que l'intimité ou la nature du contact entre ces deux types de semi-conducteurs ne sont pas optimales et donc le couplage dégrade même l'activité de TiO₂.

4. Désorption des intermédiaires ou produits de réaction

L'affinité chimique du photocatalyseur avec les intermédiaires ou produits de réaction va déterminer leur plus ou moins grande facilité à désorber de la surface. Là aussi, une adsorption trop forte va limiter les réactions successives des intermédiaires et des produits finals de réaction. Si l'on souhaite que le produit d'oxydation ultime, le CO₂, désorbe le plus rapidement possible afin de ne pas bloquer certains sites réactionnels, l'idéal est que les intermédiaires de réaction restent suffisamment adsorbés pour pouvoir subir des oxydations successives, sans pour autant être adsorbés trop fortement, ce qui empêcherait leur transformation ultérieure et empoisonnerait les sites actifs. Comme pour l'adsorption, cette capacité de réactions successives ou de désorption va dépendre globalement du caractère acido-basique de la surface, mais surtout de la nature des sites actifs. De la même manière, le produit de réaction d'oxydation ultime, le CO₂, ne doit pas resté adsorbé trop fortement sur les sites actifs, au risque de les bloquer. Etant donné que nous avons observé, quel que soit le support de TiO₂, P25 ou les nanotubes, une diminution de la sélectivité en CO₂ en augmentant la teneur en WO₃, on peut avancer l'hypothèse que le CO₂ se transforme en carbonates qui restent adsorbés à proximité des particules de WO₃. En effet, on peut tout à fait supposer que les carbonates possèdent une forte affinité avec des particules plutôt acides superficiellement comme WO₃. Comme nous avons également montré que les rapports W/Ti n'étaient pas affectés par la réaction photocatalytique, on peut supposer que le dépôt de carbonates se fasse préférentiellement à l'interface WO₃/TiO₂ et non sur les particules de WO₃. Dans ce cas, l'augmentation de la teneur en WO₃ pourrait bien être accompagnée de l'augmentation de l'interface WO₃/TiO₂ et d'un dépôt accru de carbonates. Ces affirmations sont confirmées par les pertes de masse observées, après test, en ATG.

Dans le cas particulier de produits de réaction qui ne sont pas gazeux et qui peuvent s'accumuler à la surface des photocatalyseurs, comme c'est le cas pour les sulfates issus de la réaction d'oxydation ultime de H₂S, il est important que le matériau développe une surface

202 L.S. Wang, M.W. Xiao, X.J. Huang, Y.D. Wu, *Synthesis, characterization, and photocatalytic activities of titanate nanotubes surface-decorated by zinc oxide nanoparticles. Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 49-54

216 S.G. Yang, Q. Xie, X.Y. Li, Y.Z. Liu, S. Chen, G.H. Chen, *Preparation, characterization and photoelectrochemical properties of nanaocrystalline Fe₂O₃/TiO₂, ZnO/TiO₂ and Fe₂O₃/ZnO/TiO₂ composite film electrodes towards pentachlorophenol degradation, Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (2004) 659.

spécifique élevée de sorte à avoir une capacité d'accumulation maximale avant empoisonnement des sites. C'est tout l'intérêt des nanotubes de TiO_2 . Dans ce cas, il est encore plus intéressant si les sites d'accumulation des sulfates ne sont pas les mêmes que les sites réactionnels d'oxydation de H_2S . Dans le cas de la réaction de la MEC, étant donné l'absence de formation de carbonates de surface, cet aspect est moins prépondérant.

5. Les sites actifs et mécanismes réactionnels proposés

Dans la littérature, il existe assez peu de travaux consacrés à l'étude des mécanismes de réactions photocatalytiques d'oxydation de la MEC. Néanmoins, quelques auteurs^{217 (27)} ont analysé en détail les différents mécanismes réactionnels impliqués et les produits de réaction susceptibles d'être formés, considérant une réaction de la MEC soit avec les radicaux hydroxyles, soit directement avec les trous photogénérés. Ces auteurs supposent que la première étape après l'adsorption de la MEC est la formation d'un radical alkyle par abstraction d'hydrure, suivie de β -scissions successives pour arriver à des radicaux alkyles plus petits et à différents types d'intermédiaires de réaction organiques.

Nous avons tenté, sur la base de ces travaux, d'aller un peu plus loin dans les schémas réactionnels en tenant compte de l'adsorption de la MEC et de la nature des sites réactionnels impliqués.

5.1 La photo-oxydation de la MEC

Adsorption de la MEC. L'adsorption de la MEC est la première étape de la réaction photocatalytique, comme dans tout procédé de catalyse, de sorte que lors du processus photocatalytique, différentes possibilités d'adsorption du polluant sont envisageables. Nous proposons que la MEC puisse s'adsorber sur un site Ti^{4+} du TiO_2 par l'un des atomes de carbone portant une fonction alkyle (**Figure IV. C-6**).

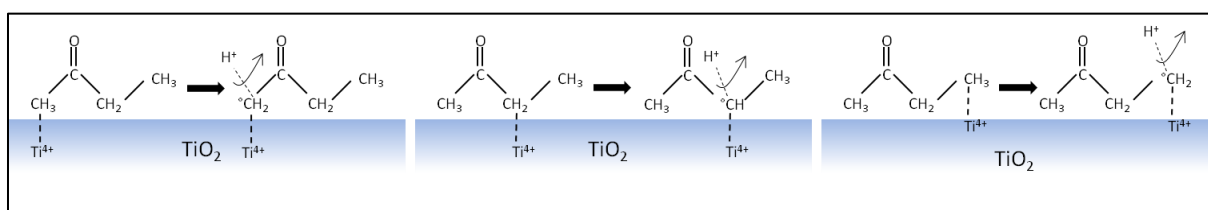


Figure IV. C-6. Les différentes possibilités d'adsorption de la MEC à la surface du TiO_2 et d'abstraction d'hydrure pour former les différents radicaux MEC $^\circ$

En effet, l'adsorption de la MEC n'est pas envisagée par l'intermédiaire du groupement carbonyle, ni sur l'atome de carbone, ni sur l'atome d'oxygène. Dans le premier cas, l'encombrement stérique du C sp^2 du groupement carbonyle est tel qu'il empêche son adsorption. Dans le second cas, la présence de traces d'acide acétique et de formaldéhyde, comme seuls intermédiaires de réaction jamais détectés en phase gazeuse, est bien la preuve

²¹⁷ 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* 191 (2007) 42–50

que le groupement carbonyle reste intacte, ce qui n'aurait pas été le cas si l'adsorption avait eu lieu sur l'oxygène du groupement carbonyle. D'autre part, on peut signaler que, seuls des catalyseurs constitués de métaux très réducteurs comme le lithium ou le sodium ont la capacité de rompre la liaison carbonyle ou de former un radical associé.

