



HAL
open science

Croissance de TiO₂ en surface de fibres de cellulose pour l'élaboration de filtres photocatalytiques

Sandrine Plumejeau

► To cite this version:

Sandrine Plumejeau. Croissance de TiO₂ en surface de fibres de cellulose pour l'élaboration de filtres photocatalytiques. Matériaux. Université Montpellier, 2016. Français. NNT : 2016MONTT230 . tel-01809027

HAL Id: tel-01809027

<https://theses.hal.science/tel-01809027v1>

Submitted on 6 Jun 2018

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'Université de Montpellier

**Préparée au sein de l'école doctorale
Sciences chimiques Balard - ED 459**

**et des unités de recherche
UMR 5635 Institut Européen des Membranes
UMR 5253 Institut de Chimie Moléculaire
et des Matériaux Charles Gerhardt**

Spécialité : Chimie et physicochimie des matériaux

Présentée par Sandrine PLUMEJEAU

**Croissance de TiO_2 en surface de
fibres de cellulose pour l'élaboration
de filtres photocatalytiques**

Soutenue le 14 décembre 2016 devant le jury composé de

M. Andrei KANAEV, Directeur de recherche, LSPM, Univ. Paris 13
M. Eduardo RUIZ-HITZKY, Professeur, ICMM, CSIC, Madrid
M. Jean-François LAHITTE, Maître de conférences, LGC, Univ. de Toulouse
M. André AYRAL, Professeur, IEM, Univ. de Montpellier
M. Bruno BOURY, Professeur, ICGM, Univ. de Montpellier
M. Matthieu RIVALLIN, IEM, Maître de conférences, ENSC. de Montpellier
M. Stephan BROSILLON, IEM, Professeur, Univ. de Montpellier

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité



RERMERCIEMENTS

Je dédie ce travail à ma famille et je les remercie pour leur soutien indéfectible toutes ces années et pour les sacrifices qu'ils ont pu faire. Merci à mes parents, Catherine et Emmanuel ainsi qu'à ma fratrie Angélique et Nicolas.

Je remercie les directeurs des instituts m'ayant permis de réaliser cette thèse : l'Institut Européen des Membranes, actuellement dirigé par Pr Philippe Miele et l'Institut Charles Gerhardt dirigé par Pr Jean-Marie Devoisselle. Je remercie aussi les directeurs des équipes qui m'ont accueillies : Dr Anne Julbe pour DM3, Pr Denis Bouyer pour GPM et le Dr Hubert Mutin pour CMOS.

Ensuite je tiens à exprimer ma gratitude envers mes directeurs de thèse : Pr André Ayrat et Pr Bruno Boury pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me permettant de mener ces travaux et leur disponibilité pour discuter, répondre à mes questions et corriger le manuscrit. Je remercie également mes encadrants Dr Matthieu Rivallin et Pr Stephan Brosillon, notamment Matthieu pour le travail de la soutenance.

Je remercie Dr Jean-François Lahitte et Dr Andrei Kanaev ainsi que Pr Eduardo Ruiz-Hitzky qui m'ont fait l'honneur d'être les membres de mon jury et d'évaluer le bilan écrit et oral de ces trois années de recherche.

Je suis également très reconnaissante envers toutes les personnes qui ont collaboré de près ou de loin à mes travaux : Aurélien Henry, Dr Nicolas Louvain, Dr Olivier Fontaine, Dr Laurent Heux, Lucien Datas pour les analyses HRTEM, Dr Claude Estournès pour le frittage SPS, Dr Lahcène Djafer pour l'utilisation du pilote photocatalytique, Pr Jean-Louis Sauvajol pour notre fructueuse discussion sur le Raman, Cyril Vallicari pour les expériences micro-ondes, Eddy Petit pour l'HPLC. Je remercie aussi les techniciens et ingénieurs qui m'ont permis de réaliser les nombreuses analyses de mes matériaux.

Je remercie très sincèrement le futur Dr Aurélien Henry pour tout. Vraiment tout. Ton soutien moral et chimique pendant ces 2 années communes a été ce qui m'a permis de tenir dans les moments les plus durs. Nos cafés noisette et les repas avec toi étaient vraiment les bols d'air de mes journées.

Les personnes que l'on côtoie au jour le jour permettent de rendre la vie quotidienne au laboratoire agréable, c'est pourquoi je souhaite aussi adresser ma sympathie à tous mes collègues : Dr Karim Bouchmella, Dr Fatima Abi Ghaida, Joël Kinack, David Lopez, Dr Stéphanie Roualdès, Dr Eric Rozenkrantz, Dr Sylvie Etienne et tous les autres collègues de l'IUT.

De façon plus personnelle, je remercie mes amis pour leur soutien et leurs encouragements, surtout dans les derniers mois de thèse : Pierre P., Cédric T., Maxime D., Marion D., Camille C., Quentin F., Ariane G. et Maxime R. Et Méthyl of course.

Cette thèse a été financée dans le cadre du programme "Investissement d'avenir" de l'Agence Nationale de la Recherche, intitulé LabEx CheMISyst et référencé ANR-10-LABX-05-01.

SOMMAIRE

	Page
Introduction générale	9
Partie A : Etude bibliographique	13
Introduction	13
Chapitre I - Procédés membranaires et procédés hybrides	15
I.1. Membranes et procédés membranaires	15
I.1.1. Définitions et différents types de membranes	15
I.1.2. Différents types de procédés	17
I.1.3. Applications au traitement de l'eau	19
I.2. Procédés hybrides couplant séparation membranaire et dégradation photocatalytique	20
I.2.1. Généralités sur les procédés hybrides	20
I.2.2. Principes de base de la photocatalyse hétérogène	21
I.2.3. Procédés photocatalytiques à membranes	27
I.3. Bilan sur les procédés membranaires et procédés hybrides	30
Chapitre II - Généralités sur le dioxyde de titane	35
II.1. Les différentes formes cristallines de TiO ₂	35
II.2. Principales applications	37
II.3. Stratégies courantes d'amélioration des propriétés photocatalytiques	39
II.3.1. Dopage	40
II.3.2. Sensibilisation	41
II.4. Réflexions sur une nouvelle voie de synthèse de TiO ₂ pour des applications en photocatalyse	46
II.5. Bilan sur le dioxyde de titane	49
Chapitre III - Généralités sur la cellulose	53
III.1. Les différents types de cellulose	53
III.1.1. Données de base	53
III.1.2. Structure et réactivité	58
III.1.3. Bilan comparatif sur les différents types de cellulose	61
III.2. Hydratation de la cellulose	63
III.2.1. Les différents types d'eau dans la cellulose	63
III.2.2. La synthèse d'eau par dégradation thermique de la cellulose	65
III.3. Dégradation thermique de la cellulose	68
III.3.1. Généralités	68
III.3.2. Le mécanisme de la pyrolyse	69
III.3.3. Les produits de la pyrolyse	71
III.4. Bilan sur l'étude bibliographique de la cellulose	74

Partie B : Etude expérimentale

77

Chapitre IV - Matériels et méthodes	79
IV.1. Elaboration et mise en forme des matériaux	79
IV.1.1. Synthèse de TiO ₂ pur	79
IV.1.2. Synthèse de TiO ₂ dopé	80
IV.1.3. Pré-traitements de la cellulose	81
IV.1.4. Calcination et pyrolyse des matériaux synthétisés	82
IV.1.5. Post-traitements solvothermaux et hydrothermaux	83
IV.1.6. Elaboration de filtres composites TiO ₂ -carbone	84
IV.1.7. Elaboration de pastilles compactes poreuses par SPS	84
IV.2. Caractérisations physico-chimiques	86
IV.2.1. Analyses élémentaires	86
IV.2.2. Analyses thermogravimétriques	86
IV.2.3. Analyses spectroscopiques	87
IV.2.4. Analyse de la structure cristalline par diffraction des rayons X	87
IV.2.5. Détermination de la largeur de bande interdite à partir d'analyses DRUV	88
IV.2.6. Mesure de surface spécifique par méthode BET	89
IV.2.7. Analyse de la morphologie par observation en microscopie électronique	90
IV.3. Evaluation des performances photocatalytiques	91
IV.3.1. Choix des polluants modèles	91
IV.3.2. Analyses des solutions aqueuses	92
IV.3.3. Tests photocatalytiques en réacteur « batch »	93
IV.3.4. Tests photocatalytiques en cellule de diffusion	94
IV.3.5. Tests photocatalytiques sur pilote	96
Chapitre V – Synthèse et caractérisation de TiO₂ pur et de composites TiO₂-carbone	99
V.1. Synthèse des composites cellulose-TiO ₂ à partir de différents supports cellulosiques et de D-glucose	99
V.1.1. Effet des conditions de synthèse	108
V.1.2. Bilan sur le processus de synthèse	118
V.2. TiO ₂ purs obtenus par calcination	120
V.2.1. Structures et microstructures	121
V.2.2. Performances photocatalytiques sur le phénol	124
V.3. Composites TiO ₂ -carbone obtenus par pyrolyse	125
V.3.1. Structures et microstructures	126
V.3.2. Performances photocatalytiques sur le phénol	130
V.4. Traitements thermiques sous air à basse température	137
V.4.1. Caractérisations physico-chimiques	138
V.4.2. Performances photocatalytiques sur le phénol	139
V.5. Traitements solvothermaux	140
V.5.1. Caractérisations physico-chimiques	140
V.5.2. Performances photocatalytiques sur le phénol	143
V.6. Bilan sur la synthèse de TiO ₂ pur et de composites TiO ₂ -carbone, sur leur caractérisation	144

Chapitre VI - Synthèse et caractérisation de TiO₂ dopés M et d'oxydes mixtes TiO₂-M_xO_y (M= W, Bi, V)	147
VI.1. Synthèse et caractérisations physico-chimiques	148
VI.1.1. Synthèse et calcination des composites PF-TiO ₂ -M (M=V, Bi, W)	148
VI.1.2. Structures et microstructures	151
VI.2. Performances photocatalytiques avec le phénol	159
VI.3. Bilan sur la synthèse de TiO ₂ dopé M, d'oxydes mixtes TiO ₂ -M _x O _y et sur leur caractérisation	162
Chapitre VII - Synthèse par réaction solide/gaz et caractérisation des matériaux obtenus	165
VII.1. Synthèse et caractérisations structurales	166
VII.1.1. Synthèse et calcination	166
VII.1.2. Structures et microstructures	167
VII.2. Performances photocatalytiques sur le phénol	174
VII.3. Bilan sur la synthèse par réaction solide/gaz et sur la caractérisation des matériaux obtenus	175
Chapitre VIII - Elaboration et évaluation des performances de contacteurs photocatalytiques	177
VIII.1. Filtres TiO ₂ -carbone par traitement thermique sous air à basse température ou traitement hydrothermal	177
VIII.1.1. Préparation des filtres photocatalytiques	177
VIII.1.2. Caractérisations structurales et microstructurales des filtres obtenus	178
VIII.1.3. Evaluations des performances photocatalytiques des filtres composites TiO ₂ -carbone	180
VIII.2. Disques poreux obtenus par pressage à chaud de poudres de TiO ₂ pur	183
VIII.2.1. Préparation des disques poreux	183
VIII.2.2. Caractérisations structurales et microstructurales des disques obtenus	184
VIII.2.3. Evaluation des performances photocatalytiques des disques poreux de TiO ₂	188
VIII.3. Bilan sur l'élaboration et l'évaluation des performances de contacteurs photocatalytiques	192
Conclusion générale et perspectives	195

INTRODUCTION GENERALE

La dépollution est aujourd'hui un enjeu majeur pour la protection de l'environnement et un développement durable. Les technologies membranaires jouent un rôle de plus en plus important dans le traitement de l'eau que ce soit pour la production d'eau potable ou pour le traitement des eaux usées urbaines ou industrielles. Elles ont été identifiées comme faisant partie des meilleures technologies possibles pour ces applications et le recyclage de l'eau dans différents secteurs industriels. Cependant, certains micropolluants organiques restent difficiles à éliminer. En France, lors des traitements classiques des eaux usées et des actions menées en stations d'épuration, les micropolluants et les molécules réfractaires ne sont éliminés qu'à hauteur de 30% [1]. Même s'il existe des technologies séparatives, en particulier des procédés membranaires ou d'adsorption, susceptibles de retenir ces espèces et de réduire ainsi très fortement leur concentration dans les eaux traitées. Leur mise en œuvre à grande échelle ne peut être envisagée car elle est économiquement non viable.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) offrent dans ce domaine des possibilités très intéressantes [2]. Ils mettent en jeu des radicaux hydroxyles OH^\bullet , oxydants très puissants et non spécifiques, susceptibles de minéraliser la totalité des polluants organiques. Les POA sont ainsi potentiellement capables de traiter des effluents aqueux contenant des polluants réfractaires tels que des pesticides, des colorants ou des médicaments [3-5]. On retrouve cette problématique à l'état gazeux, avec la pollution de l'air urbain lié à la présence de gaz acides, de composés organiques volatils (COVs), de molécules odorantes et de dioxines [6].

La photocatalyse [7] est un procédé d'oxydation avancée permettant la génération des espèces oxydantes, tout particulièrement de radicaux OH^\bullet , par irradiation à des longueurs d'onde correspondant à des énergies supérieures à celle de l'énergie de bande interdite (band gap) de certains solides semi-conducteurs, en présence d'eau et de dioxygène. C'est un procédé adapté aux faibles flux et aux faibles concentrations [8]. L'utilisation de photocatalyseurs en poudre est très efficace mais engendre une opération de filtration ou centrifugation post-dépollution qui complexifie et augmente le coût du procédé. C'est pourquoi le développement de photocatalyseurs supportés est en plein essor, sous différentes formes comme les contacteurs céramiques multicanaux [9, 10], les mousses [11, 12] ou encore les membranes [13-34].

Le photocatalyseur le plus utilisé de nos jours est le dioxyde de titane car il est très efficace, chimiquement stable, faiblement polluant (bien que de nouvelles réglementations sur les nanoparticules limitant son utilisation soient actuellement en cours d'élaboration) et peu cher. Ses formes cristallines les plus courantes, anatase et rutile, présentent une énergie de bande interdite située dans le proche UV (UV A). Ceci a conduit à de nombreux travaux sur son dopage et sa photosensibilisation (via des molécules ou des nanoparticules en contact), afin d'élargir son efficacité en lumière visible et ainsi, de mieux correspondre au spectre solaire. La cristallinité et la morphologie des nanoparticules de ce semi-conducteur sont également au cœur de nombreuses recherches afin d'augmenter la durée de vie des porteurs de charge et donc la production d'espèces oxydantes, pour une meilleure efficacité photocatalytique.

Les membranes photocatalytiques à base de dioxyde de titane permettent de coupler directement deux procédés en un unique système multifonctionnel [16, 21] : la dégradation photocatalytique et la filtration membranaire. Les espèces oxydantes sont générées au sein même du média. La dégradation des micropolluants bio-récalcitrants est ainsi susceptible d'améliorer les performances en terme de purification et donc de réutilisation d'eaux usées. Les membranes photocatalytiques peuvent également apporter des améliorations sur d'autres problématiques comme le colmatage et la gestion des rétentats. C'est pourquoi l'utilisation de telles membranes semble être une solution pertinente dans le domaine du traitement de l'eau. Ceci est d'autant plus vrai si la préparation de ces membranes met en œuvre des précurseurs biosourcés et des voies de synthèse relevant de la chimie verte.

Partant de cette analyse, l'objectif de ce projet était de synthétiser des membranes photocatalytiques à base de TiO_2 à partir d'une part, d'un précurseur de base de la chimie des composés du titane, le tétrachlorure de titane et, d'autre part, de supports fibreux cellulosiques.

La synthèse mise en œuvre, inspirée du procédé sol-gel non hydrolytique [35], utilise la cellulose, polymère organique naturel le plus abondant sur notre planète, comme support solide et donneur d'oxygène par réaction avec TiCl_4 . Le composé hybride ainsi obtenu est constitué des fibres cellulosiques partiellement modifiées et recouvertes de nanoparticules de TiO_2 . Suivant les conditions thermiques de post-traitement, on peut alors envisager la formation de poudres de TiO_2 (calcination sous air à haute température), de poudres composites TiO_2/C (pyrolyse à haute température) si l'on vise un couplage synergique entre photocatalyse et adsorption des espèces organiques à éliminer, ou bien de membranes en TiO_2 en préservant les propriétés mécaniques du support cellulosique (post-traitement dans des conditions douces) pour une mise en œuvre directe sous forme de contacteurs photocatalytiques.

Ce manuscrit se divise en trois grandes parties portant successivement sur une revue bibliographique de l'état de l'art, sur la description générale des matériels et des méthodes mis en œuvre pour l'étude expérimentale et enfin, sur la présentation et la discussion des résultats expérimentaux.

La partie bibliographique initiale est constituée de trois chapitres distincts, abordant successivement trois thèmes importants pour le sujet traité. Le premier chapitre porte sur les procédés membranaires classiques et sur les procédés hybrides auxquels se rattachent les procédés couplant la filtration membranaire et la photocatalyse. Dans le deuxième chapitre, une revue est présentée sur le dioxyde de titane, ses caractéristiques structurales, ses propriétés physiques en particulier photocatalytiques, ses applications notamment en photocatalyse et enfin sur les stratégies possibles de synthèse afin d'optimiser ses performances fonctionnelles. Le dernier chapitre porte sur la cellulose, ses propriétés chimiques, structurales, microstructurales et sur son évolution thermique.

La dernière partie est dédiée à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux et se répartit en cinq chapitres. Dans le premier, sont décrites les conditions de préparation de poudres purement minérales, à base de TiO_2 , obtenues par calcination sous air, et de poudres composites $\text{TiO}_2/\text{carbone}$ issues de la pyrolyse du produit de la réaction entre les fibres cellulosiques et le tétrachlorure de titane. L'influence de différents paramètres de synthèse sur la composition, la morphologie, les propriétés structurales et microstructurales est tout d'abord traitée. Les

performances photocatalytiques pour la photodégradation du phénol, choisi comme molécule modèle, sont ensuite présentées. Le deuxième chapitre décrit une étude consacrée au dopage du TiO_2 par différents métaux de transition afin d'améliorer ses propriétés fonctionnelles. Il s'agit de profiter de la grande versatilité de la méthode de synthèse qui permet aisément de remplacer dans des proportions très variables le chlorure de titane par un chlorure ou un oxychlorure d'un autre métal de transition. Le troisième chapitre porte sur une simplification du procédé de synthèse consistant à éliminer tout usage de solvant. Les conséquences en termes de modifications structurale, microstructurale et de performances photocatalytiques sont examinées. Le dernier chapitre de l'étude expérimentale porte sur l'élaboration et la mise en œuvre de contacteurs photocatalytiques. S'appuyant sur les résultats antérieurs, deux stratégies ont été identifiées et mises en œuvre. La première consiste à préserver la tenue mécanique du support cellulosique avec un traitement thermique en conditions douces, appliqué à l'issue de la réaction entre la cellulose et TiCl_4 . Pour la deuxième, la poudre minérale issue de la calcination sous air est mise en forme en disques poreux par pressage à chaud par la technique de Spark Plasma Sintering. Les performances photocatalytiques de ces deux types de contacteurs sont ensuite évaluées en mode statique dans une cellule de diffusion et en mode dynamique sur un pilote de filtration adapté.

Enfin, une conclusion générale clôt ce manuscrit en résumant les principaux résultats obtenus et des perspectives sont exposées pour la poursuite éventuelle de cette étude.

Partie A : Etude bibliographique

Introduction

Un résumé des connaissances est proposé sur les deux composés principaux de ce projet, en l'occurrence le dioxyde de titane, solide constituant la phase photocatalytiquement active et la cellulose, mise en réaction avec le précurseur de TiO_2 et dont on vise, autant que possible à préserver le rôle de support mécanique. Préalablement à cela, et afin d'intégrer les éléments du cahier des charges associé à l'application visée, un point est fait sur les membranes, les procédés à membranes et les procédés hybrides couplant la séparation membranaire et une autre fonction, en particulier la dégradation photocatalytique.

Chapitre I

Procédés membranaires et procédés hybrides

I.1. Membranes et procédés membranaires

I.1.1. Définitions et différents types de membranes

Une membrane artificielle est une couche de matière semi-perméable qui va modifier la composition du fluide qui la traverse. A partir d'un mélange à traiter (alimentation), certaines espèces sont préférentiellement retenues (rétentat) alors que d'autres la traversent (perméat). La force motrice pour le transport de matière à travers la membrane est due à une convection forcée par l'existence d'une différence de pression entre les deux côtés de la membrane (pression transmembranaire et procédés baromembranaires) ou un processus diffusif résultant d'une différence de potentiel chimique pour les espèces concernées entre les deux côtés de la membrane. Cette différence de potentiel chimique peut être associée à une différence de concentration (dialyse), de potentiel électrique (procédés électromembranaires), de pression partielle (séparation gazeuse), de température (distillation membranaire). L'objectif général en termes d'optimisation des performances fonctionnelles, à coût énergétique constant, est toujours d'atteindre un flux et une sélectivité de séparation, les plus élevés possibles.

Il existe des membranes liquides mais pour les applications technologiques, les membranes sont essentiellement solides. Elles peuvent alors être denses ou poreuses, chargées ou électriquement neutres. La couche séparative, en général la plus mince possible, pour favoriser le flux le plus élevé à force motrice constante, est généralement supportée par un support poreux plus ou moins complexe conduisant à une structure asymétrique (figure I.1).

Les membranes commerciales utilisées dans le traitement de l'eau sont principalement à base de polymères organiques. Elles sont peu chères, leur porosité et leur mise en forme sont facilement contrôlables. On les trouve principalement sous forme de membranes planes dont la souplesse permet de les enrouler en modules spiralés ou bien sous forme de fibres creuses (diamètre de l'ordre du millimètre) assemblées en faisceaux. Il s'agit toujours, en effet, de maximiser le rapport surface filtrante sur volume du dispositif de filtration.

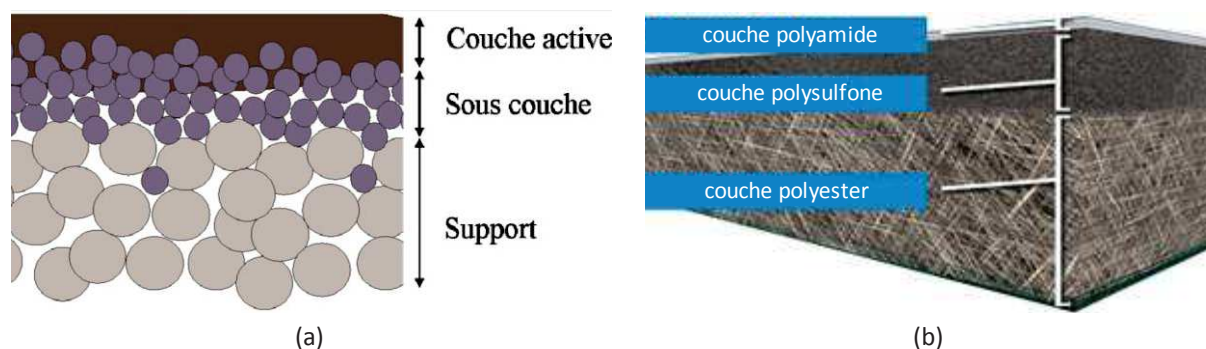


Figure 1.1 : Représentations schématiques de membranes séparatives à structure asymétrique. (a) cas d'une membrane céramique avec un support poreux, une couche intermédiaire et une couche active obtenue par un procédé céramique multi-étapes et la mise en œuvre de systèmes granulaires (d'après [36]) ; (b) cas d'une membrane polymère d'osmose inverse pour laquelle une fine couche dense de polyamide recouvre une couche intermédiaire poreuse de polysulfone préalablement déposée sur un tissu de polyester (d'après [37]).

Des membranes céramiques (principalement à base d'oxydes tels qu' Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ou de carbure de silicium SiC) sont quant à elles mises en œuvre dans des applications de niches pour lesquelles leurs propriétés intrinsèques sont requises : stabilités chimique, mécanique ou thermique [38]. On peut mentionner aussi d'autres propriétés plus spécifiques telles que leur aptitude au décolmatage par application d'une contre-pression ou leur résistance aux attaques bactériennes [38]. Du fait de leurs propriétés mécaniques caractérisées par leur rigidité et leur fragilité, et toujours dans le souci de maximiser le rapport surface filtrante sur volume du dispositif, on retrouve principalement les membranes céramiques sous forme de tubes multicanaux ou d'assemblage de tubes capillaires (diamètre de quelques millimètres). Le dépôt des couches séparatives pour les membranes céramiques peut être réalisé sur des supports poreux de divers types (céramiques à base d'oxydes ou de carbure de silicium, carbone, acier inoxydable). Un grand nombre de méthodes de dépôt sont utilisées, en voie liquide comme l'engobage par des suspensions céramiques ou des solutions colloïdales issues de voies sol-gel ou les dépôts électrophorétiques, ou bien par voie gazeuse : dépôts chimiques en phase vapeur CVD conventionnelle ou assistée par plasma (PECVD), Atomic Layer Deposition (ALD) ou dépôts physiques comme la pulvérisation cathodique.

Une fois les membranes réalisées, elles sont assemblées en modules dont la nature dépend du mode de filtration. La filtration frontale se fait perpendiculairement à la membrane. Elle est facile à mettre en œuvre mais le colmatage des modules se fait très rapidement, c'est pourquoi elle est plutôt utilisée à une petite échelle de filtration. Ce type de filtration correspond à des modules dits plans, c'est-à-dire un empilement de membranes, de plaques séparatrices et de plaques porte-membrane. Pour ce genre de module, les membranes sont facilement nettoyables et remplaçables, mais elles imposent un mode de fonctionnement discontinu afin de nettoyer le gâteau colmatant la membrane. Ce mode de fonctionnement permet aussi la concentration de solutions. Dans le cas de la filtration tangentielle, le flux est parallèle à la membrane mais le perméat s'écoule perpendiculairement à celle-ci. Ce type de module permet un fonctionnement en continu et limite le colmatage car l'écoulement crée un cisaillement de la surface de la membrane. Dans cette dernière famille, on retrouve différents types de modules illustrés dans la figure 1.2 : les modules spiralés, composés de deux membranes souples enroulées autour d'un tube qui collecte le perméat ; les modules à fibres creuses (diamètre < 1 mm) ; les modules tubulaires formés de tubes mono ou multicanaux (le fluide d'alimentation circule généralement à l'intérieur des tubes, le perméat étant

recueilli à l'extérieur), qui fonctionnent sur le même principe que les modules tubulaires avec des tubes très fins.

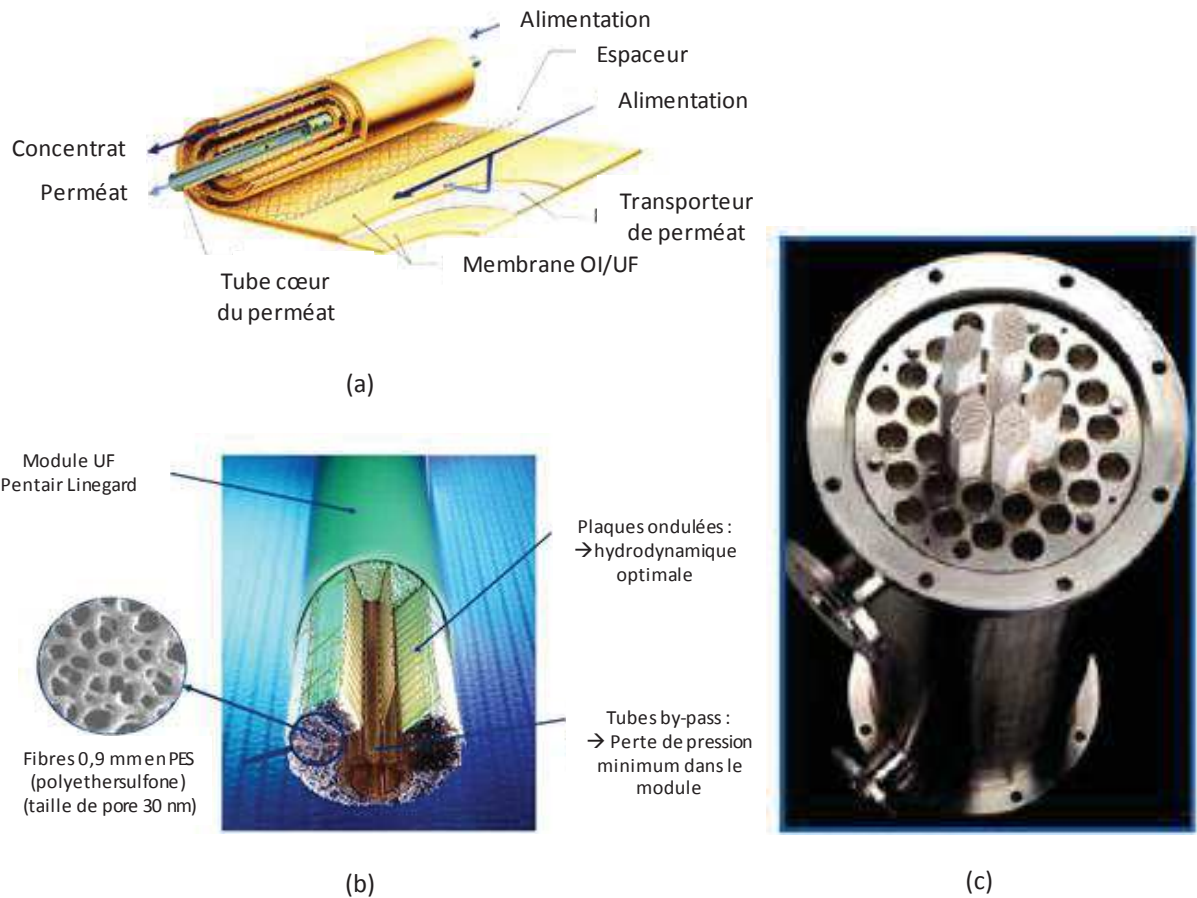


Figure 1.2: Exemples de différents modules membranaires ; (a) Représentation d'un module spiralé avec membrane polymère d'osmose inverse ou d'ultrafiltration (d'après [39]). (b) Représentation d'un module d'ultrafiltration obtenu par assemblage de fibres creuses polymères (d'après [40]). (c) Photographie d'un module de microfiltration (ou ultrafiltration) constitué d'un assemblage de membranes céramiques multicanaux (d'après [41]).

1.1.2. Différents types de procédés

Les technologies membranaires sont maintenant matures, tout particulièrement pour le traitement des liquides. On les retrouve ainsi couramment mises en œuvre dans des opérations unitaires de nombreux procédés industriels touchant au traitement de l'eau (sur lequel nous reviendrons plus en détail ultérieurement), à l'agroalimentaire, à l'industrie pharmaceutique ou plus récemment à l'industrie pétrolière ou minière. Le tableau 1.1 regroupe les principaux procédés membranaires actuellement mis en œuvre.

Tableau I.1 : Principaux procédés membranaires actuellement mis en œuvre.
(P = pression, C = concentration, ddp = différence de potentiel électrique).

Procédé	Alimentation/ perméat	Type de membrane	Taille des pores	Force motrice	Mode de séparation	Exemples d'applications
Microfiltration MF	Liquide/liquide	Poreuse	0,1 μm - 10 μm	ΔP 1-3 bar	Tamisage	Clarification, débactérisation,
Ultrafiltration UF	Liquide/liquide	Poreuse asymétrique	1 nm - 0,1 μm	ΔP 3-10 bars	Tamisage	Clarification, purification, concentration
Nanofiltration NF	Liquide/liquide	Poreuse asymétrique	< 2 nm	ΔP 10-40 bars	Tamisage et interactions	Adoucissement de l'eau, concentration
Osiose inverse OI	Liquide/liquide	Dense et asymétrique	-	ΔP 20-100 bars	Solubilité et diffusion	Dessalement
Dialyse D	Liquide/liquide	Dense ou microporeuse	-	ΔC_i	Diffusion	Dialyse rénale
Electrodialyse ED	Liquide/liquide	Echangeuse d'ions	-	ddp	Charges électriques	Dessalement, concentration
Pervaporation PV	Liquide/gaz	Dense ou microporeuse	< 2 nm	ΔP 1 bar	Pression de vapeur	Séparation eau- alcool
Séparation gazeuse SG	Gaz/gaz	Dense ou microporeuse	-	ΔP ou ΔP_i	Solubilité et diffusion, tamisage et interactions	Production d'hydrogène, séparation de l'air

Le phénomène de colmatage, inhérent à la mise en œuvre des membranes, entraîne une perte réversible ou irréversible de leur perméabilité (figure I.3). Ce phénomène se déroule à trois échelles avec tout d'abord la formation d'un « gâteau » en surface de la membrane par les particules dont le diamètre est supérieur à celui des pores. Cette couche de particules est hétérogène et dépend fortement des conditions opératoires et de la composition du fluide à traiter. Le blocage des pores quant à lui est réalisé par des particules de diamètre équivalent à celui des pores qui pénètrent ces derniers, seul un rétro-lavage permet d'y remédier. Enfin, l'adsorption correspond au colmatage irréversible de la membrane à cause d'interactions physico-chimiques avec les composés présents dans la solution (métaux, sels, micro-organismes, composés organiques). Ce colmatage peut partiellement s'éliminer avec un traitement chimique adapté.

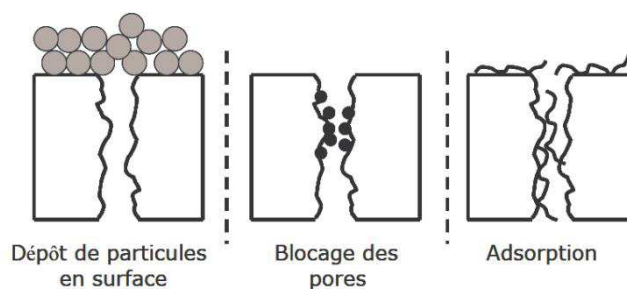


Figure I.3 : Représentation schématique des différents types de colmatage (d'après [42]).

Par ailleurs, la concentration en soluté à la surface de la couche filtrante crée un phénomène de polarisation de concentration qui engendre un flux diffusif d'espèces, opposé à l'écoulement du fluide et induisant une diminution du flux de perméat (figure I.4a). Ce phénomène est réversible. Dans certains cas, cependant, comme en ultrafiltration de solutions de macromolécules, leur concentration peut atteindre la concentration de gélification, formant ainsi une couche de gel et s'apparentant à un phénomène de colmatage (figure I.4b).

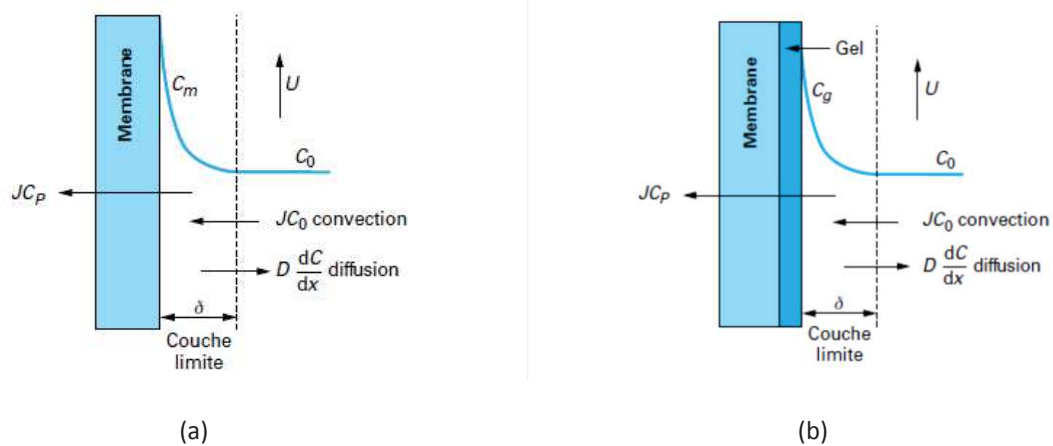


Figure I.4 : Modélisation de la polarisation selon la théorie du film (d'après [43]).

Enfin, l'application d'une pression transmembranaire élevée ou bien des conditions chimiques ou thermiques trop sévères peuvent engendrer à long terme une dégradation des performances fonctionnelles.

I.1.3. Applications au traitement de l'eau

Des efforts de recherche et de développement s'attachent à atteindre une circularité complète sur l'utilisation anthropique de l'eau (réutilisation directe comme ressource, après traitement, des eaux usées). Des mises en pratiques existent déjà à des niveaux divers (irrigation, usage industriel, potabilisation) dans certains pays comme aux USA, au Moyen Orient, en Asie du Sud-Est ou en Australie. A ce jour, cependant, en France, on peut encore distinguer des axes séparés : d'une part, le traitement d'eaux brutes, issues de ressources naturelles, en vue de leur potabilisation ou de leur application à usage industriel ; d'autre part, le traitement des eaux usées urbaines ou industrielles en station d'épuration avant leur relargage dans le milieu naturel.

Avec une demande croissante en qualité et quantité d'eau pure à usage domestique et des normes de plus en plus sévères sur le rejet des eaux usées, d'importants efforts ont été menés ces dernières dizaines d'années afin de résoudre ces problématiques. Dans les deux cas, comme précédemment mentionné, différentes opérations unitaires de ces procédés mettent en œuvre, de façon standard, des technologies membranaires.

La complexité du traitement de production d'eau potable ou d'eau pure ou ultrapure à usage industriel dépend de la provenance de l'eau. Quatre procédés membranaires sont principalement utilisés à cet effet :

- En début de procédé pour le traitement des eaux douces, la microfiltration ou parfois même directement l'ultrafiltration, sont utilisées en remplacement des conventionnels lits de sable pour le traitement de l'eau brute. Elles permettent d'éliminer les particules en suspension, les grosses molécules organiques, les bactéries (MF et UF) et les virus (UF uniquement).
- En fin de traitement des eaux douces, la nanofiltration retient tous les polluants dissous (organiques, biologiques, minéraux) mais aussi beaucoup d'ions minéraux, ce qui implique un processus de reminéralisation. On retrouve par exemple ce genre de membranes dans l'usine de traitement des eaux de Méry-sur-Oise (France) depuis 1999.
- Pour le traitement de dessalement des eaux saumâtres ou de l'eau de mer, outre des prétraitements pouvant impliquer des membranes MF ou NF, on utilise couramment des installations d'électrodialyse ou d'osmose inverse.

Dans le domaine du traitement des eaux usées, on trouve l'utilisation de membranes, de type MF et UF, en système immergé ou sur boucle externe, dans les bioréacteurs à membranes. Cela permet, en fin de procédé, d'éliminer les bactéries, les virus et les colloïdes.