Les différents chemins réactionnels. Une fois l'adsorption de la MEC réalisée sur les sites Ti^{4+} , deux possibilités de réaction sont envisageables (**Figure IV. C-7**) et peuvent conduire à la formation de différents radicaux alkyles par réaction avec les groupements hydroxyles ou directement avec les trous photogénérés. La première (chemin 1) fait intervenir les groupements hydroxyles présents à la surface du TiO_2 et qui se trouvent au voisinage direct du site d'adsorption. Lorsque TiO_2 est activé par la lumière, les trous de la bande de valence peuvent réagir avec les groupements hydroxyles de la surface pour créer des fonctions radicalaires $Ti-OH^\bullet$. On ne peut cependant pas exclure que ces radicaux hydroxyles proviennent directement de l'oxydation de l'eau par les trous. Ces radicaux sont des espèces très oxydantes qui peuvent à leur tour réagir avec les molécules de MEC présentes à la surface et conduire à la formation de différents radicaux alkyles, notés formellement MEC^\bullet pour simplification.

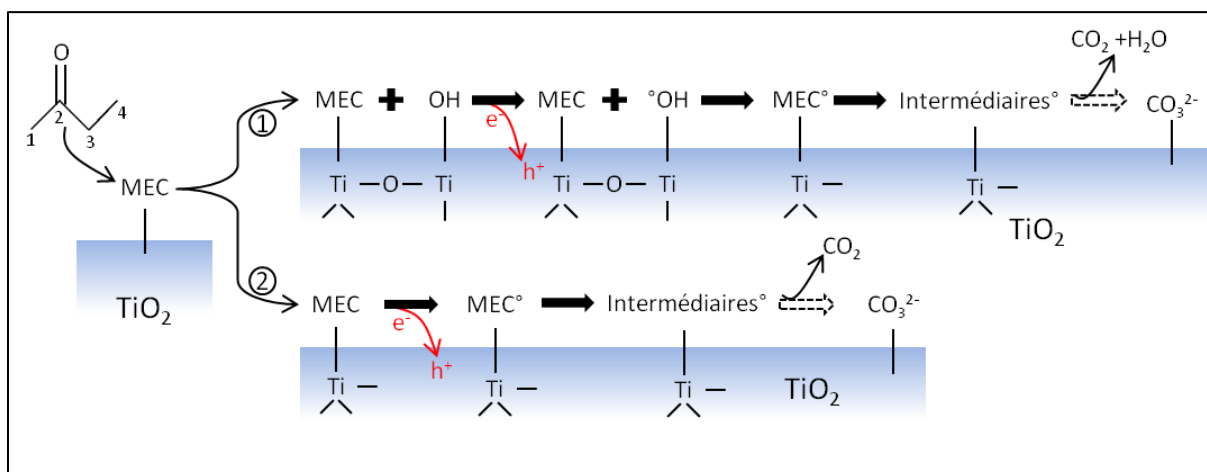


Figure IV. C-7 : Les différents chemins réactionnels pour la photodégradation de la MEC sur TiO_2 .

Le second schéma réactionnel (chemin 2) de dégradation de la MEC proposé sur la **Figure IV. C-7** ne fait pas intervenir de groupement hydroxyles de surface. Les trous générés dans la bande de valence du TiO_2 vont directement réagir avec les molécules de MEC adsorbées pour former les différents radicaux MEC^\bullet adsorbés.

Dans les deux cas, une fois le processus d'oxydation amorcée, différents intermédiaires (radicaux alkyles plus petits, notés (intermédiaires) $^\bullet$ et molécule organique) (voir partie **A.2.1**) sont formés par β -scission du radical MEC^\bullet et peuvent soit désorber de la surface, soit rester adsorbés ou se réadsorber et subir des réactions successives. Dans notre cas, le seul produit carboné de réaction qui ait été détecté en phase gazeuse (mais pas toujours) est le CO_2 . Nous pouvons donc supposer que dans le cas de la détection exclusive de CO_2 gazeux, les intermédiaires de réaction sont suffisamment fortement adsorbés et/ou le temps de

résidence suffisamment long dans nos conditions expérimentales pour permettre aux réactions successives en phase adsorbée de se réaliser avant désorption du produit final, le CO₂. Les analyses ATG après test ayant conduit à l'observation de pertes de masses que l'on peut attribuer à la présence d'intermédiaires ou de produits de réaction adsorbés nous permettent de confirmer cette hypothèse. De plus, nous avons aussi observé dans tous les cas, un déficit en carbone ou une sélectivité en CO₂ qui n'est pas totale. Cette observation, en plus de l'absence de tout autre produit de réaction à l'exception de CO₂, nous a permis d'avancer l'hypothèse de la formation, d'intermédiaires fortement adsorbés et de carbonates de surface. Ces espèces restent adsorbées sur les sites réactionnels et peuvent ainsi conduire à la désactivation progressive du catalyseur.

Le second schéma réactionnel 2 se justifie particulièrement lorsque la surface du TiO₂ est pauvre en groupements hydroxyles. On peut aussi relever le fait que l'hypothèse du schéma réactionnel 1 est particulièrement favorisée si l'adsorption de la MEC se fait sur un atome Ti⁴⁺ d'un environnement Ti–O à proximité d'un atome Ti⁴⁺ portant un groupement O–H, donc d'un environnement Ti–O–H. Par contre, adsorber la MEC sur un atome de Ti⁴⁺ portant directement un groupement hydroxyle paraît plus délicat en raison de l'encombrement stérique.

Le cas particulier des nanotubes de TiO₂ séchés, TiNT. Nous avons observé lors des analyses XPS des échantillons TiNT séchés, un décalage de la raie Ti2p vers les énergies plus faibles, comparés aux échantillons calcinés TiNTC, ce qui témoigne d'un environnement plus électro-donneur autour du Ti⁴⁺, en plus d'une densité de surface de groupements O–H plus importante. Avant calcination, le matériau TiNT expose à la surface une grande majorité de groupements Ti–O–H, ce qui rend ainsi l'adsorption de la MEC largement plus difficile, en raison de l'encombrement stérique du site Ti⁴⁺–O–H évoqué ci-dessus et par conséquent explique en partie la très faible activité des catalyseurs TiNT. Nous avons également observé, qu'après le test photocatalytique, la présence d'eau adsorbée était largement augmentée. Cela peut provenir de la formation d'une pellicule d'eau à la surface, favorisée par la formation de liaisons hydrogène avec une surface fortement hydroxylée. La formation de cette pellicule d'eau au cours du test peut encore d'avantage limiter l'accès aux sites actifs de surface pour les molécules de MEC qui doivent diffuser à travers le film d'eau, et ainsi à la fois diminuer l'adsorption des molécules MEC et contribuer à la limiter diffusionnellement la réaction. Ainsi, l'absence de CO₂ produit provient, dans ce cas, surtout d'une non transformation de la MEC.

Ainsi l'exemple des nanotubes séchés TiNT permet de mettre en avant que, si la présence d'humidité relative dans le flux est à juste titre considérée comme un facteur bénéfique à l'obtention de performances photocatalytiques élevées, un optimum existe avant qu'une influence négative sur la réactivité ait lieu pour des teneurs trop élevées. Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques de la surface du photocatalyseur influence également directement les performances, en favorisant (ou non) la présence d'un taux de couverture plus ou moins élevée en molécules d'eau, voire d'un film d'eau multicouches.

Influence de la nature du TiO₂. Les deux formes de TiO₂ étudiées (P25 et nanotubes de TiO₂ calcinés qui ne désactivent quasiment pas sous flux) peuvent répondre aux deux schémas réactionnels proposés car ils présentent des sites d'adsorption de la MEC (Ti⁴⁺-O) à proximité directe de sites réactionnels Ti⁴⁺-O-H. Dans ce cas, les sites d'adsorption et de réaction ne sont pas les mêmes. La molécule de MEC s'adsorbe et réagit avec les groupements hydroxyles voisins, ces derniers étant simplement régénérés par l'humidité du milieu réactionnel. Ceci permet d'expliquer, qu'au cours de la réaction, les contributions superficielles des espèces O-Ti et O-H ne varient quasiment pas et que les catalyseurs à base de P25 ainsi que les nanotubes calcinés sans modification ne subissent pas, ou extrêmement peu de désactivation. L'activité supérieure des catalyseurs à base de P25, comparée à celle des nanotubes calcinés peut provenir d'une meilleure cristallinité du matériau, mais également de la formation de la jonction entre les deux phases cristallines du TiO₂ (anatase/rutile) et du transfert de charge résultant. Cet effet n'est pas observé sur les nanotubes de TiO₂ composé uniquement ou en très large majorité de TiO₂ (B).

Modifications avec WO₃. Quel que soit le TiO₂ (P25 ou nanotubes), leur modification par WO₃ conduit à une diminution de la sélectivité en CO₂, sans pour autant conduire à la formation de produits intermédiaires d'oxydation partielle en phase gazeuse. Dans ce cas, nous pouvons avancer l'hypothèse que la présence de particules de WO₃ pourrait être une force motrice quant à l'accumulation de carbonates de surface. D'après les analyses XPS, les carbonates déposés à surface au cours de la réaction n'affectent pas préférentiellement TiO₂ ou WO₃ et nous faisons alors l'hypothèse qu'ils se trouvent principalement aux interfaces WO₃/TiO₂.

La modification de TiO₂ avec des nanoparticules de WO₃ n'a pas le même effet suivant qu'elles sont déposées sur P25 ou sur les nanotubes. Les conséquences de l'ajout de WO₃ sur la conversion sur P25 ne peuvent être estimées que **sous irradiation solaire** car, sous irradiation UV-A, la conversion est totale dans tous les cas. Sous irradiation solaire, l'impact est positif, quelle que soit la teneur en WO₃. Le bénéfice ici vient probablement **du contact intime optimal** entre ces deux semi-conducteurs, permettant à la fois des transferts de charges et leur meilleure séparation spatiale sous illumination UV-A ou solaire et une photosensibilisation accrue sous illumination visible. Dans le cas des nanotubes, quel que soit le mode de dépôt et à l'exception d'une teneur optimale en WO₃, cet effet n'est pas observé. Nous pensons que l'explication vient à la base d'un contact et d'une interaction non optimales, voire insuffisants entre les nanotubes de TiO₂ et les particules de WO₃. En effet, WO₃ n'a pas la même structure cristalline lorsqu'il est supporté sur P25 ou sur les nanotubes de TiO₂. Il est monoclinique sur P25 et hexagonal sur les nanotubes de TiO₂, ce qui indique que WO₃ interagit différemment avec les nanotubes qu'avec P25. Le fait qu'il n'y ait pas de désactivation des catalyseurs WO₃/P25 pourrait aussi s'expliquer par une moindre affinité des carbonates pour la forme monoclinique de WO₃.

Les différences d'activité selon les sources lumineuses. Sous illumination UV, les formes cristallographiques de TiO₂ anatase ou TiO₂ (B) sont activées et donc leur bande de valence

est riche en trous. Les mécanismes faisant intervenir les trous du TiO_2 sont privilégiés. Dans la cas des catalyseurs modifiés avec WO_3 , les trous qui se situent sur la bande de valence de WO_3 peuvent aussi participer aux mécanismes. Sous illumination solaire, la bande de valence de ces mêmes structures de TiO_2 est pauvre en trous du fait de la présence d'une proportion plus faible d'UV. Dans ces conditions, lorsque le TiO_2 (anatase ou de structure B) n'est pas modifié, son activité vis-à-vis de la dégradation de la MEC est faible. En revanche, lorsque ces phases cristallographiques sont modifiées soit par du TiO_2 de structure rutile (cas de TiO_2 P25) soit par WO_3 – les deux permettant la sensibilisation dans le visible –, le mécanisme dans lequel les trous sont transférés depuis la bande de valence du WO_3 vers celle de TiO_2 anatase (**Figure IV. C-3**) est privilégié. Rappelons que l'effet est bénéfique, uniquement si le contact entre les deux types de semi-conducteur est optimal. C'est pourquoi après dépôt de WO_3 sur le TiO_2 P25, une hausse d'activité est observée, quelle que soit la teneur en WO_3 , même si on observe un optimum pour 4% de WO_3 . Concernant le dépôt de WO_3 sur les nanotubes de TiO_2 , la quantité optimale de WO_3 est de 18 % au regard des résultats de dégradation photocatalytique de la MEC sous illumination solaire. Néanmoins, lorsqu'on modifie TiO_2 par des nanoparticules de WO_3 , on ne peut exclure la participation du semi-conducteur WO_3 au mécanisme réactionnel, comme proposé sur la **Figure IV. C-8**. On peut également supposer qu'à l'interface WO_3/TiO_2 on ait un mécanisme mixte faisant intervenir les deux oxydes semi-conducteurs.

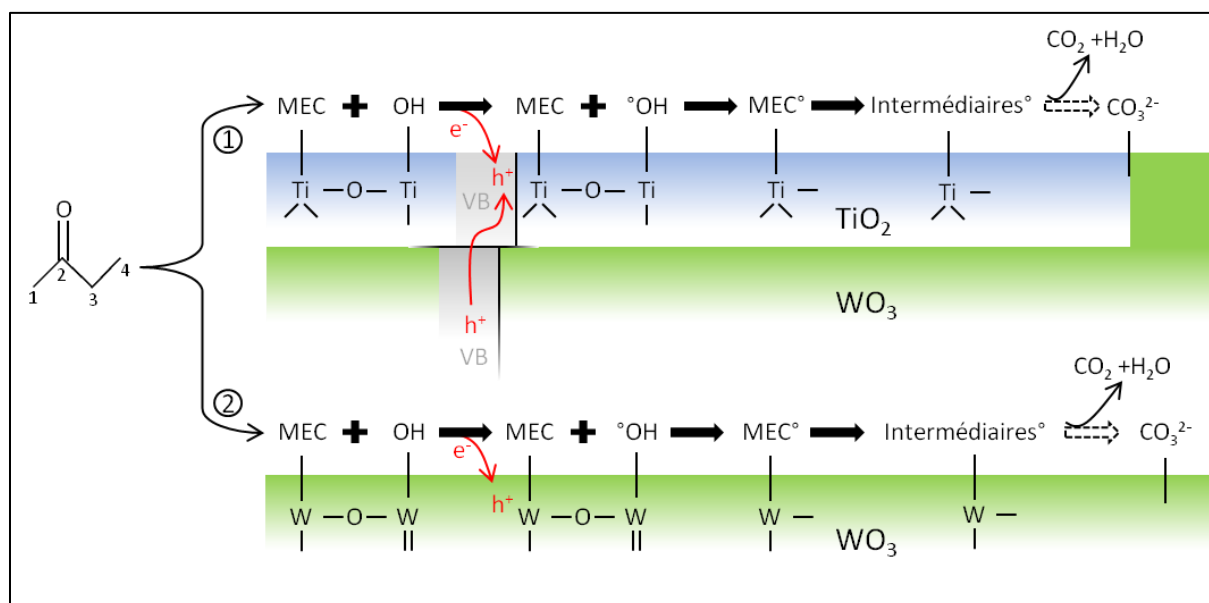


Figure IV. C-8 : Schéma de mécanisme photocatalytique de dégradation de la MEC impliquant la participation des particules de WO_3 sous illumination UV-A ou solaire.