Le traitement des eaux usées industrielles met également en jeu des procédés membranaires. Dans diverses de ces applications, les membranes céramiques présentent des performances supérieures en terme de séparation et de durabilité qui rendent leur utilisation incontournable. On peut citer la filtration des lixiviats de décharge, les effluents basiques de l'industrie papetière et du carton, la concentration et la purification de suspensions de nanoparticules de l'industrie chimique qui présentent un fort caractère abrasif, le recyclage d'encres, le traitement des effluents de couchage qui contiennent des traces de solvants très agressifs pour les membranes, le traitement des émulsions huileuses, issues des industries mécaniques et métallurgiques, et les eaux utilisées en extraction pétrolière [38].

Les normes de plus en plus sévères sur la qualité des eaux traitées amènent cependant à mettre en œuvre des opérations unitaires complémentaires de finition impliquant notamment des procédés d'oxydation avancée (POA) ou bien à des couplages directs de procédés par le biais de procédés hybrides.

I.2. Procédés hybrides couplant séparation membranaire et dégradation photocatalytique

I.2.1. Généralités sur les procédés hybrides

Les procédés hybrides correspondant au couplage de plusieurs opérations telles qu'une séparation membranaire et une réaction catalytique ou une étape d'adsorption, dans un même système unitaire de synthèse, de purification ou de décontamination d'effluents, peuvent présenter un certain nombre d'avantages technico-économiques [44].

Les membranes, contacteurs idéaux entre un fluide et une phase solide, s'avèrent par ailleurs efficaces pour un certain nombre de couplages directs entre séparation et catalyse hétérogène, dans les réacteurs catalytiques à membrane (RCM). Ce type de réacteur est envisagé avec des membranes pour une large gamme d'applications chimiques, pétrochimiques et biochimiques [45].

L'utilisation d'une membrane en tant que composant actif dans une transformation chimique au sein d'un réacteur catalytique à membrane suscite un intérêt particulier pour augmenter la vitesse, la sélectivité ou le rendement d'un certain nombre de réactions. Dans un tel procédé, la membrane fait partie intégrante du réacteur tout en jouant le rôle de séparateur. La réalisation en une seule étape d'une réaction catalytique et d'une séparation permet, dans de nombreux cas, d'augmenter les performances globales des réacteurs catalytiques [46]. Elle peut notamment être utilisée comme extracteur d'un produit d'une réaction limitée par un équilibre thermodynamique (augmentation de la conversion), distributeur d'un réactif pour limiter les réactions parasites ou contacteur catalytique contrôlant la diffusion des réactifs vers le catalyseur intégré dans la membrane [47]. Dans ce cas seulement, la membrane qui doit être catalytiquement active, est vraiment multifonctionnelle [44].

Un certain nombre de solides, en particulier d'oxydes semi-conducteurs tels que TiO_2 ou ZnO présentent une photoactivité sous irradiation UV-Visible et peuvent être utilisés en photocatalyse hétérogène. Par leur capacité à permettre la minéralisation de polluants organiques par photodégradation, leur utilisation dans des problématiques de traitement de l'eau constitue un domaine de recherche très actif [48–50].

Avant d'aborder les réacteurs photocatalytiques à membranes et les membranes photocatalytiques, il est important de décrire les principes de la photocatalyse hétérogène.

I.2.2. Principes de base de la photocatalyse hétérogène

Découverte en 1972 par Fujishima et Honda lors de l'exposition aux UV d'une électrode d'oxyde de titane plongée dans l'eau [51], la photodissociation de H_2O par TiO_2 a conduit à une importante recherche sur le TiO_2 et les autres photocatalyseurs.

Le principe de la photocatalyse hétérogène est le suivant : si un solide semi-conducteur est soumis à une irradiation d'énergie supérieure ou égale à la largeur E_g de sa bande interdite (ou band gap), généralement dans le domaine de l'ultraviolet (UV), l'énergie absorbée permet de faire passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Au cours de ce déplacement se crée donc une paire électron-trou au sein du semi-conducteur (réaction RI.1). Ces deux porteurs de charges peuvent ensuite soit se recombiner (réaction RI.2) soit être piégés et migrer en surface du solide où ils réagissent en présence d'eau et de dioxygène, pour former des dérivés réactifs de l'oxygène (DRO) (réactions RI.3 et RI.4), comme cela est représenté schématiquement sur la figure I.5.

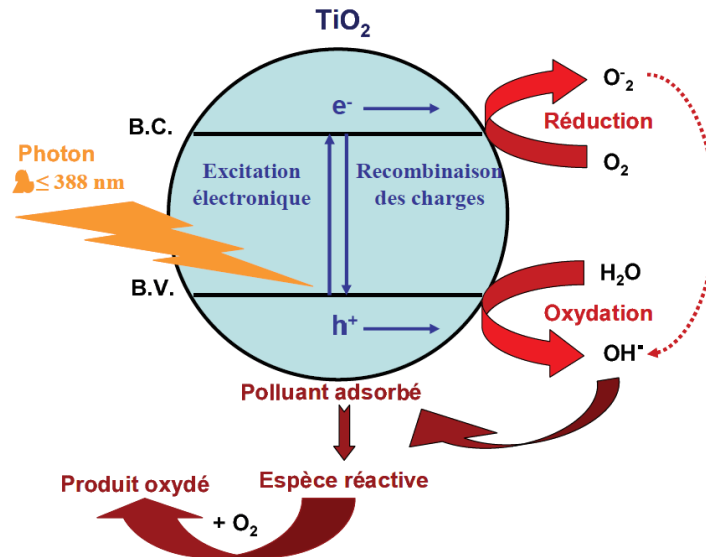
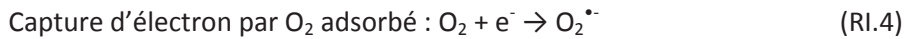
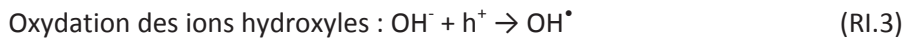
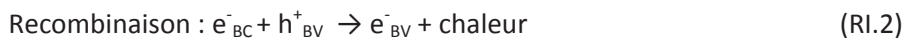
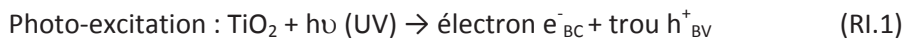
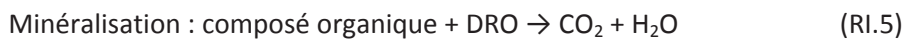


Figure I.5 : Représentation schématique du processus de photocatalyse pour une nanoparticule de dioxyde de titane dans l'eau, en présence de dioxygène [52, 53]



Les principaux dérivés réactifs de l'oxygène (DRO) formés sont donc les radicaux hydroxyles OH[•] et les ions superoxydes O₂^{•-}, qui, directement ou indirectement, ont la capacité d'oxyder l'ensemble des molécules organiques et d'induire potentiellement leur minéralisation complète compte tenu du potentiel redox très élevé de ces radicaux (réaction RI.5).



Ces réactions mettent donc en évidence la présence nécessaire d'oxygène et d'eau pour induire la photocatalyse hétérogène. Il faut noter que d'autres réactions de désactivation des radicaux ont lieu, mais elles ne sont pas présentées ici.

Le photocatalyseur le plus utilisé est le TiO₂ mais d'autres semi-conducteurs peuvent prétendre à cette fonction, tels que ZnO, ZrO₂, CdS, MoS₂, Fe₂O₃ et WO₃ [54], comme le montre la figure I.6.

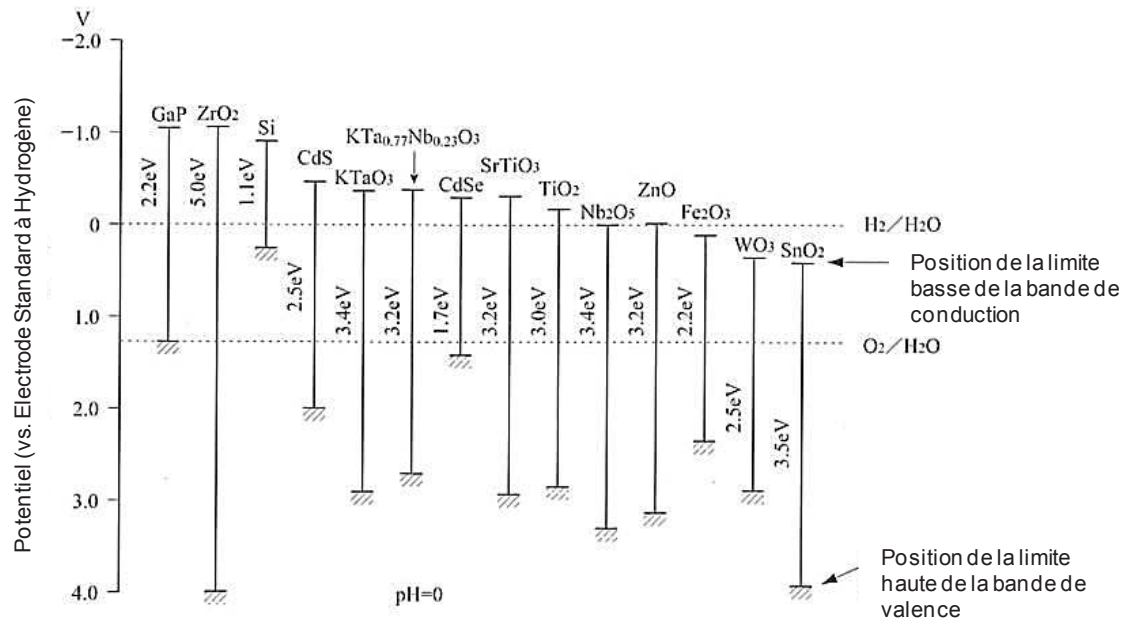


Figure 1.6 : Diagramme d'énergie pour différents solides semi-conducteurs [52].

La valeur et la position en énergie de la largeur de la bande interdite ne doivent cependant pas être discutées vis-à-vis de la seule capacité à induire la dissociation de l'eau (figure 1.6). Elles doivent aussi prendre en compte la possibilité de former les dérivés réactifs de l'oxygène (DRO) que sont les radicaux hydroxyles OH^\bullet et les ions superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$. Ceci est schématisé sur la figure 1.7.

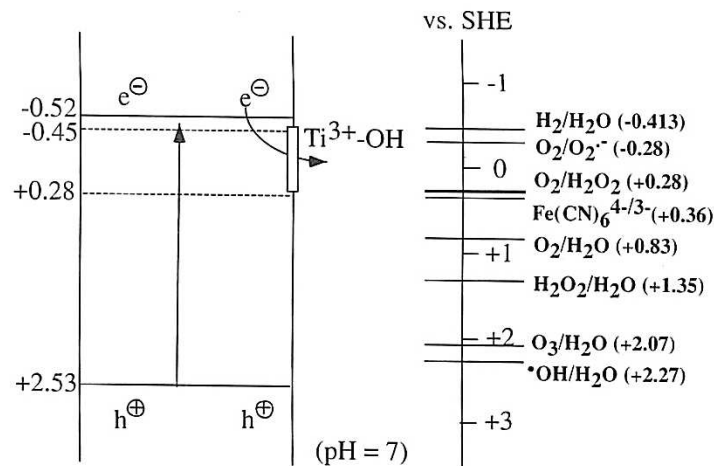


Figure 1.7 : schéma du band gap de TiO_2 avec les bandes de conduction et de valence (gauche) ; diagramme schématisé montrant les potentiels pour divers processus redox se produisant à la surface de TiO_2 à $\text{pH} = 7$ [55].

Ceci réduit donc le nombre de photocatalyseurs potentiellement actifs pour la photodégradation de composés organiques. Outre TiO_2 , à ce jour le plus efficace et le plus étudié, il faut signaler l'oxyde de zinc ZnO qui présente par ailleurs une moindre stabilité chimique en milieu acide.

Comme pour tous les processus de catalyse hétérogène, différentes étapes sont à considérer qui peuvent, suivant les conditions expérimentales utilisées, être cinétiquement limitantes :

- la diffusion interne, au sein de cette couche de diffusion,
- l'adsorption des réactifs,
- les réactions d'oxydo-réduction en phase adsorbée entre le polluant et les porteurs de charge,
- la désorption des produits,
- la diffusion interne puis externe des produits.

Si l'on met pour l'instant de côté les processus de transport des réactifs et de produits, la photocatalyse reste encore un phénomène encore mal compris pour lequel beaucoup de paramètres expérimentaux influent sur l'efficacité de photodégradation :

- ***La taille des cristallites du photocatalyseur***

De manière générale, probabilité de recombinaison électron/trou est de 99,9% [56]. La taille des cristallites du photocatalyseur influence donc la durée de vie des porteurs de charge car plus le chemin à parcourir jusqu'à la surface est long, plus la probabilité de se recombinaison est forte. Intuitivement, les plus petites cristallites apparaissent les plus favorables à une durée de vie plus longue des porteurs de charge, puisque la probabilité d'atteindre la surface de l'oxyde est plus grande. Pourtant, selon la littérature, il existe une taille optimale, entre 6 et 10 nm, qui permet un bon cheminement des porteurs de charges en évitant au maximum leur recombinaison [57, 58].

- ***Les faces cristallines disponibles***

Lorsque le photocatalyseur absorbe un photon, une paire électron-trou se crée. Roy et al. [59] rapportent que, dans le cas de cristaux de TiO_2 dans sa forme cristalline anatase, les faces (001) et (100)/(010) sont des sites privilégiés d'oxydation accumulant les trous tandis que les faces (101) sont des sites réducteurs chargés d'électrons (Figure 1.8). La face (001) étant la plus réactive, l'anisotropie du cristal apparaît comme un facteur important pouvant conditionner la durée de vie de la paire électrons-trous dans les particules. La présence d'ions fluorures permet notamment de diminuer l'énergie de surface des faces (001), qui sont peu stables thermodynamiquement [60, 61]. Il a été démontré que le meilleur rapport pour une efficacité optimale entre ces faces (100)/(010) était égal à 1 car il permet une bonne séparation des porteurs de charges.

- ***La surface spécifique***

Une importante surface spécifique (aire développée par unité de masse) donne lieu à une importante surface de contact entre les molécules du milieu et les porteurs de charge qui arrivent en surface de l'oxyde, ce qui augmente l'activité photocatalytique [55]. La surface spécifique est par ailleurs inversement proportionnelle à la taille des particules de photocatalyseur (pouvant être formés d'un assemblage plus ou moins compact de cristallites). Une limitation existe cependant : en dessous de 10 nm, les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer ce qui défavorise l'accès à la surface du photocatalyseur. En lien avec cette accessibilité, le dépôt du catalyseur sur un support diminue grandement son accessibilité et son contact avec les polluants [62].

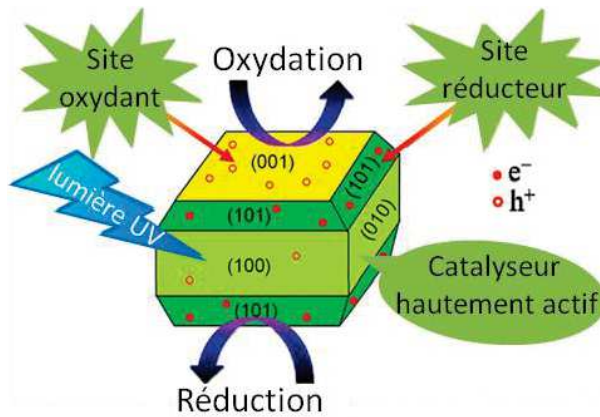


Figure I.8 : Répartition des électrons et des trous selon les faces de TiO_2 anatase [59].

- **Le pH**

Le pH de la solution aqueuse à traiter joue un rôle très important car, en milieu aqueux, la surface hydroxylée des oxydes est chargée positivement ou négativement suivant que le pH est inférieur ou supérieur au point de charge nulle (PCN) de l'oxyde. Or l'efficacité de la réaction dépend de l'adsorption du polluant à la surface de l'oxyde, adsorption qui peut être plus ou moins facilitée par des interactions attractives ou répulsives [63]. Le PCN de TiO_2 est généralement compris entre 5 et 7 [63] (il correspond à la moyenne des deux pKa des couples acido-basiques associés aux hydroxyles de surface : 4,5 et 8 [64]). Pour le phénol, le couple acido-basique associé à sa déprotonation présente un pKa de 9,95. On comprend donc que des pH trop élevés favorisent les répulsions électrostatiques entre la surface du dioxyde de titane et le phénol déprotoné, cela sera alors défavorable à sa photodégradation car celle-ci nécessite un contact entre le polluant et le catalyseur.

- **La température**

La réaction de photocatalyse étant un processus photonique qui ne requiert pas d'apport d'énergie thermique pour être activée. Cependant, les réactions d'oxydo-réduction sont cinétiquement favorisées par une température élevée à l'inverse de l'adsorption du polluant, phénomène spontanément exothermique. Il faut par conséquent trouver le meilleur compromis entre ces deux effets (figure I.9). Une température de travail comprise entre 20 et 80 °C est donc généralement recommandée [64], ce qui facilite l'utilisation de la photocatalyse au niveau industriel [65, 66].

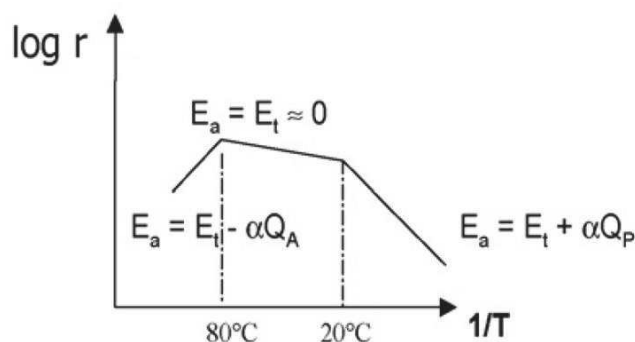


Figure I.9 : Influence de la température sur la vitesse r de la réaction photocatalytique [64].

- **L'irradiance**

La réaction de photocatalyse ne fonctionne que sous un flux lumineux à une certaine longueur d'onde, dépendant de la bande interdite du photocatalyseur associé. Par exemple, le TiO₂ anatase nécessite un rayonnement de longueur d'onde inférieure à 388 nm soit dans l'ultraviolet. La distance lampe-catalyseur est aussi un critère important [67], tout comme l'absorption de la lumière par le milieu aqueux (présence de boues ou de particules) et la géométrie du réacteur. La vitesse de réaction est également proportionnelle au flux photonique incident. A faible flux (irradiance inférieure à 1360 W/m²), la cinétique globale est d'ordre 1 par rapport à celui-ci. Pour des flux plus élevés, la vitesse tend à diminuer (vitesse d'ordre 0,5 par rapport au flux lumineux) (figure I.10) [64], pour finir par ne plus évoluer (ordre 0). Ceci s'explique par une augmentation de la recombinaison électron-trou [64, 67].

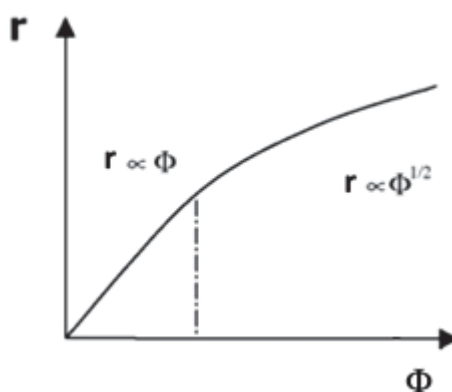


Figure I.10 : Vitesse de réaction r en fonction du flux photonique Φ lors d'une réaction photocatalytique [64].

- **La concentration en polluant - modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)**

Le modèle L-H est souvent le modèle utilisé pour décrire l'expression de la vitesse de photominéralisation des polluants organiques [68, 69]. L'équation E1.1 traduit l'influence de la compétition d'adsorption en surface du catalyseur qui peut avoir lieu entre deux molécules ou sous-produits à dégrader.

$$r = k \left(\frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i + \sum_j K_j C_j} \right) \quad (\text{E1.1})$$

- Avec - r , la vitesse de dégradation pour le composé i (mol/L/s),
- k , la constante de vitesse de la réaction qui dépend de la température et de l'affinité chimique du polluant avec le catalyseur (l'unité dépend de l'ordre de la réaction),
 - K_i , la constante de l'adsorption du composé i (l'unité dépend de l'ordre de la réaction),
 - C_i , la concentration du composé i (mol/L),
 - K_j , la constante de l'adsorption du composé j (l'unité dépend de l'ordre de la réaction),
 - C_j , la concentration du composé j (mol/L).

Cette relation se simplifie en l'équation E1.2 lorsqu'il n'y a pas de compétition entre espèces, en l'équation E1.3 pour les solutions diluées (ce qui correspond à une cinétique d'ordre 1 par rapport à C_i) et en l'équation E1.4 pour les solutions concentrées (cinétique d'ordre 0) [65, 70].

$$r = k \frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad (\text{E1.2})$$

$$r = k K_i C_i \quad (\text{E1.3})$$

$$r = k \quad (\text{E1.4})$$

- **La masse de photocatalyseur**

Au-delà d'une certaine quantité de photocatalyseur, la vitesse de la réaction, qui était jusqu'alors proportionnelle, n'augmente plus, voire diminue. Ce phénomène est dû à l'agrégation des particules d'oxyde et/ou à l'augmentation de l'opacité créée par leur présence. On observe alors un effet d'écrantage qui empêche l'éclairage des particules, notamment au fond du réacteur [65, 70, 71].

- **La présence d'autres composés dans la solution**

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de dioxygène est nécessaire au bon déroulement de la photocatalyse, la vitesse de réaction croît avec la concentration en O_2 dissous jusqu'à une valeur limite [66]. Sur le même principe de réaction, d'autres composés tels que le peroxyde d'hydrogène et l'ozone accélèrent la réaction de par leur caractère d'accepteur d'électrons [70]. D'après Hirakawa et al. [72], la présence conjointe d' O_2 et d' H_2O_2 conduit à l'inhibition des radicaux OH^\bullet . Certains ions sont très réactifs vis-à-vis des radicaux ou de TiO_2 . Ils entrent en compétition avec les espèces polluantes à dégrader. Ils sont donc défavorables à la réaction comme par exemple les ions Li^+ , Na^+ , Cl^- , HCO_3^- , Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} [73]. La présence de carbone type charbon actif en contact avec le TiO_2 favorise l'adsorption des polluants et ainsi leur photodégradation par photocatalyse [74].

I.2.3. Procédés photocatalytiques à membranes

Avant de présenter les procédés hybrides portant sur un couplage direct entre séparation membranaire et photocatalyse via la mise en œuvre de membranes photocatalytiques utilisées à la fois comme filtres et contacteurs, nous allons traiter des procédés hybrides pour lesquels les fonctions séparatives et photocatalytiques sont physiquement séparées dans le réacteur photocatalytique à membrane.

- **Réacteurs photocatalytiques à membranes sans couplage direct**

Ces réacteurs photocatalytiques à membranes peuvent être décrits en fonction des conditions de mise en œuvre du photocatalyseur : en suspension dans la boucle du réacteur ou bien sous forme de dépôt sur un support [27]. Des exemples de ces deux configurations sont donnés sur la figure I.11.

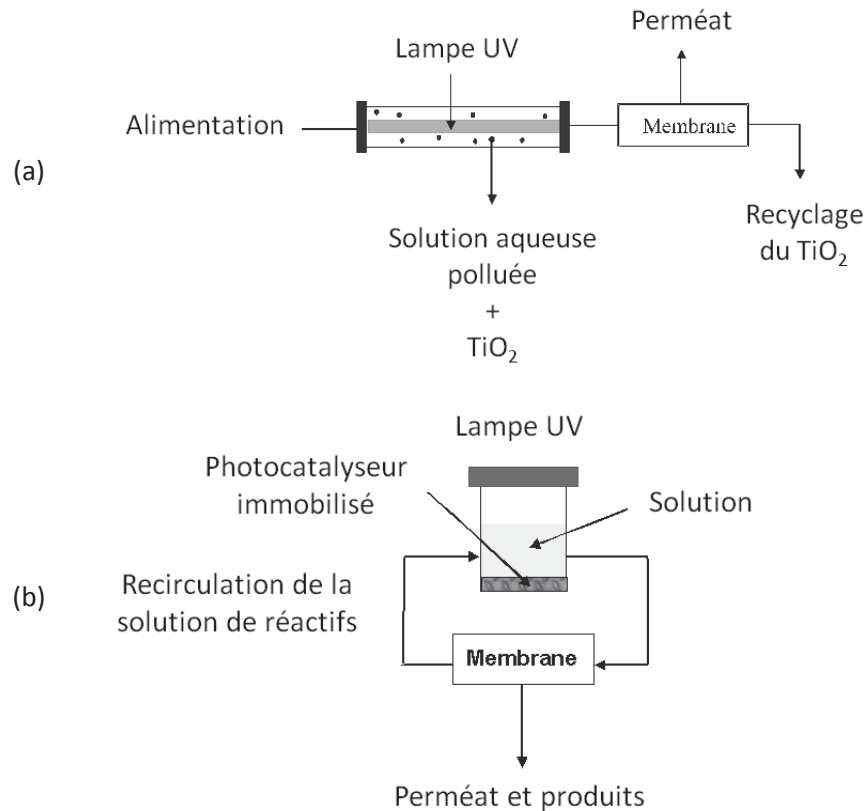


Figure 1.11: Exemples de photoréacteurs catalytiques à membranes. (a) utilisation d'une membrane d'ultrafiltration pour la séparation des particules de TiO_2 en suspension de la solution traitée (d'après [75]). (b) Photocatalyseur immobilisé sur un support et dispositif membranaire (UF + osmose inverse) pour séparer les réactifs (en circulation dans la boucle) des produits (dans le perméat) (d'après [76]).

Les réacteurs utilisant un photocatalyseur en suspension permettent un bon contact avec le photocatalyseur et les polluants et donc une meilleure efficacité de dégradation. Cependant les inconvénients majeurs sont la dégradation progressive des particules par attrition, l'abrasion des différents éléments de la boucle et les problèmes de colmatage des membranes. Principalement utilisés à l'échelle du laboratoire, ces réacteurs fonctionnent généralement avec de la poudre de TiO_2 et plus précisément la poudre commerciale de référence en matière de photocatalyse, dénommée P25 (Evonik, anciennement Degussa) sur laquelle nous reviendrons ultérieurement.

L'immobilisation du photocatalyseur à la surface d'un support généralement dense permet d'éviter l'étape de filtration des particules et les autres inconvénients précédemment mentionnés. Cependant, le problème majeur est, dans ce cas, la faible efficacité de ce type de dispositif dans sa fonction de contacteur.

- **Mise en œuvre de membranes photocatalytiques**

Dans ce cas, il y a couplage direct, une membrane poreuse joue à la fois le rôle de filtre et de contacteur photocatalytique. Le fluide à traiter est forcé à s'écouler au travers de la membrane photocatalytique favorisant ainsi le contact entre les molécules à dégrader et la phase photocatalytiquement active supportée par la membrane.

Il convient ici de distinguer deux configurations. La première est celle où la couche séparative et également photocatalytique assure les deux fonctions au contact de la solution d'alimentation à

traiter (figure I.12.a). Cette configuration est adaptée aux réacteurs photocatalytiques à membranes (tels que présentés précédemment) et aussi dans le cas où la photodégradation est utilisée pour contrer le colmatage de la membrane. Une deuxième configuration, moins couramment envisagée, mais qui a été largement étudiée dans notre équipe [16, 21, 30, 32] mais aussi par d'autres chercheurs [77-82], consiste à la mise en œuvre d'une membrane poreuse dont le support est intrinsèquement photocatalytique ou dont la face en contact avec le perméat (opposée à celle portant la couche séparative) est préalablement fonctionnalisée (enrobage de la surface des pores ou dépôt d'une couche poreuse continue de photocatalyseur). Cette deuxième configuration permet de dégrader des petites molécules organiques non retenues par la membrane (figure I.12.b).

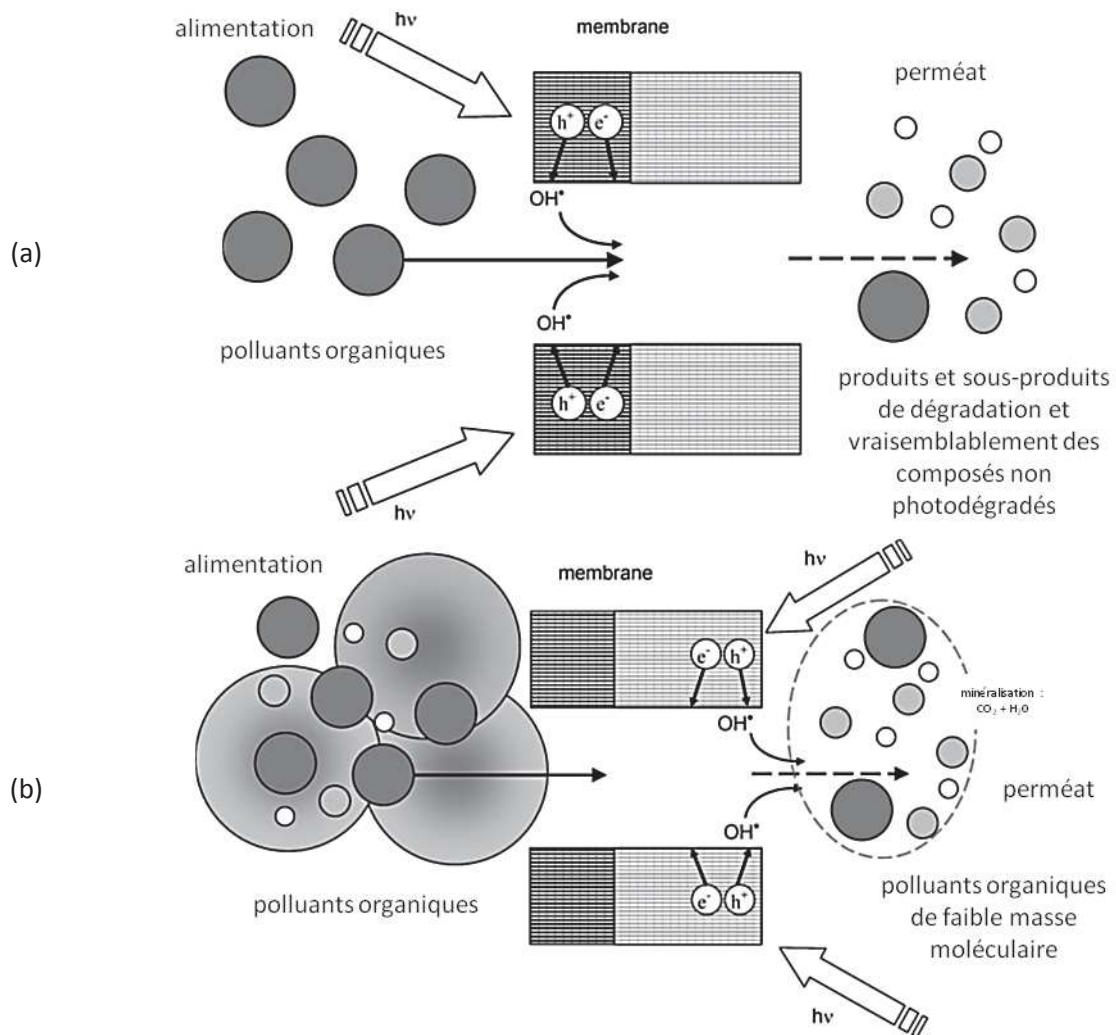


Figure I.12: Représentation schématique de deux configurations de membranes photocatalytiques [22]. (a) Couche séparative photocatalytiquement active sous irradiation. La photodégradation a lieu au contact de la solution d'alimentation. (b) Support intrinsèquement photocatalytique ou fonctionnalisé en surface pour être photocatalytique. C'est la face opposée à la couche séparative qui est irradiée. La photodégradation a lieu au contact du perméat.

Il existe par ailleurs une grande variété de membranes photocatalytiques. Pour ce qui est des membranes polymères, le problème principal de leur fonctionnalisation est leur faible stabilité thermique qui empêche la mise en œuvre de techniques de dépôt à haute température ou des post-traitements thermiques pour la consolidation mécanique de dépôts réalisés à basse température. La

voie choisie est généralement de disperser les nanoparticules de photocatalyseurs (essentiellement de TiO_2) dans la matrice polymère. Une partie seulement de ces nanoparticules sont à la fois en contact avec la solution à traiter et susceptible de recevoir le rayonnement UV. Par ailleurs, un problème majeur est que les nanoparticules sont susceptibles d'induire la photodégradation du polymère organique qui les entoure réduisant ainsi la durabilité de la membrane.

Les membranes photocatalytiques céramiques peuvent quant à elles être préparées par différentes voies. La préparation de la couche séparative photocatalytique ou la fonctionnalisation de la face opposée du support a pu par exemple être réalisée par voie sol-gel [16, 21], dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma [30] ou encore en utilisant l'auto-assemblage multicouches de polyélectrolytes (layer-by-layer deposition) [32].

Différentes revues sont maintenant disponibles qui permettent de rendre compte de la grande diversité de membranes photocatalytiques élaborées, de conditions de mise en œuvre et d'applications envisagées, notamment pour le traitement de l'eau [22, 27, 50].

I.3. Bilan sur les procédés membranaires et procédés hybrides

Ce premier chapitre de la partie bibliographique a notamment permis de montrer que les procédés de séparation membranaire sont en plein essor dans de nombreux domaines d'applications, notamment pour le traitement de l'eau.

Le couplage d'une opération de séparation membranaire avec une autre opération unitaire donne lieu à des processus hybrides. Nous nous sommes plus précisément intéressés au couplage de la séparation membranaire et avec un procédé d'oxydation avancé, la photocatalyse hétérogène. La photocatalyse hétérogène est un processus complexe dont l'efficacité dépend de nombreux paramètres expérimentaux. Le photocatalyseur de référence est le dioxyde de titane sur lequel nous reviendrons dans le prochain chapitre. Le couplage direct via des membranes poreuses photocatalytiques semble très attractif du fait de l'utilisation de celles-ci comme contacteurs efficaces entre le fluide à traiter et la phase catalytique.

Une grande diversité de membranes photocatalytiques a été élaborée et de nombreuses conditions de mise en œuvre ont été testées, à l'échelle du laboratoire. Diverses applications technologiques sont envisagées, notamment pour le traitement de l'eau.

Références bibliographiques

- [1] C. Soulier, V. Gabet, K. LeMenach, P. Pardon, M. Esperanza, C. Miège, J. M. Choubert, S. Martin-Ruel, A. Bruchet, M. Coquery, H. Budzinski, *Techniques Sciences et Méthodes* 2011, 63-77.
- [2] S. Baig, P. Mouchet, dossier *Techniques de l'Ingénieur W2702 (T.I., Saint-Denis, France)* 2010, 1-30.
- [3] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catal. Today* 1999, 53, 51-59.
- [4] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poullos, D. Mantzavinos, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2008, 83, 769-776.
- [5] F. Zavisla, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, *Revue des Sciences de l'Eau/Journal of Water Scienc.e* 2009, 22, 535-564.
- [6] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J. J. Lamson, R. Zhao, *Atmos. Environ.* 2009, 43, 2229-2246.
- [7] M. Kaneko, I. Okura (éditeurs), *Photocatalysis – Science and Technology* (Springer, Berlin, Allemagne) 2002, 356 pages.
- [8] P. Le Cloirec (coordonnateur), *Les Composés Organiques Volatils (COV) dans l'Environnement* (Tech. & Doc., Lavoisier, Paris) 1998 734 pages.
- [9] L. Hongfei, K. Valsaraj, *J. Appl. Electrochem.* 2005, 35, 699-708.
- [10] B. Amarsanaa, J. Y. Park, A. Figoli, E. Drioli, *Desalin. Water Treat.* 2012, 51, 5260-5267.
- [11] N. Doss, P. Bernhardt, T. Romero, R. Masson, V. Keller, N. Keller, *Appl. Catal. B: Environ.* 2014, 154-155, 301-308.
- [12] R. Masson, V. Keller, N. Keller, *Appl. Catal. B: Environ.* 2015, 170-171, 301-311.
- [13] R. Molinari, C. Grande, E. Drioli, L. Palmisano, M. Schiavello, *Catal. Today* 2001, 67, 273-279.
- [14] R. Molinari, M. Borgese, E. Drioli, L. Palmisano, M. Schiavello, *Catal. Today* 2002, 75, 77-85.
- [15] R. Molinari, L. Palmisano, E. Drioli, M. Schiavello, *J. Membr. Sci.* 2002, 206, 399-415.
- [16] F. Bosc, A. Ayrat, C. Guizard, *J. Membr. Sci.* 2005, 265, 13-19.
- [17] D. Zhang, L. Qi, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* 2005, 2735-2737.
- [18] P. Le-Clech, E.-K. Lee, V. Chen, *Water Res.* 2006, 40, 323-330.
- [19] F. Bosc, P. Lacroix-Desmazes, A. Ayrat, *J. Colloid Interf. Sci.* 2006, 304, 545-548.
- [20] X. Zhang, A. J. Du, P. Lee, D. D. Sun, J. O. Leckie, *J. Membr. Sci.* 2008, 313, 44-51.
- [21] L. Djafer, A. Ayrat, A. Ouagued, *Sep. Purif. Technol.* 2010, 75, 198-203.
- [22] S. Mozia, *Sep. Purif. Technol.* 2010, 73, 71-91.
- [23] H. Bai, Z. Liu, D. D. Sun, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* 2010, 46, 6542-6544.
- [24] J. Mendret, M. I. Hatat-Fraile, M. Rivallin, S. Brosillon, *Sep. Purif. Technol.* 2013, 111, 9-19.
- [25] J. Mendret, M. I. Hatat-Fraile, M. Rivallin, S. Brosillon, *Sep. Purif. Technol.* 2013, 118, 406-414.
- [26] H. Bai, L. Liu, Z. Liu, D. D. Sun, *Water Res.* 2013, 47, 4126-4138.
- [27] S. Leong, A. Razmjou, K. Wang, K. Hapgood, X. Zhang, H. Wang, *J. Membr. Sci.* 2014, 472, 167-184.
- [28] T. Niu, J. Xu, W. Xiao, J. Huang, *RSC Adv.* 2014, 4, 4901-4904.
- [29] X. Zhang, D. K. Wang, D. R. S. Lopez, J. o. C. Diniz da Costa, *Chem. Eng. J. (Lausanne)* 2014, 236, 314-322.
- [30] M. Zhou, S. Roualdès, A. Ayrat, *Eur. Phys. J. Special Topics* 224 (2015) 1871-1882.
- [31] C. P. Athanasekou, N. G. Moustakas, S. Morales-Torres, L. M. Pastrana-Martinez, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, A. n. M. T. Silva, J. M. Dona-Rodriguez, G. E. Romanos, P. Falaras, *Appl. Catal. B: Environ.* 2015, 178, 12-19.
- [32] B. J. Starr, V. V. Tarabara, M. Herrera-Robledo, M. Zhou, S. Roualdès, A. Ayrat, *J. Membr. Sci.* 2016, 514, 340-349.
- [33] M. A. Mohamed, W. N. W. Salleh, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. A. Mutalib, N. A. A. Sani, S. E. A. M. Asri, C. S. Ong, *Chem. Eng. J. (Lausanne)* 2016, 284, 202-215.
- [34] M. A. Mohamed, W. N. W. Salleh, J. Jaafar, Z. A. Mohd Hir, M. S. Rosmi, M. A. Mutalib, A. F. Ismail, M. Tanemura, *Carbohydr. Polym.* 2016, 146, 166-173.
- [35] A. Vioux, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 2292-2299.
- [36] F. Bosc, *Université de Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc (Montpellier)*, 2004.
- [37] <http://www.auxiaqua.es/en/sistemas-filtracion/> (consultation en juillet 2016).

- [38] A. Ayrál, D. Dhaler, P. Euzen, J.P. Joulin, A. Julbe, J. Lopez, Chapitre 7 - pp. 215-244, dans « Les céramiques industrielles, propriétés, mise en forme et applications », édité par Gilbert Fantozzi, Jean-Claude Nièpce et Guillaume Bonnefont, Dunod, Paris, 2013.
- [39] http://www.nitto.com/eu/fr/products/group/membrane/about/spiral_module/(consultation en juillet 2016).
- [40] <https://www.pentairaquaeurope.com/fr/application/filtration> (consultation en juillet 2016).
- [41] <http://www.pall.com/main/fuels-and-chemicals/product.page?id=46819>(consultation en juillet 2016).
- [42] J. Mendret, Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 2007.
- [43] P. Aimar, P. Bacchin, A.Maurel, dossier Techniques de l'Ingénieur J2790 (T.I., Saint-Denis, France) 2010, 1-20.
- [44] A. Ayrál, A. Julbe, "Céramiques et Environnement : Filtration, Catalyse, Adsorption et Systèmes Couplés", Chapitre II- pp: 605-638, in "Science & Technologies céramiques", G. Fantozzi, S. Le Gallet, J-C. Nièpce, EDP Sciences, Paris, 2009.
- [45] J. G. Sanchez-Marcano, T.T. Tsotsis, Catalytic Membranes and Membrane Reactors, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [46] J. A. Dalmon, Catalytic membrane reactors, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., VCH-Wiley, Weinheim, 1997.
- [47] A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, J. Membr. Sci., 2001, 181, 3-20.
- [48] S. Mozia, Sep. Purif. Technol. 2010, 73, 71–91.
- [49] H. M. Zhang, X. Quan, S. Chen, H. M. Zhao, Y. Z. Zhao, Sep. Purif. Technol., 2006, 50, 147–155.
- [50] X. Zhang, D. K.Wang, J. C. Diniz da Costa, Catal. Today, 2014, 230, 47–54.
- [51] A. Fujishima, K. Honda, Nature, 1972, 238, 37 – 38.
- [52] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, TiO₂ Photocatalysis, fundamentals and applications, BKC, Inc., Tokyo, Japon, 2001.
- [53] M.A. Malati, Environ. Technol., 1995, 1093
- [54] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, J. Photochem. Photobiol., C Reviews 2008, 9, 1-12.
- [55] M. Kaneko, I. Okura, Photocatalysis - Science and Technology; Kodansha and Springer: Tokyo (Japon) and New York (USA), 2002.
- [56] G. Rothenberg, J. Moser, M. Gratzel, N. Serpone, D. K. Sharma, J. AM. CHEM. SOC., 1985, 107, 8054–8059.
- [57] X. Chen, S. S. Mao, Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.) 2007, 107, 2891-2959.
- [58] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J. Y. Ying, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 10871-10878.
- [59] N. Roy, Y. Sohn, D. Pradhan, ACS Nano 2013, 7, 2532-2540.
- [60] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) 2011, 47, 4532-4534.
- [61] S. G. Kumar, L. G. Devi, J. Phys. Chem. A 2011, 115, 13211-13241.
- [62] H. Zangeneh, A. A. L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. Hasnain Isa, J. Ind. Eng. Chem. 2015, 26, 1-36.
- [63] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol. 1991, 25, 494-500.
- [64] J.-M. Herrmann, J. Photochem. Photobiol., A2010, 216, 85-93.
- [65] J.-M. Herrmann, Catal. Today 1999, 53, 115-129.
- [66] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Catal. Today 2009, 147, 1-59.
- [67] S. Brosillon, L. Lhomme, C. Vallet, A. Bouzaza, D. Wolbert, Appl. Catal. B: Environ. 2008, 78, 232-241.
- [68] Y.-C. Chan, J.-N. Chen, M.-C. Lu, Chemosphere 2001, 45, 29-35.
- [69] S. B. Kim, S. C. Hong, Appl. Catal. B: Environ. 2002, 35, 305-315.
- [70] C.-H. Chiou, C.-Y. Wu, R.-S. Juang, Chem. Eng. J. (Lausanne) 2008, 139, 322-329.
- [71] S. Yurdakal, V. Loddo, B. Bayarri Ferrer, G. Palmisano, V. Augugliaro, J. Gimenez Ferreras, L. Palmisano, Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 7620-7626.
- [72] T. Hirakawa, Y. Nosaka, Langmuir 2002, 18, 3247-3254.
- [73] A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, E. K. Lhadi, J. Hazard. Mater. 2008, 150, 250-256.

- [74] R. Leary, A. Westwood, *Carbon* 2011, 49, 741-772.
- [75] D.F. Ollis, *Ann. NY Acad. Sci.* 2003, 984, 65-84.
- [76] R. Molinari, M. Mungari, E. Drioli, A. Di Paola, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello, *Catal. Today* 2000, 55, 71-78.
- [77] G. E. Romanos, C. P. Athanasekou, F. K. Katsarosa, N. K. Kanellopoulos, D. D. Dionysiou, V. Likodimos, P. Falaras, *J. Hazard. Mater.* 2012, 211–212, 304–316.
- [78] C. P. Athanasekou, G. E. Romanos, F. K. Katsaros, K. Kordatos, V. Likodimos, P. Falaras, *J. Membr. Sci.* 2012, 392, 192–203.
- [79] G. E. Romanos, C. P. Athanasekou, V. Likodimos, P. Aloupogiannis, P. Falaras, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 13938–13947.
- [80] C. P. Athanasekou, S. Morales-Torres, V. Likodimos, G. E. Romanos, L. M. Pastrana Martinez, P. Falaras, D. D. Dionysiou, J. L. Faria, J. L. Figueiredo, A. M. T. Silva, *Appl. Catal. B: Environ.* 2014, 158–159, 361–372.
- [81] C. P. Athanasekou, N. G. Moustakas, S. Morales-Torres, L. M. Pastrana-Martínez, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, A. M. T. Silva, J. M. Dona-Rodríguez, G. E. Romanos, P. Falaras, *Appl. Catal. B: Environ.* 2015, 178, 12–19.
- [82] B. Guo, E. V. Pasco, I. Xagorarakí, V. V. Tarabara, *Sep. Purif. Technol.* 2015, 149, 245–254.
-

Chapitre II

Généralités sur le dioxyde de titane

L'élément Ti est principalement disponible à l'état naturel sous la forme de TiO_2 rutile ou d'oxyde mixte de fer et de titane, l'ilménite FeTiO_3 . La métallurgie extractive met en œuvre des différentes voies comprenant en commun, après l'étape d'obtention de TiO_2 (dans le cas du minerai ilménite), des procédés de réduction démarrant par la carbochloration de TiO_2 qui est converti en TiCl_4 [1]. Le tétrachlorure de titane est ensuite purifié par distillation. On voit bien ainsi que TiCl_4 , le précurseur du TiO_2 qui sera mis en œuvre dans notre étude, est un composé de base incontournable dans la chimie du titane et de ses composés.

Après avoir fourni quelques données importantes sur les propriétés structurales et certaines propriétés physiques du dioxyde de titane, seront abordées ses applications technologiques existantes ou potentielles, en particulier celles liées à ses propriétés photocatalytiques. Les différentes stratégies d'amélioration des propriétés photocatalytiques seront ensuite exposées. Ce chapitre se terminera avec des éléments de réflexions sur la voie de synthèse de TiO_2 envisagée dans le cadre de cette thèse.

II.1. Les différentes formes cristallines de TiO_2

Le dioxyde de TiO_2 cristallise principalement sous les trois formes polymorphiques : anatase, rutile et brookite que nous allons considérer plus en détail. Il existe par ailleurs d'autres formes plus difficiles à obtenir ainsi que différents sous-oxydes TiO_{2-x} ou de sur-oxydes TiO_{2+x} .

Le polymorphe thermodynamiquement stable du dioxyde de titane (dans les conditions normales de température et de pression) est le rutile. Les formes anatase et brookite, métastables, se transforment de façon irréversible en rutile par traitement thermique, la température de transformation variant fortement suivant différents paramètres comme la taille des cristallites ou la pureté (entre 400 et 1200 °C pour la transformation d'anatase en rutile [2]).

A pression atmosphérique et en solution aqueuse, les domaines de précipitation des phases anatase et rutile dépendent de la température, de la concentration en acide et de la nature de l'acide utilisé (figure II.1). La phase brookite, plus difficile à préparer, est généralement obtenue par synthèse hydrothermale.

D'un point de vue structural, ces trois polymorphes ont en commun une structure cristalline formée d'enchaînement d'octaèdres dont les oxygènes occupent les sommets et un Ti^{4+} le centre [4]. Leurs principales caractéristiques cristallographiques sont rappelées dans le tableau II.1.

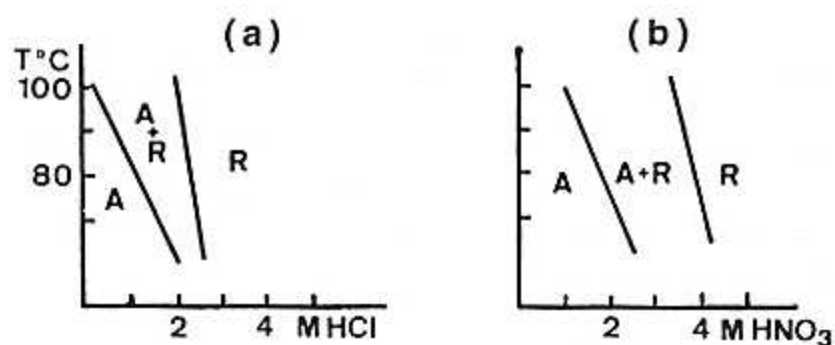
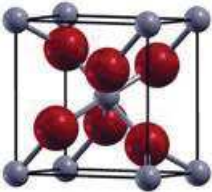
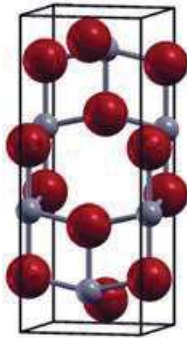
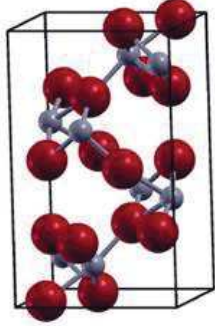


Figure II.1 : Domaines de précipitation des variétés rutile R et anatase A de TiO_2 en fonction de l'acidité et de la température de chauffage des suspensions. (a) milieu HCl, (b) milieu HNO_3 (dans [2], d'après [3]).

Tableau II.1 : Caractéristiques des trois polymorphes les plus communs de TiO_2 .

Polymorphe	Rutile	Anatase	Brookite
Structure cristalline	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Nombre de TiO_2 par maille	2	4	8
Représentation éclatée de la maille élémentaire [5] (atomes de Ti en gris et atomes d'oxygène en rouge)			
Paramètres de maille a (Å)	4,594	3,785	9,184
b (Å)	2,958	9,514	5,447
c (Å)	/	/	5,145
Volume d'espace par unité de TiO_2 (Å ³)	31,0	34,1	32,2
Coordinances	$\text{Ti}^{4+} = 6$ $\text{O}^{2-} = 3$	$\text{Ti}^{4+} = 6$ $\text{O}^{2-} = 3$	$\text{Ti}^{4+} = 6$ $\text{O}^{2-} = 3$
Masse volumique (g/cm ³)	4,24	3,89	4,12
Largeur de bande interdite E_g (eV) (longueur d'onde associée (nm))	3,0 (413)	3,2 (387)	3,1-3,4 (400-365)
Indices de réfraction (à 589 nm)	$n_\omega = 2,613$ $n_\epsilon = 2,909$	$n_\omega = 2,561$ $n_\epsilon = 2,488$	$n_1 = 2,60$ $n_2 = 2,71$
Biréfringence δ (à 589 nm)	0,296	0,073	0,11

Comme précédemment expliqué, le dioxyde de titane est un solide semi-conducteur dont la largeur de bande interdite se situe à la limite entre le proche UV (UV A) et le visible, la valeur de E_g variant légèrement en fonction du polymorphe (tableau II.1). A priori, le rutile dont le *band gap* est situé dans le visible, est pas ou faiblement photoactif sous UV (et pas du tout sous lumière visible) mais des auteurs ont démontré une activité après une certaine période d'irradiation [6].

TiO₂ pur est ainsi transparent dans le visible mais possède un indice de réfraction très élevé (tableau II.1), favorisant la réfraction à l'état divisé pour lequel il se présente sous forme de poudre blanche. C'est un oxyde chimiquement stable (utilisable dans une large gamme de pH, de 1 à 13 si le matériau n'est pas trop divisé) et biologiquement inerte si on excepte les controverses au sujet des nanoparticules [7].

II.2. Principales applications

Les principales applications du dioxyde de titane sont en lien avec les propriétés précédemment mentionnées et aussi avec des propriétés spécifiques de surface, en particulier sous irradiation. Il possède un fort indice de réfraction qui lui confère de bonnes propriétés pigmentaires. Son caractère semi-conducteur lui confère également des propriétés intéressantes en termes de photocatalyse et de conductivité électronique. De plus, il a une grande affinité avec l'hydrogène et une exposition aux rayonnements UV rend sa surface superhydrophile [4] (figure II.2).



Figure II.2 : Effet anti-buée sur un rétroviseur automobile : miroir conventionnel (gauche) et miroir revêtu d'une couche de TiO₂ (droite) [8].

La liste, non exhaustive, ci-dessous illustre les relations propriétés/applications :

- Indice de réfraction élevé (rutile) : peintures et pigments grâce à un fort pouvoir couvrant, crèmes solaires (+ absorption UV) ;
- Inertie biologique (rutile) : agent de charge pour dentifrices, médicaments, crèmes, colorant alimentaire E171 ;
- Conductivité électronique (anatase) : cellules photovoltaïques de Grätzel (dye-sensitized solar cell) [4], dispositifs électrochimiques ;
- Caractère superhydrophile sous rayonnement UV couplé aux propriétés photocatalytiques (anatase) : vitres auto-nettoyantes (Bioclean de Saint-Gobain, Pilkington), toiles, revêtements, bétons auto-nettoyants [9] ;
- Affinité avec l'hydrogène (anatase) : stockage de H₂ [4] ;

- Organisation en couche et réactivité particulière (anatase) : matériau d'insertion pour les dispositifs électrochimiques utilisant les ions Li^+ et Na^+ [10, 11] ;
- Photoactivité (anatase) : dispositifs électrochromiques [4] basés sur des réactions d'oxydo-réduction en surface du TiO_2 irradié aux UV ;
- Photocatalyse (anatase) : purificateur d'air, destruction d'odeurs, matériaux (ciments, bétons, peintures, textiles...) dépolluants, dépollution de l'eau, dissociation de l'eau, stérilisation [4].

La figure II.3 présente un schéma récapitulatif de toutes les applications mises en œuvre avec TiO_2 sous rayonnement UV.

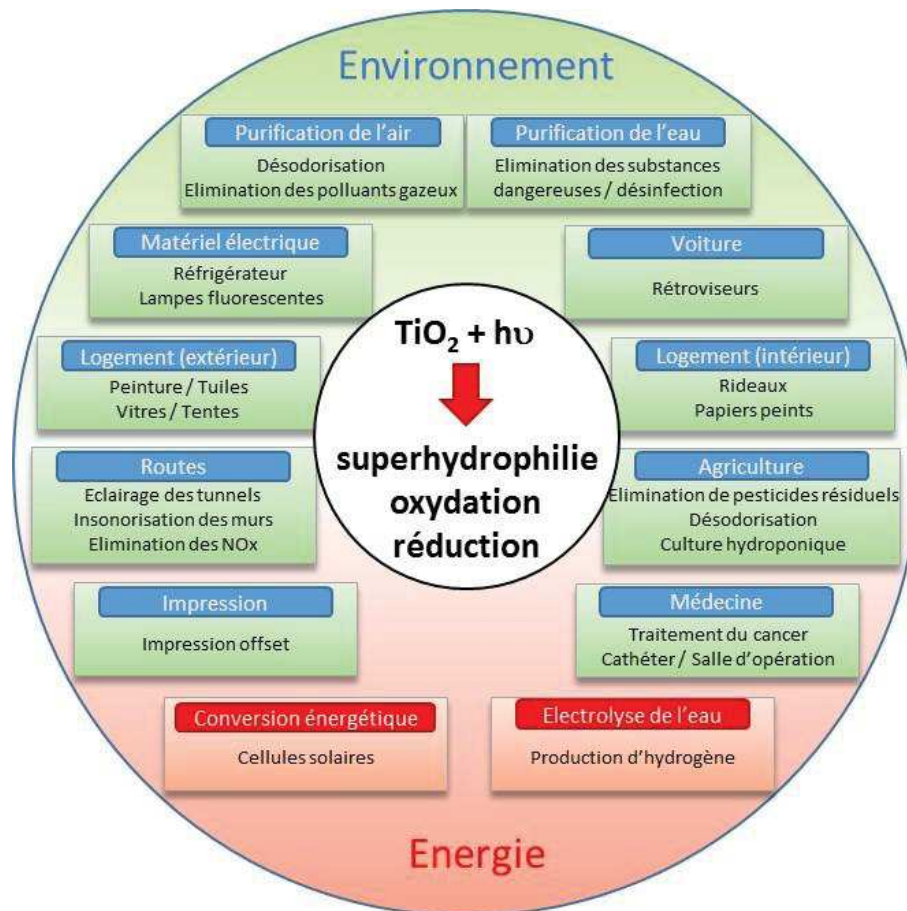


Figure II.3 : Applications associées à la photoactivité de TiO_2 sous rayonnement UV d'après [12].

En termes de photocatalyse, l'activité du TiO_2 sous sa forme anatase est limitée aux longueurs d'ondes inférieures à la largeur de la bande interdite ($\lambda \leq 387 \text{ nm}$). Or, ceci ne représente que moins de 6% du rayonnement solaire reçu sur terre solaire, contre 50% pour le domaine du visible (figure II.4) [13]. Les lampes d'intérieur émettent aussi un peu dans l'UV ce qui justifie son usage dans des espaces intérieurs [9]. Utiliser la lumière visible serait un excellent moyen d'améliorer l'attractivité économique et écologique de la photocatalyse, ainsi que d'éviter les protections oculaires des travailleurs mettant en œuvre cette technologie. C'est pourquoi les nombreuses recherches portent sur le déplacement du seuil d'absorption de TiO_2 dans le visible.

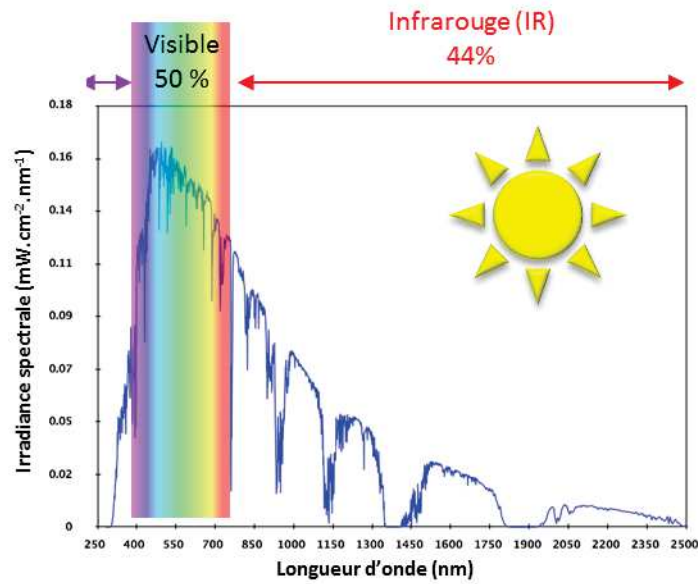


Figure II.4 : Spectre solaire à la surface de la Terre d'après[13].

II.3. Stratégies courantes d'amélioration des propriétés photocatalytiques

En photocatalyse, les principales limitations de TiO_2 sont une largeur de bande interdite située dans le proche UV et non dans le visible et la durée de vie de ses porteurs de charges influencée par de nombreux paramètres (structure cristalline, défauts cristallins, teneur et nature des impuretés, taille des cristallites...). Afin de pallier ces limitations et augmenter ainsi les performances fonctionnelles, les deux principales stratégies sont le dopage et la sensibilisation (figure II.5).

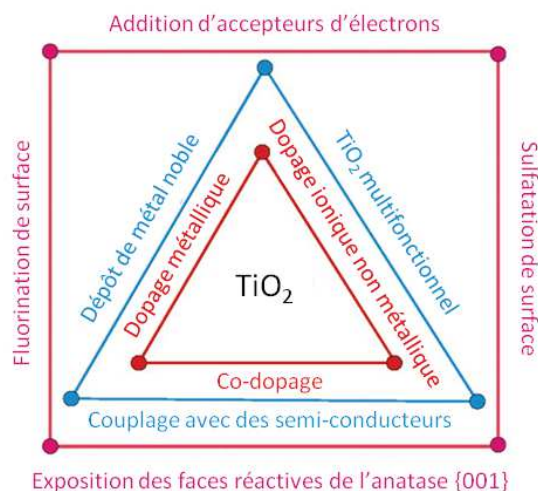


Figure II.5 : Les différentes voies d'amélioration de l'efficacité photocatalytique du TiO_2 d'après [14].

Il ne faut pas confondre sensibilisation (sensitization en anglais) et dopage, ce que beaucoup de publications font, utilisant à tort le terme « dopage » [15, 16]. En effet, lors du dopage, on crée des niveaux d'énergie intermédiaires alors que la sensibilisation permet quant à elle le transfert

d'électrons entre TiO_2 et un autre composé [17]. Par exemple, la présence d'ions vanadium dans le réseau de TiO_2 , avec la formation de liaisons Ti-O-V, va créer des niveaux d'énergie intermédiaires tandis que la présence d'une phase V_2O_5 au contact de TiO_2 peut le sensibiliser acceptant ses électrons, ce qui diminuera la probabilité de recombinaison avec les trous [14, 18]. De même, la présence de CdS en contact avec le TiO_2 va lui fournir des électrons, car le CdS est photoactif sous une lumière plus décalée dans le visible, c'est donc aussi une sensibilisation [19].

II.3.1. Dopage

Le dopage correspond à l'apport d'atomes d'éléments autres que le titane ou de l'oxygène dans le réseau de TiO_2 . Il peut se faire par substitution d'un atome de diamètre proche, ou par insertion dans un espace interstitiel (figure II.6). Ceci n'est possible que pour des atomes ayant une taille proche de celle de l'oxygène.

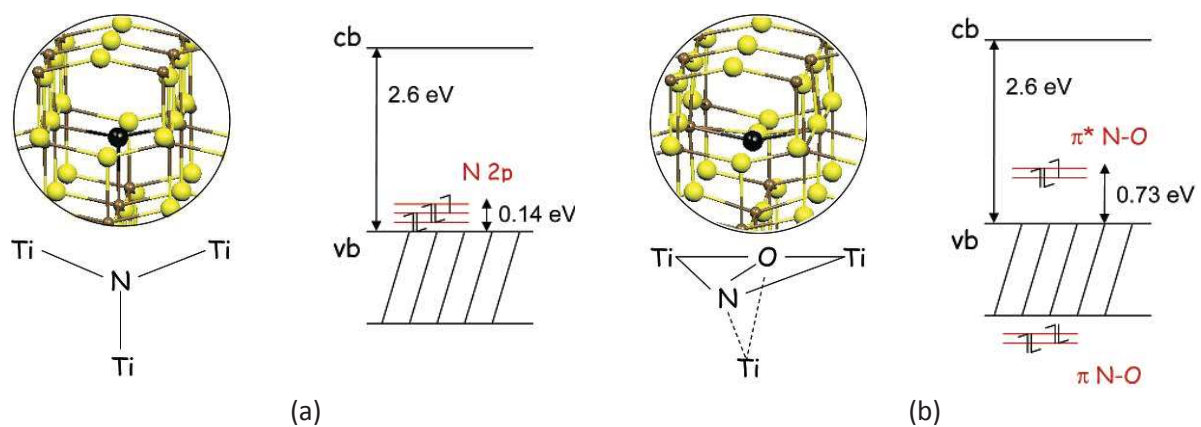


Figure II.6 : Illustration du dopage de TiO_2 à l'azote par substitution (a) ou insertion (b), avec les diagrammes énergétiques calculés correspondants [20].

La configuration électronique de l'hétéroatome étant différente, le recouvrement des orbitales électroniques conduit à de nouvelles orbitales d'énergies différentes qui se trouvent ainsi soit dans la bande de conduction (BC), soit dans la bande de valence (BV), soit dans la bande interdite. Ce dernier cas est le plus intéressant. En effet, l'introduction de niveaux d'énergie intermédiaires va diminuer l'énergie des photons nécessaire pour faire passer un électron de la BV à la BC (figure II.7).

Ainsi, l'absorbance de TiO_2 est décalée vers le visible, phénomène connu sous le nom de « red shift ». Cela aboutit au mécanisme présenté sur la figure II.8. Les inconvénients de cette méthode sont principalement une augmentation du taux de recombinaison des porteurs de charge et leur ralentissement au sein de la cristallite [4, 14, 20, 21].

Les éléments utilisés pour le dopage dépendent du composé à doper, ici TiO_2 . Il faut des atomes plus petits que Ti et O pour les insertions et de taille équivalente pour les substitutions. Les éléments les plus fréquemment utilisés sont listés ci-dessous :

- Dopage par substitution de O : P et S ;
- Dopage par insertion et substitution de O : C et N ;
- Dopage par substitution de Ti : V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo.

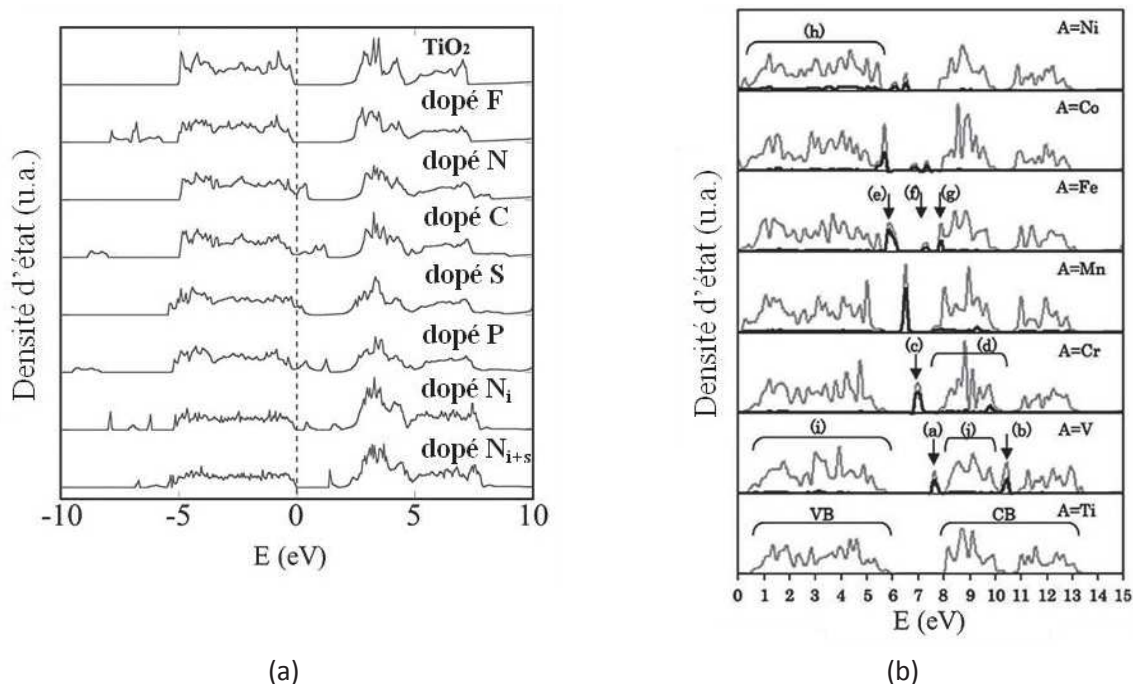


Figure II.7 : (a) Diagrammes de densités d'états électroniques calculés de TiO_2 pur ou dopé. Les dopants F, N, C, S, et P sont en substitution de O dans TiO_2 anatase. Pour N, le cas d'un site interstitiel (N-doped) and celui d'à la fois de substitution et de sites interstitiels (N_{i+s} -doped) sont aussi montrés [21]; (b) Diagrammes de densités d'états électroniques calculés de TiO_2 dopé par substitution de Ti par différents métaux de transition ($\text{Ti}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2$ avec $A = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co, ou Ni}$) [4].

Les lanthanides sont aussi utilisés comme dopants pour leur capacité de complexation des molécules organiques avec leur orbitale f [14]. D'autres éléments comme le tungstène [22, 23], le platine [4] ou le bismuth [24, 25] sont utilisés pour doper le TiO_2 mais les plus efficaces restent à l'heure actuelle les plus proches de Ti et O dans la classification, listés précédemment. On peut envisager un co-dopage en utilisant deux éléments à insérer ou coupler dopage et sensibilisation.

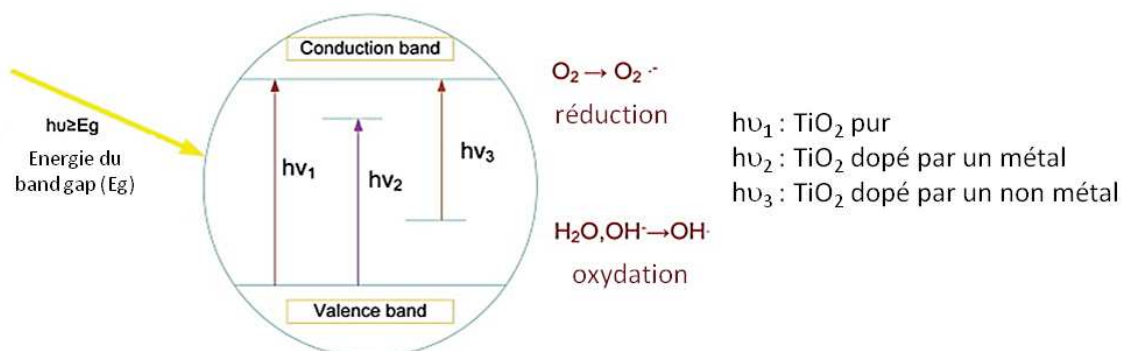


Figure II.8 : Mécanismes photocatalytiques pour TiO_2 dopé [19].

II.3.2. Sensibilisation

La sensibilisation correspond au phénomène de transfert d'électrons entre le TiO_2 et un autre composé en contact direct avec lui. On peut distinguer trois grands types de sensibilisation : (1) l'hétérojonction avec un semi-conducteur, (2) l'effet plasmon et (3) le contact avec un composé conjugué. L'objectif est, comme pour le dopage, d'augmenter la durée de vie des porteurs de charges et de déplacer la longueur d'onde des photons absorbés par le TiO_2 vers le visible.

- **Hétérojonction avec un semi-conducteur à largeur de bande interdite proche**

L'idée est de mettre en contact le TiO₂ avec un semi-conducteur (SC) dont la largeur de bande interdite est suffisamment proche pour qu'il y ait un transfert interfacial d'électrons (figure II.9).

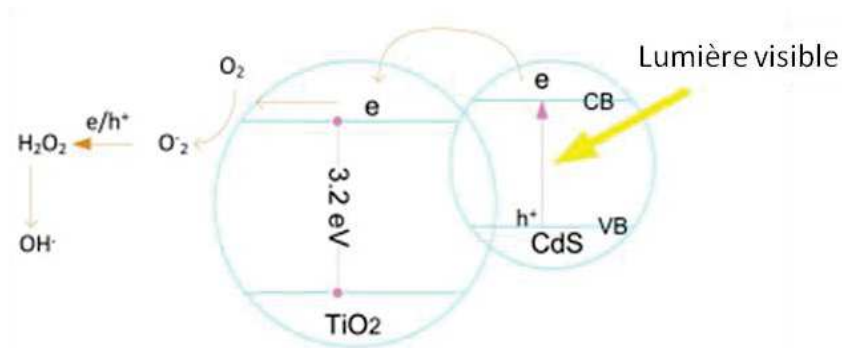


Figure II.9 : Mécanisme de sensibilisation par hétérojonction [19].

L'un des deux SC absorbe le rayonnement et transfère son électron à l'autre, ce qui sépare les porteurs de charge. Soit l'échange va du nouveau SC vers le TiO₂, ce qui est souvent appliqué à l'utilisation d'une longueur d'onde plus proche du domaine visible, soit l'échange va du TiO₂ vers le SC. Outre l'exemple de CdS choisi pour la figure II.9, d'autres types de semi-conducteurs adaptés sont représentés sur la figure II.10.

On peut rattacher à ce groupe, l'effet du mélange rutile/anatase en assimilant le rutile à ce SC qui va accepter les électrons, ce qui est d'autant plus efficace que les phases sont intimement mélangées. C'est une piste pour expliquer les performances photocatalytiques élevées qui sont observées avec la poudre commerciale P25 (Evonik, précédemment Degussa). Cette poudre nanométrique de TiO₂ est souvent utilisée comme référence en photocatalyse. Elle est préparée par oxydation à très haute température dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique de tétrachlorure de titane. Elle est formée de particules de 20 nm et présente une surface spécifique de 50 m²/g. Sa composition cristalline est de 80 % en masse d'anatase et 20 % en masse de rutile.

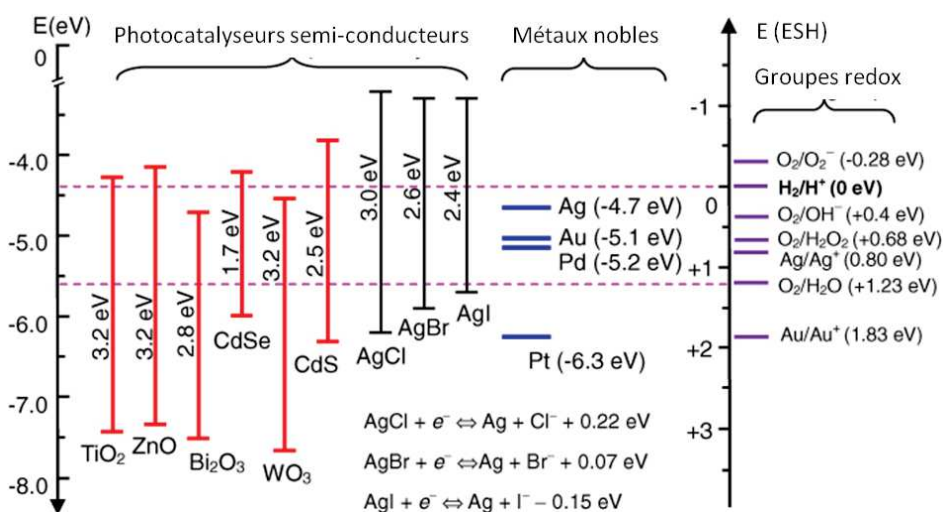


Figure II.10 : Diagramme d'énergie de semi-conducteurs et des métaux nobles permettant la sensibilisation par hétérojonction ou par effet plasmon [26].

- **Effet plasmon**

L'effet plasmon, ou résonance des plasmons de surface, correspond à l'oscillation périodique d'un gaz d'électrons de conduction à la surface du métal, sous l'action d'une onde électromagnétique comme la lumière (Figure II.11).

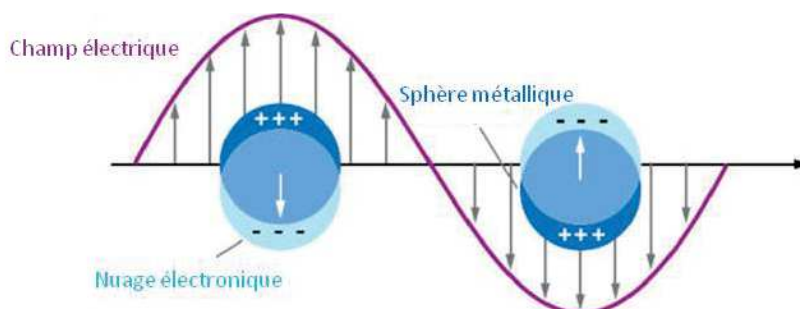


Figure II.11: Description du phénomène de résonance des plasmons [27].

L'effet plasmon (Figure II.12) n'a lieu que pour une longueur d'onde spécifique au métal, car celle-ci correspond à la fréquence de ses plasmons, et uniquement en surface de nanoparticules métalliques [14, 19, 27].

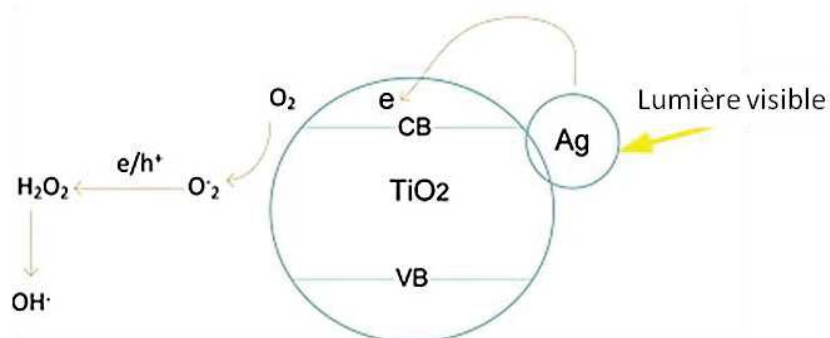


Figure III 12 : Mécanisme de la sensibilisation par effet plasmon de métaux nobles [19].