Toutes les considérations ci-dessus, expliquent également pourquoi nous n'avons pas forcément le même optimum au niveau de la teneur en WO_3 , sous activation UV-A ou solaire, sachant que l'importance relative des différents effets n'est pas le même suivant la longueur d'onde d'activation lumineuse.

L'absence de formation de CO_2 en phase gazeuse sous illumination solaire. Une autre

observation importante est que, contrairement à ce qui observé lors d'une activation UV-A, aucun catalyseur (à l'exception de TiO_2 P25 et de 4% $\text{WO}_3/\text{P25}$ qui montrent respectivement 44 % et 17 % de sélectivité en CO_2) **ne produit de CO_2 en phase gazeuse sous irradiation solaire.**

Tout d'abord, la présence relativement importante de CO_2 sur le catalyseur P25 peut s'expliquer simplement par le fait que seule une petite fraction UV-A du spectre global du rayonnement incident permet d'activer, dans une moindre mesure, à la fois les particules d'anatase et de rutile. De manière additionnelle, le rutile peut également être activé par une petite fraction de la lumière visible du spectre solaire (**Figure IV. C-2**), ce qui permet d'avoir une réaction photocatalytique de dégradation de la MEC sur les deux phases cristallographiques de TiO_2 , avec production de CO_2 . Néanmoins, la quantité de CO_2 produite sous irradiation solaire est moins importante que sous irradiation UV-A, car le semi-conducteur qui demeure le plus actif, TiO_2 anatase, reçoit moins de photons UV-A.

En modifiant P25 avec WO_3 , le seul catalyseur qui produit encore du CO_2 est l'échantillon le moins chargé en WO_3 (4 %). Au-delà de cette teneur, on ne détecte plus de CO_2 en phase gazeuse. On peut expliquer cette diminution, voire disparition de CO_2 en augmentant la teneur en WO_3 par une formation d'espèces carbonates présentant une grande affinité avec les surfaces acides des particules de WO_3 . A ce stade, on peut supposer que la formation de carbonates soit le résultat de la réaction des intermédiaires radicalaires avec les radicaux superoxydes $\text{O}_2^{\circ-}$, provenant eux-mêmes de la réaction entre l'oxygène adsorbé et les électrons photogénérés de la bande de conduction du TiO_2 . Ces carbonates, formés sur TiO_2 , migreraient ensuite à l'interface WO_3/TiO_2 , la force motrice étant l'affinité de ces espèces avec les surfaces acides de WO_3 . (**Figure IV. C-9**).

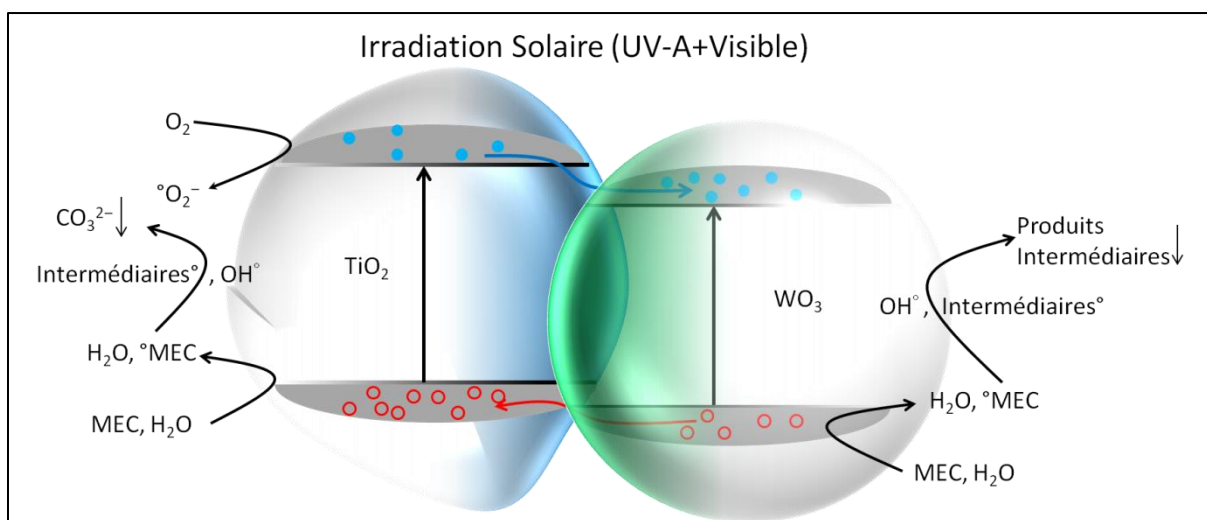


Figure IV. C-9 : Formation des carbonates de surface

Les nanotubes calcinés ne présentent jamais de CO_2 en phase gazeuse. En effet, ces matériaux sont composés en majeure partie de TiO_2 (B), qui ne présente aucune activité photocatalytique sous illumination visible. La faible proportion d'UV-A dans la lumière solaire ne permet donc pas d'activer suffisamment le catalyseur pour oxyder de manière suffisamment efficace les

intermédiaires réactionnels jusqu'à minéralisation complète.

Les nanotubes modifiés avec WO₃ ne produisent pas de CO₂. En effet, l'augmentation importante de l'acidité de surface due à la modification par les particules de WO₃ constitue une force motrice considérable pour la formation et l'accumulation d'espèces carbonates de surface.

Influence du mode de dépôt. Sous illumination UV-A, lorsque le dépôt du sel précurseur de tungstène est réalisé sur les nanotubes séchés, on a observé une meilleure activité que pour le même dépôt effectué sur les nanotubes déjà calcinés. Cet effet peut s'expliquer par le fait que les particules de WO₃ sont mieux cristallisées dans le premier cas. Cette meilleure cristallinité des particules de WO₃ conduit à la présence de moins de défauts de structure, donc à une limitation des recombinaisons de charge, comparée à des particules moins bien cristallisées. Pour la même raison, il est également possible que l'interface entre WO₃ et TiO₂ possède plus de défauts dans le cas où les nanotubes ne sont pas pré-calcinés, et donc que les phénomènes de transfert interfacial des charges photogénérées sont moins efficaces.

Influence de la température de calcination finale. Nous avons noté dans ce travail que les nanotubes de TiO₂ ayant subi une calcination finale à 380 °C ont montré des activités globalement plus faibles qui peut s'expliquer par un début de dégradation de leur morphologie unidimensionnelle, entraînant ainsi une diminution de leur surface spécifique, même si la modification avec WO₃ permet de limiter cette dégradation. Le début de dégradation de la morphologie unidimensionnelle résulte probablement également en une augmentation du nombre de joints de grains qui peuvent être centre de recombinaison des charges.