Pour obtenir cet effet, il faut associer l'anatase avec des nanoparticules de métal noble. L'idéal est un métal dont la résonance a lieu pour une longueur d'onde proche du seuil d'absorption de TiO_2 , l'or par exemple [16] ou d'autres métaux que l'on retrouve sur la figure II.11.

Associé à cette catégorie de sensibilisation, on trouve l'effet « puits passif à électrons » que peuvent jouer ces métaux, par simple contact covalent [14].

- **Sensibilisation via un composé conjugué**

Dénoté en anglais « dye sensitization », ce phénomène se déroule comme suit : la lumière visible irradie un composé conjugué (colorant), activant la délocalisation électronique due à sa conjugaison. L'électron migre ensuite vers le dioxyde de titane pour participer à la photodégradation du polluant ou bien générer un courant électrique (cellules solaires de Grätzel). Le composé conjugué peut aussi simplement servir à séparer les porteurs de charge créés dans TiO_2 en « piégeant » l'électron dans son système π -conjugué (figure III.13) [4, 14, 19].

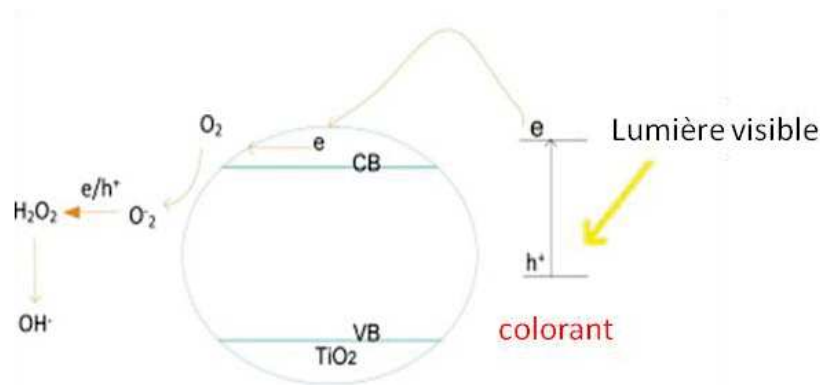


Figure II.13 : Mécanisme de sensibilisation par un composé conjugué [19].

Les composés conjugués utilisés couramment sont des complexes de métaux de transition (Ru, Fe...) [4], du carbone graphitique ou du graphène [28-32], des composés aromatiques (polythiophènes, polyaniline), des polymères (polyvinyl alcool). Ils sont liés à TiO₂ majoritairement de façon covalente mais peuvent aussi l'être par liaison hydrogène, interaction électrostatique ou de van der Waals.

Il faut par ailleurs noter que la dégradation par photocatalyse d'un colorant peut créer un phénomène de « dye-sensitization », le colorant étant un composé conjugué [33]. Cela peut ainsi se réaliser avec les molécules utilisées comme modèles pour la photodégradation : le bleu de méthylène, l'orange acide 7, le méthylorange et la rhodamine B [19].

L'élément carbone a été évoqué juste avant pour le dopage de TiO₂. Des composés carbonés viennent d'être mentionnés pour sa sensibilisation. Nous avons également mentionné au chapitre précédent l'intérêt potentiel de nanocomposites TiO₂/carbone vis-à-vis de l'adsorption des différents réactifs mis en jeu dans le processus photocatalytique. La littérature fait état d'un grand nombre de couplages TiO₂/carbone (carbone généralement produit par pyrolyse d'un précurseur organique en présence de l'oxyde). C'est ce dont rend compte le tableau II.2 qui est construit en fonction du composé utilisé comme précurseur du carbone.

Tableau II.2 : Exemples d'associations TiO₂-carbone et leurs applications, principalement en photocatalyse.

Source de C	Précurseurs et réaction	Oxyde obtenu	Ø NP/ cristallite (nm)	Surface BET (m ² /g)	Traitement thermique	Application	Réf.
D-glucose	TiO ₂ amorphe, synthèse hydrothermale 12 h 160 °C	TiO ₂ dopé C (nature du C non indiquée)	/	126	/	Photocat. visible - RhB (> P25 et lui-même sans C)	[18]
Papier-filtre (cellulose régénérée)	TTIP	Rutile + carbone	20-50	/	1300 °C argon	Photocat.+ électrochimie	[34]
	Dépôt 20 cycles de TBT	TiO ₂ peu cristallisé	10	404	450° C sous N ₂ 1 h	Photocat. lampe Hg (400 W) - MB (pas de comparaison à une référence)	[35]
Furfural	TTIP, 175 °C 16 h, conditions solvothérmiques	TiO ₂ dopé C A/R : 82/18	/	48	550 °C 5 h air	Electrochimie	[36]
Chitosan		TiO ₂ dopé C et N A/R : 80/20		24			
Saccharose		TiO ₂ dopé C A/R : 70/30		9			
Furfural	TTIP, 80 °C, conditions solvothérmiques	TiO ₂ rutile + anatase TiO ₂ anatase + carbone	< 17	49 et 120	550 °C 5 h /	Photocat. UV, UV-visible, visible – MB (> P25 en visible et UV-visible)	[37]
Polyvinyl alcool	TTIP, immersion du polymère puis séchage ambiant	Anatase, rutile à 800 °C	/	/	600-800 °C, 2 h, N ₂	Electrochimie	[38]
Oxyde de graphène	Oxyde de graphène et (NH ₄)TiF ₆ (0.1 mol/L)	TiO ₂ dopé C, oxyde de graphène réduit	4-5	45-351	200-350 °C sous N ₂ , 3 h	Photocat UV et UV-visible - MO et diphénylhydramine (> P25)	[17]
	TiO ₂ + graphène sous UV	TiO ₂ dopé C	/	/	450 °C 1 h	antibactérien	[39]
Fibres de carbone graphite	Liaison TiO ₂ -C par sulfate d'Al ou silicate de Na	TiO ₂ anatase dopé C	/	/	Séchage 105 °C 10 min sous air	Photocat. UV – MO (pas de comparaison à une référence)	[40]
Alcool benzylique	TTIP+benzyl alcohol	TiO ₂ (B)+anatase dopé C	/	101-273	300-400-500-600 °C sous vide 2 h	Photocat. UV – RhB (> P25) et 4-chlorophenol (300-400-500° C > P25)	[41]

Abbréviations utilisées dans le tableau II.2 :

TBT : Ti(O_nBu)₄

RhB = rhodamine B

MB = bleu de méthylène massiques

TTB : Ti(OtBu)₄

Photocat. = photocatalyse

> P25=efficacité supérieure à celle de la P25

TTIP : Ti(OⁱPr)₄

MO = méthyl orange

A/R = anatase/rutile (%)

II.4. Réflexions sur une nouvelle voie de synthèse de TiO₂ pour des applications en photocatalyse

Il existe un très grand nombre de voies de préparation du TiO₂. On peut citer par exemple, les procédés en voie gazeuse illustrés précédemment avec l'exemple de la préparation de la poudre commerciale par réaction de TiCl₄ dans une flamme. D'autres approches en voie gazeuse ont vu le jour comme récemment des dépôts ultrafins obtenus par « Atomic Layer Deposition » (ALD) [42]. Les voies de synthèse électrochimique par oxydation anodique du titane métallique ont, quant à elles, permis d'aboutir à des structures microniques et/ou submicroniques très intéressantes telles que des tubes [4]. Les méthodes les plus utilisées à ce jour sont des méthodes en voie liquide de précipitation ou de gélification à partir de sels de titane ou de précurseurs moléculaires tels que les alcoxydes de titane Ti(OR)₄ [4]. Ces derniers et TiCl₄ ont aussi été utilisés comme précurseurs par voie sol-gel non-hydrolytique [43-45]. L'intérêt de cette dernière approche est de faire réagir des donneurs d'oxygène autres que l'eau (alcools, éthers...) avec le précurseur de TiO₂. Cette méthode de synthèse a été mise au point au laboratoire CMOS de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier dans les années 1990 par l'équipe du Professeur Corriu. Elle a notamment permis de synthétiser divers oxydes comme SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ en utilisant des fonctions éthers et alcools en réaction en phase liquide [46-48].

Dans cette optique, l'idée mise en œuvre dans cette thèse est donc de transposer ce principe à une réaction liquide-solide avec de la cellulose comme donneur d'oxygène, un composé renouvelable contenant des liaisons alcools et éthers. Ce type de synthèse a déjà fait l'objet d'études préliminaires au CMOS, sur différentes celluloses : de la cellulose naturelle non purifiée [44] du coton [44] et de la nanocellulose [55]. Cependant, les mécanismes mis en jeu restent encore mal compris. L'intérêt premier de cette approche est de permettre une association de type hybride jusqu'à l'échelle atomique via des liaisons chimiques, contrairement à un simple dépôt [49-54]. Enfin, après réaction, deux voies s'offrent à nous : la calcination et la formation d'un TiO₂ tubulaire avec potentiellement un diamètre en lien avec le diamètre de la fibre, ou bien un traitement thermique afin de convertir la cellulose en phase carbonée susceptible d'apporter des améliorations sur les performances photocatalytiques de TiO₂ et de conserver une tenue mécanique suffisante pour la réalisation directe de filtres photocatalytiques.

Dans la littérature, l'association de la cellulose et du TiO₂ est souvent décrite dans la perspective de réaliser un dépôt en surface de la cellulose (réplication) [49-52] ou d'utiliser celle-ci comme matrice pour la rétention de nanoparticules de TiO₂ [58-60]. Trois objectifs sont généralement poursuivis : la préparation de tissus photoactifs, de matériaux pour l'électrochimie et la réplication de structures biologiques complexes. Parmi les biotemplates celluloses naturels, on peut mentionner des ailes de papillon [61], des fibres de coton [54], des feuilles de thé [62] ou de fougère [63]. La cellulose utilisée peut être raffinée (cellulose bactérienne, régénérée) ou bien brute, avec l'utilisation de plantes à l'état natif comme des fibres de bambou [64], des feuilles d'arbre de jade [65], des feuilles d'arbre [66], de la ramie (plante tropicale) [67], de la peau de tomates et d'autres végétaux [63]. Le tableau II.3 récapitule différentes études menées à ce jour sur cette association TiO₂ - cellulose. Les exemples y sont classés en fonction de la nature du support utilisé. Ces divers exemples sont très différents de notre objectif car la cellulose ne joue pas le rôle de réactif mais uniquement de support ou de template

Tableau II.3 : Exemples d'association TiO₂-cellulose.

Support	Précurseurs et réaction	Résultat	∅ NP ou cristallites (nm)	Surf. BET (m ² /g)	Traitement thermique	Application	Réf.
Cellulose bactérienne	-TBT -Urée pour doper N -Synthèse hydrothermale 5 h 150 °C	-TiO ₂ anatase -TiO ₂ anatase dopé N	7,2	208	non	Photocat. UV – MO (> P25)	[57]
	TBT, 24 h milieu fermé	-TiO ₂ anatase	14	61	500 °C 6 h air	Photocat. Lampe Hg 250 W – RhB (pas de comparaison à la P25)	[68]
Fibres de coton	TiF ₄	Anatase	20-50	50-70	500 °C air	Photocat. UV – monoxyde d'azote (pas de comparaison à la P25)	[69]
	Imprégnation par TiCl ₄ puis calcination	Anatase	/	47	500 °C 15 h air	moulage	[56]
	Imprégnation (NH ₄) ₂ TiF ₆ 5 h	Anatase	11	52	500 °C 3 h air	Electrochimie / cellule Grätzel	[70]
	Imprégnation avec un sol de TTB 1 h	Anatase	15	293	500 °C 2 h air	Photocat. UV – Phénol (pas de comparaison à la P25)	[71]
	Imprégnation avec TTB+ ammonium cerium nitrate Sol 1 h	Anatase dopé Ce	10-14	252-262	500 °C 2 h air	Photocat. UV-visible - MB (< P25-UV mais > P25-visible)	[72]
Papier-filtre (cellulose régénérée)	Ti(OMe) ₄ + H ₂ O par ALD à 250 °C	Anatase+cellulose	/	4	/	réplication	[73]
	Ti(OMe) ₄ + H ₂ O par ALD à 150 °C	Anatase	/	70	450 °C air 6 h		
	TBT 2 min	Anatase	10	/	450 °C 6 h air	réplication	[53]
	TBT	Rutile	55-70	9.63	flamme	Photocat UV – MB (pas de comparaison à la P25)	[49]
	Coating sur cellulose de TiCl ₄ : TTIP: EtOH: Pluronic P123 (1.2: 5: 40: 2)	/	/	446-538	350 °C, 4 h, air	Photocat. UV – MB (pas de comparaison à la P25)	[74]
	Imprégnation d'un sol de TTIP, puis d'une solution d'AgNO ₃ sous UV	Anatase + Ag (NP)	Ag : 6,3	65	450 °C	Photocat UV lampe Hg 131 nm – RhB/acide salicylique (> P25)	[58]
	TTIP	Rutile+carbone	20-50	/	1300 °C argon	Photocat. / électrochimie	[34]

<i>Support</i>	<i>Précurseurs et réaction</i>	<i>Résultat</i>	<i>∅NP ou cristallites (nm)</i>	<i>Surf. BET (m²/g)</i>	<i>Traitement thermique</i>	<i>Application</i>	<i>Réf.</i>
Cellulose régénérée	Imprégnation de d'un sol de TBT 2 h	Rutile dès 600 °C	10-30	10	400 °C -800 °C air	Photocat. UV - MO (pas de comparaison à la P25)	[62]
	Dépôt de 20 cycles de TBT	Anatase	10	70	450 °C air 1 h	Photocat. lampe Hg (400W) - MB (pas de comparaison à la P25)	[35]
	TiO ₂ fixé sur fibres de carbone graphite + pulpe de papier → régénération	Anatase + graphite + cellulose	/	/	Séchage 105 °C 10 min sous air	Support pour photocatalyseur	[40]
	Régénération à partir de papier journal recyclé + TiO ₂ dopé N + NaOH + urée puis casting de la membrane	Anatase + rutile + cellulose	70 x 16 (TEM)	Rayon pores : 25-30 nm	Coagulation dans eau + 5 % H ₂ SO ₄ puis séchage ambiant	Membrane photocatalytique	[75]
	TiOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·H ₂ O puis mélange avec la cellulose par auto-assemblage électrostatique	Rutile+cellulose	30	6	Séchage à 50 °C dans une presse	Adsorption dynamique d'ions Pb ²⁺	[60]
	TTB, isopropanol, eau, acide nitrique	Rutile+cellulose	32	56	75 °C, sous vide, 3 jours	Membrane photocat. Lumière visible- MO (> P25)	[76]
Cellulose nanocrystalline	TiF ₄ , H ₂ AuCl ₄ , eau	Anatase + NP Au	Cristaux : 600	/	550 °C 2 h air	Photocat. Lumière blanche – MO (> P25)	[77]
	TiCl ₄ , eau, NH ₃	Anatase/Rutile dopé N	10-14	131	400-900 °C, 2 h, air	Photocat, visible light – phenol et MO (> P25)	[78]
Cellulose de bambou	cellulose broyée + particules TiO ₂ +nanotubes de carbones MWCNT → sonication, lyophilisation	Anatase + cellulose + carbone	/	/	/	Electrodes pour supercapaciteur	[79]

Il s'agit donc de faire réagir un précurseur de TiO₂, le TiCl₄, dont la réactivité est suffisante pour attaquer les liaisons visées de la cellulose. Ceci doit conduire à sa conversion en TiO₂ par réaction des fonctions alcools et éthers de la cellulose telles qu'elles apparaissent dans la structure de ce biopolymère (figure II.14) et selon les réactions simplifiées RII.1 à RII.4.

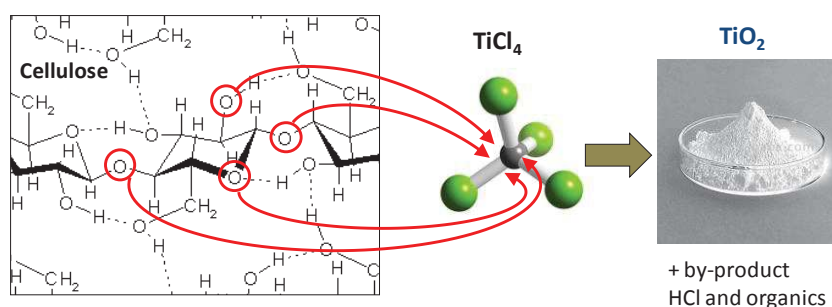


Figure II.14 : Principe de la réaction entre la cellulose et le TiCl₄.

II.5. Bilan sur le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est l'un des oxydes les plus utilisés et les plus étudiés grâce à ses nombreuses propriétés physiques, sa disponibilité et ses applications variées dans le domaine de l'énergie, de la santé et de l'environnement. Il se caractérise notamment par ses propriétés photocatalytiques et ses propriétés de superhydrophilie sous irradiation UV.

Les différentes possibilités d'optimisation de ses propriétés photocatalytiques permettent aujourd'hui d'envisager une activité sous rayonnement visible et une augmentation de ses performances photocatalytiques par association à l'échelle nanométrique avec d'autres solides, notamment les solides carbonés.

Cette association est ici envisagée via la réaction directe de supports cellulosiques avec le tétrachlorure de titane. Des essais préliminaires ont montré l'intérêt de cette voie de synthèse en rupture. Préalablement à un approfondissement et une extension des travaux dans le cadre de cette thèse, il est crucial de mieux connaître les propriétés structurales, microstructurales et le comportement thermique des supports cellulosiques. C'est ce à quoi va s'attacher le prochain et dernier chapitre bibliographique.

Références bibliographiques

- [1] Y. Combres, dossier Techniques de l'Ingénieur M2355 V2 (T.I., Saint-Denis, France) 2016, 1-18.
- [2] J.P. Jolivet, De la solution à l'oxyde, InterEditions/CNRS, Ed., Paris, France, 1994.
- [3] L.I. Bekkerman, I.P. Dobrovol'skii, A.A. Ivakin, Russ. J. Inorg. Chem. 1976, 21, 223-226.
- [4] X. Chen, S. S. Mao, Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.) 2007, 107, 2891-2959.
- [5] T. R. Esch, I. Gadaczek, T. Bredow, App. Surf. Sci. 2014, 288, 275- 287
- [6] M. Benmami, K. Chhor, A. V. Kanaev, Chem. Phys. Lett. 2006, 422, 552-557.
- [7] SCENIHR, Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, 2015.
http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/emerging/docs/scenihr_o_045.pdf (consultation : août 2016).
- [8] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, Jpn. J. Appl. Phys. 2005, 44, 8269-8285.
- [9] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, BKC, Tokyo, 1999.
- [10] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 14925-14931.
- [11] A. Henry, N. Louvain, O. Fontaine, L. Stievano, L. Monconduit, B. Boury, Chem. Sus ; Chem. 2016, 9, 264-273.
- [12] K. Nakata, A. Fujishima, J. Photochem. Photobiol., C Reviews 2012, 13, 169- 189.
- [13] <http://www.cris.hokudai.ac.jp/cris/en/research/frontier/misawa.html> (consulté en août 2016).
- [14] S. G. Kumar, L. G. Devi, J. Phys. Chem. A 2011, 115, 13211-13241.
- [15] M. R. Bayati, R. Molaei, H. R. Zargar, A. Kajbafvala, S. Zanganeh, Mater. Lett. 2010, 64, 2498-2501.
- [16] J. Chen, F. Qiu, W. Xu, S. Cao, H. Zhu, Appl. Catal., A 2015, 495, 131-140.
- [17] L. M. Pastrana-Martinez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, P. Falaras, A. M. T. Silva, Appl. Catal. B: Environ. 2012, 123-124, 241-256.
- [18] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, Appl. Catal. B: Environ. 2007, 69, 138-144.
- [19] H. Zangeneh, A. A. L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. Hasnain Isa, J. Ind. Eng. Chem. 2015, 26, 1-36.
- [20] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 11414-11419.
- [21] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science 2001, 293, 269-271
- [22] E. Grabowska, J. W. Sobczak, M. Gazda, A. Zaleska, Appl. Catal. B: Environ. 2012, 117-118, 351-359.
- [23] M. Grandcolas, T. Cottineau, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, Appl. Catal. B: Environ. 2013, 138-139, 128-140.
- [24] R. S. Devan, R. A. Patil, J.-H. Lin, Y.-R. Ma, Adv. Funct. Mater. 2012, 22, 3326-3370.
- [25] Y. Hu, Y. Cao, P. Wang, D. Li, W. Chen, Y. He, X. Fu, Y. Shao, Y. Zheng, Appl. Catal. B: Environ. 2012, 125, 294-303.
- [26] Z. Xuming, C. Yu Lim, L. Ru-Shi, T. Din Ping, Reports on Progress in Physics 2013, 76, 046401.
- [27] <https://gregemmerich.wordpress.com/2012/11/16/surface-plasmon-resonance-technology-overview-and-practical-applications/>(consulté en août 2016).
- [28] J. Zhang, M. Vasei Nasrabadi, Y. Sang, H. Liu, J. P. Claverie, ACS Appl. Mater. Interfaces 2016.
- [29] L.-W. Zhang, H.-B. Fu, Y.-F. Zhu, Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 2180-2189.
- [30] M. Wei, J. Wan, Z. Hu, Z. Peng, B. Wang, Appl. Surf. Sci. 2016, 377, 149-158.
- [31] J. Zhong, F. Chen, J. Zhang, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 933-939.
- [32] Z. He, W. Que, Y. He, RSC Adv. 2014, 4, 3332-3339.
- [33] L. M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, P. Falaras, A. n. M. T. Silva, Appl. Catal. B: Environ. 2012, 123-124, 241-256.
- [34] Y. Luo, X. Liu, J. Huang, J. Nanosci. Nanotechnol. 2013, 13, 582-588.
- [35] X. Liu, Y. Gu, J. Huang, Chem. –Eur. J. 2010, 16, 7730-7740.
- [36] J. Matos, P. Atienzar, H. García, J. C. Hernández-Garrido, Carbon 2013, 53, 169-181.
- [37] J. Matos, A. Garcia, L. Zhao, M. M. Titirici, Appl. Catal., A 2010, 390, 175-182.

- [38] S. Nagamine, A. Tanaka, S. Ishimaru, M. Ohshima, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2013, 8, 278–282
- [39] O. Akhavan, E. Ghaderi, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 20214–20220.
- [40] J. Zhang, W. Liu, P. Wang, K. Qian, *J. Environ. Chem. Eng.* 2013, 1, 175–182.
- [41] P. Shao, J. Tian, Z. Zhao, W. Shi, S. Gao, F. Cui, *Appl. Surf. Sci.* 2015, 324, 35–43.
- [42] J. T. Korhonen, M. Kettunen, R. H. A. Ras, O. Ikkala, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 1813–1816.
- [43] P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 11504–11512.
- [44] B. Boury, R. G. Nair, S. K. Samdarshi, T. Makiabadi, P. H. Mutin, *New J. Chem.* 2012, 36, 2196–2200.
- [45] G. R. Nair, S. K. Samdarshi, B. Boury, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 2013, 5303–5310.
- [46] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. Lefèvre, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Non-Cryst. Solids* 1992, 146, 301–303.
- [47] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. Lefevre, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* 1992, 2, 673–674.
- [48] S. Acosta, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1994, 2, 25–28.
- [49] J. Zhao, Y. Gu, J. Huang, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* 2011, 47, 10551–10553.
- [50] X. Peng, E. Ding, F. Xue, *Appl. Surf. Sci.* 2012, 258, 6564–6570.
- [51] Y. Zhou, E.-Y. Ding, W.-D. Li, *Mater. Lett.* 2007, 61, 5050–5052.
- [52] J. Virkutyte, V. Jegatheesan, R. S. Varma, *Bioresour. Technol.* 2012, 113, 288–293.
- [53] J. Huang, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 11834–11835.
- [54] R. A. Caruso, M. Antonietti, *Chem. Mater.* 2001, 13, 3272–3282.
- [55] A. Henry, S. Plumejeau, L. Heux, N. Louvain, L. Monconduit, L. Stievano, B. Boury, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 14584–14592.
- [56] P. Rodriguez, L. Reinert, M. Comet, J. Kighelman, H. Fuzellier, *Mater. Chem. Phys.* 2007, 106, 102–108.
- [57] D. Sun, J. Yang, X. Wang, *Nanoscale* 2010, 2, 287–292.
- [58] D.-H. Yu, X. Yu, C. Wang, X.-C. Liu, Y. Xing, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4, 2781–2787.
- [59] F. Wesarg, F. Schlott, J. Grabow, H.-D. Kurland, N. Heßler, D. Kralisch, F. A. Muller, *Langmuir* 2012, 28, 13518–13525.
- [60] Y. Li, L. Li, L. Cao, C. Yang, *Chem. Eng. J. (Lausanne)* 2016, 283, 1145–1153.
- [61] M. R. Weatherspoon, Y. Cai, M. Crne, M. Srinivasarao, K. H. Sandhage, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 7921–7923.
- [62] J. Zeng, R. Li, S. Liu, L. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 2074–2079.
- [63] Y. Miao, Z. Zhai, J. He, B. Li, J. Li, J. Wang, *Mater. Sci. Eng.: C* 2010, 30, 839–846.
- [64] Y. Lu, Q. Sun, T. Liu, D. Yang, Y. Liu, J. Li, *J. Alloys Compd.* 2013, 577, 569–574.
- [65] A. B. Zimmerman, A. M. Nelson, E. G. Gillan, *Chem. Mater.* 2012, 24, 4301–4310.
- [66] X. Li, T. Fan, H. Zhou, S.-K. Chow, W. Zhang, D. Zhang, Q. Guo, H. Ogawa, *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 45–56.
- [67] J.-J. Yang, J.-G. Chen, L.-P. Song, Z.-T. Liu, Z.-W. Liu, J. Lu, Z. Hao, J. Xiao, *React. Kinet. Mech. Cat.* 2013, 110, 515–528.
- [68] D. Zhang, L. Qi, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* 2005, 2735–2737.
- [69] H. Imai, M. Matsuta, K. Shimizu, H. Hirashima, N. Negishi, *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 2005–2006.
- [70] E. Ghadiri, N. Taghavinia, S. M. Zakeeruddin, M. Gra^ltzel, J.-E. Moser, *Nano Lett.* 2010, 10, 1632–1638.
- [71] S. Yao, Y. Zhang, Z. Shi, S. Wang, *Russ. J. Phys. Chem. A* 2013, 87, 69–73.
- [72] Z. Shi, M. Zhou, D. Zheng, H. Liu, S. Yao, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei, Taiwan)* 2013, 60, 1156–1162.
- [73] M. Kemell, V. Pore, M. Ritala, M. Leskela, M. Linden, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 14178–14179.
- [74] L. Hu, H. Wei, Y. Zhang, S. Zhang, B. Li, *Mater. Lett.* 2014, 119, 88–91.
- [75] M. A. Mohamed, W. N. W. Salleh, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. A. Mutalib, N. A. A. Sani, S. E. A. M. Asri, C. S. Ong, *Chem. Eng. J. (Lausanne)* 2016, 284, 202–215.
- [76] M. A. Mohamed, W. N. W. Salleh, J. Jaafar, Z. A. Mohd Hir, M. S. Rosmi, M. A. Mutalib, A. F. Ismail, M. Tanemura, *Carbohydr. Polym.* 2016.
- [77] T. Chen, Y. Wang, Y. Wang, Y. Xu, *RSC Adv.* 2015, 5, 1673–1679.

- [78] X. Chen, D.-H. Kuo, D. Lu, Chem. Eng. J. (Lausanne) 2016, 295, 192-200.
[79] F. Wang, D. Li, Mater. Lett. 2015, 158, 119-122.
-

Chapitre III

Généralités sur la cellulose

Dans ce chapitre, après avoir introduit les différents types de celluloses, leur structure et leur réactivité leur comportement en termes d'hydratation et de dégradation thermique sera plus spécifiquement examiné.

III.1. Les différents types de cellulose

III.1.1. Données de base

Isolée en 1838 par le Français Anselme Payen, la cellulose est le polymère le plus abondant sur Terre. Sa structure linéaire, composée d'unités D-glucose (ou nombre d'AGU, anhydroglucose unit) reliées par des liaisons β 1-4, permet d'obtenir un composé renouvelable, hydrophile, biocompatible et biodégradable. Il est de ce fait de plus en plus utilisé. Les propriétés et le nombre d'AGU de la cellulose sont déterminés par son origine. Par exemple, la pulpe de bois donne une cellulose contenant entre 300 et 1700 AGU, les plantes fibreuses entre 800 et 1000 et la cellulose régénérée entre 150 et 300 AGU seulement [1].

Ce polymère est naturellement produit par les plantes, des bactéries, des animaux marins, des algues et des champignons mais peut être aussi synthétisé (figure III.1). C'est pourquoi il existe aujourd'hui plusieurs types de cellulose pour la même formule développée : la cellulose purifiée, fabriquée à partir de bois, la cellulose régénérée, où l'on dissout puis régénère le polymère et enfin la cellulose d'origine bactérienne.

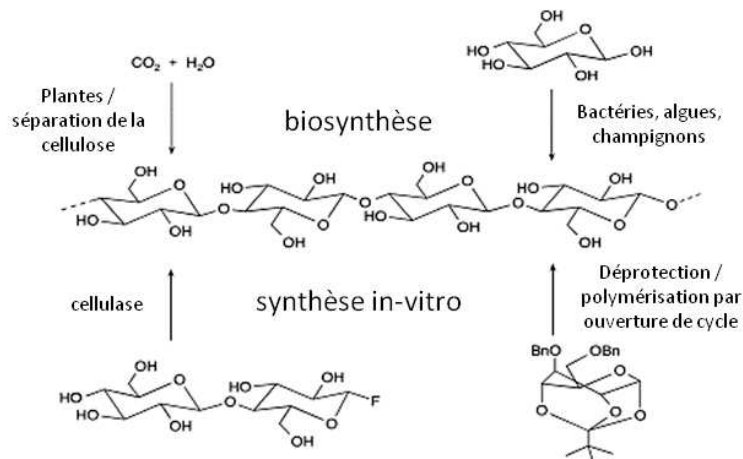


Figure III.1 : Synthèse de la cellulose [1].

La cellulose se présente sous forme de bandes microfibrillaires (100 nm de diamètre), elles-mêmes composées de microfibrilles (10 à 30 nm de diamètre), un assemblage de fibres élémentaires (1,5-3,5 nm de diamètre) comme on peut le voir sur la figure III.2. Cette morphologie en fibre est due à un important réseau de liaisons hydrogène entre les chaînes polymères linéaires [1].

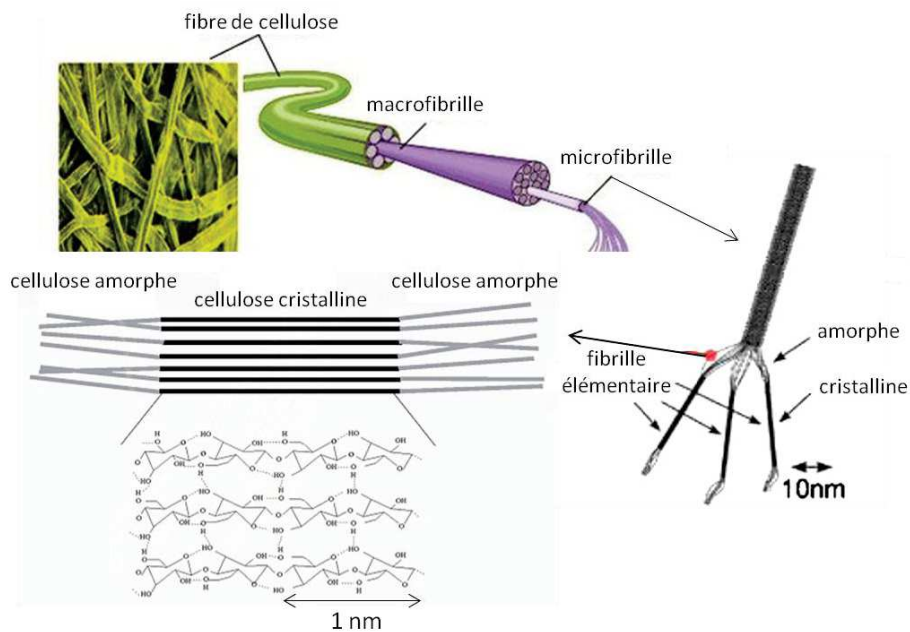


Figure III.2 : Structure de la cellulose [2-4].

- **La cellulose purifiée**

La fabrication de cellulose purifiée se fait principalement à partir de pulpe de bois. La cellulose doit être séparée d'autres composants tels que l'hémicellulose (un polymère rassemblant plusieurs unités structurales différentes et qui assure la cohésion entre les fibres de cellulose), la lignine (un composé aromatique donnant sa rigidité aux plantes) et la pectine (qui joue le rôle d'échangeuse d'ions) [1]. La cellulose dite technique, fabriquée à partir de ce procédé, présente des groupes carbonyles et carboxyles additionnels [1]. Afin d'éviter la présence de ces groupements carbonés, différents procédés peuvent être mis en œuvre : la transformation mécanique en pulpe et la transformation chimique (hydrolyse acide et délignification) [5].

Le coton étant composé à 94 % de cellulose, son utilisation permet d'éviter les étapes de séparation entre la cellulose et les autres composés [6]. Cependant, il contient tout de même quelques impuretés à même de modifier une réaction (Tableau III.1).

Tableau III.1 : Composition des fibres de coton [7].

Constituant	Composition (% en masse dans le produit sec)	
	Valeur usuelle	Domaine de variation
Cellulose	95,0	88,0-96,0
Protéines (% N × 6,25) ^a	1,3	1,1-1,9
Substances pectiques	0,9	0,7-1,2
Cendre	1,2	0,7-1,6
Cire	0,6	0,4-1,0
Total sucres	0,3	0,1-1,0
Acides organiques	0,8	0,5-1,0
Pigment	trace	-
Autres	1,4	-

^a Méthode standard d'estimation du pourcentage de protéines à partir de la teneur en azote (% N).

On retrouve, dans la littérature, une technique de lavage à base de Na_2CO_3 pour enlever la plupart des constituants non-cellulosiques du coton [8]. Il faut noter que le coton hydrophile du commerce a subi des traitements chimiques pour le blanchir et enlever la plupart des substances hydrophobes à sa surface. La fibre naturelle de coton est en effet hydrophobe. Les images obtenues par microscopie permettent d'apprécier la différence d'aspect (distribution en diamètre, longueur, état de surface) entre fibres issues de pulpe de bois et fibres de coton (figure III.3).

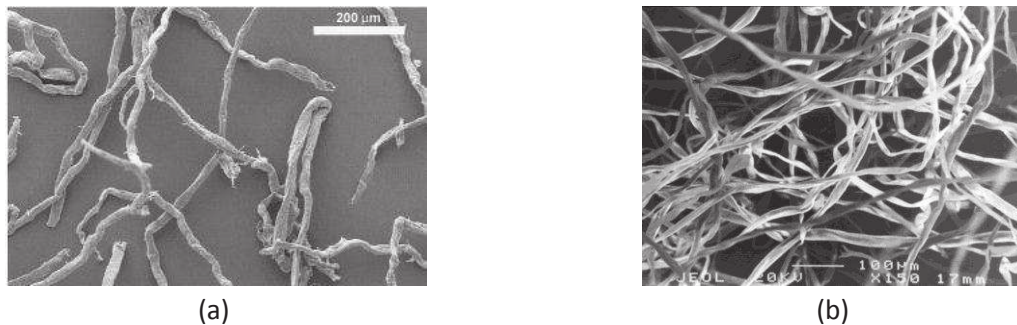


Figure III.3 : Images par microscopie électronique à balayage (MEB) : (a) fibres issues de pulpe de bois [9] ; (b) fibres de coton à droite [10].

- **La cellulose régénérée**

La fabrication de cellulose dite « régénérée » (i.e. dissoute et précipitée) est le procédé industriel le plus courant dans le domaine de la chimie de la cellulose. Cette cellulose régénérée va permettre la fabrication de membranes, de fibres, de films et d'éponges. Pour cela, de la pulpe de bois (principalement) est dissoute puis reprécipitée sous une forme très pure selon le type de fibres voulu. Deux procédés sont utilisés [1] : le procédé viscose (ou rayon) et le procédé Lyocell (ou Tencel).

Avant de pouvoir « raffiner » la cellulose, il faut d'abord l'extraire du bois. Pour cela, il existe deux procédés : le procédé mécanique, qui donne une cellulose impure, et le procédé chimique. Lors de ce dernier, la cellulose est purifiée chimiquement par dissolution de la lignine et des hémicelluloses (procédé acide aux bisulfites HSO_3^- ou procédé alcalin aux sulfates $\text{SO}_3^{2-}/\text{NH}_3$ à chaud ou à la soude) [18], filtrée puis réduite en pulpe et enfin blanchie [19] afin d'éliminer les fonctions résiduelles de la lignine et des hémicelluloses. On obtient ainsi une pâte à papier. Les réactifs utilisés pour le blanchiment sont le chlore gazeux, l'hypochlorite de sodium, le dioxyde de chlore, le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène et l'ozone.

Découvert en 1884 par le Comte Hilaire de Chardonnet, le procédé viscose a été breveté par Cross, Bevan et Beadle [11]. Le grand nombre d'étapes, l'utilisation de métaux lourds pour la précipitation et de CS_2 , toxique, sont les inconvénients majeurs de cette technique [12]. Les étapes de ce procédé sont représentées sur la figure III.4. La cellulose est tout d'abord transformée en viscose puis défonctionnée de son groupement $-\text{CS}_2$ afin de régénérer le polymère de cellulose. [11]. Le diamètre des ouvertures de la plaque permet d'obtenir des fibres au diamètre contrôlé (figure III.5).