5.2 La photooxydation d'H₂S

Si les mécanismes de dégradation photocatalytique de la MEC ne sont pas totalement élucidés alors que la MEC est un polluant souvent retenu comme polluant modèle dans de nombreuses études, il est clair que les mécanismes en jeu lors de la dégradation photocatalytique de l'H₂S le sont encore moins à l'heure actuelle. En effet, les études sur cette molécule sont nettement moins nombreuses qu'avec un polluant modèle de type COV comme la MEC, même sur des photocatalyseurs « monophasiques » comme TiO₂. A notre connaissance, il n'existe pas à ce jour de travaux publiés concernant des photocatalyseurs couplés.

En premier lieu, il convient de préciser que les explications sur les différences de cristallinités de même que sur les différences d'activation photonique et de transferts de charge interfaciaux entre les différents oxydes semi-conducteurs demeurent identiques à celles décrites lors de l'oxydation de la MEC, et les conséquences sur les performances intrinsèques des photocatalyseurs sont les mêmes.

Cependant, deux paramètres supplémentaires sont à prendre en compte dans le cas spécifique de la dégradation d'H₂S :

- *la surface spécifique du catalyseur.* En effet, dans le cas de l'oxydation d'une molécule contenant un hétéroatome comme le soufre, la capacité de stockage des

sulfates est un paramètre très important. C'est pourquoi, même si certains catalyseurs possèdent intrinsèquement des activités plus faibles que celle de la référence P25, ils montrent des performances largement accrues pour l'élimination du soufre. L'utilisation des nanotubes de TiO_2 de surface spécifique très élevée par rapport à la P25 prend alors ici tout son sens.

- *la nature du polluant à dégrader.* Le caractère plus acide de la molécule d' H_2S par rapport à la MEC fait que l'adsorption de la molécule d' H_2S est plus affectée par les modifications de surface des photocatalyseurs (avec WO_3 ou ZnO) que ne l'est l'adsorption de la MEC.

Adsorption de l' H_2S . Comme dans le cas de la MEC, l'adsorption d' H_2S est la première étape de la réaction photocatalytique. Deux modes d'adsorption peuvent être discutés (**Figure IV. C-10**):

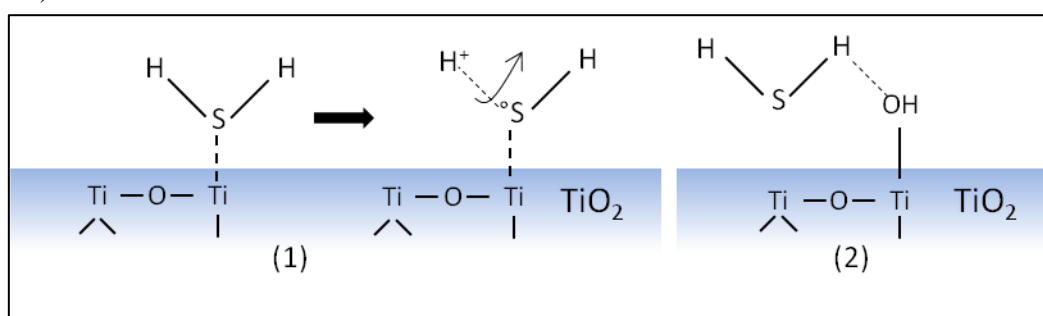


Figure IV. C-10 : Les différentes possibilités d'adsorption de l' H_2S à la surface de TiO_2 .

1. *l'adsorption moléculaire d' H_2S sur les sites Ti^{4+} par l'intermédiaire de l'atome de soufre.* Les études d'adsorption d' H_2S ont surtout été réalisées à ce jour sur des surfaces de TiO_2 parfaitement définies – notamment (110) du rutile –, déshydratées, et pour lesquelles on observe une adsorption dissociative d' H_2S , analogue à l'adsorption dissociative de l'eau conduisant à l'hydroxylation de TiO_2 . Se baser sur ces travaux serait erroné, car les photocatalyseurs à base de TiO_2 utilisés dans nos travaux sont bien évidemment hydroxylés, et possèdent une certaine densité de défauts de surface. Peu d'études ont été réalisées avec des matériaux « réels » et on peut citer les travaux de Yanxin et al.,²¹⁸ basés sur du TiO_2 possédant une surface spécifique de plusieurs dizaines de m^2/g et préparé par hydrolyse de sulfate de titane suivie par une calcination à $500\text{ }^\circ\text{C}$. Dans ces travaux, une adsorption moléculaire d' H_2S est proposée sur les sites Ti^{4+} ($\text{Ti}-\text{O}$) de TiO_2 de forme anatase.
2. *l'adsorption moléculaire d' H_2S sur les sites $\text{Ti}-\text{OH}$ par liaisons hydrogène.* Il a cependant été rapporté que les fonctions $\text{S}-\text{H}$ de la molécule d' H_2S forment difficilement des liaisons avec les fonctions $\text{O}-\text{H}$ de TiO_2 , de sorte qu' H_2S forme difficilement des liaisons hydrogène avec les sites $\text{Ti}-\text{OH}$. Ces liaisons sont en effet plus favorables en milieu basique.²¹⁹

218 C. Yanxin, J. Yi, L. Wenzhao, J. Rongchao, T. Shaozhen, H. Wenbin, *Adsorption and interaction of $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ on TiO_2* , *Catalysis Today*, 50 (1999) 39-47

219 G.C. Pimental, A.L. McClellan, *The hydrogen bond*, Freeman, London, 1960

En conclusion, même si l'adsorption d' H_2S sur les sites $\text{Ti}-\text{OH}$ par liaison hydrogène ne peut être complètement exclue, l'hypothèse d'une adsorption moléculaire d' H_2S sur les sites Ti^{4+} par l'intermédiaire de l'atome de soufre est proposée. Dans le cas de la dégradation photocatalytique du sulfure de diéthyle, ce mode d'adsorption avait été proposé par Grandcolas.¹⁹⁵

Modifications de surface et adsorption. Le caractère plus acide de la molécule d' H_2S par rapport à la MEC fait que l'adsorption d' H_2S est moins favorisée sur les surfaces plus acides comme celles des photocatalyseurs $(\text{WO}_3/\text{TiNT})\text{C}$ ou $(\text{WO}_3/\text{TiNTC})\text{C}$ qu'à la surface de TiNTC . Ce paramètre aura dans le cas de la dégradation d' H_2S une influence plus importante encore que dans le cas de la MEC. En revanche, l'adsorption d' H_2S est probablement plus forte sur les surfaces moins acides comme celles des photocatalyseurs $(\text{ZnO}/\text{TiNT})\text{C}$ ou $(\text{ZnO}/\text{TiNTC})\text{C}$ qu'à la surface de TiNTC , même s'il faut rappeler que ces surfaces demeurent macroscopiquement plus acides que celle de TiO_2 P25. Cependant, une adsorption trop forte peut également contribuer à l'obtention de conversions de l' H_2S inférieures sur ces systèmes.