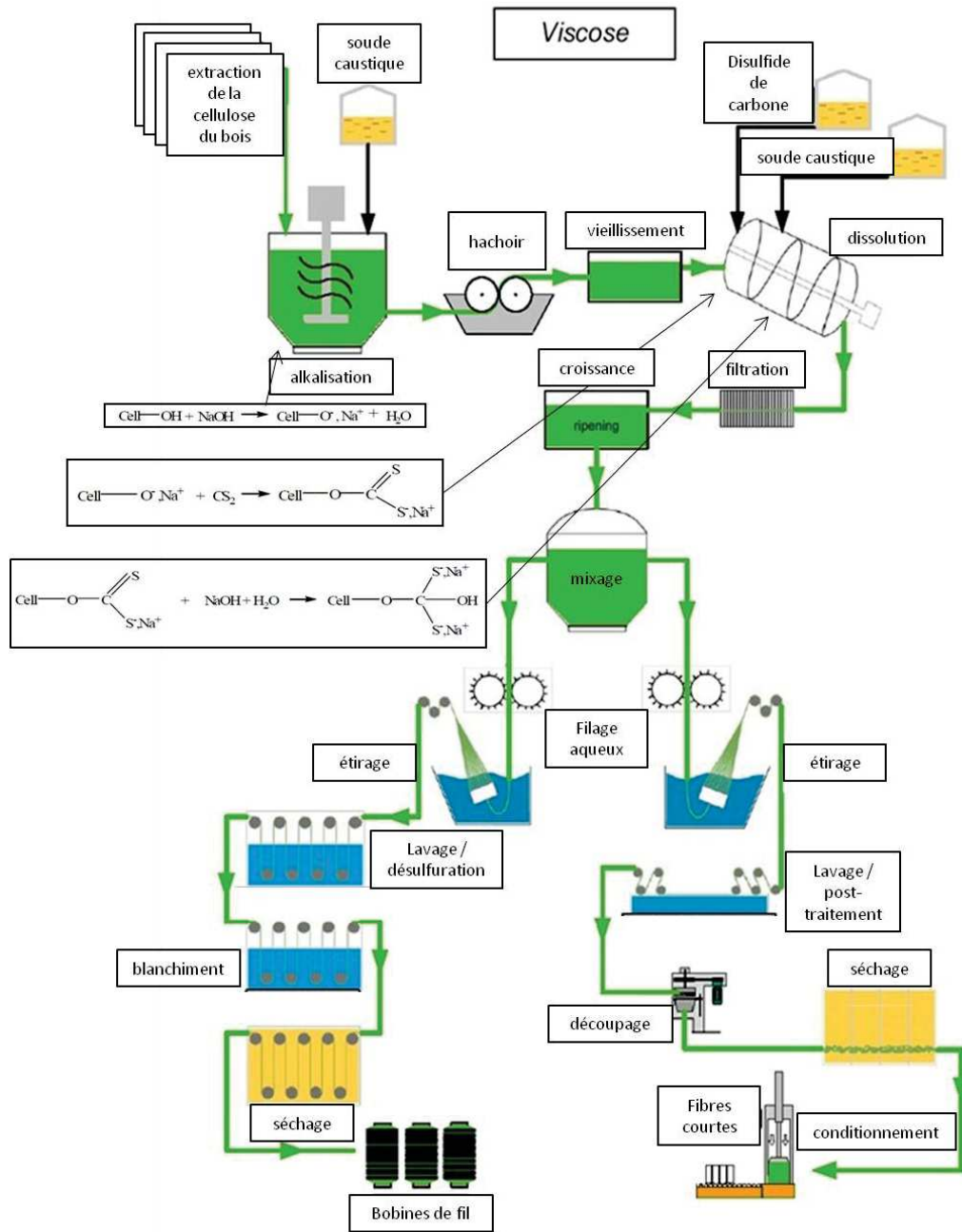


Figure III.4 : Fabrication de la cellulose par le procédé viscose [13, 14].

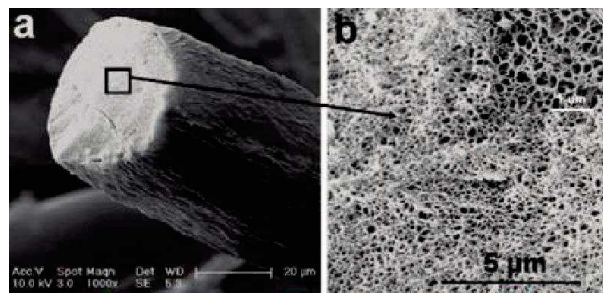


Figure III.5 : Image MEB de cellulose régénérée [15].

Le procédé Lyocell ou procédé NMO (N-méthylmorpholine-N-oxide) présenté sur la figure III.6 est beaucoup plus récent, il date des années 1980 et a été mis au point par la société Courtaulds Fibres, au Royaume-Uni. Il utilise le NMO comme solvant recyclable de la cellulose et l'eau comme non solvant, ce qui permet d'obtenir un procédé beaucoup plus respectueux de l'environnement mais un peu plus coûteux que le procédé viscose. [1]

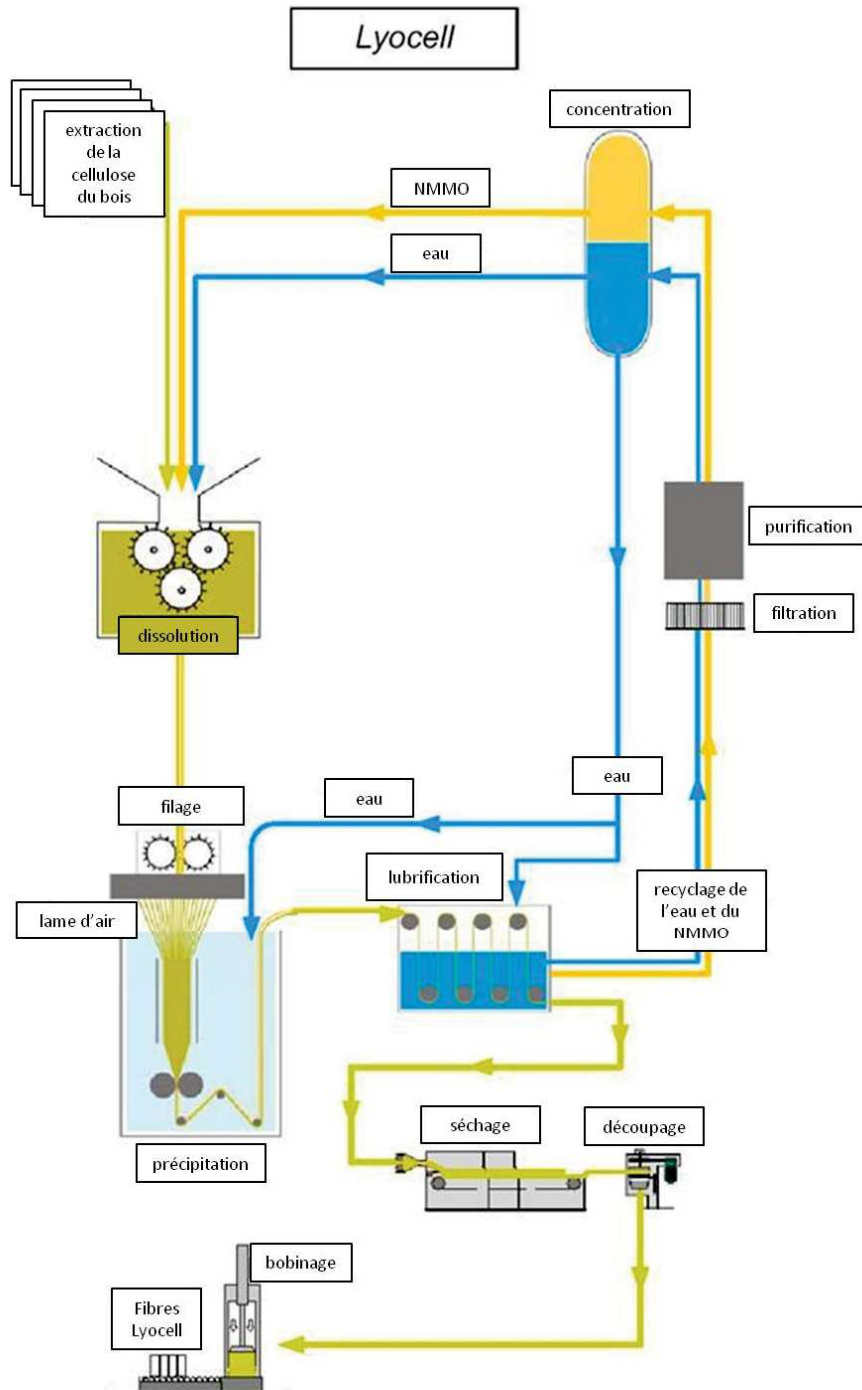


Figure III.6 : Fabrication de la cellulose par le procédé Lyocell [14].

- **La cellulose bactérienne**

De nombreuses bactéries, algues et champignons produisent de la cellulose dont la synthèse est très facilement contrôlable en fonction de la variété des organismes, du substrat et des additifs. Ces éléments permettent de créer un biofilm cellulosique utile à la colonie bactérienne pour contrôler la quantité d'oxygène à la surface mais aussi pour se protéger. De manière générale, les fibres sont plus fines dans le cas de la cellulose bactérienne (figure III.7). Les bactéries sont éliminées par lavage, par exemple dans un bain de soude à 0,1 M, à reflux pendant 10 à 120 min [20].

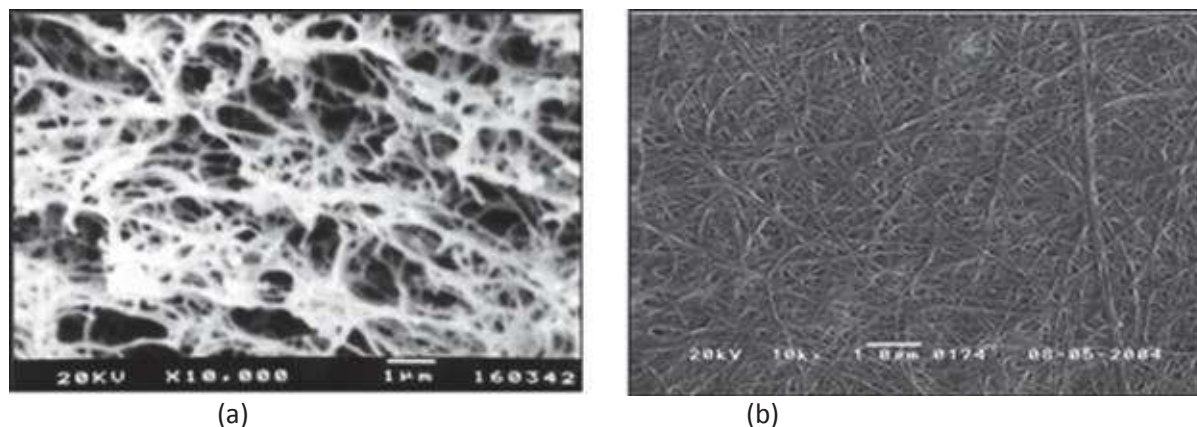


Figure III.7 : Images MEB de cellulose bactérienne séchée par lyophilisation (a) ou séchage conventionnel à l'étuve (b) [21].

Ici, l'origine de la cellulose n'est pas végétale, ce qui lui confère des propriétés différentes comme un haut degré de polymérisation, une grande pureté et une grande cristallinité (de 60 %_{massique} à plus de 80 % contre 25-60 % pour la cellulose végétale). Ainsi, cette cellulose possède une grande élasticité et une grande résistance. La cellulose bactérienne peut absorber jusqu'à 90 %_{massique} de son poids en eau, un pouvoir absorbant qui ne se limite pas qu'à l'eau et qui peut être conservé après lyophilisation (pour rappel, lors de cette étape, l'eau du produit est gelée puis sublimée) : la réhydratation permet de retenir 70 %_{massique} d'eau et 6 % pour un séchage par évaporation. La cellulose étant synthétisée petit à petit lors de ce procédé, il est possible de lui donner la forme voulue lors de la synthèse avec une matrice (pour la fabrication de fil de suture par exemple). Les applications commerciales de ce type de cellulose sont en plein essor depuis quelques années [20].

Ces différences d'origine et de traitement sont des données importantes à prendre en compte dans le choix de la matière première, notamment au niveau de leurs répercussions sur les propriétés telles que la cristallinité, la résistance mécanique, la présence de traces de composés liés aux traitements chimiques préalablement appliqués.

III.1.2. Structure et réactivité

La cellulose se présente sous forme de fibres et fibrilles imbriquées (figure III.2), chaque chaîne de polymère possédant des zones amorphes et des zones cristallines. Ces dernières peuvent correspondre à différents réseaux cristallins en fonction des traitements que le polymère a subis. Différentes classes de cellulose peuvent être définies :

- la **cellulose I** (la forme naturelle), elle-même composée d'unités triclinique I_α (majoritaire dans la cellulose provenant d'algues et de bactéries) et monoclinique I_β (majoritaire dans la cellulose végétale et thermodynamiquement plus stable) [23];
- la **cellulose II**, formée par dissolution-précipitation ou par traitement avec de la soude (mercerisation) qui permet d'obtenir une structure monoclinique encore plus stable ;
- la **cellulose III**, préparée à partir des deux premières avec de l'ammoniaque ;
- la **cellulose IV**, formée en chauffant de la cellulose III ou bien à l'état naturel dans certaines cellules végétales.

Ces différentes transformations sont détaillées sur la figure III.8. On note que la structure de la cellulose III_{II} n'a pas encore été résolue [24]. Les paramètres de maille ainsi que les structures cristallines sont présentés sur le tableau III.2 et la figure III.9.

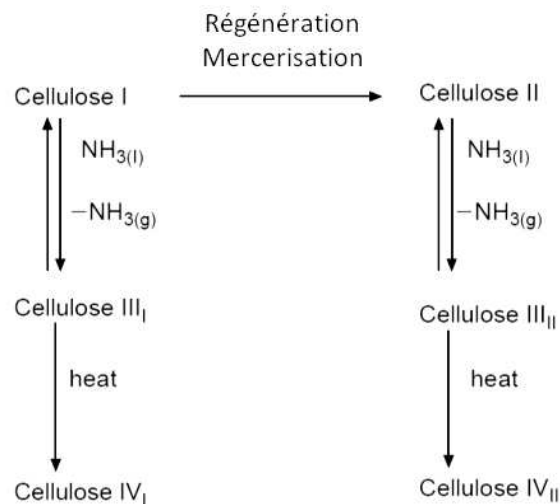


Figure III.8: Transformations entre les différentes formes allotropiques de la cellulose [22].

Tableau III.2 : Paramètres de maille des différentes structures de la cellulose [24, 25].

Polymorphe	Système cristallin	Orientation des chaînes	a	b	c	α	β	γ
			(Å)			(°)		
I_α	Triclinique	Parallèle	6,74	5,93	10,36	117	113	81,0
I_β	Monoclinique	Parallèle	8,01	8,17	10,36	90	90	97,3
II	Monoclinique	Antiparallèle	8,10	9,03	10,31	90	90	117,1
III_I	Monoclinique	Parallèle	4,48	7,85	10,31	90	90	105,1
III_{II}	Monoclinique	Antiparallèle	10,25	7,78	10,34	90	90	122,4
IV_I	Orthorhombique	Parallèle	8,03	8,13	10,34	90	90	90
IV_{II}	Orthorhombique	Antiparallèle	7,99	8,10	10,34	90	90	90

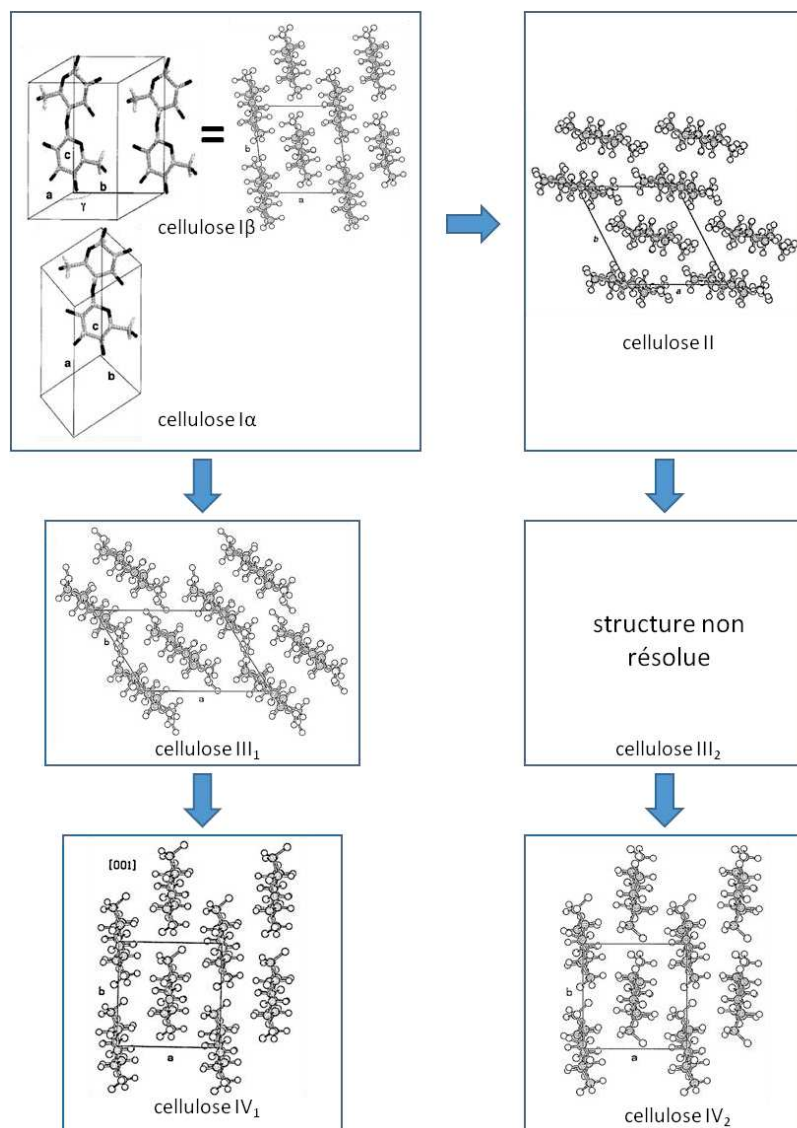


Figure III.9 : Structures des différents polymorphes de la cellulose [24, 26].

La réactivité de la cellulose, quant à elle, dépend de son état par rapport au milieu : à l'état solide, les liaisons hydrogène entre les chaînes cellulosiques empêchent les réactifs de s'infiltrer au cœur de la fibre à moins que ces derniers puissent établir des liaisons H. Sa réactivité dépend donc de la réactivité des fonctions $-OH$, de leur accessibilité et de l'étape de rupture des liaisons hydrogène. D'autre part, les fonctions alcools n'ont pas la même réactivité selon leur position, ainsi celle en C6 est très accessible alors que celle en C2 est plus acide en raison de sa proximité avec la fonction acétal (figure III.10).

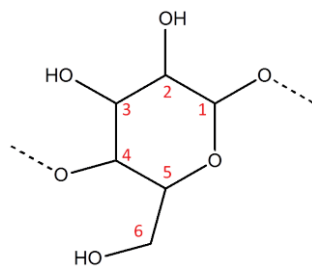


Figure III.10 : Les différents carbones d'une unité AGU.

De par sa structure supramoléculaire, la cellulose ne se dissout pas dans l'eau et dans une grande majorité de solvants organiques. Les réactions se font donc, soit de manière hétérogène, soit dans certains solvants qui vont rompre les liaisons hydrogène, comme le DMA/LiCl (LiCl dans le diméthylacétamide), le DMSO/TBAF (fluorure de tétrabutylammonium trihydraté dans le diméthylsulfoxyde), le NMO (N-méthylmorpholine-N-oxide), des solutions de soude/eau ou soude/urée à certaines concentrations et enfin certains liquides ioniques [13].

III.1.3. Bilan comparatif sur les différents types de cellulose

D'après la littérature, la diffraction des rayons X (DRX) ainsi que les analyses thermiques de type ATG-ATD (analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle) semblent être les meilleures techniques pour déterminer le type de cellulose en présence. Pour la DRX, le fait que les celluloses présentent une cristallinité et/ou une structure cristalline différente permet leur identification (figure III.11). Les résultats d'analyse thermique dépendent aussi de la façon dont est organisé le polymère : la taille des fibres, la surface accessible au gaz, les liaisons hydrogène entre chaînes, la cristallinité, sont autant de paramètres qui sont liés au type de cellulose utilisée qui vont donner lieu à des thermogrammes distinctifs. Plus récemment, Heux et al. [29] ont démontré qu'il était possible de différencier deux celluloses par RMN du solide.

Différentes propriétés des principales formes de celluloses ont été comparées dans le tableau III.3. D'autres dérivés de la cellulose mentionnés dans la littérature ou mentionnés sont présentés dans le tableau III.4 [30].

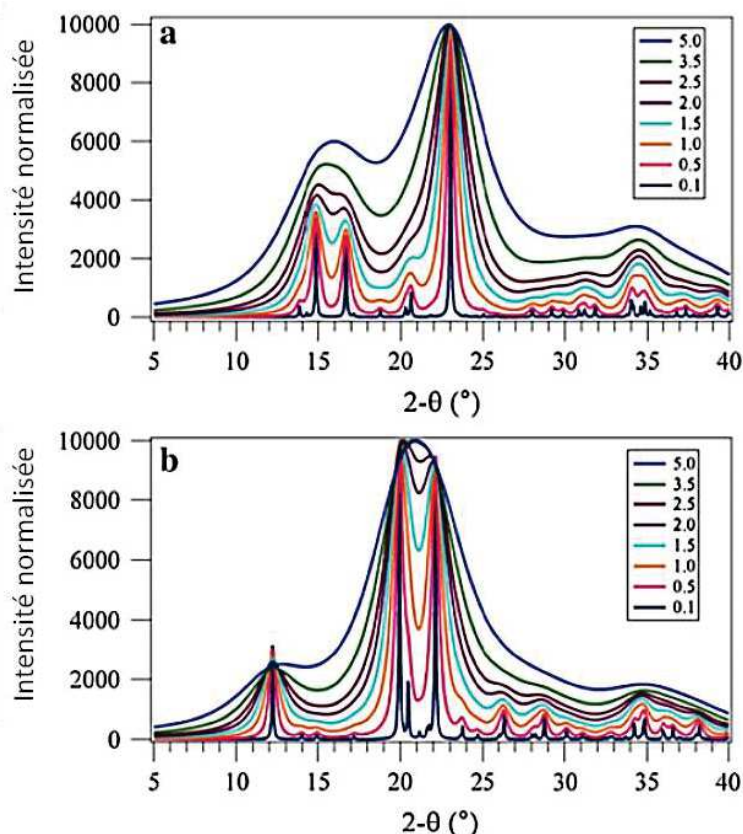


Figure III.11 : Diffractogrammes de rayons X calculés pour les celluloses Ib et II pour plusieurs tailles de cristallites (l'encart correspond à la largeur à mi-hauteur en 2θ) [28].

Tableau III.3 : Bilan comparatif de différentes propriétés pour les principaux types de cellulose.

Type de cellulose	Pureté - standardisation	épaisseur/longueur des fibres (μm)	Surface spécifique (m^2/g)	Hydratation [20, 38] (% massique)	Cristallinité [1, 20] (% massique)	Module d'Young (GPa)
Coton	Cellulose pure à environ 95% et sels minéraux, composition en fonction de l'origine	10-20 [31]	0,72 pour le fil de coton [32]	Jusqu'à 16 % massique pour une humidité relative de 65 %	Type I, 25-60 % cristalline	5-12 [33]
Cellulose purifiée	Lignine et hémicellulose à éliminer, les propriétés dépendent beaucoup de l'origine de la cellulose	0.2-0.5 [34]	5-11 [35]	Jusqu'à 22 % massique pour une humidité relative de 65%	Type I, 25-60 %	120-270 [34]
Cellulose régénérée	Pure, standardisé, possibles traces de produits chimiques	Dépend du procédé [34]	0,98 pour un fil par procédé viscose [32] mais cette surface dépend du procédé	Jusqu'à 23 % massique pour une humidité relative de 65%	Type II	9-90 [34]
Cellulose bactérienne	Pure, possibles traces de bactéries	0.03-0.050 à 0.006-0.01 [34]	44 (séchée) [36]	6 % à 90 % massique	Type I, 60-80 %	78 \pm 17 [37]

Tableau III.4 : Dérivés de la cellulose et leurs applications [1].

Dérivés de cellulose	Structure	Propriétés et applications
Cellulose microcristalline	Partie cristalline de la cellulose séparée par hydrolyse acide	- Médicaments (agent de gonflement), - Renfort de matériaux composites
Nanocellulose/microfibrilles (MFC)	Cellulose pressée et affinée	- Films transparents
Cellulose nanocristalline/nanowhiskers/nanocristaux [23]	Préparation par hydrolyse acide à partir de MFC	- Modification des cristaux - Fonctionnalisation - Nanocomposites

Afin d'éliminer l'incertitude liée à l'origine de la cellulose lors de nos synthèses, une cellulose standardisée comme la cellulose régénérée ou la cellulose bactérienne est à privilégier. La cellulose régénérée est disponible commercialement dans des formes adaptées (filtres plans, feuilles).

On notera que la nanocellulose a déjà fait l'objet de tests préliminaires pour l'application visée en photocatalyse. Malgré la grande surface spécifique du TiO_2 obtenu, les résultats en photocatalyse ont mis en évidence des performances moindres que pour les échantillons préparés en utilisant de la cellulose régénérée. Une application dans le domaine de l'énergie a cependant eu plus de succès [39].

Nous allons maintenant nous intéresser de façon plus détaillée à deux caractéristiques très importantes pour la voie de synthèse envisagée : l'hydratation (l'eau moléculaire contenue dans la cellulose réagira avec TiCl_4) et la dégradation thermique (lors de post-traitements thermiques potentiellement nécessaires après synthèse pour la cristallisation de TiO_2 et l'élaboration d'échantillons en pur TiO_2 (sous air ou dioxygène : calcination) ou de composites TiO_2 - carbone (en atmosphère inerte : pyrolyse).

III.2. Hydratation de la cellulose

III.2.1. Les différents types d'eau dans la cellulose

De par sa structure moléculaire et ses nombreuses fonctions alcools, la cellulose est un polymère hydrophile, d'où la nécessité de la déshydrater avant de faire réagir le chlorure métallique.

La quantité d'eau présente est une donnée qui varie en fonction de beaucoup de paramètres tels que le type de cellulose (tableau III.3), l'humidité relative du milieu ou la température. Il existe en effet trois types d'eau moléculaire dans la cellulose [30, 40], qui s'adsorbent sur la cellulose grâce aux liaisons hydrogène (figure III.12) :

- l'eau libre dite « bulk free water » ou « type I », qui s'élimine par désorption entre 25 et 150 °C, présente entre 1,1% et 3,1% massique ;
- l'eau plus fortement adsorbée, décomposée en deux types :
 - la « freezing bound water » ou type II : C'est une eau qui présente un pic de cristallisation en DSC puis une vaporisation ; cette eau est en fait associée à la formation de multiples couches sur la monocouche d'eau de type III.
 - La « non-freezing bound water » ou type III : Elle est beaucoup plus liée et ne présente que le pic de vaporisation en DSC ; cette eau se retrouve en contact direct avec la surface autour des chaînes de celluloses, des fibrilles et des fibres de cellulose.

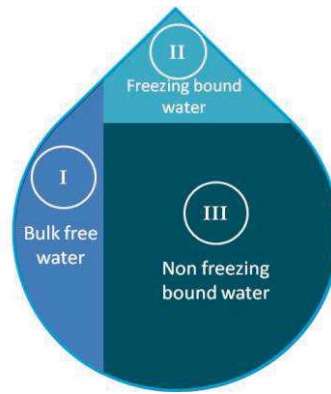


Figure III.12 : Proportions des différents types d'eau présents dans la cellulose.

Lorsque l'on hydrate la cellulose, l'eau de type III est la première à s'adsorber. L'adsorption commence à l'extérieur de la fibre de cellulose puis progresse de plus en plus profondément dans la structure avec l'augmentation de l'humidité relative pour, finalement, rompre toutes les liaisons hydrogène et entourer la totalité des chaînes d'unités glucose (figure III.13). Il est énergétiquement moins favorable pour l'eau de rompre les liaisons hydrogène qui lient les chaînes de cellulose entre elles que de s'adsorber sur des fonctions alcools plus accessibles. Certaines publications suggèrent une différenciation entre l'eau III qui se place autour des fibres et celle qui va plus en profondeur, autour des fibrilles (« primary bound water – secondary bound water ») [40]. Des multicouches (type II) se forment ensuite sur l'eau de type III. L'eau libre (type I) remplit ensuite la porosité par condensation capillaire.

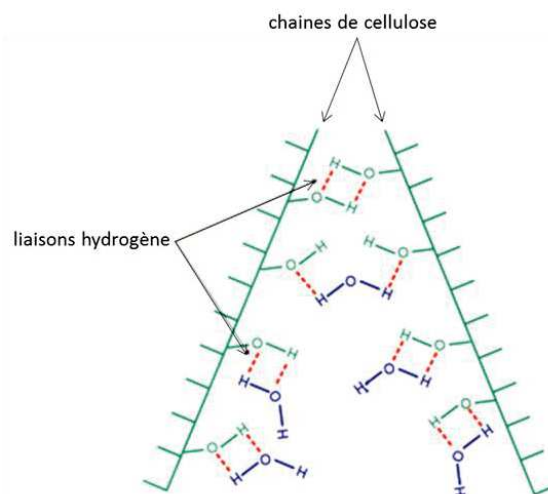


Figure III.13 : Insertion des molécules d'eau dans entre les chaînes de cellulose.

On notera cependant que seules les régions amorphes sont concernées par l'hydratation, l'organisation au cœur des zones cristallines étant trop rigide pour permettre aux molécules d'eau de s'insérer [25, 40, 41]. C'est pourquoi la diffraction des rayons X ne permet pas de quantifier le taux d'hydratation de la cellulose l'illustre la figure III.14.

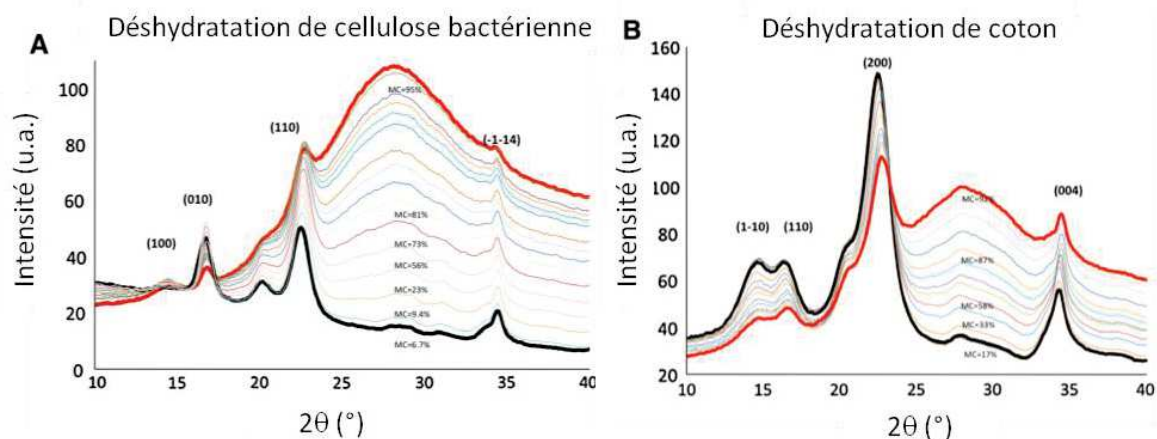


Figure III.14 : Diffractogrammes X à différents taux d'hydratation de cellulose bactérienne (A) et de coton (B) [1].

D'après la littérature, il est cependant possible de déterminer la quantité de chaque type de d'eau par plusieurs techniques, chacune nécessitant d'abord de réaliser une courbe d'étalonnage :

- La spectroscopie RMN du proton : les différents types d'eau donnent des signaux distincts, cependant la cellulose est sous forme de pulpe [42] ;
- La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : par différence entre l'eau ajoutée par l'expérimentateur et la quantité d'eau calculée via l'enthalpie de cristallisation, on mesure alors l'eau de type « non freezing bound water » et on peut ainsi remonter aux quantités des différents types d'eau [43-46].
- La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) : l'eau adsorbée correspond à une bande spécifique, cependant les mesures se font à l'équilibre avec un milieu à humidité contrôlée et dans une chambre spéciale [47].

Malgré ces informations, la détection et la quantification de l'eau moléculaire ne suffit. Il faut aussi considérer la formation d'eau par condensation lorsque qu'on la soumet à un traitement thermique.

III.2.2. La synthèse d'eau par dégradation thermique de la cellulose

Dans notre approche, nous souhaitons déshydrater la cellulose afin que seuls les oxygènes de la cellulose, i.e. les fonctions alcool et éther, réagissent avec le chlorure de titane. Cependant, cette déshydratation ne pourra jamais être complète car il reste toujours au minimum entre 1 et 10 % massique d'eau dans la cellulose [30]. Un autre phénomène s'ajoute à cela : la production d'eau par le polymère via des réactions de condensation.

Tout au long de sa montée en température, la cellulose libère d'abord l'eau de condensation inter et intra-moléculaire et l'eau adsorbée (figure III.15). On retrouve aussi de l'eau dans la composition des tars (résidus liquides) produits par dégradation thermique lors d'une pyrolyse. L'acidité du milieu (dans notre cas, HCl est un sous-produit de la réaction du $TiCl_4$) ou la présence de

sels inorganiques (comme dans le coton par exemple) peut décaler l'échelle de températures correspondant à cette libération d'eau. Julien et al. [50] ont montré que l'imprégnation de cellulose par une solution acide avant la dégradation thermique augmente la quantité d'eau libérée.

La dégradation thermique de la cellulose influence donc la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel. À cette première raison d'étudier l'évolution thermique du polymère, s'ajoutent les étapes de calcination et pyrolyse envisagées pour les produits de synthèse.

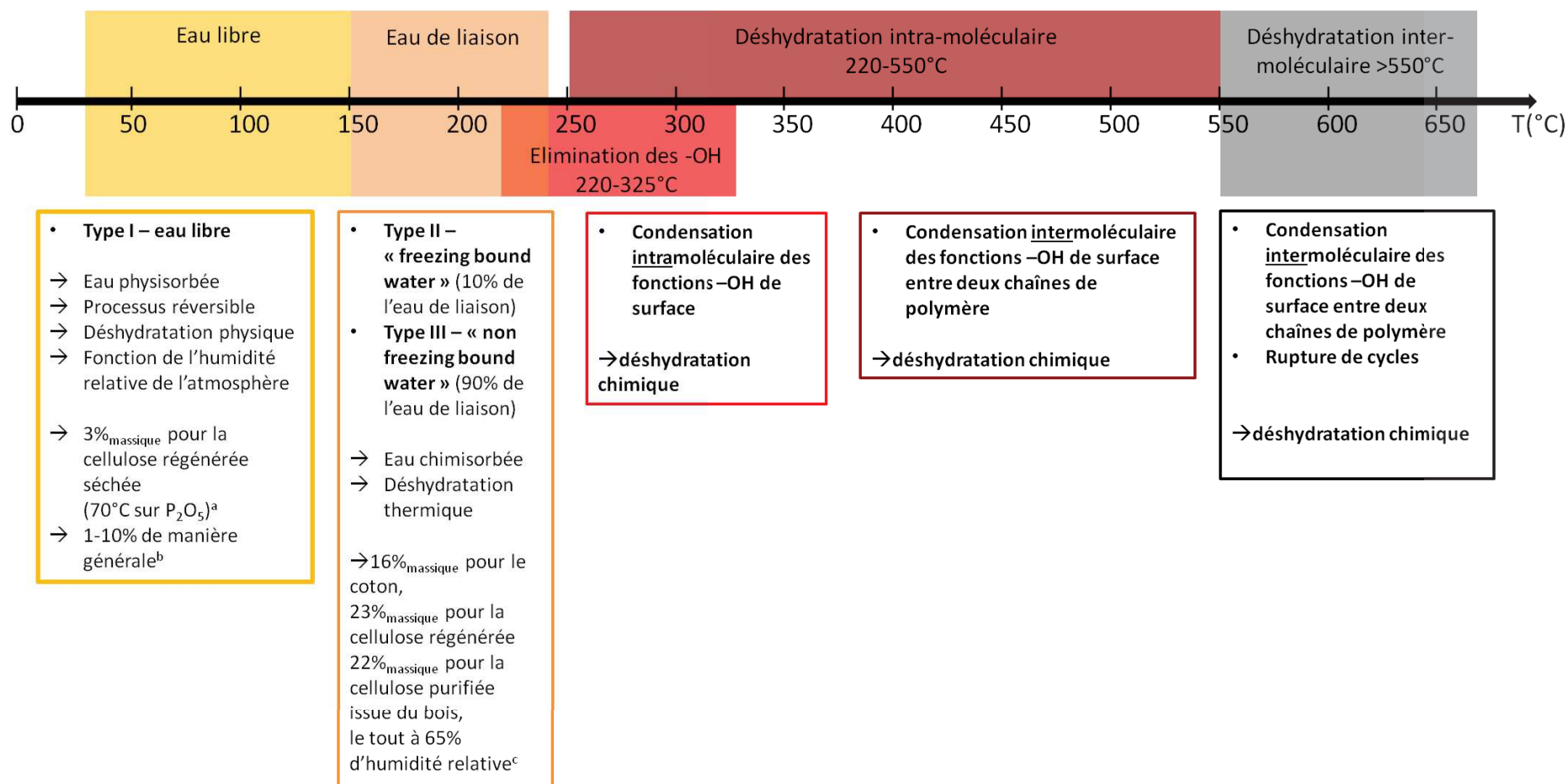


Figure III.15 : Relargage d'eau en fonction de la température par la cellulose. a : [30] ; b : [48] ; c : [38, 49] ; % w = % massique.

III.3. Dégradation thermique de la cellulose

III.3.1. Généralités

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la stratégie de synthèse utilisée dans cette étude, à savoir une réaction entre cellulose et TiCl_4 suivi d'un traitement thermique en vue de cristalliser l'oxyde. Il convient donc d'étudier le comportement de la cellulose lors de traitements thermiques afin de comprendre les phénomènes qui peuvent se produire et l'influence qu'ils auront sur le matériau final. Il convient donc d'analyser la dégradation thermique sous air (calcination) et sous gaz inerte (pyrolyse). Lors de l'élaboration de nos matériaux, la première aboutit à l'oxyde pur, tandis que la seconde forme une combinaison de solides (oxyde de titane, charbon, coke ou chars), de liquides (goudron, huile de pyrolyse, bio-huile ou tars) et de gaz suivant les conditions expérimentales : vitesse de chauffe, température, atmosphère, humidité, granulométrie, état de division du matériau, travail en enceinte fermée ou évacuation des gaz...

Selon l'étude de Broido et Shafizadeh [51] puis celle de MamLeev, 30 ans plus tard [6], le mécanisme de décomposition de la cellulose est le même sous air ou sous atmosphère inerte. Même si ce résultat paraît peu intuitif, il faut regarder le processus en détail pour le comprendre : la cellulose commence à se pyrolyser en surface puis le phénomène se propage vers le cœur de l'échantillon et ce sont les produits de pyrolyse (gaz, liquides, solides) qui réagissent avec l'oxygène de l'air (figure III.16) [52].

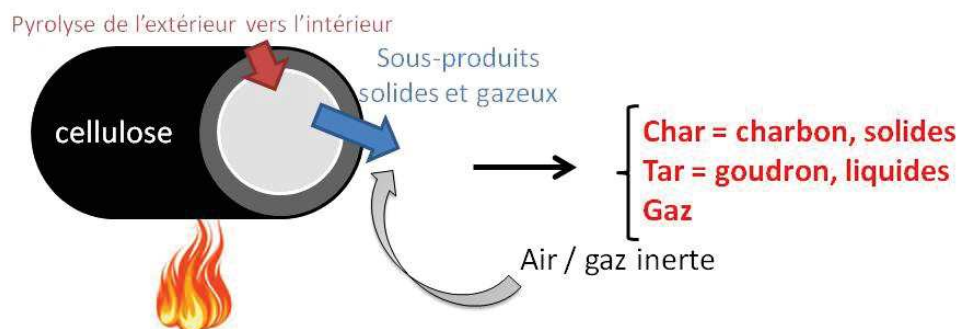


Figure III.16 : Mécanisme global de dégradation de la cellulose.

Il existe quatre types de pyrolyse appliqués à la biomasse :

- la pyrolyse conventionnelle dite « lente » (type charbon de bois), avec une faible vitesse de chauffe ($5-10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$),
- la pyrolyse rapide ($300\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$),
- la pyrolyse rapide catalysée (catalysée par des sels types ZnCl_2 , MgCl_2),
- la gazéification ou pyrolyse flash ($900\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) [52].

La pyrolyse lente permet d'obtenir des composés de type charbon, avec un maximum de résidu solide et de surface spécifique tandis que les pyrolyses plus rapides sont plutôt utilisées pour l'obtention de liquides ou de gaz [52, 53].

III.3.2. Le mécanisme de la pyrolyse

Le mécanisme de pyrolyse de la cellulose est étudié depuis les années 1970 et quelques points sont aujourd'hui admis, comme les grandes étapes mises en évidence par les précurseurs de ce domaine, Broido et Shafizadeh [51]. Dans notre cas, l'accent va être mis sur la partie solide résultant de la pyrolyse et qui restera, en contact avec le TiO_2 .

Ce mécanisme global semble être le même pour tous les types de celluloses [53] mais la cinétique change fortement d'une cellulose à l'autre, ce qui entraîne des différences lors des analyses thermiques ATG-ATD [54, 55]. Globalement, on peut identifier deux grandes familles de réaction, avec les réactions primaires et secondaires.

Les réactions primaires se passent en différentes étapes :

- *Etape 0* : la formation réversible de cellulose activée (aussi appelée anhydrocellulose) via une dépolymérisation et déshydratation partielle ;
- *Etape 1* : la déshydratation entre les chaînes de cellulose et dans les chaînes par élimination, parfois appelée « étape de formation des chars », qui conduit à la formation de cycles benzéniques et libère de l'eau et des gaz non condensables ;
- *Etape 2* : la dépolymérisation via transglycolysation (transformation d'un sucre en un autre sucre), donnant notamment un liquide composé de monomères, dimères ou trimères ainsi que des volatiles condensables ;
- *Etape 3* : les réactions d'ouverture de cycle de type rétro-aldolisation ou « étape de fragmentation » [6, 52, 56-58].

Le processus actuellement accepté est résumé sur la figure III.17. Les réactions secondaires comprennent des réactions de craquage au sein des volatiles et de recombinaison à la surface du solide. Le craquage correspond à des ruptures de liaison au sein des volatiles, ce qui aboutit à des molécules à plus faible poids moléculaire [56]. La recombinaison correspond à la repolymérisation des composés volatiles comme le levoglucosan [56], menant à des chars secondaires, ce que confirment Bradbury, Antal et Hosoga [52]. Les produits solides de la pyrolyse vont être abordés plus précisément par la suite.

L'accessibilité du composé carboné à pyrolyser, ici la cellulose, joue aussi un rôle important puisqu'elle peut engendrer un gradient de température entre le cœur et la surface de l'échantillon ainsi qu'un état de transition nommé « intermediate liquid compound » correspondant à des poches de liquide à l'intérieur du solide [53]. De hautes températures locales peuvent aussi modifier les produits obtenus à cause de l'exothermicité des réactions se produisant entre 250 et 500 °C [52].

Comme indiqué plus haut, les conditions expérimentales (rampe en température, température finale, atmosphère, humidité, granulométrie, accessibilité du matériau, flux de gaz) influent sur les résultats obtenus que ce soit en termes de cinétique (figure III.18) ou en termes de composés synthétisés.

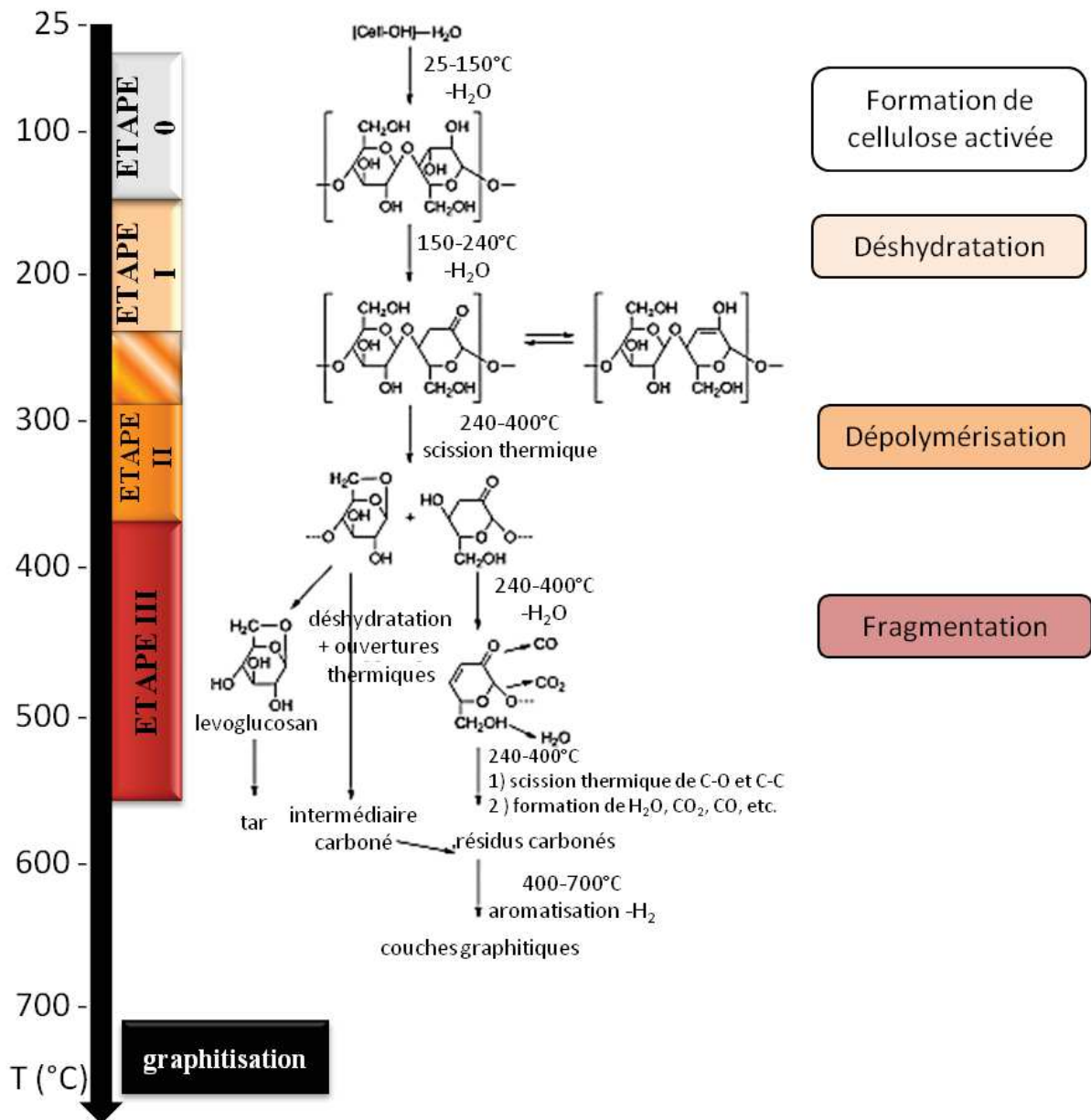


Figure III.17 : Mécanisme le plus accepté lors de la dégradation de la cellulose [53, 56, 59-61].

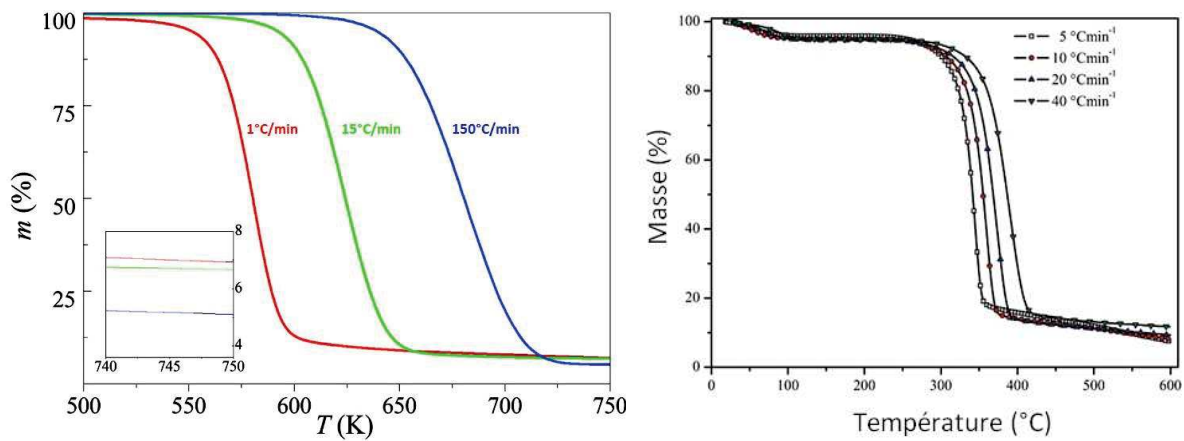


Figure III.18 : Courbe ATG sous air (à gauche) et sous argon de la cellulose à différentes rampes de montée en température [26, 53].

Enfin, la présence de métaux peut aussi catalyser la pyrolyse afin de former plus de gaz au détriment de la quantité de liquide. C'est ce qui est observé par Bru et al. [62] dans leur travail sur la pyrolyse du bois (composé de cellulose, d'hémicellulose et de lignine). Ils obtiennent 45 % massique de liquide, 28 % de gaz (CH₄, CO₂, CO et H₂) et 22 % de chars sans métal contre respectivement 33 %, 37 % et 26 % pour le liquide, le gaz et les chars en présence de fer.

Ce processus reste encore mal compris, très complexe, multi-paramétré et sujet à des controverses.

III.3.3. Les produits de la pyrolyse

Une analyse des produits gazeux, liquides et solides de la pyrolyse (figure III.19) a notamment permis à Lin et al. [53] de déterminer un mécanisme possible de pyrolyse. Les produits sont répartis en trois phases : solide, liquide et gazeuse.

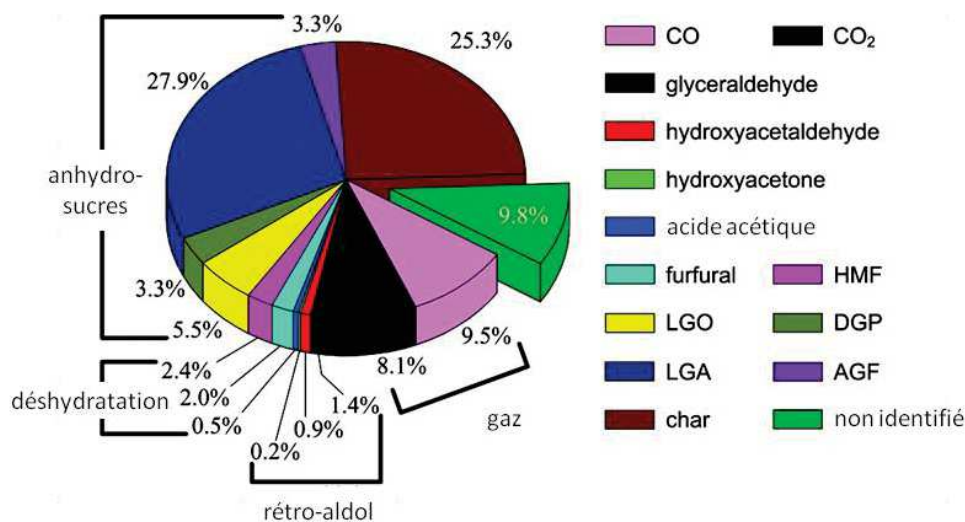


Figure III.19 : Rapport des différents produits carbonés de la pyrolyse de la cellulose à 800 °C, rampe : 150°C.min⁻¹ (LGA = levoglucosan, AGF = 1,6-anhydro-β-d-glucofuranose, DGP = 1,4:3,6-dianhydro-β-d-glucopyranose, LGO = levoglucosenone, HMF = hydroxyméthylfurfural) [53].

Les 9,8 % de matière non identifiée semblent provenir d'anhydro-oligomères ionisés de type DP2, DP3, etc. (sucres intermédiaires encore polymérisés) (figure III.19) [53], pendant l'étape qui suit l'activation de la cellulose.

Les chars, quant à eux, sont en majorité composés de carbone amorphe, c'est-à-dire d'atomes de carbone et d'hydrogène. En effet, les solides non fusibles tels que la cellulose permettent difficilement d'obtenir du graphite. Pour cela, il faut avoir une cellulose la plus pure et cristalline possible, avec un haut degré de polymérisation et réaliser la pyrolyse vers 2500-3000 °C avec, autant que possible, un étirement mécanique pour réarranger les chaînes [61]. Il faut cependant noter que le phénomène de graphitisation commence dès 900 °C.

La composition des chars en fonction de la température a été très étudiée par le groupe de Pastorova et al. [63]. D'après eux, la cellulose ne se décompose pas de la même façon en fonction de

sa cristallinité, les celluloses amorphes perdent de la masse à plus basse température (dès 100 °C) alors que les celluloses très cristallines se dégradent à partir de 280 °C. Ces décompositions se font selon des mécanismes différents (figure III.20) [52].

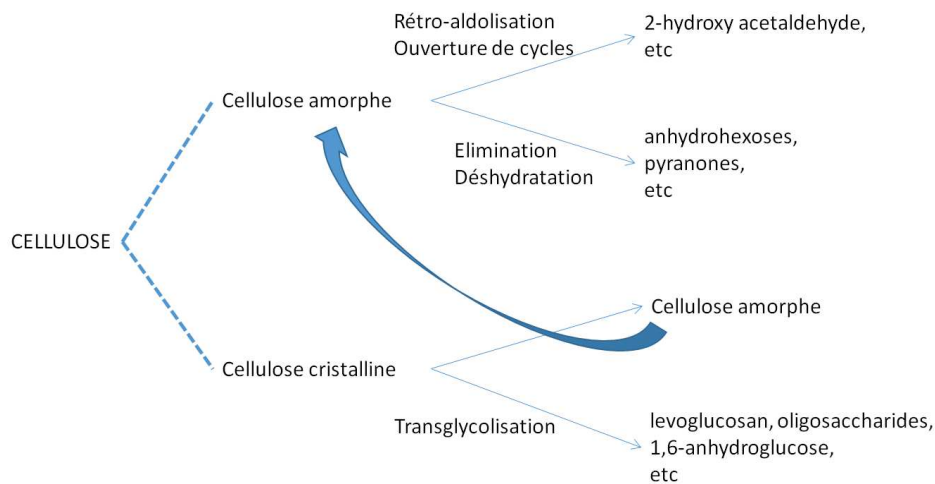


Figure III.20 : Dégradation de la cellulose en fonction de sa cristallinité [63].

Des études plus récentes [57] divisent d'ailleurs cette décomposition en 3 étapes, la première phase correspondant à la dégradation de la partie amorphe de la cellulose.

Le mécanisme de formation en lui-même est d'ailleurs très discuté : il est possible que ces chars soient le résultat d'une recondensation ou repolymérisation des composés volatiles, tels que le levoglucosan (LGA), qui n'auraient pas réagi avec un gaz oxydant. Cette théorie est appuyée par la plupart des chercheurs tels que Bradbury, Antal et Hosoga [52], Shen [64], Lin [53]. Toutefois, il est possible qu'une partie des chars se forme directement par dégradation de la cellulose solide [53].

La composition de ces résidus solides de pyrolyse dépend de la température de pyrolyse, de la rampe de montée à cette température, de la pression mais aussi de la présence ou non de sels inorganiques [57]. Une augmentation des composés aromatiques est observée avec l'augmentation de la température et la diminution d'oxygène. On retrouve ainsi plusieurs familles de composés, présentés sur les figures III.21 et II.22.

Actuellement, plusieurs groupes de chercheurs travaillent sur la modélisation et la compréhension du processus [60, 65-68], sur les biofuels [69], sur le rôle du levoglucosan dans la pyrolyse [70, 71], mais aussi la « fast pyrolysis » [72, 73].

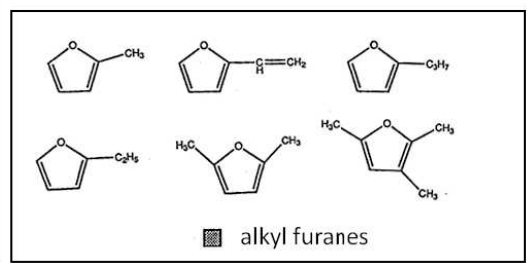
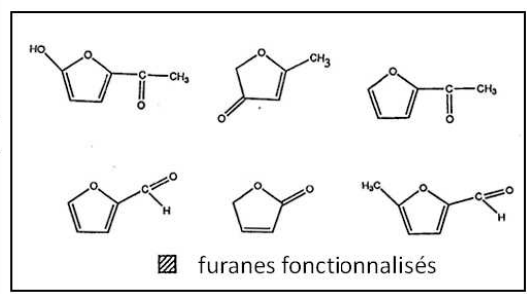
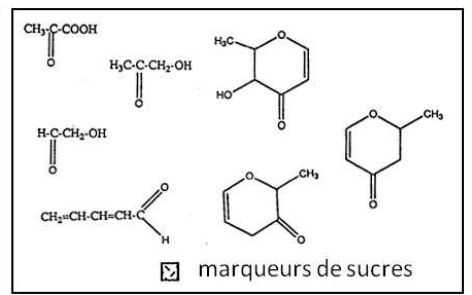
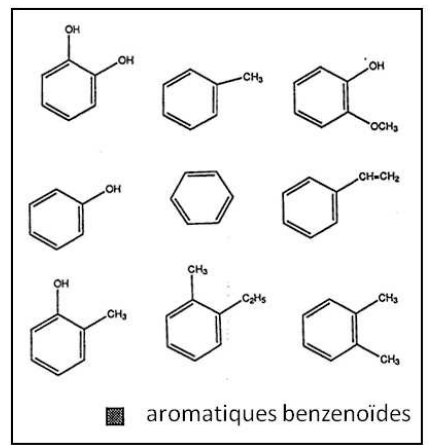
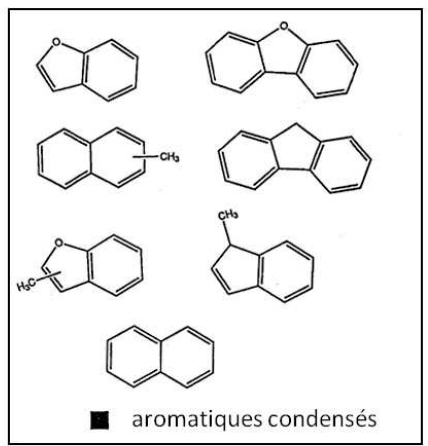
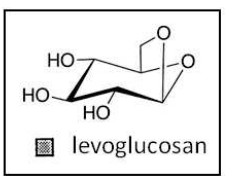
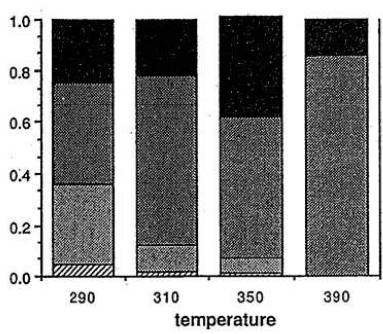
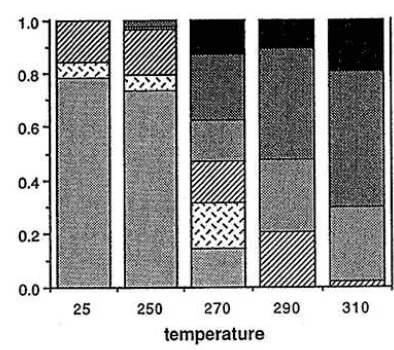


Figure III.21: Composition des chars à plusieurs températures de pyrolyse [57].

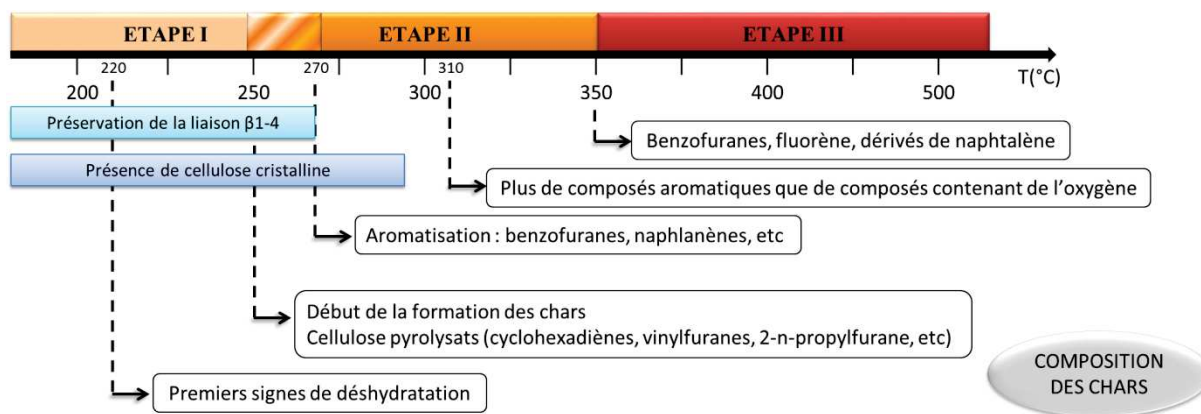


Figure III.22 : Apparition des composés dans les chars en fonction de la température de pyrolyse [57, 63].

III.4. Bilan sur l'étude bibliographique de la cellulose

Polymère le plus abondant sur notre planète, la cellulose se caractérise par une diversité de formes tant par ses différentes origines que par les procédés de raffinage utilisés.

La cellulose produite par purification et le coton contiennent toujours quelques résidus chimiques et leurs propriétés dépendent de l'origine de la matière première utilisée. La cellulose bactérienne est une cellulose très pure et standardisée mais plus difficile à obtenir, c'est pourquoi, au vu de notre problématique, il apparaît que le choix d'une cellulose régénérée est le plus pertinent tant en termes de reproductibilité que de pureté.

L'eau adsorbée dans la cellulose modifie ses propriétés, aux niveaux macroscopique et microscopique. Selon le type d'eau (« free water », « freezing bound water », « non freezing bound water »), la température et l'acidité du milieu, on observe la désorption et/ou la production de molécules d'eau qui peuvent réagir avec le $TiCl_4$ et influencer la synthèse du TiO_2 .

Connue depuis des années, la pyrolyse de la cellulose est un traitement thermique complexe, plus proche de la calcination que l'intuition ne le laisse penser, puisque le processus est le même : dans le cas d'une présence de gaz oxydant, ce sont les produits de la pyrolyse qui s'oxydent. La bibliographie sur ce sujet nous permet ainsi de mieux comprendre les produits de calcination et pyrolyse.

Pour conserver un maximum de solide (chars), il est conseillé d'adopter une vitesse de chauffe lente et une cellulose bien cristallisée. La température finale de traitement thermique, quant à elle, dépendra du compromis entre un carbone plus pur associé à une grande perte de matière et un composé carboné plus proche de la cellulose initiale associé à une conservation de propriétés mécaniques pour le support fibreux utilisé.

Références bibliographiques

- [1] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 3358-3393.
- [2] M. T. Postek, A. Vldar, J. Dagata, N. Farkas, B. Ming, R. Wagner, A. Raman, R. J. Moon, R. Sabo, T. H. Wegner, J. Beecher, *Meas. Sci. Technol.* 2011, 22, 024005.
- [3] <http://nutrition.ibpub.com/resources/chemistryreview9.cfm> , (consulté en mai 2016)
- [4] R. E. Quiroz-Castaneda, J. L. Folch-Mallol, « Hydrolysis of Biomass Mediated by Cellulases for the Production of Sugars », Chapitre 6 dans « Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization » édité par ted by A. K. Chandel et S. S. da Silva, InTech, Rijeka, Croatie, 2013.
- [5] E. G. Koukios, G. N. Valkanas, *Ind. Eng. Chem. Prod. RD* 1982, 21, 309-314.
- [6] V. MamLeev, S. Bourbigot, J. Yvon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2007, 80, 151-165.
- [7] P. J. Wakelyn, N. R. Bertonier, A. D. French, D. P. Thibodeaux, B. A. Triplett, M.-A. Rousselle, W. R. Goynes, J. J. V. Edwards, L. Hunter, D. D. McAlister, G. R. Gamble, in *Cotton Fiber Chemistry and Technology* , CRC Press, Boca Raton, USA, 2010.
- [8] O. L. Galkina, A. Sycheva, D. Blagodatskiy, G. Kaptay, V. L. Katanaev, G. A. Seisenbaeva, V. G. Kessler, A. V. Agafonov, *Surf. Coat. Technol.* 2014, 253, 171-179.
- [9] A. P. Mathew, K. Oksman, M. Sain, *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 97, 2014-2025.
- [10] C. Davies, C. Hardy, <http://core.materials.ac.uk/search/detail.php?id=2639> (consulté en décembre 2014).
- [11] J. M. Michel, http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/a_2_210_000.vfx2_sav.pdf (consulté en avril 2015).
- [12] A. Michud, B. Giustini, http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2010/fibre-cellulose-textile.htm#map-cellulose-textile_plan (consulté en août 2015).
- [13] M. Spinu, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, France, 2010.
- [14] CIRFS, <http://www.cirfs.org/ManmadeFibres/ProductandProductionProcess.aspx> (consulté en août 2016).
- [15] S. Liu, X. Luo, J. Zhou, « Magnetic Responsive Cellulose Nanocomposites and Their Applications », Chapitre 6, dans « Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications », édité par Theo van de Ven et Louis Godbout, InTech, Rijeka, Croatie, 2013.
- [16] Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Lyocell> (consulté en août 2016).
- [17] MadeHow-Website, <http://www.madehow.com/Volume-5/Lyocell.html> (consulté en août 2016).
- [18] A. Rejsek, J. B. Petry, <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2013/bioraffinerie-usine-pate-papier.htm> (consulté en avril 2015).
- [19] <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/ICG/Dossiers/Papier/chap2-fab.html> (consulté en aout 2016).
- [20] D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, A. Dorris, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, 50, 5438-5466.
- [21] A. Gandini, *Macromolecules* 2008, 41, 9491-9504.
- [22] A. O'Sullivan, *Cellulose* 1997, 4, 173-207.
- [23] Y. Habibi, L. A. Lucia, O. J. Rojas, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 2010, 110, 3479-3500.
- [24] P. Zugenmaier, *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, 1341-1417.
- [25] A. N. Prusov, S. M. Prusova, A. G. Zakharov, *Russ. Chem. Bull.* 2014, 63, 1926-1945.
- [26] M. Poletto, J. Z. Ademir, P. Vinicios, « Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose », chapitre 2 dans « Cellulose - Fundamental Aspects", édité par Theo van de Ven et Louis Godbout, InTech, Rijeka, Croatie, 2013.
- [27] L. Johnson, W. Thielemans, D. A. Walsh, *Green Chem.* 2011, 13, 1686-1693.
- [28] A. French, M. Santiago Cinton, *Cellulose* 2013, 20, 583-588.
- [29] E. Dinand, M. Vignon, H. Chanzy, L. Heux, *Cellulose* 2002, 9, 7-18.
- [30] J. Scheirs, G. Camino, W. Tumiatti, *Eur. Polym. J.* 2001, 37, 933-942.
- [31] G. R. Nair, S. K. Samdarshi, B. Boury, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 2013, 5303-5310.

- [32] J. W. Rowen, R. L. Blaine, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1947, 39, 1659-1663.
- [33] I. G. Raftoyiannis, *Open Journal of Composite Materials* 2012, 2, 31-39.
- [34] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 3941-3994.
- [35] K. Spence, R. Venditti, O. Rojas, Y. Habibi, J. Pawlak, *Cellulose* 2010, 17, 835-848.
- [36] T. R. Stumpf, R. A. N. Pertile, C. R. Rambo, L. M. Porto, *Mater. Sci. Eng., C* 2013, 33, 4739-4745.
- [37] G. Guhados, W. Wan, J. L. Hutter, *Langmuir* 2005, 21, 6642-6646.
- [38] T. Hatakeyama, K. Nakamura, H. Hatakeyama, *Thermochim. Acta* 2000, 352-353, 233-239.
- [39] A. Henry, S. Plumejeau, L. Heux, N. Louvain, L. Monconduit, L. Stievano, B. Boury, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 14584-14592.
- [40] M. F. Froix, R. Nelson, *Macromolecules* 1975, 8, 726-730.
- [41] D. Van Den Reyden, *Journal of the American Institute for Conservation* 1992, 31, 117-138.
- [42] S. Heikkinen, L. Alvila, T. T. Pakkanen, T. Saari, P. Pakarinen, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100, 937-945.
- [43] K. Nakamura, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, *Text. Res. J.* 1981, 51, 607-613.
- [44] R. A. Nelson, *J. Appl. Polym. Sci.* 1977, 21, 645-654.
- [45] R. Tanaka, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, *Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 883-898.
- [46] H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, *Thermochim. Acta* 1998, 308, 3-22.
- [47] A.-M. Olsson, L. Salmen, *Carbohydr. Res.* 2004, 339, 813-818.
- [48] L. Fang, J. Catchmark, *Cellulose* 2014, 21, 3951-3963.
- [49] A. N. Kouame, R. Masson, D. Robert, N. Keller, V. Keller, *Catal. Today* 2013, 209, 13-20.
- [50] S. Julien, E. Chornet, R. P. Overend, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1993, 27, 25-43.
- [51] F. Shafizadeh, A. G. W. Bradbury, *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, 23, 1431-1442.
- [52] A. Khelfa, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, France, 2004.
- [53] Y.-C. Lin, J. Cho, G. A. Tompsett, P. R. Westmoreland, G. W. Huber, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 20097-20107.
- [54] M. J. Antal, G. Varhegyi, E. Jakab, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 1267-1275.
- [55] M. V. Ramiah, *J. Appl. Polym. Sci.* 1970, 14, 1323-1337.
- [56] F.-X. Collard, J. Blin, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2014, 38, 594-608.
- [57] I. Pastorova, R. E. Botto, P. W. Arisz, J. J. Boon, *Carbohydr. Res.* 1994, 262, 27-47.
- [58] J. J. Boon, I. Pastorova, R. E. Botto, P. W. Arisz, *Biomass. Bioenerg.* 1994, 7, 25-32.
- [59] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, *Fuel* 2007, 86, 1781-1788.
- [60] Q. Lu, X.-c. Yang, C.-q. Dong, Z.-f. Zhang, X.-m. Zhang, X.-f. Zhu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2011, 92, 430-438.
- [61] A. G. Dumanli, A. Windle, *J. Mater. Sci.* 2012, 47, 4236-4250.
- [62] K. Bru, J. Blin, A. Julbe, G. Volle, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2007, 78, 291-300.
- [63] I. Pastorova, P. W. Arisz, J. J. Boon, *Carbohydr. Res.* 1993, 248, 151-165.
- [64] D. Shen, R. Xiao, H. Zhang, S. Gu, *The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass*, 2007.
- [65] V. Agarwal, P. J. Dauenhauer, G. W. Huber, S. M. Auerbach, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 14958-14972.
- [66] J. Huang, C. Liu, S. Wei, X. Huang, H. Li, *J. Mol. Struct. Theochem* 2010, 958, 64-70.
- [67] C. Liu, J. Huang, X. Huang, H. Li, Z. Zhang, *Comp. Theor. Chem* 2011, 964, 207-212.
- [68] Y. Zhang, C. Liu, H. Xie, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2014, 105, 23-34.
- [69] M. S. Mettler, A. D. Paulsen, D. G. Vlachos, P. J. Dauenhauer, *Catal. Sci. Tech* 2014, 4, 3822-3825.
- [70] X. Bai, P. Johnston, R. C. Brown, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2013, 99, 130-136.
- [71] X. Bai, R. C. Brown, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2014, 105, 363-368.
- [72] F. Ronsse, X. Bai, W. Prins, R. C. Brown, *Environ. Prog. Sustain. Energy* 2012, 31, 256-260.
- [73] P. R. Patwardhan, D. L. Dalluge, B. H. Shanks, R. C. Brown, *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 5265-5269.

Partie B : Etude expérimentale

Après un descriptif des matériels et des principales méthodes mis en œuvre pour cette étude expérimentale, seront présentées et discutées les différentes voies de synthèse développées, les caractérisations physico-chimiques réalisées sur les divers matériaux obtenus ainsi que leurs performances photocatalytiques.

Tout d'abord, la voie de synthèse choisie basée sur la réaction de TiCl_4 sur de la cellulose a été étudiée afin de déterminer les conditions optimales à l'obtention d'un TiO_2 photoactif. Différents traitements thermiques ont ensuite été appliqués afin d'aboutir à des composites TiO_2 -carbone ou à du TiO_2 pur.

Une étude sur le dopage du TiO_2 avec des métaux de transition et une étude sur la synthèse en phase gazeuse seront ensuite exposées.

Le dernier chapitre portera sur la réalisation de filtres photocatalytiques et la mesure de leurs performances comme contacteurs photocatalytiques.

Chapitre IV

Matériels et méthodes

Ce chapitre présente tous les matériels et méthodes mis en œuvre lors de cette étude expérimentale. Il décrit tout d'abord les protocoles de synthèse et la mise en forme des matériaux, puis les caractérisations physico-chimiques utilisées pour connaître la structure et la morphologie des matériaux élaborés. Enfin, il présente les différents tests mis en œuvre pour évaluer les propriétés photocatalytiques des matériaux et des filtres élaborés.

IV.1. Elaboration et mise en forme des matériaux

IV.1.1. Synthèse de TiO₂ pur

La synthèse du dioxyde de titane est réalisée grâce à la réaction entre un support cellulosique (tableau IV.1) et un précurseur de TiO₂, le tétrachlorure de titane IV (TiCl₄, 99,9 %, Acros Organics). Les réactions mises en jeu sont réalisées en solvant dichlorométhane (CH₂Cl₂, ≥99,9 % *-without stabilizer GC-, contains 0,1-0,4 % ethanol as stabilizer, Acros Organics*) anhydre, distillé sous argon sur P₂O₅ ou séché sur tamis moléculaire (< 20 ppm d'eau). Le support cellulosique, le TiCl₄ et le CH₂Cl₂ sont introduits dans la chemise en polytétrafluoroéthylène (PTFE, Téflon™) d'un autoclave de 80 mL. Après fermeture, l'autoclave est placé pendant 7 jours dans une étuve à 85 °C (figure IV.1).

Tableau IV.1 : Différents supports celluloses utilisés.

Nom	Type de cellulose et référence
PF	Cellulose régénérée, papier-filtre Sartorius Sartorius Stedim, grade 388, 84 g/m ²
HW56	Cellulose FM2156CR provenant de la société Hollingworth&Vose (USA)
PF-wet	Cellulose P laissée dans une enceinte à humidité contrôlée par solution saturée en NaCl [1], humidité relative au moment de la synthèse : 76,0%
RC58	Membrane en cellulose régénérée, Whatman RC58, porosité 0,2 µm
EDC	Membrane en esters de cellulose (acétate et nitrate de cellulose), Millipore, SMWP04700, porosité 5,0 µm
PF-graphite	Papier recouvert d'une couche de graphite réalisée à partir d'un crayon à papier 2B
D-glucose	D-glucose anhydrous, Fisher Scientific, unité structurale de la cellulose

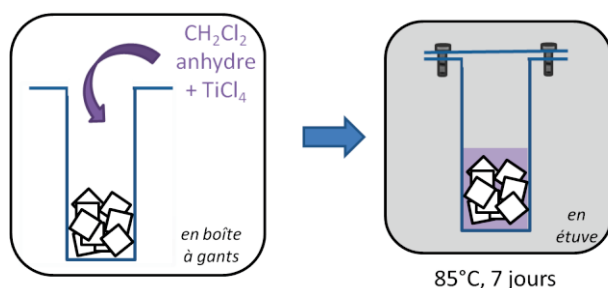


Figure IV.1 : Schéma de principe de la synthèse réalisée dans le cas de PF-TiO₂.

Les échantillons récupérés sont ensuite lavés au dichlorométhane anhydre (2 x 20 mL) puis au dichlorométhane (3 x 20 mL). Ils sont enfin séchés pendant 24 h à température ambiante sous hotte puis 24 h à l'étuve à 80 °C. Le tableau IV.2 présente les différentes synthèses de TiO₂ réalisées avec les différentes conditions opératoires utilisées.

Tableau IV-2 : Conditions opératoires des différentes synthèses de TiO₂ réalisées.