Les différents chemins réactionnels. Comme dans le cas de la MEC, on peut mettre en avant deux possibilités de réactions (**Figure IV. C-11**) :

1. la première faisant intervenir les radicaux hydroxyles (ou les fonctions hydroxyles radicalaires) présents à la surface de TiO_2 . Comme dans le cas de la MEC, les radicaux hydroxyles adsorbés à la surface peuvent provenir de l'oxydation de l'eau par les trous sur la bande de valence, ou peuvent provenir de l'oxydation de $\text{Ti}-\text{OH}$ par les trous en fonctions radicalaires $\text{Ti}-\text{OH}^\bullet$. Etant donné que les tests sont réalisés en milieu sec, la participation des groupements hydroxyles est plus probable (surtout en début de test), même si l'on ne peut exclure la participation des molécules d'eau formée lors de la réaction. Cette voie conduit également à la formation du radical sulfure HS^\bullet .
2. la deuxième consistant dans un premier temps à la réaction entre un trou photogénéré dans la bande de valence du TiO_2 et une molécule d' H_2S adsorbée moléculairement sur un site Ti^{4+} ($\text{Ti}-\text{O}$) avec la formation d'un radical sulfure HS^\bullet et abstraction d'hydrure.

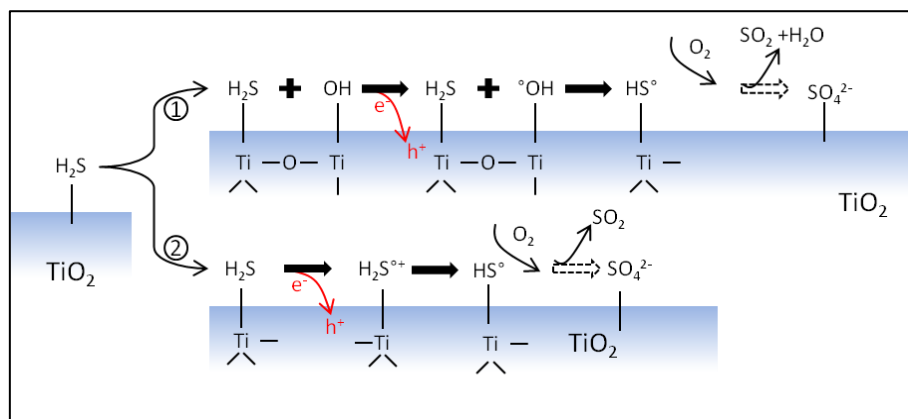


Figure IV. C-11 : Les différents chemins réactionnels pour la photodégradation de l' H_2S sur TiO_2 .

Le radical sulfure HS° possède un potentiel d'oxydation, qui même s'il est inférieur à celui des radicaux OH° (de 2,86 V), demeure élevé, à +1,8 V. Il est alors proposé qu'il réagisse de manière successive avec O₂ en phase adsorbée pour former le radical HSOO° puis SO₂ et finalement SO₃ en phase adsorbée. SO₃ étant très hygroscopique, la formation de sulfates SO₄²⁻ serait alors favorisée par réaction avec une molécule d'eau adsorbée. Lors de ces étapes, le relargage de SO₂ en phase gazeuse pourrait alors être observé.

Une variante de cette deuxième voie, proposée par certains travaux précurseurs,²²⁰ est qu'H₂S ainsi adsorbé puisse réagir simultanément avec quatre ou huit radicaux hydroxyles pour former respectivement SO₂ ou des sulfates SO₄²⁻. Au vu de la configuration de la surface de TiO₂, si cela semble possible pour H₂S de réagir avec quatre radicaux adjacents (même si peu probable), cela semble à exclure avec huit radicaux qui seraient adsorbés sur les sites adjacents au Ti⁴⁺ servant de site d'adsorption à H₂S.

Nature des sulfates en surface des photocatalyseurs sous irradiation UV-A. Les analyses XPS réalisées après test n'ont jamais permis de mettre en évidence l'existence de liaisons Ti-S en surface des photocatalyseurs contenant des sulfates, de même que l'existence de liaisons Ti-O-S (à par dans le cas spécifique des catalyseurs ZnO/P25). C'est pourquoi, sous irradiation UV-A, nous préférons mettre en avant l'existence de sulfates mono- ou bi-dentés adsorbés sur les sites Ti⁴⁺ de la liaison TiO₂, par l'intermédiaire d'un ou plusieurs atomes d'oxygène des sulfates (**Figure IV. C-12**), par analogie aux travaux réalisés par Peral et al.²²¹ en oxydation photocatalytique totale ou partielle du sulfure de diméthyle, ou par Han et al. en oxydation photocatalytique du 2-chloroethyl ethyl sulfide:²²²

Par rapport à P25, on peut imaginer que le mode de coordination des sulfates soit différent sur TiNTC, – et par exemple plutôt mono-denté (1) – ce qui pourrait expliquer que le caractère électro-attracteur des sulfates soit moins (voire pas) ressenti pour les nanotubes TiNTC. En effet, on peut penser que le caractère électro-attracteur sera plus fortement ressenti par le Ti⁴⁺ pour le mode bi-denté (2), tandis que – à taux de sulfates identiques sur le photocatalyseur – il le sera plus pour le mode mono-denté (3) que pour (1), car plus d'atomes de titane de surface sont concernés.

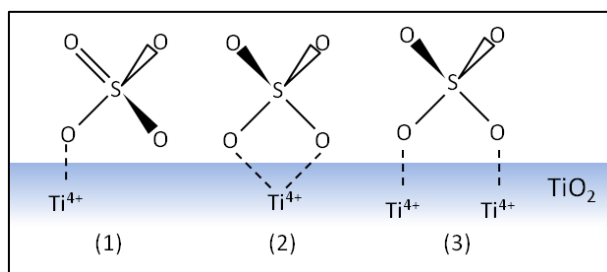


Figure IV. C-12 : Différents mode de coordination des sulfates à la surface de TiO₂.

220 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*, **112** (1998) 73.

221 J. Peral, X. Domènech, D. F. Ollis, *Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 70 (1997)117–140

222 S. Han, G. Zhang, H. Xi, D. Xu, X. Fu, X. Wang, Sulfated TiO₂ Decontaminate 2-CEES and DMMP in Vapor Phase, *Catalysis Letters* 122 (2008) 106-110

Dans le cas des photocatalyseurs WO_3/TiO_2 , les analyses XPS nous permettent de proposer que les sulfates sont alors en interaction avec les deux oxydes semi-conducteurs. Ceci indique que :

- les sulfates sont préférentiellement localisés à l'interface WO_3/TiO_2 . Ceci pourrait s'expliquer par le rôle de force motrice que jouerait l'acidité de surface apportée par les particules de WO_3 , qui favoriserait ainsi la migration des sulfates de TiO_2 vers l'interface WO_3/TiO_2 ,
- ou bien que des sulfates sont à la fois formés sur TiO_2 et d'autres sur WO_3 , par l'intermédiaire direct des trous photogénérés sur la bande de valence de chaque oxyde semi-conducteur, ou bien par l'intermédiaire des espèces radicalaires.