		PF-TiO ₂	PF-TiO ₂ -gaz	HW56-TiO ₂	PF-wet-TiO ₂	RC58-TiO ₂	EDC-TiO ₂	D-glucose-TiO ₂
TiCl₄ (mL)		1,6	1,6	1,6	1,6	0,20	0,10	1,6
support cellulosique (g)	PF	2,00	-	-	-	-	-	-
	HW56	-	-	2,00	-	-	-	-
	PF-wet	-	-	-	2,00	-	-	-
	PF-graphite	-	-	-	-	-	-	-
	RC58	-	-	-	-	0,279	-	-
	EDC	-	-	-	-	-	0,118	-
	D-glucose	-	-	-	-	-	-	2,0
CH₂Cl₂ (mL)		30	-	30	30	30	30	30

IV.1.2. Synthèse de TiO₂ dopé

L'objectif du dopage de l'oxyde est d'améliorer son efficacité en augmentant la durée de vie des porteurs de charge notamment mais aussi en décalant son activité vers le domaine du visible.

Les échantillons de TiO₂ dopés sont réalisés par la réaction entre un support cellulosique avec des solutions anhydres de TiCl₄ (100 - x mol %) et d'un autre chlorure métallique (x mol % - x = 1, 5, 10). Ces réactions se déroulent dans du dichlorométhane anhydre selon le même protocole que pour la synthèse du TiO₂ pur. Les chlorures métalliques utilisés pour le dopage du TiO₂ sont le VOCl₃ (*Vanadium (V) trichloride oxide 99 %*, ABCR), le BiCl₃ (*Bismuth (III) chloride, 98+% anhydrous*, Acros Organics) et le WCl₆ (*Tungsten (VI) chloride, 99 %*, Alfa Aesar). Les conditions opératoires utilisées pour la synthèse des différents échantillons de TiO₂ dopés sont présentées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Volumes ou masses de réactifs utilisés pour les synthèses d'oxydes ou d'oxydes dopés/mixtes.

	PF-TiO₂	TiO₂-V1 TiO₂-V5 TiO₂-V10	TiO₂-Bi1 TiO₂-Bi5 TiO₂-Bi10	TiO₂-W1 TiO₂-W5 TiO₂-W10
TiCl₄ (mL)	1,6		1,58 1,52 1,44	
VOCl₃ (mL)	-	0,01 0,07 0,14	-	-
BiCl₃ (g)	-	-	0,046 0,230 0,459	-
WCl₆ (g)	-	-	-	0,058 0,289 0,577
CH₂Cl₂ (mL)	30			

IV.1.3. Pré-traitements de la cellulose

Différents échantillons ont été préparés en imprégnant le support cellulosique (papier-filtre) d'urée ou de soude, avant la synthèse. Deux autres traitements ont eu lieu sur la cellulose avec du dichlorométhane seul puis avec de l'acide chlorhydrique. Les protocoles sont les suivants :

- **Urée**

2,00 g de papier-filtre sont immergés pendant 24 h dans 200 mL d'une solution à 10 % en masse d'urée (*Urea* 98 %+, Avocado) sans agitation. Les échantillons sont ensuite séchés à l'air libre pendant 12 h puis à l'étuve à 80 °C pendant 24 h. Les échantillons obtenus sont nommés PF-urée.

- **Soude**

2,00 g de papier-filtre sont immergés pendant 2 h avec faible agitation dans 100 mL d'une solution à 20 % en masse de soude (*Sodium hydroxide AnalR Normapur pellets*, VWR). Les échantillons sont ensuite lavés à l'eau distillée, jusqu'à ce que la solution de lavage atteigne un pH égal à 7. Les échantillons lavés sont alors séchés à l'air libre pendant 12 h puis à l'étuve à 80 °C pendant 24 h. Les échantillons obtenus sont nommés PF-NaOH.

Après l'étape d'imprégnation, la synthèse de TiO₂ est alors réalisée selon le protocole décrit dans le paragraphe IV.1.1. . Les conditions opératoires utilisées pour la synthèse des différents échantillons de TiO₂ imprégnés sont résumées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4: Synthèses réalisées à partir de papier-filtre imprégné à l'urée ou à la soude.

		PF-urée-TiO₂	PF-NaOH-TiO₂
TiCl₄ (mL)		1,6	
Support Cellulosique (g)	PF-urée	2,00	-
	PF-NaOH	-	2,00
CH₂Cl₂ (mL)		30	

- **Dichlorométhane et dichlorométhane + acide chlorhydrique**

2,00 g de papier-filtre sont immergés dans 30 mL de CH_2Cl_2 selon le protocole décrit dans le paragraphe IV.1.1 pendant 7 jours à 85 °C. La même expérience est réalisée avec un mélange de 30 mL de CH_2Cl_2 et 0,50 mL de HCl (*Hydrochloric acid 37 %*, VWR Chemicals). Les échantillons obtenus sont nommés « traitement CH_2Cl_2 » et « $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ ».

IV.1.4. Calcination et pyrolyse des matériaux synthétisés

Les différents traitements thermiques vont permettre de cristalliser l'oxyde, d'obtenir un rapport anatase/rutile contrôlé mais aussi de convertir la cellulose en carbone dans le cas du traitement sous argon.

Les échantillons obtenus après synthèse sont traités thermiquement sous air (calcination) dans un four à moufle (Carbolite, ELF 11/14) ou bien sous argon (pyrolyse) dans un four tubulaire (Carbolite MTF 12/38/250). Le profil de température des traitements thermiques est présenté sur la figure IV.2.

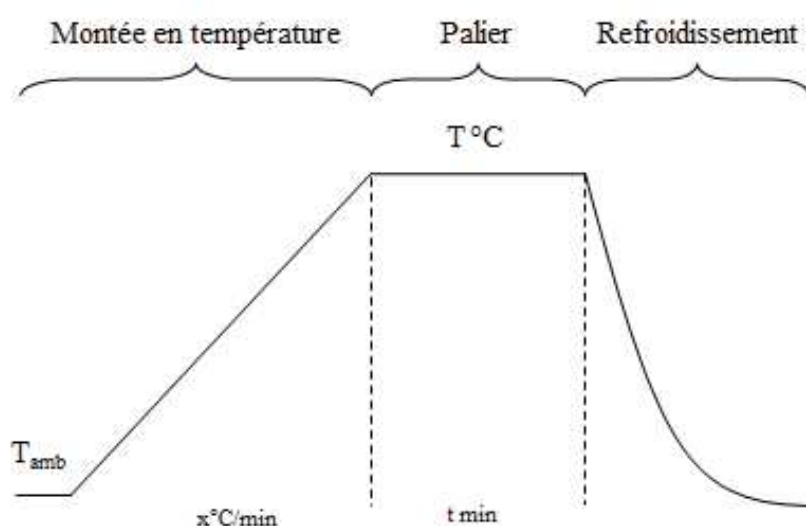


Figure IV.2 : Profil commun des différents traitements thermiques appliqués après synthèse.

Pour la plupart des échantillons, la montée en température est réalisée à 10 °C.min⁻¹. Le traitement thermique des matériaux a été réalisé à des températures comprises entre 200 et 1000 °C avec un palier durant de 15 min à 2 h. Les échantillons pyrolysés à 1200 °C (rampe de température 5 °C.min⁻¹, palier 2 h) ont été pyrolysés dans un four en graphite Carbolite-Gero (HTK 8/18/GR 2G) avec des échantillons pyrolysés préalablement à 1000 °C dans le four habituel (rampe de température 5 °C.min⁻¹, palier 2 h). L'intérêt était de ne pas contaminer le four en graphite avec les fumées carbonées, car il est difficilement nettoyable.

IV.1.5. Post-traitements solvothermaux et hydrothermaux

Afin de favoriser une cristallisation du TiO₂ à basse température tout en préservant au maximum le support fibreux cellulosique, différents traitements en autoclaves ont été réalisés dans un mélange eau-éthanol, avec un chauffage micro-ondes ou bien dans l'eau avec un chauffage conventionnel.

- **Post-traitements solvothermaux par micro-ondes**

Ce traitement solvothermal a été réalisé en autoclave dans un four à micro-ondes (MicroSYNTH de Milestone - puissance maximum 1000 W) selon le mode opératoire décrit par Ma et al [2]. Ce traitement a été réalisé avec une puissance comprise entre 180 et 400 W et une température comprise entre 150 et 200 °C pendant 1h. L'autoclave (90 mL) était rempli à moitié avec un mélange constitué d'eau osmosée et d'éthanol (Ethanol 96% AnalaR Normapur). Après traitement, les échantillons ont été lavés à l'eau osmosée puis séchés à l'étuve à 70 °C. Dans le cas de disques entiers, la forte pression autogène nous a contraints à diminuer le volume à 120,5 mL au lieu de 187,5 mL pour un autoclave de 375 mL.

Le tableau IV.5 récapitule l'ensemble des échantillons ayant suivi un post-traitement solvothermal par micro-ondes, avec les conditions appliquées pour chacun d'eux.

Tableau IV.5 : Post-traitements solvothermaux par micro-ondes réalisés sur différents échantillons.

Echantillons	Composé initial	Rapport volumique eau/éthanol	Puissance (W)	Temps (h)	Température (°C)
PF-TiO ₂ -MW-150	PF-TiO ₂	0,33/0,67	180	1	150
PF-TiO ₂ -MW-180					180
PF-TiO ₂ -MW-200					200
PF-TiO ₂ -MW-220		1/0	400		
Membrane PF-TiO ₂ -MW-170	Filtre PF-TiO ₂	0,33/0,67	180		170

- **Post-traitements hydrothermaux conventionnels**

Certains échantillons ont subi un traitement hydrothermal dans un autoclave de 90 mL. Ce traitement a été réalisé entre 150 et 250 °C à l'étuve pendant 7 jours. L'autoclave était rempli de 45 mL d'eau osmosée. Le rinçage (3x30 mL) a été effectué à l'eau osmosée suivi d'un séchage à 70 °C à l'étuve. Le tableau IV.6 présente l'ensemble des échantillons ayant suivi un post-traitement hydrothermal en étuve avec les conditions appliquées pour chacun d'eux.

Tableau IV.6 : Post-traitements hydrothermaux en étuve réalisés sur différents échantillons.

Echantillons	Matériaux	Temps (jour)	Température (°C)
PF-TiO ₂ -HT-150	PF-TiO ₂	7	150
PF-TiO ₂ -HT-250			250
Cellulose-HT-250	PF		

IV.1.6. Elaboration de filtres composites TiO₂-carbone

Afin d'obtenir des filtres directement en sortie d'autoclave, la synthèse décrite précédemment (paragraphe IV.1.1.) a été réalisée sur des disques cellulósiques de 47 mm de diamètre. Même si le mode opératoire est le même que précédemment, quelques adaptations ont été apportées. Afin de pouvoir réaliser la synthèse sur des supports cellulósiques entiers, l'autoclave utilisé est un autoclave de 190 mL. Lors d'une synthèse, 10 membranes sont placées à plat dans la chemise en PTFE de l'autoclave et séparées les unes des autres par des anneaux de PTFE afin d'éviter qu'elles se retrouvent en contact entre elles (figure IV.3).

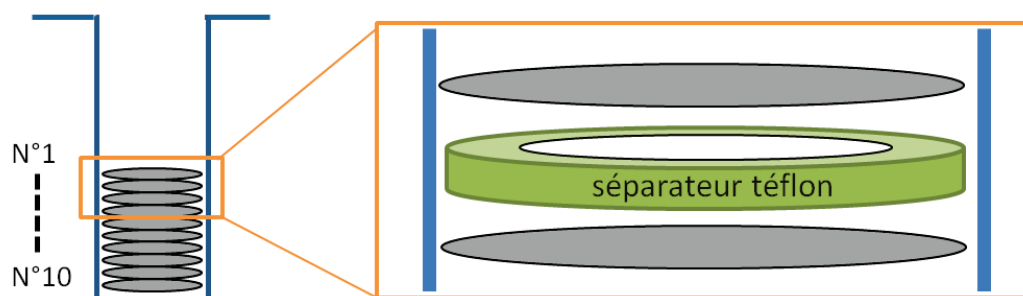


Figure IV.3 : Schéma du réacteur de synthèse dans le cas des disques cellulósiques (en gris).

Les supports utilisés et les conditions opératoires fixées sont présentés dans le tableau IV.7. Après la synthèse, les supports sont lavés au dichlorométhane anhydre (2 x 40 mL) puis au dichlorométhane (3 x 40 mL). Ils sont enfin séchés 24 h à température ambiante sous hotte puis 24 h à l'étuve à 80 °C.

Tableau IV.7 : Synthèses réalisées à partir des disques cellulósiques.

		<i>Membrane PF-TiO₂</i>	<i>Membrane RC58-TiO₂</i>
<i>TiCl₄ (mL)</i>		1,1	1,2
<i>Support Cellulosique (g)</i>	<i>PF</i>	1,34 (10 membranes)	-
	<i>RC58</i>	-	1,50 (10 membranes)
<i>CH₂Cl₂ (mL)</i>		40	

IV.1.7. Elaboration de pastilles compactes poreuses par SPS

L'objectif était de pouvoir réaliser de façon simple des disques poreux de diamètre contrôlé (20 mm) par pressage à chaud de poudres préalablement préparées et ayant démontré des performances photocatalytiques intéressantes. Un compromis entre renforcement mécanique et maintien d'une porosité la plus grande possible afin de préserver une perméabilité suffisante a été recherché en jouant sur les températures et les pressions maximales appliquées.

Le frittage SPS (Spark Plasma Sintering), également appelé FAST (Field Assisted Sintering Technique), PECS (Pulsed Electric Current Sintering) ou frittage flash, est une technique de frittage que l'on doit à G.F. Taylor dans les années 1930 [3]. Le principe de cette technique est de presser la poudre à fritter dans un moule en graphite et d'appliquer un courant électrique (figure IV.4). Le moule est recouvert de Papyex®, un graphite souple, qui permet d'assurer la non-contamination des pastilles obtenues entre les expériences.

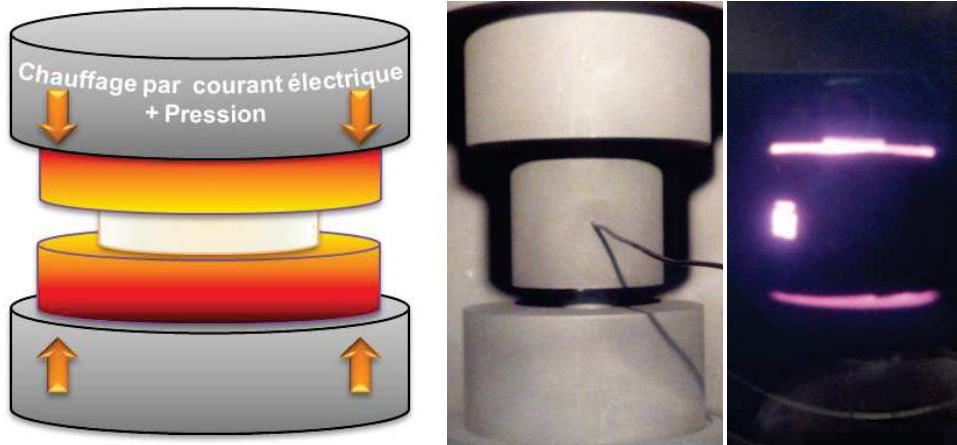


Figure IV.4 : Schéma de principe (à gauche), moule de pastille en graphite entre les deux pistons en graphite (milieu) et opération en cours de réalisation (à droite) pour le frittage SPS.

Le courant électrique à fort ampérage va circuler dans le moule et la poudre (lorsqu'elle est conductrice), créant ainsi un échauffement par effet Joule au niveau des points de contact entre les particules. Les vitesses de chauffage peuvent ainsi être très élevées (jusqu'à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), avec un gradient de température faible entre l'extérieur et le cœur du matériau (contrairement au frittage thermique classique), ce qui évite le grossissement des grains. Ce dernier point est important afin de ne pas changer les rapports entre les différentes phases cristallines des matériaux [4].

Les pastilles ont été élaborées à partir de poudre de P-TiO₂ calcinée à 650 °C ou de poudre de TiO₂ P25 (Evonik) avec des pressions allant de 75 à 120 MPa et des températures allant de 350 à 600 °C. Le frittage par SPS a été réalisé au sein des locaux de la Plateforme Nationale de Frittage Flash à Toulouse (PNF2 <http://pnf2.cnrs.fr/>) avec un appareil Sumitomo Dr Sinter 2080. Tous les échantillons ont d'abord été simultanément chauffés à 50 °C et soumis à la pression de compression maximale en deux minutes, puis chauffés à 100 °C/min jusqu'à la température maximale, la pression maximale étant maintenue jusqu'à la fin de palier à haute température. Le tableau IV.8 récapitule les conditions SPS et les caractéristiques des différentes pastilles élaborées pour cette étude.

Tableau IV.8 : Récapitulatif des conditions SPS et des caractéristiques des différentes pastilles élaborées.

Poudre	Pastille	Pression (MPa)	T (°C)	Temps de palier (min)	Épaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Masse (g)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Porosité (%)
P25	SPS-1*	120	450	5	1,62	20,16	1,471	2,84	27
	SPS-2*	120	400	5	1,68	20,19	1,472	2,74	30
	SPS-5*	109	400	5	1,90	20,25	1,476	2,41	38
	SPS-6*	75	400	5	2,07	20,21	1,472	2,22	43
	SPS-7*	120	350	5	2,01	20,19	1,513	2,35	40
	SPS-8*	100	350	5	2,02	20,22	1,568	2,42	38
	SPS-9*	75	350	5	2,22	20,2	1,477	2,08	47
PF-TiO₂-650	SPS-3	120	600	5	1,57	20,2	1,481	2,94	25
	SPS-4	120	500	5	1,87	20,22	1,481	2,47	37
	SPS-10	100	500	5	1,57	20,2	1,481	2,14	45
	SPS-11	75	500	5	2,17	20,23	1,495	1,96	50
	SPS-12	120	450	5	2,37	20,23	1,490	2,01	48
	SPS-13	100	450	5	2,34	20,31	1,524	1,95	50
	SPS-14	75	450	5	2,38	20,28	1,497	1,87	52

IV.2. Caractérisations physico-chimiques

L'inventaire des différentes synthèses effectué, nous allons nous attacher à décrire les différentes analyses physico-chimiques mises en œuvre pour caractériser ces échantillons.

IV.2.1. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires nous ont permis de déterminer la composition chimique de nos matériaux avec notamment la quantité de chaque élément chimique.

- **EDX**

La spectrométrie EDX (Energy Dispersive X-ray) est une méthode d'analyse qui permet de quantifier les éléments présents sur un échantillon. Dans le cadre de cette étude, cette technique a été utilisée couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET). Le principe consiste à exciter un échantillon en le bombardant d'électrons et à analyser le rayonnement X réémis par cet échantillon lors de sa désexcitation. Le rayonnement X réémis est propre à chaque élément. Cette technique permet d'obtenir une cartographie des éléments chimiques présents en surface de l'échantillon.

La sonde utilisée est une sonde OXFORD X-MAX 50 sur microscope à balayage ZEISS EVO HD 15 et une sonde EELS GATAN GIF QUANTUM ER sur le microscope à transmission JEM-ARM200F du Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing de Toulouse.

- **Analyse élémentaire inorganique ICP-AES**

La spectrométrie d'émission atomique à source d'ionisation par plasma à couplage inductif

(*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*) permet d'analyser des solutions ou même directement des suspensions si elles sont très finement divisées. La lumière émise par l'élément recherché est alors mesurée et son intensité comparée à celle de l'étalon.

Lors de cette étude, les analyses ICP-AES ont été réalisées sur un spectromètre ICP-AES Optima7000DV (Perkin Elmer) après minéralisation par voie humide dans un mélange HNO₃ et H₂SO₄.

IV.2.2. Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique défini sous atmosphère contrôlée. Elle renseigne sur l'humidité du matériau et sa stabilité thermique. Dans le cas d'un composé hybride, elle nous permet de déterminer la température d'élimination de la partie organique mais aussi de comparer des parties organiques entre elles.

Les analyses ATG ont été réalisées sur le thermogravimètre Netzsch Simultaneous Thermal Analyser STA 409 PC Luxx, avec creusets en alumine, sous argon ou sous air avec une rampe de montée en température de 10 °C.min⁻¹ allant de 25 à 1000 °C.

IV.2.3. Analyses spectroscopiques

L'objectif de ces analyses est d'étudier les liaisons chimiques au sein des matériaux afin de déduire les groupements chimiques présents.

- ***Spectroscopie IRTF***

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou IRTF repose sur le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques (dans le domaine de l'infrarouge) pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). La détection de ces vibrations permet d'identifier les fonctions chimiques présentes.

Pour cette étude, les analyses IRTF ont été réalisées sur le spectromètre IR-TF Nexus (Thermo-Fischer) et les spectres ont été traités avec le logiciel OMNIC.

- ***Spectroscopie Raman***

La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge car les deux permettent d'étudier les modes vibrationnels d'une molécule, mais les règles de sélection peuvent être différentes selon la symétrie moléculaire.

Le spectromètre Raman utilisé est le modèle Horiba LabRAM ARAMIS, avec laser de 633 nm envoyé directement sur l'échantillon en poudre posé sur une lame de verre et analyse de la lumière rétrodiffusée.

- **Spectroscopie RMN du carbone 13**

La spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du ^{13}C permet de déterminer l'environnement des atomes de carbone dans un échantillon solide. Lorsque des noyaux atomiques de spin non nul sont placés dans un champ magnétique et qu'ils sont excités par un rayonnement électromagnétique dans la gamme des radiofréquences, les noyaux absorbent l'énergie du rayonnement puis la relâchent de manière caractéristique en fonction de leurs atomes voisins.

Les analyses RMN ont été réalisées sur un spectromètre Varian VNMR5600 avec un aimant à large trou de 14,1 Tesla, une sonde MAS T3 et des rotors de 3,2 mm en zircone. L'acquisition a été réalisée avec la technique CPMAS (Cross Polarisation Magic Angle Spinning) dans les conditions suivantes : vitesse de rotation de 12 kHz, temps de recyclage de 4 s, temps de contact de 1 ms, 2000 scans. L'échelle en ppm est calibrée en utilisant l'adamantane comme référence secondaire (raie de gauche à 38,5 ppm).

IV.2.4. Analyse de la structure cristalline par diffraction des rayons X

L'analyse des matériaux par Diffraction des Rayons X (DRX) permet d'analyser la cristallinité des produits synthétisés et d'obtenir un pourcentage massique semi-quantitatif des phases cristallines en présence. Le principe de cette technique d'analyse consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon et d'observer le faisceau diffracté en fonction de l'angle. Les rayons X émis vont venir interagir avec le cristal considéré et les rayons réfléchis vont interférer entre eux de manière constructive ou destructive. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement grâce à la loi de Bragg (équation EIV.1) :

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{EIV.1})$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques), θ est l'angle d'incidence des rayons X, n l'ordre de réflexion (nombre entier) et λ la longueur d'onde des rayons X

La largeur à mi hauteur de pics de diffraction permet par ailleurs l'estimation de la taille des cristallites en appliquant la relation de Scherrer (équation EIV.2) :

$$D_{crist} = \frac{k \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (\text{EIV.2})$$

Avec :

- D_{crist} , la taille moyenne des cristallites (m),
- K facteur de forme pris généralement égal à 0,9,
- λ , la longueur d'onde du faisceau de rayons X (m),
- β_{hkl} , la largeur à mi-hauteur du pic hkl à 2θ (radian),
- θ , l'angle de diffraction (radian).

Le diffractomètre X utilisé est le modèle PANalytical X'pert Philips à détecteur multicanaux X'Celerator. La mesure se fait dans une géométrie de type Bragg-Brentano, la source des rayons X est une anode de cuivre ($K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1,54439 \text{ \AA}$) et les raies $K\beta$ du cuivre sont éliminées par un filtre en nickel. Le logiciel de traitement de données est X'Pert HighScore version 3.0.

IV.2.5. Détermination de la largeur de bande interdite à partir d'analyses DRUV

La spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRUV) repose sur l'interaction entre la matière et une onde dans le domaine de l'UV proche et du visible (200-800 nm). Sur une poudre, on utilise les propriétés de réflexion du matériau et on collecte le rayonnement réfléchi à l'aide d'une sphère d'intégration recouverte de BaSO_4 . La théorie de Kubelka-Munk nous permet de convertir la réflectance en absorbance (équation EIV.3), et celle de Tauc permet de tracer la courbe de Tauc (équation EIV.4). Cela permettra de déterminer graphiquement la largeur de bande interdite (*band gap*) de nos échantillons semi-conducteurs à base de TiO_2 , c'est-à-dire la différence d'énergie entre la bande de valence et celle de conduction [5, 6].

$$F(R) = \frac{(1-R^2)}{2R} \quad (\text{EIV.3})$$

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (\text{EIV.4})$$

Avec : $F(R)$ = absorbance calculée à partir de la réflectance $R = A$

h = constante de Planck = $1239.7 \text{ eV.nm}^{-1}$

$\nu = \frac{1}{\lambda}$ = fréquence de l'onde (λ étant la longueur d'onde en nm)

B = constante

E_g = gap d'énergie (en eV)

n = facteur dépendant de la nature de la transition électronique

- Transition directe autorisée : $n = \frac{1}{2}$
- Transition directe interdite : $n = \frac{3}{2}$
- Transition indirecte autorisée : $n = 2$ (cas de TiO_2)
- Transition indirecte interdite : $n = 3$

Pour relier la largeur de bande interdite à la longueur d'onde correspondante, on utilise l'équation de Planck (équation EIV.5) :

$$E_g = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (\text{EIV.5})$$

Avec : h = constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} = 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eV.s}$

c = célérité de la lumière = $2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

L'appareil utilisé est le spectrophotomètre V-670 Jasco avec une sphère d'intégration de type pin-757. La poudre est placée pure sur le porte-échantillon.

IV.2.6. Mesure de surface spécifique par méthode BET

L'aire développée par la surface par unité de masse de solide photoactif est un paramètre-clef en photocatalyse hétérogène. Nous avons donc mesuré la surface spécifique de nos échantillons par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) appliquée à l'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide. Le principe de cette mesure est de quantifier la quantité d'azote qui s'adsorbe sur la surface de la poudre afin d'en déterminer la surface spécifique en utilisant l'équation BET (EIV.6) puis l'équation IV.7.

$$\frac{1}{v\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{(C-1)\left(\frac{P}{P_0}\right)}{v_m \cdot C} + \frac{1}{v_m \cdot C} \quad (\text{EIV.6})$$

$$S_{BET} = \frac{v_m \cdot N \cdot \sigma}{V \cdot a} \quad (\text{EIV.7})$$

Avec : v = volume de gaz adsorbé,

C = constante BET

v_m = volume de gaz adsorbé pour une monocouche

$\frac{P}{P_0}$ = pression relative d'azote

a = masse de solide adsorbant

N = nombre d'Avogadro

σ = aire occupée par une molécule d'azote adsorbée à 77 K = 0,162 nm²

Les mesures de surface spécifique par la méthode BET ont été réalisées sur l'appareil Tristar *Micromeritics Surface area and Porosity Analyser*. Avant l'analyse, les échantillons ont été dégazés sous vide 12 h à 120 °C pour les produits calcinés ou à 160 °C pour les produits pyrolysés avec un *Vac Prep061 Micromeritics Sample Degas System*.

IV.2.7. Analyse de la morphologie par observation en microscopie électronique

L'analyse par microscopie électronique permet d'observer la morphologie des matériaux élaborés. Deux techniques de microscopie électronique ont été utilisées dans cette étude, la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission.

- **Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Le principe de cette caractérisation repose sur la projection d'un faisceau d'électrons sur l'objet à analyser. Les électrons réémis sont ensuite recueillis puis analysés afin d'obtenir de façon précise la topographie de surface du matériau.

Le microscope électronique à balayage utilisé lors de cette étude est le modèle Hitachi S-4800 en mode électrons secondaires. Les échantillons ont préalablement été métallisés par pulvérisation de platine.

- **Microscopie électronique à transmission**

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est focalisé sur un échantillon très mince. Les électrons ayant traversé l'échantillon sont récoltés puis analysés. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent ensuite naissance à une image qui dépend des éléments observés : plus les nuages électroniques sont importants, moins ils laissent passer les électrons, ce qui modifie l'image finale. Ce type d'analyse permet de voir les plans cristallographiques car ils peuvent diffracter le faisceau d'électrons. On peut aussi coupler cette analyse avec une sonde EDX.

Lors de cette étude, les analyses MET ont été réalisées sur l'appareil JEOL 1200 EXII à 100 kV avec une résolution de 0,4 nm sur des grilles type A01X de chez Grilles Pelanne Instruments, après dispersion dans de l'éthanol. Des analyses MET haute résolution (HRMET) ont également été effectuées sur l'appareil JEM-ARM200F au Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing à Toulouse (<http://ccarcastaing.cnrs.fr/>).

IV.3. Evaluation des performances photocatalytiques

Pour tester les performances photocatalytiques des matériaux élaborés, il convient en premier lieu de choisir un polluant modèle à étudier mais aussi de savoir comment mesurer sa concentration en solution et enfin de mettre au point les montages qui vont permettre ces tests. Trois types de tests ont été mis en œuvre. Pour les matériaux réduits en poudre, c'est un réacteur de type « batch » qui a été utilisé. Les filtres photocatalytiques ont été testés sur un montage en diffusion simple et sur un pilote de filtration baromembranaire équipé d'une cellule spécifique pour irradiation de filtres plans côté perméat. Il faut souligner que nous nous sommes seulement concentrés sur la photodégradation des molécules modèles choisies et n'avons pas étudié leur niveau de minéralisation via l'identification et le dosage des produits de photodégradation.

IV.3.1. Choix des polluants modèles

Le phénol (*Phenol, Acros Organics, > 99 % extra pur*) et le bleu de méthylène ou chlorure de 3,7-bis-(diméthylamino) phénazathionium (*Methylene Blue anhydrous, Acros Organics*), représentés sur la figure IV. 5, sont deux polluants modèles très étudiés en photocatalyse, c'est pourquoi nous avons choisi de travailler avec eux. Comme nous l'avions préalablement indiqué dans le chapitre II, le bleu de méthylène, avec son système π -conjugué, peut potentiellement sensibiliser le TiO_2 .

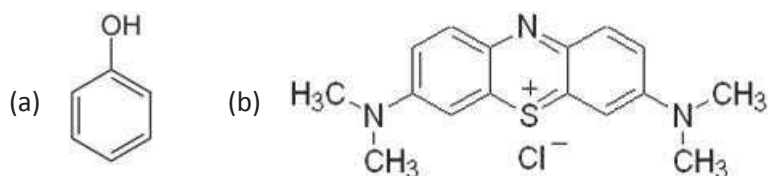


Figure IV.5 : Formules chimiques du phénol (a) et bleu de méthylène (b).

Les composés phénoliques et le phénol sont des polluants majeurs dans l'industrie. En effet, ils sont utilisés et potentiellement rejetés par des industries comme celles de la pâte à papier, des colorants, de la pharmacie, des engrais, des pesticides/herbicides/fongicides, de la pétrochimie, de l'acier, du tannage, du travail du bois, des résines polymères et de la gazéification du charbon. De plus, lorsqu'une eau contaminée par du phénol est chlorée, un processus courant dans le traitement de l'eau, celui-ci se transforme en phénol polychloré, un composé encore plus difficile à dégrader. La teneur en phénol des eaux potables doit être au maximum de 0,1 $\mu\text{g/L}$, une concentration de 1 mg/L suffit à tuer la plupart des espèces aquatiques et à causer des brûlures sévères sur la peau [7]. Le suivi de sa dégradation peut se faire par spectrophotométrie UV/Visible mais une séparation du phénol et de ses sous-produits par HPLC est recommandée.

Le bleu de méthylène, non toxique à faible concentration, est utilisé comme colorant, indicateur redox, encre dans l'alimentation pour le marquage des viandes, en médecine et biologie comme colorant et marqueur ou comme médicament à certaines affections neurologiques, dermatologiques ou sanguines [8]. En photocatalyse, ce sont sa faible toxicité et le suivi de la dégradation par colorimétrie qui sont intéressants.

IV.3.2. Analyses des solutions aqueuses

L'objectif de dépollution visé est une dépollution en milieu aqueux. Trois types d'analyses ont permis de déterminer la concentration en phénol ou bleu de méthylène.

- **Colorimétrie dans le visible**

Le principe consiste à mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde caractéristique de la molécule à doser (correspondant généralement au maximum d'une bande d'absorption de cette molécule). L'absorbance est reliée à la concentration par la loi de Beer-Lambert (équation EIV.8). L'établissement préalable d'une droite d'étalonnage à partir de la mesure de l'absorbance des différentes solutions de concentration connue permet ainsi de déterminer la concentration de la solution à doser.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{EIV.8})$$

Avec : A = absorbance

$\frac{I}{I_0}$ = transmittance de la solution

ε = absorptivité molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

C = concentration (mol/L)

l = chemin optique (cm)

Les mesures colorimétriques d'absorbance ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV/Visible 7315 JENWAY, à la longueur d'onde $\lambda = 664 \text{ nm}$, correspondant au maximum de la bande d'absorption du bleu de méthylène dans le visible.

- **HPLC-UV**

La chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP ou *HPLC* en anglais pour *High Performance Liquid Chromatography*) permet de séparer finement les composés organiques présents en solution. Les composés sont entraînés par une phase mobile plus ou moins polaire et sont ensuite séparés en fonction de leur polarité par la colonne. Leur quantification dans l'éluant est réalisée par spectrophotométrie UV.

Le chromatographe liquide haute performance utilisé lors de cette étude est le modèle 600E-W717-PDA2996 avec détecteur UV (Waters). Le traitement des chromatogrammes a été fait avec le logiciel EMPOWER build 1154.

Une colonne F ultra AOC18 (2013-2014-2015) a d'abord été utilisée, ensuite remplacée par une colonne Machery Nagel EC 250/4.6 Nucleodur 100-5 C18ec, maintenue à 30°C (2016) (pour cause de vieillissement de la première colonne).

Les phases mobiles ont été proportionnées comme suit : 70 % de phase A et 30 % de phase B, avec un débit de $1,00 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ à 30 °C. La phase A était composée de 95/05 eau/acétonitrile (Water, Chem LAB, HPLC grade / Acétonitrile, Chromasolv, HPLC grade, > 99.9%) + 0,1 % d'acide trifluoroacétique (Trifluoroacetic acid Sigma Aldrich, ReagentPlus®, 99 %) et la phase B d'acétonitrile + 0,1 % d'acide trifluoroacétique.

- **Carbone Organique Total - COT**

La mesure du COT est une analyse courante dans le domaine de la qualité de l'eau. Elle permet, après dégazage des composés carbonés dissous tels que CO_2 , de connaître la concentration en composés organiques polluants présents dans une eau.

Après aspiration à l'aide d'un vial, l'échantillon est acidifié à un pH inférieur à 2 avec de l'acide chlorhydrique. Il est ensuite purgé avec de l' O_2 pour éliminer le CO_2 formé lors de l'acidification pour s'affranchir du carbone total inorganique. L'étape suivante consiste en l'injection d'un volume donné dans un four à $680\text{ }^\circ\text{C}$ contenant un catalyseur. Le carbone est oxydé et libéré sous la forme de CO_2 . Un gaz vecteur entraîne le CO_2 le long d'un circuit permettant l'élimination des halogènes et de l'eau par refroidissement. En sortie, un détecteur infrarouge mesure la concentration en CO_2 résultante qui est convertie, via une courbe de calibration, en une concentration massique en carbone de l'échantillon.

Le COT a été mesuré avec un COTmètre (spectromètre TOC-VCSN Shimadzu).

IV.3.3. Tests photocatalytiques en réacteur « batch »

Ces tests photocatalytiques ont été réalisés dans une enceinte étanche aux radiations lumineuses extérieures. Le montage utilisé est schématisé sur la figure IV.6. L'oxygénation du milieu étant importante [9], un bullage d'air a été ajouté (air synthétique, $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Le mode opératoire choisi consiste à laisser l'équilibre d'adsorption du polluant sur le catalyseur être atteint dans le noir sans UV puis de réaliser le test de photocatalyse. D'après la littérature [10], et des essais préliminaires, une heure d'adsorption dans le noir est suffisante pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

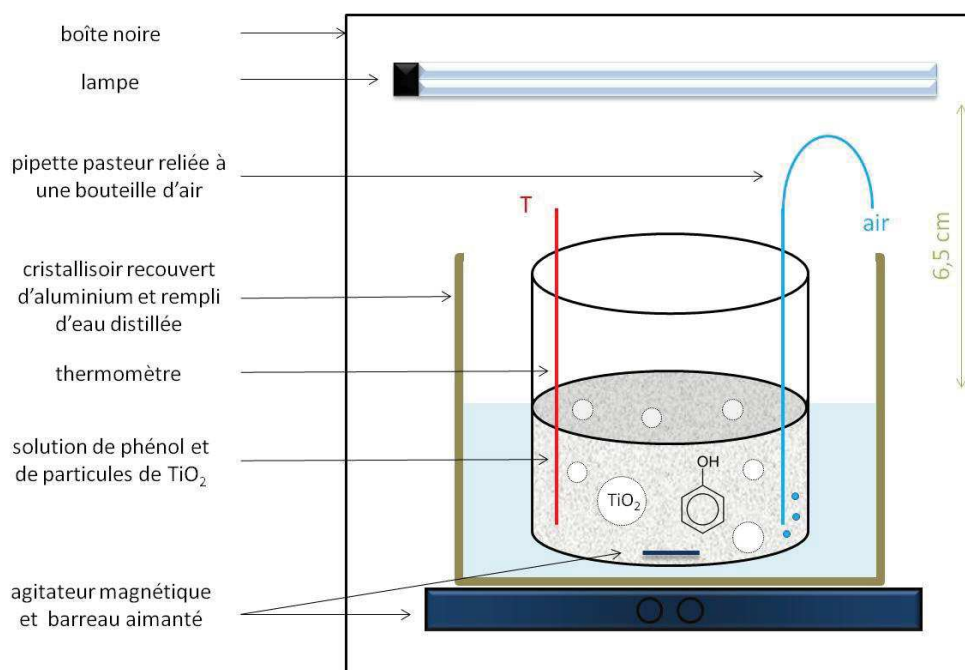


Figure IV.6 : Schéma du montage photocatalytique en « batch ».

Dans un bécher de 250 mL, 100 mg de photocatalyseur sont ajoutés à 100 mL de solution polluée (phénol : 10^{-3} - 10^{-4} mol/L). Un prélèvement de 1 mL est effectué avec une seringue au début de l'expérience, après l'heure de mise à l'équilibre puis toutes les 15 min pendant 2 h. Le prélèvement est filtré sur un filtre à seringue PTFE 0,2 μm puis conservé au réfrigérateur avant analyse. Des tests sans photocatalyseur ont par ailleurs été régulièrement réalisés pour mesurer la dégradation des molécules modèles par photolyse.