Comme dans le cas de la MEC, proche de l'interface WO_3/TiO_2 , on peut envisager que le mécanisme soit mixte, en faisant intervenir par exemple l'adsorption moléculaire d' H_2S sur Ti^{4+} et les espèces réactives sur WO_3 (directement les trous photogénérés sur la bande de valence ou les espèces radicalaires générées). Ceci pourrait aussi expliquer l'interaction des sulfates avec TiO_2 et WO_3 dans les systèmes composites.

Dans le cas des photocatalyseurs $(\text{WO}_3/\text{TiNT})\text{C}$, on observe même la formation d'une liaison W-O-S pouvant correspondre à des sulfates liés au tungstène par l'intermédiaire d'un de leurs atomes d'oxygène. Par contre, cela n'est pas le cas lorsque le dépôt de WO_3 est effectué sur les nanotubes déjà calcinés TiNTC . Les deux séries de photocatalyseurs se différencient principalement par une interaction différente entre WO_3 et le support, qui se traduit notamment par une cristallinité différente des particules de WO_3 supportée. On peut ainsi émettre l'hypothèse que la cristallinité du WO_3 plus faible observée pour les photocatalyseurs de la série $(\text{WO}_3/\text{TiNT})\text{C}$ pourrait expliquer la stabilisation des espèces sulfates en surface avec la formation plus favorable d'une nouvelle liaison W-O-S en surface. La meilleure cristallinité de WO_3 pour les photocatalyseurs de la série $(\text{WO}_3/\text{TiNTC})\text{C}$ pourrait alors expliquer que la formation en surface d'une liaison W-O-S avec les sulfates soit défavorisée. On peut noter que cette remarque est valable quel que soit le type d'irradiation, UV-A ou solaire.

Nature des sulfates en surface des photocatalyseurs sous irradiation solaire. A la différence de ce qui était observé sous irradiation UV-A, les photocatalyseurs P25 et TiNTC possèdent après test de nouvelles liaisons Ti-O-S en surface. On peut émettre l'hypothèse que les sulfates soient alors dans la configuration suivante en formant une liaison avec Ti^{4+} (**Figure IV. C-13**) :

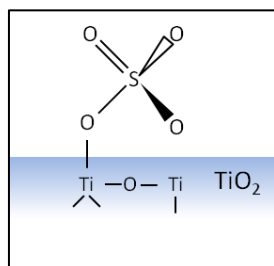


Figure IV. C-13 : Configuration des sulfates avec formation d'une liaison Ti-O-S en surface.

Cette schématisation reste conceptuelle à ce jour, car on ne possède pas assez d'information sur la configuration exacte de la surface.

Les raisons de cette différence importante entre UV-A et solaire demeurent inconnues à ce jour. On pourrait avancer que dans un cas (lumière solaire), les sulfates SO_4^{2-} pourraient réagir en phase adsorbée avec les sites Ti^{4+} , pouvant ainsi former une liaison Ti-O-S . Par contre, dans un autre cas (lumière UV-A), la concentration nettement plus importante de radicaux OH° formés en surface ou de radicaux superoxyde $\text{O}_2^{\circ-}$, pourrait d'une manière ou d'une autre empêcher la formation de cette liaison, et les sulfates demeureraient adsorbés sur les sites Ti^{4+} . Nous sommes conscients que rien ne vient étayer cette hypothèse.

Formation des titanates de zinc sous flux. La formation d'une phase titanate de zinc lors de la réaction sous flux pourrait en fait résulter de l'adsorption forte de l' H_2S en surface de ZnO . Cette adsorption forte pourrait par conséquent rendre les atomes de zinc (et de titane) présents à l'interface ZnO/TiO_2 plus réactifs entre eux et vis-à-vis des trous photogénérés ou des espèces radicalaires formées (fonctions Ti-OH° ou radicaux OH°), ce qui pourrait peut être expliquer la formation de cette nouvelle phase sous irradiation en présence des réactifs.

Conclusion générale - Perspectives

Ce travail de thèse a consisté à étudier et à comparer les propriétés photocatalytiques d'élimination de deux polluants chimiques modèles, la méthyléthylcétone et le sulfure de dihydrogène sous irradiation UV-A et solaire, sur différents types de catalyseurs. Ces photocatalyseurs varient (i) de par la morphologie du TiO_2 – de morphologie granulaire sphérique standard pour TiO_2 P25 et unidimensionnelle pour les nanotubes de TiO_2 - et (ii) de par leur modification avec les semi-conducteurs WO_3 et ZnO –en termes de teneur, de méthode de dépôt du sel précurseur et de température de calcination finale.

Une analyse approfondie de leurs caractéristiques physico-chimiques après synthèse, de leur réactivité photocatalytique et de leurs caractérisations après tests a été réalisée afin de pouvoir corréler (i) leurs propriétés physico-chimiques aux paramètres de synthèse des matériaux et (ii) leurs propriétés photocatalytiques (activité, sélectivité, taux de minéralisation ou d'élimination du soufre, désactivation, déficit en carbone...) à leurs caractéristiques physico-chimiques. Ainsi, l'accent a été mis sur la compréhension des phénomènes mis en jeu et sur la détermination des mécanismes réactionnels et des sites impliqués.

Pour la réaction de photo-oxydation de la méthyléthylcétone, les matériaux à base de nanotubes de TiO_2 ne révèlent globalement pas de gain d'activité mesurable par rapport aux photocatalyseurs à base de TiO_2 P25, même si nous avons montré que l'ajout de WO_3 en quantité optimale et selon une méthode de préparation adéquate, pouvait augmenter les performances par rapport aux nanotubes non modifiés, grâce à la formation d'hétérojonctions WO_3/TiNT et au transfert de charge interfacial qui est associé à la bonne disposition des bandes des deux oxydes semi-conducteurs. Néanmoins, l'analyse des mécanismes réactionnels et la compréhension des phénomènes déterminants et limitants nous conduisent à proposer des perspectives d'amélioration de leurs performances. Ces principales améliorations se situent au niveau de la synthèse des photocatalyseurs composites WO_3 /nanotubes de TiO_2 et ZnO /nanotubes de TiO_2 . Ainsi, parmi les étapes clés, il faudra obligatoirement :

- *Augmenter la cristallinité des nanotubes de TiO_2 synthétisés par voie hydrothermale.* Nous pouvons l'envisager soit en modifiant les conditions expérimentales de la synthèse, en jouant sur une température ou une durée de synthèse hydrothermale différentes, soit en optimisant les conditions de calcination. En général, une augmentation de la température de calcination conduit aussi à une meilleure cristallinité. Cependant, nous sommes limités à une température de calcination sous air de 350 °C car au-delà il y a dégradation de la morphologie unidimensionnelle. Ainsi, pour améliorer cette cristallinité, nous envisageons, après traitement thermique sous air à 350 °C, de poursuivre par un

traitement thermique sous gaz inerte à des températures plus élevées, en espérant de la sorte limiter la dégradation des tubes.

- *Augmenter l'intimité du contact entre les nanotubes de TiO_2 et les particules de WO_3 ou de ZnO .* Nous supposons que ce dernier point a été le point néfaste, notamment lorsque les nanotubes ont été modifiés avec ZnO . Pour ce faire, il faudrait déjà améliorer les techniques de dépôts du sel précurseur pour augmenter le contact avec le support TiO_2 , puis certainement aussi améliorer la procédure de calcination en termes de rampe de température plus douce. Nous pouvons aussi nous orienter vers l'utilisation d'autres sels précurseurs de tungstène, l'acide tungstique, le tungstate de sodium pour le dépôt de WO_3 et l'acétate de zinc pour le dépôt de ZnO .

Cette optimisation de contact pourrait également se faire en essayant de préparer de manière plus équilibrée des nanoparticules de WO_3 ou ZnO aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur des nanotubes, ce dernier point s'étant révélé le plus délicat. Pour surmonter ce problème, il faudra s'orienter vers l'utilisation d'un autre solvant d'imprégnation que l'eau avec de meilleures propriétés de mouillabilité de l'intérieur des tubes.

Pour la réaction de photo-oxydation du sulfure de dihydrogène, les nanotubes de TiO_2 se révèlent plus intéressants que la référence TiO_2 P25, en permettant d'obtenir des conversions de l' H_2S et des taux d'élimination du soufre plus élevés et sur des durées plus longues. Les résultats obtenus avec la méthyléthylcétone ayant montré certaines faiblesses intrinsèques des nanotubes de TiO_2 , leur supériorité pour la dégradation de l' H_2S – quel que soit le type d'irradiation (UV-A ou solaire) – a mis en avant le rôle très important de la surface spécifique élevée, qui leur permet de s'accommoder en surface de quantités plus importantes de sulfates. Les modifications de la surface des nanotubes par WO_3 ou ZnO se sont révélées peu intéressantes quel que soit le type d'irradiation, probablement en raison de l'apparition de propriétés acides ou basiques de surface non adéquates, qui modifient les propriétés d'adsorption de l' H_2S et de stockage des sulfates. Plusieurs pistes s'offrent à nous :

- *Améliorer l'activité intrinsèque des nanotubes de TiO_2 .* Les pistes dans ce sens sont bien évidemment analogues à celles présentées dans le cas de la méthyléthylcétone, sans toutefois perdre de vue que dans le cas spécifique de l' H_2S , il est indispensable que les nanotubes ne voient pas leur surface spécifique diminuer de manière trop marquée.
- *Mettre en œuvre un couplage de semi-conducteurs avec formation d'hétérojonctions sans modifier les propriétés acido-basiques de la surface de manière trop importante.* On pourrait par exemple cibler un oxyde comme $\alpha-Fe_2O_3$ (2,2 eV) dont les bandes de valence et de conduction sont bien disposées pour permettre un transfert interfacial des charges photogénérées.
- *Associer les nanotubes de TiO_2 en surface avec une phase permettant le stockage des sulfates*, de manière à augmenter la capacité de stockage du photocatalyseur en permettant aux sites de surface de TiO_2 de demeurer accessibles plus longtemps sous flux. Il pourrait s'agir d'une phase *facilement sulfatable* sous flux, telle que des

nanoparticules métalliques ou un hydroxyde amorphe de type $M(OH)_x$. Cette phase bien sûr ne devra pas agir comme centre de recombinaison des charges de manière à ne pas diminuer les performances intrinsèques du photocatalyseur. Il pourrait également s'agir d'un adsorbant comme des nanocristaux de zéolithe dont on pourrait utiliser les contre cations pour interagir avec les sulfates, ou plus généralement utiliser leur forte capacité d'adsorption. A nouveau, bien sûr, l'intimité du contact entre les nanotubes de TiO_2 et la zéolithe sera primordiale. Des synthèses préliminaires ont été validées, en incorporant *in-situ* des nanocristaux de zéolithe BETA lors de la synthèse des nanotubes.

Elaboration de photocatalyseurs à base de nanotubes de TiO₂ modifiés par WO₃ et ZnO. Applications à l'élimination de la MEC et de l'H₂S sous illumination UV-A et solaire.

Résumé

Il est couramment admis que le niveau de pollution dans l'environnement intérieur pouvait dépasser le niveau de pollution extérieur. C'est la raison pour laquelle la qualité de l'air intérieur est devenue une préoccupation sociétale importante en raison de la durée croissante que nous passons dans ces environnements. Les procédés d'oxydation avancée (POA), parmi lesquels l'oxydation photocatalytique, sont des techniques pertinentes pour la purification de l'air. En photocatalyse, les nanotubes de titane montrent un intérêt tout particulier en raison de leurs propriétés intrinsèques spécifiques de par leur structure tubulaire. Ce matériau unidimensionnel engendre un rapport surface/volume important qui donne accès à une surface spécifique et à des capacités d'adsorption importantes, mais aussi à des propriétés de transport électronique accrues. Deux molécules modèles gazeuses ont été retenues, la méthyléthylcétone (MEC) et le sulfure de dihydrogène (H₂S). Ces molécules diffèrent de par leur composition chimique (présence ou non d'hétéroatomes) et leurs propriétés physico-chimiques et reflètent différentes catégories de pollutions chimiques et olfactives. Afin d'améliorer les performances photocatalytiques des nanotubes, de TiO₂ synthétisés par méthode hydrothermale, que ce soit sous illumination UV-A ou solaire, des modifications avec un autre semi-conducteur WO₃ ou ZnO ont été entreprises. Les mêmes modifications ont également été réalisées sur le photocatalyseur commercial TiO₂ P25 (Evonik). Une des finalités de ce travail est la corrélation des conditions de synthèse de ces matériaux avec leurs caractéristiques physico-chimiques et avec leurs propriétés photocatalytiques vis-à-vis de l'élimination des deux polluants étudiés. Une approche mécanistique a également été menée.

Mots clés : Nanotubes de TiO₂, modification avec WO₃ et ZnO, Méthyléthylcétone, H₂S

Résumé en anglais

Indoor air quality has become an important social concern due to the increased amount of time spent in indoor environment. It is now well admitted that the pollution level in indoor environment could exceed the pollution level outdoor. Advanced Oxidation Processes (AOP), such as photocatalytic oxidation, are promising technologies for air purification. The synthesis and applications of high aspect ratio one-dimensional titania-based nanostructures have attracted increasing attention. In photocatalysis, titania nanotubes have already shown enhanced photocatalytic efficiency over nanoparticles, enabled by higher surface area, tubular structure with higher charge carriers generation and transfer efficiency. However, together with visible light activation, higher efficiency is a challenging task. The fundamental challenges are to develop controlled and self-assembled 1D-TiO₂-based nanostructures for improving the light absorption, generation and transfer of electrons and specific surface area. In this thesis, two model gas molecules were used, methyl ethyl ketone (MEK) and dihydrogen sulfide (H₂S). These molecules differ in their chemical composition (presence or absence of heteroatoms) and their physico-chemical properties and reflect different types of chemical and odor pollutions. In order to improve the photocatalytic performance of TiO₂ nanotubes synthesized by the hydrothermal method, either under UV-A or solar illumination, modifications with another semiconductor, WO₃ or ZnO, were made. The same modifications were also made on the commercial photocatalyst TiO₂ P25 (Evonik). One of the aims of this study is the correlation of synthesis conditions of these materials with their physico-chemical properties and their photocatalytic properties regarding the elimination of the two pollutants studied. A mechanistic approach was also conducted.

Keywords: Titania nanotubes, modification with WO₃ and ZnO, methylethylketone, H₂S