La lampe UV-A utilisée est une lampe Philips PL-L 24W/10/4P dont le spectre d'émission UV est fourni sur la figure IV.7 avec une irradianance de 8,7 W/m² à la surface du liquide. La lampe « visible » utilisée est une lampe de type LYNX-L 24W/840 10-WAY dont les potentiels rayonnements UV ont été coupés avec une plaque en polycarbonate alvéolaire traité anti-UV.

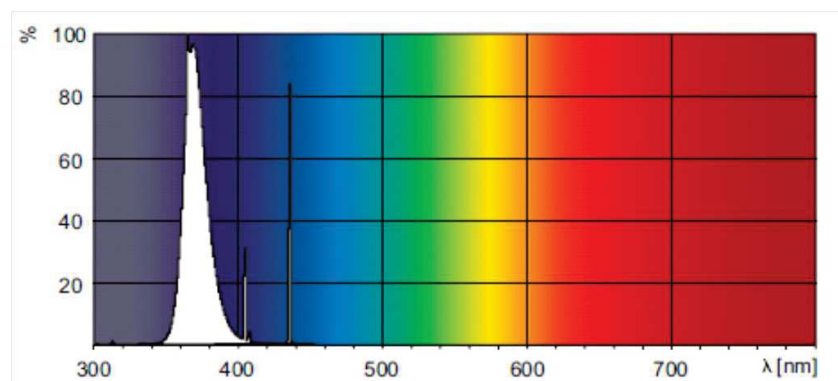


Figure IV.7 : Spectre d'émission de la lampe UV utilisée [11].

IV.3.4. Tests photocatalytiques en cellule de diffusion

Le schéma et la photo du montage de la cellule de diffusion sont présentés sur la figure IV.8. Les tests photocatalytiques statiques réalisés dans cette cellule de diffusion ont permis :

- l'étude de la diffusion des polluants modèles à travers les filtres élaborés ;
- l'étude de la photodégradation sous irradiation lumineuse dans le compartiment de réception.

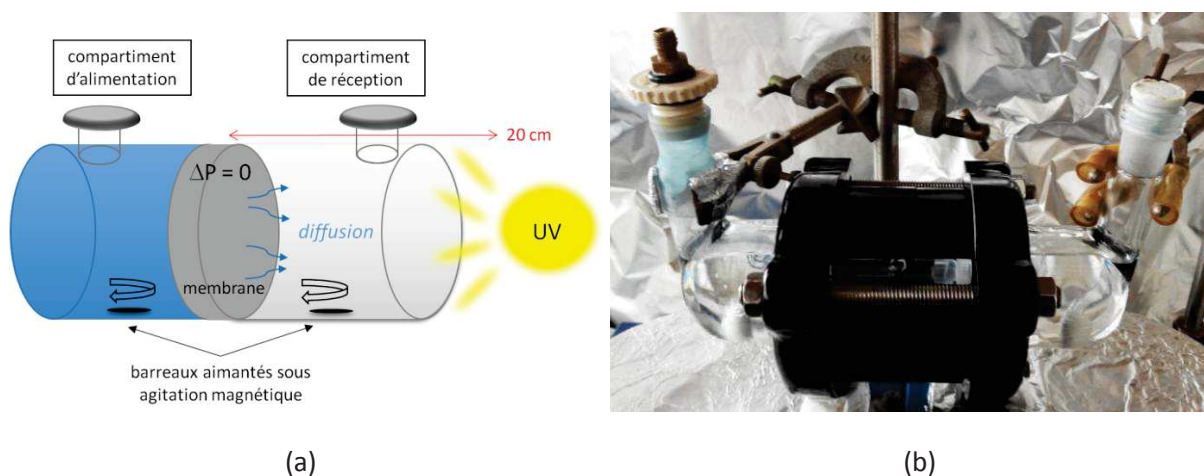


Figure IV.8 : Schéma (a) et photographie (b) de la cellule de diffusion.

Le compartiment d'alimentation contient initialement une solution de bleu de méthylène (10^{-6} - 10^{-3} mol/L) ou de phénol (10^{-4} - 10^{-2} mol/L). Le réservoir de réception contient initialement de l'eau pure (résistivité 18 M Ω , filtration par MilliQ Academics, Millipore). Les deux compartiments ont une contenance de 80 mL. La lampe UV utilisée est la même que pour les tests en réacteur « batch » avec une irradiance de 6,8 W/m² au niveau de la membrane dans la cellule remplie d'eau.

Après une nuit de mise à l'équilibre pour l'adsorption du soluté par le filtre, des solutions neuves sont chargées dans les compartiments et l'expérience débute. Dans le cas de la diffusion simple, un prélèvement de la solution est effectué toutes les heures pendant 8 heures. Dans le cas du couplage diffusion/photocatalyse, on alterne une heure d'irradiation avec une heure sans irradiation. Les prélèvements sont effectués à l'aide d'une pipette pasteur.

Le polluant diffuse à travers la membrane par gradient de concentration. Il est éliminé par photodégradation lorsqu'il arrive du côté irradié (face du filtre en contact avec le compartiment de réception). On détermine la quantité de soluté photodégradé par unités de temps et d'aire de membrane : δ , calculé à l'aide de l'équation EIV.9 [12].

$$\delta = \frac{V (C_{WI} - C_{UV})}{T A} \quad (\text{EIV.9})$$

Avec : δ = quantité de soluté photodégradé par unités de temps et d'aire de filtre ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

V = le volume du soluté dans le compartiment de réception (m^3)

C_{WI} = concentration du soluté en fin de période d'irradiation s'il n'y avait pas eu irradiation, déterminée par extrapolation de l'évolution de la concentration pendant la période précédente sans irradiation (mol.m^3) (figure IV.9).

C_{UV} = concentration de soluté à la fin de la période d'irradiation (mol.m^3)

T = durée d'une période d'irradiation (s)

A = aire de surface filtrante (m^2)

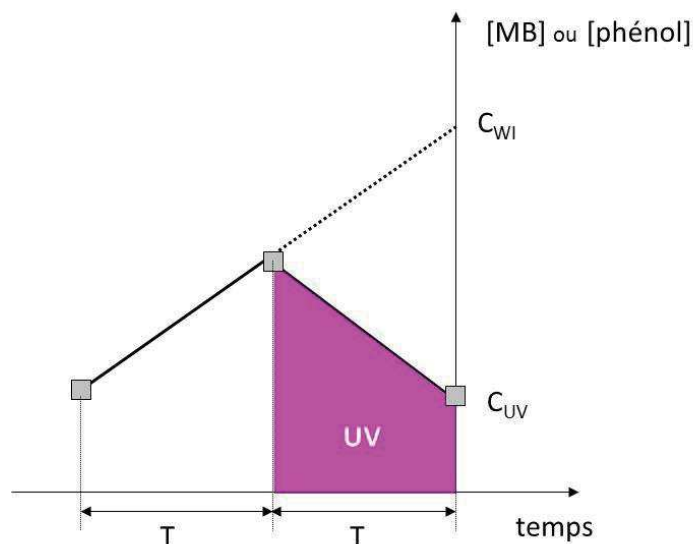


Figure IV.9 : Détermination graphique des concentrations requises pour le calcul de δ .

IV.3.5. Tests photocatalytiques sur pilote

Les objectifs de ce test dynamique sont de mesurer la perméabilité des filtres plans synthétisés et d'évaluer leur efficacité comme contacteurs photocatalytiques avec irradiation côté perméat (cf. chapitre I). L'irradiation est effectuée à l'aide d'une lampe Cléo Philips avec une irradiance à la surface de la membrane de 35 W/m^2 .

Le pilote, construit à l'IEM est présenté sur la figure IV.10. Contrairement à l'expérience précédente, une pression est appliquée pour forcer la perméation de la solution polluée au travers du filtre pour que les polluants soient ensuite photodégradés côté perméat. D'autre part, dans nos expériences, à l'état initial, le compartiment de réception du perméat n'est pas rempli d'eau mais d'air.

La boucle de circulation comporte un réservoir d'une capacité de 2 L et supporte une surpression pouvant aller jusqu'à 6 bar. Le hublot équipant le compartiment de réception du perméat est en verre borosilicaté qui laisse passer les UV A. Le paramètre δ peut ici être calculé en multipliant le flux volumique de perméat par la différence de concentration en soluté entre la solution d'alimentation (dans la boucle) et le perméat.

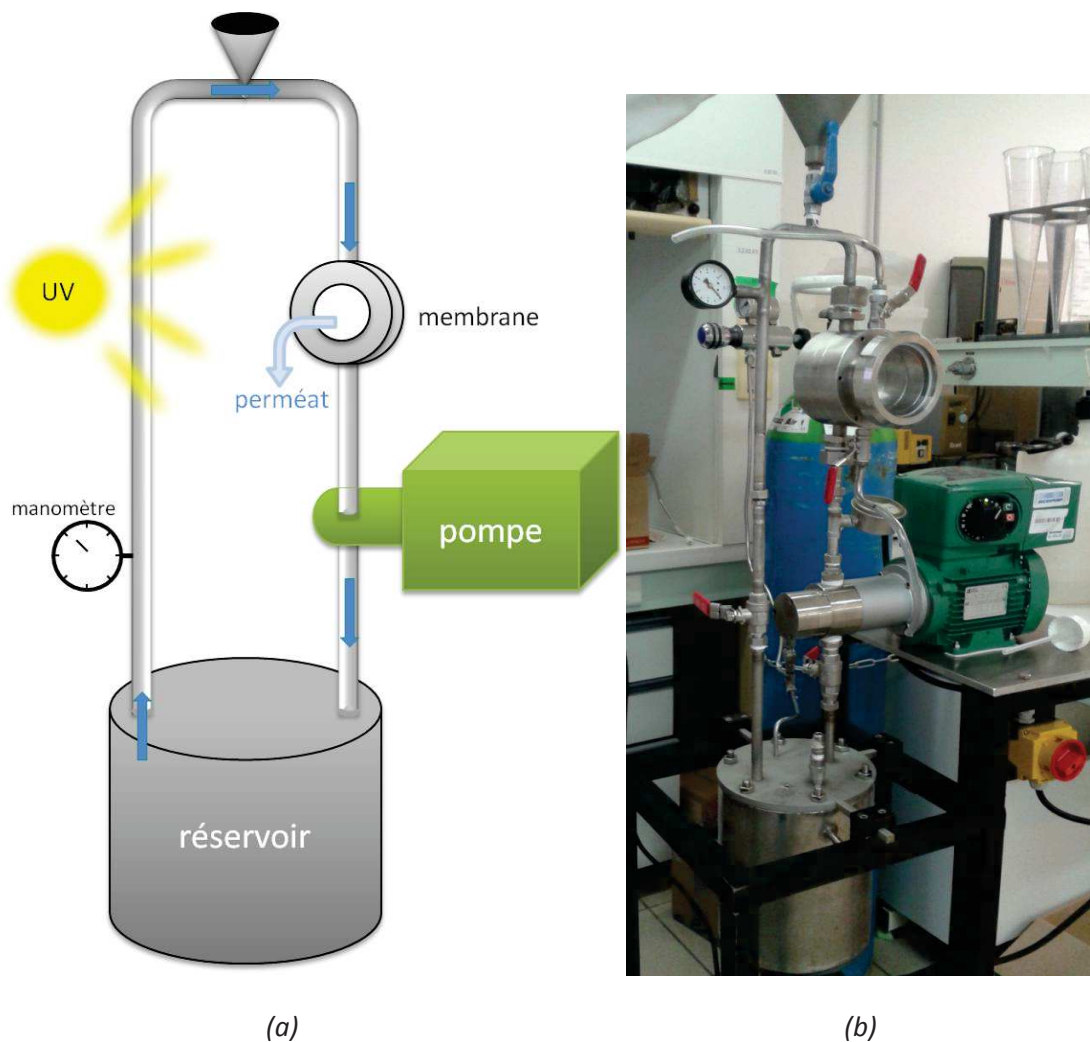


Figure IV.10 : Schéma (a) et photo (b) de pilote de test des membranes photocatalytiques planes.

Références bibliographiques

- [1] P. W. Winston, D. H. Bates, *Ecology* 1960, 41, 232-237.
- [2] W. Ma, Y. Zhang, M. Yu, J. Wan, C. Wang, *RSC Adv.* 2014, 4, 9148-9151.
- [3] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.* 2006, 41, 763-777.
- [4] FCT-Systeme-GmbH, http://www.fct-systeme.de/fr/content/Spark_Plasma_Sintertechnologie/~nm.19~nc.40/Le-frittage-flash-ou-SPS-Spark-Plasma-Sintering.html#x (consulté en juin 2016).
- [5] A. B. Murphy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2007, 91, 1326-1337.
- [6] S. Shimadzu, <http://www2.shimadzu.com/applications/UV/VIS/A428.pdf> (consulté en juin 2013).
- [7] G.-M. Kim, S.-M. Lee, G. H. Michler, H. Roggendorf, U. Gosele, M. Knez, *Chem. Mater.* 2008, 20, 3085–3091.
- [8] H. Zangeneh, A. A. L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. Hasnain Isa, *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 26, 1-36.
- [9] Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue (consulté en juin 2016).
- [10] C.-H. Chiou, C.-Y. Wu, R.-S. Juang, *Chem. Eng. J. (Lausanne)* 2008, 139, 322-329.
- [11] R. Kar, O. Gupta, K. Mandol, S. Bhattacharjee, *Chem. Eng. Process Tech.* 2013, 4, 143, 1-7.
- [12] Philips, http://www.lighting.philips.com/main/prof/Lamps/special-lamps/insect-trap/actinic-bl/actinic-bl-pl-s-pl-l/927903221007_EU/product (consulté en juin 2016).
- [12] F. Bosc, A. Ayrat, C. Guizard, *J. Membr. Sci.* 2005, 265, 13-19.
-

Chapitre V

Synthèse et caractérisation de TiO₂ pur et de composites TiO₂-carbone

La voie de synthèse envisagée vise à préparer un composite de TiO₂ et de cellulose plus ou moins désoxygénée. L'effet de la variation des différentes conditions de synthèse a d'abord été étudié afin de mieux en comprendre le déroulement. La partie organique subit d'importantes modifications chimiques qui seront notamment étudiées. Une fois ce composite brut caractérisé, nous nous intéresserons à sa transformation par traitement thermique en TiO₂ pur (calcination) ou en composite TiO₂-carbone (pyrolyse). Une stratégie courante d'amélioration des propriétés photocatalytiques est d'associer le TiO₂ avec du carbone afin, d'une part, d'induire un processus de dopage ou de sensibilisation, et, d'autre part, de favoriser l'étape d'adsorption préalable à la photocatalyse hétérogène proprement dite. Des traitements thermiques à « basse » température (< 200 °C) ont également été étudiés, l'objectif étant ici de préserver autant que possible les propriétés mécaniques des supports cellulose tout en promouvant la cristallisation du dioxyde de titane. L'étude des performances photocatalytiques des différents matériaux synthétisés sera également présentée.

V.1. Synthèse des composites cellulose-TiO₂ à partir de différents supports cellulose et de D-glucose

L'état de l'art réalisé au chapitre III nous a permis de sélectionner la cellulose régénérée comme étant la plus adaptée et disponible pour réaliser une synthèse reproductible. Plusieurs celluloses régénérées commerciales ont donc été testées : du papier-filtre PF, la membrane en cellulose RC58 (Whatman) et un feutre en cellulose HW56 (Hollingsworth & Vose). La cellulose étant composée d'unités structurales de type D-glucose, une synthèse avec du D-glucose a été réalisée dans le but d'en comparer la réactivité chimique et éventuellement mieux comprendre le processus de réaction. Une synthèse a été également réalisée sur des morceaux de membranes EDC en esters de cellulose (acétate et nitrate) afin de voir la différence de réactivité pour une cellulose modifiée et quelle était la morphologie obtenue. Un schéma (figure V.1) résume les différentes synthèses effectuées. Nous avons rapporté dans le chapitre IV, les caractéristiques disponibles pour ces supports mais il est important de mentionner dès à présent qu'il n'a pas été possible de disposer des caractéristiques complètes pour tous les supports.

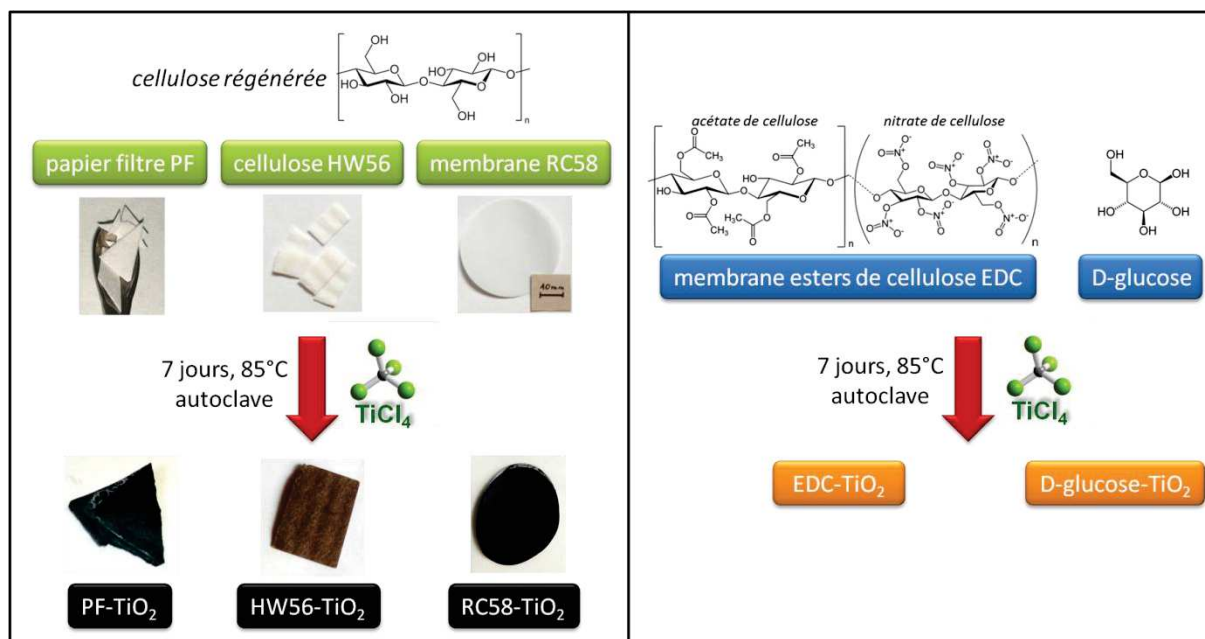


Figure V.1 : Schéma de l'approche utilisée et nomenclature des échantillons.

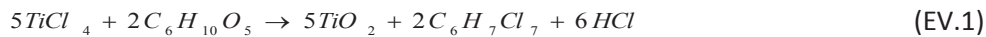
Les détails des conditions de synthèse ont été donnés dans le chapitre précédent. Le protocole opératoire de préparation des composites « hybrides » consiste à faire réagir des fragments centimétriques de papier-filtre (PF) (ou d'un autre support cellulosique) dans une solution de dichlorométhane anhydre et de chlorure de titane. Après synthèse, les supports traités conservent globalement leur forme et leur résistance mécanique mais ils deviennent noirs et ont le même aspect visuel que du charbon de bois, ce que l'on attribue à une carbonisation, c'est-à-dire à la conversion partielle de cellulose en un composé contenant des liaisons C=C ou des carbones quaternaires. L'acidification d'une solution aqueuse mise en contact avec les échantillons après synthèse montre par ailleurs la présence de liaisons Ti-Cl résiduelles ou de HCl adsorbé. Il n'a cependant pas été possible de mesurer la quantité de chlorures métalliques n'ayant pas réagi et restant dans le milieu réactionnel, compte tenu de leur très grande réactivité. De plus, le milieu réactionnel après synthèse contient une poudre rose qui devient blanche après quelques minutes à l'air. Il est difficile de récupérer cette poudre étant donné l'acidité du milieu qui attaque les supports frittés mais des analyses ATG et DRX nous permettent de l'identifier comme étant du TiO₂. Il est donc très délicat de calculer un rendement de réaction. On notera aussi qu'un gaz acide s'échappe de l'autoclave lors de son ouverture, que l'on suppose être du HCl.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) sous air des échantillons bruts indiquent un processus de synthèse très variable selon le type de cellulose (figure V.2). Ainsi la membrane RC58 présente une faible conversion en TiO₂ avec un pourcentage massique d'oxyde de 1 % avant synthèse et de 3% après synthèse. L'analyse du feutre HW56 pure montre que celui-ci ne se consume pas totalement même à 1000 °C, ce qui ne correspond pas aux caractéristiques de la cellulose (cf. chapitre IV) et indique potentiellement la présence initiale d'autres composés minéraux. Le résultat est de 26 % avant synthèse et de 39 % après. C'est pour le papier-filtre que l'on obtient la meilleure conversion de la cellulose avec 0 % initialement (papier sans cendre) et 27 % après synthèse (le TiO₂ produit).

L'évolution des thermogrammes est relativement la même pour tous les échantillons, avec une perte de masse en plusieurs étapes :

- 25 - 100 °C : élimination de l'eau adsorbée (entre 2 et 3 % massiques),
- 220 - 350 °C : déshydratation des fonctions alcool,
- 350 – 550 °C : condensation intra-moléculaire.

Si le rendement de la réaction (équation EV.1) est de 100%, alors le matériau final est composé à 27 % d'oxyde.



Cependant, plusieurs facteurs viennent nuancer ce résultat :

- La réaction ci-dessus part du principe que tous les oxygènes de la cellulose réagissent. En prenant en compte ce paramètre, le pourcentage d'oxyde varie entre 27 et 32 % massique.
- La réactivité du chlorure qui reste probablement encore en solution au moment de l'ouverture de l'autoclave, malgré les précautions pour éviter la présence d'eau.
- La présence d'oxyde résiduel en poudre dans la solution.

L'une des raisons pouvant expliquer cela est de considérer que la réaction se produit probablement à partir de la surface de la fibre vers son centre, par conséquent, le processus est progressivement limité par la diffusion des réactifs et la densification du résidu carboné produit par la réaction.

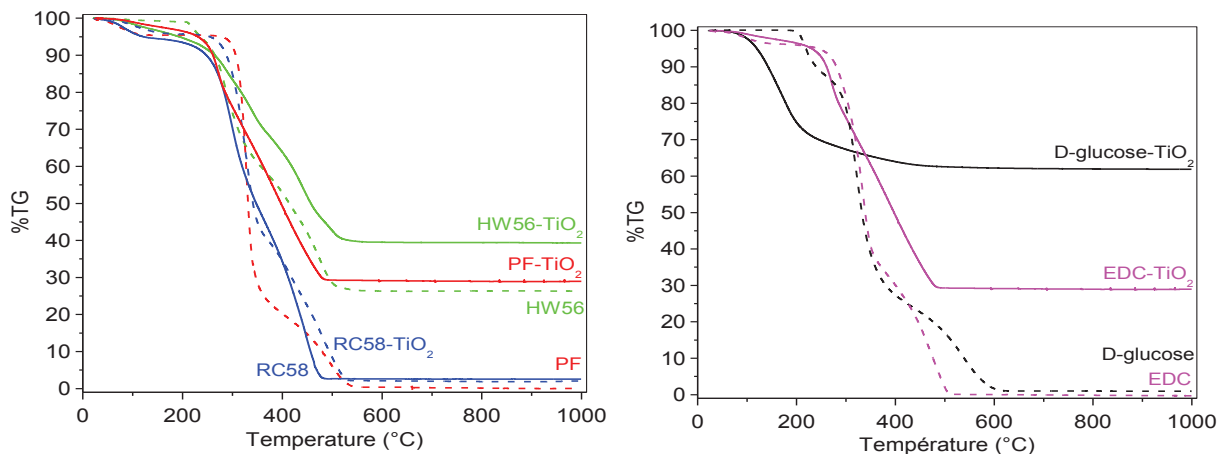


Figure V.2 : Analyses thermogravimétriques sous air des matières premières avant et après réaction avec TiCl_4 .

Par comparaison avec l'ensemble des matériaux traités, le D-glucose est celui qui produit le plus de TiO_2 , alors que, tout comme la cellulose, il n'est pas soluble dans le CH_2Cl_2 . Cela pourrait être dû au fait que le glucose présente plus de fonctions hydroxyle que la cellulose (figure V.3). Par ailleurs, le glucose est un solide moléculaire cristallin et sa solubilité à 80°C peut être augmenté (certainement pas aussi faible que celle de la cellulose) permettant ainsi une réaction en solution.

Concernant la membrane EDC, il est possible que les fonctions $-\text{OH}$ restantes réagissent (voir figure V.3) mais il faut surtout envisager la réactivité des fonctions esters comme le montre les

travaux de Niederberger et al. [1-3] sur l'utilisation des esters pour les synthèses en sol-gel non-hydrolytique. Cela explique la couche d'oxyde de quelques nanomètres contre 120 nm pour la membrane RC58-TiO₂ (figure V.4). La conversion de ce support en oxyde n'étant pas particulièrement élevée et ne disposant que de peu d'information sur sa composition, elle n'a pas été étudiée plus avant.

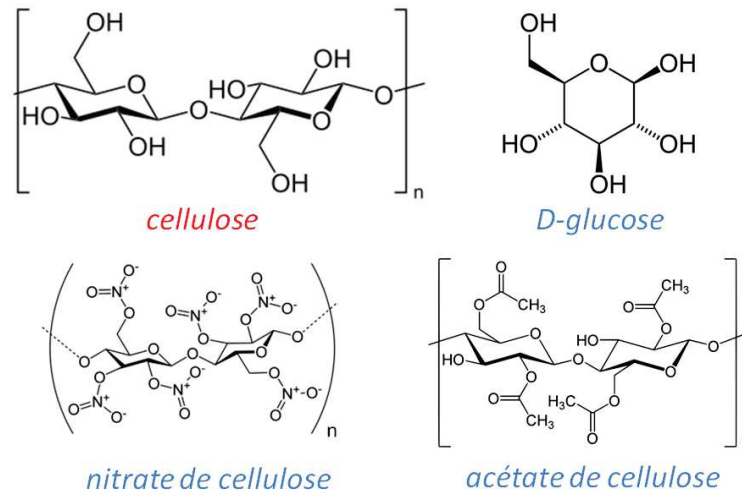


Figure V.3 : Structures chimiques de la cellulose, du D-glucose et des esters de cellulose.

Les morphologies de l'oxyde de titane obtenu ont été identifiées en MEB (figure V.4). Dans les trois cas, on observe un dépôt d'aiguilles en proportion plus ou moins importante à la surface de la cellulose. Les images avant synthèse (figure V.4) permettent d'identifier la cellulose dans le composite après synthèse. Les composites RC58-TiO₂ et EDC-TiO₂ présentent donc un cœur de cellulose dense, correspondant à la membrane de départ puis une couche de TiO₂ d'environ 100-120 μm. Le PF étant composé de fibres bien séparées les unes des autres, ce sont chacune de ces fibres qui se recouvrent de TiO₂ après synthèse. Cette plus grande surface accessible peut expliquer la plus grande conversion en TiO₂. Le D-glucose-TiO₂, quant à lui, présente un aspect massif pour lequel il n'est pas possible d'identifier une partie minérale et une partie organique. Enfin, le composé HW56-TiO₂ présente un aspect différent (figure V.4) lié à la nature composite du feutre initial. On obtient ainsi un aspect de membrane déchirée. La présence de TiO₂ est clairement mise en évidence avec le papier-filtre, la membrane RC58, la membrane en ester EDC et le D-glucose.

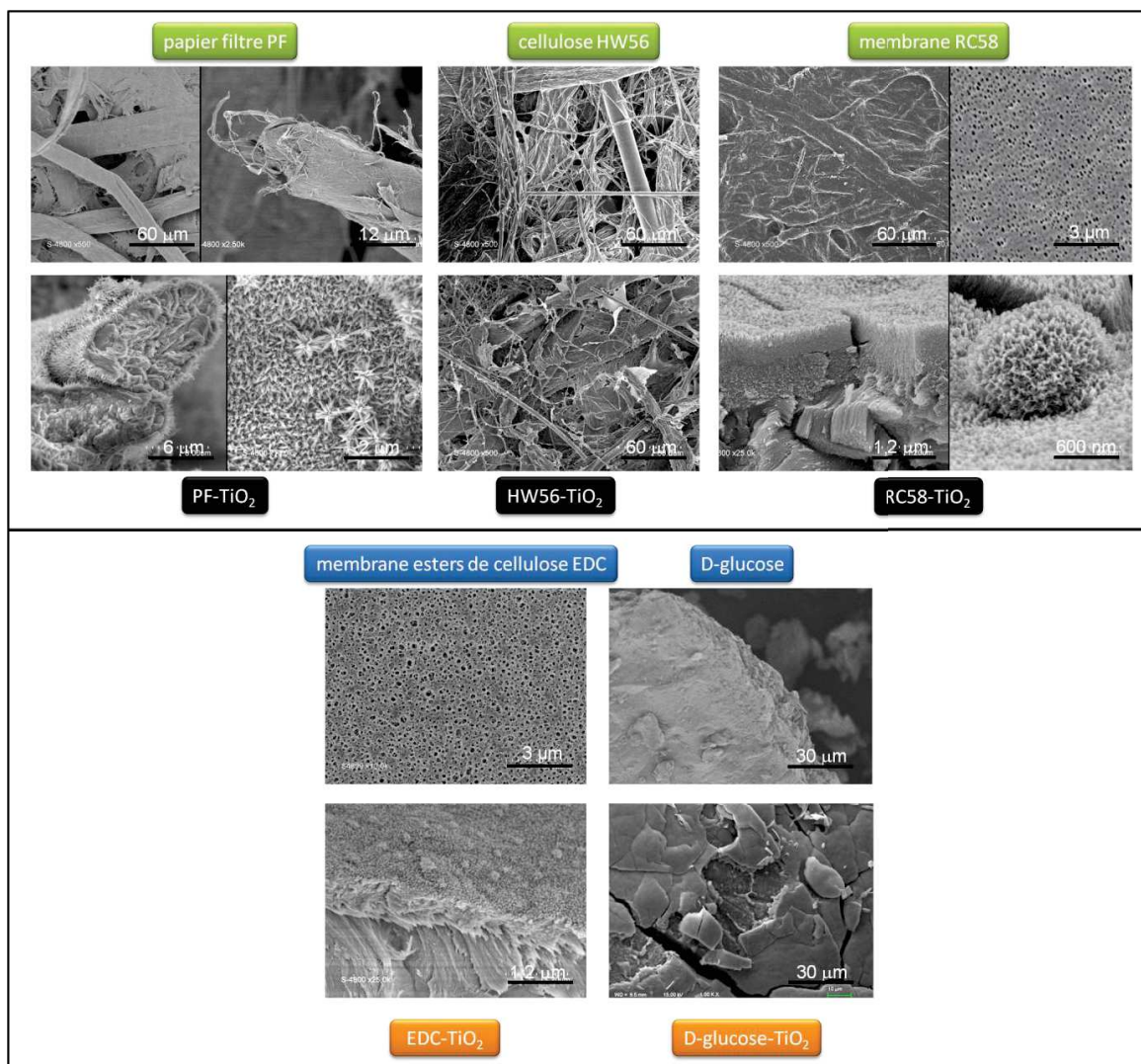


Figure V.4 : Images MEB de des différentes matières premières

Afin de mieux comprendre la morphologie du HW56-TiO₂ et ce qui pourrait expliquer une proportion si élevée après calcination, des analyses MEB en électrons rétrodiffusés couplées à une EDX (tableau V.1) du composé HW56-TiO₂ ont été réalisées. Elles indiquent entre 5 et 40 % atomique de Ti (selon les zones analysées), ce qui permet d'estimer que du TiO₂ s'est bien formé en surface. Cependant, on retrouve la présence d'autres éléments très divers comme Na, Mg, Al, Si, K, Ca probablement associés à la présence de renforts fibreux minéraux dans ce feutre. Les images MEB en électrons rétrodiffusés (figure V.5) mettent en évidence cette hétérogénéité de composition chimique.

Tableau V.1 : Analyses EDX de HW56 et HW56-TiO₂.

Echantillons	Moyenne du pourcentage atomique estimé (%)				
	O	C	Ti	Cl	Si, F, Na, Mg, Al, Ca, K, Cr, Fe, Ni, Zn, Ba*
HW56	57	30	/	< 5%	< 5%
HW56-TiO ₂	60	26	5	4	≤ 5%

*classement par quantité décroissante

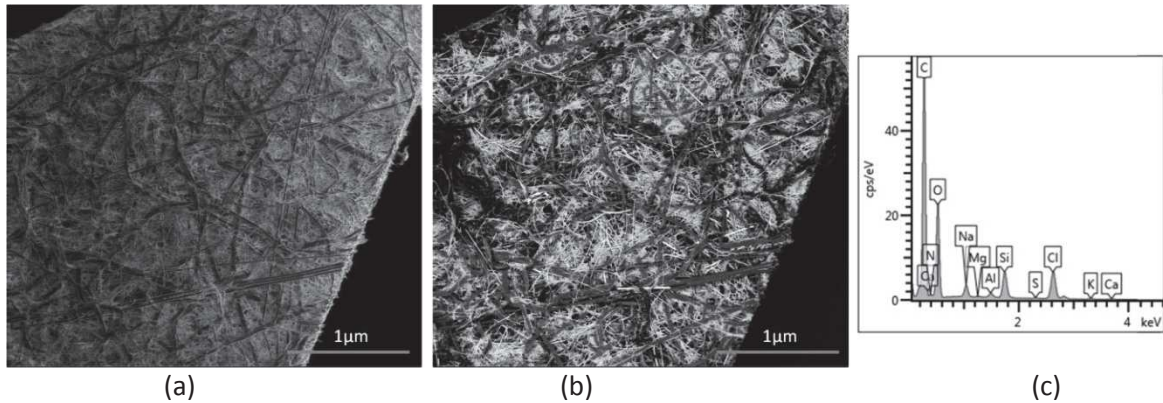


Figure V. 5 : Images MEB en électrons secondaires (a), rétrodiffusés (b) et analyse EDX (c) de HW56.

Par comparaison, les analyses sur le papier-filtre PF ne contiennent que du carbone et de l'oxygène. Après synthèse, il a été possible de faire des analyses séparées sur la partie minérale et sur le résidu cellulosique, la manipulation des papiers pour la réalisation des échantillons conduisant par endroit au détachement de la couche d'oxyde et à la mise à nue de la surface des fibres. Ainsi, l'EDX de PF-TiO₂ confirme que la croûte d'aiguilles est composée de TiO₂. Le cœur des fibres, quant à lui, est très majoritairement composé de C et O. avec un rapport C/O de 1.7 alors qu'il est théoriquement de 1.2 pour la cellulose (tableau V.2). Ceci indique sans ambiguïté une « consommation » des O de la cellulose. L'EDX indique également la présence d'un faible pourcentage de Ti et Cl (< 10 %) qui pourrait être le fait de liaisons C-O-Ti, ou de contamination par des éclats de la couche d'oxyde. Les images MEB en électrons rétrodiffusés (figure V.6) ne montrent pas d'hétérogénéité de la surface des fibres de cellulose de PF.

Tableau V.2 : Analyses EDX de PF et PF-TiO₂.

Echantillons	Moyenne du pourcentage atomique estimé (%)			
	O	C	Ti	Cl
PF	42	58	-	-
PF-TiO₂ (cœur de fibre)	36	49	9	6



Figure V. 6 : Images MEB en électrons secondaires (a) et, rétrodiffusés (b) de PF.

A partir de ces résultats du screening des supports celluloses, nous avons poursuivi notre étude en ne retenant que le papier-filtre PF et la membrane RC58 qui apparaissent comme les plus pertinents de par leur réactivité, leur disponibilité et la bonne connaissance de leurs propriétés de base. En dehors du PF qui est un support universel et représente une cellulose « pure », la membrane RC58 peut en effet être intéressante car il suffit d'une fine épaisseur de TiO_2 en surface pour que la réaction photocatalytique fonctionne, les UV ne pénétrant que sur quelques microns.

Les analyses DRX (figure V.7) pour PF sont en accord avec les diffractogrammes théoriques établis par French et al. de la cellulose I β [4]. Les trois pics observés correspondent aux plans cristallographiques de la cellulose : $2\theta = 14,8^\circ$ pour le plan (1-10), $2\theta = 16,4^\circ$ pour le plan (110) et enfin $2\theta = 22,6^\circ$ pour le plan (200) [4]. Pour RC58, les pics à $2\theta = 14,8^\circ$ et $2\theta = 16,4^\circ$ sont regroupés sous un même massif à cause d'une plus faible taille de cristallites. On retrouve le pic à $2\theta = 22,6^\circ$ pour le plan (200). Après synthèse, le diffractogramme présente un signal faible à $2\theta = 25,2^\circ$ qui peut être attribué en première approximation au signal (101) de TiO_2 anatase. Ceci n'est pas observé dans le cas de RC-58- TiO_2 , ce qui sous-entend une cristallisation plus faible de l'oxyde qui, par ailleurs est en proportion plus faible (3% en ATG). Le traitement semble profondément dégrader la cellulose : les trois pics – qui correspondent aux parties cristallines du polymère - deviennent beaucoup plus faibles et plus larges, ce qui peut se relier à une diminution du nombre et de la taille des zones cristallines.

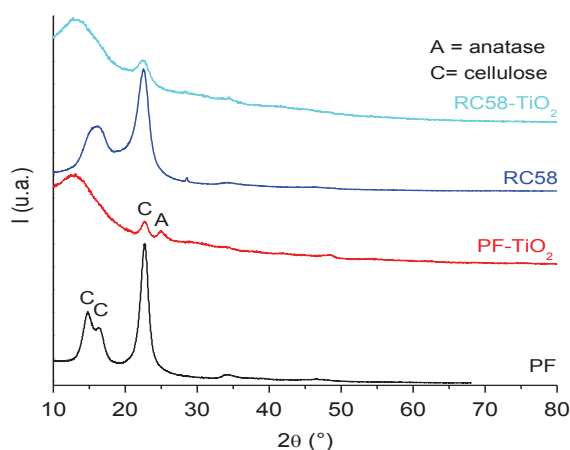


Figure V.7 : Diffractogrammes RX des composés à base de PF et RC58.

Une analyse par spectroscopie IRTF de PF- TiO_2 est présentée sur la figure V.8. Elle montre une absorption importante attribuée essentiellement à Ti-OH et à l'eau physisorbée dans les régions $3400\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ (élongation de la liaison OH) et 1633 cm^{-1} (déformation de la molécule d'eau). La présence de Ti-OH ne peut être évitée, ils résultent de l'hydrolyse des Ti-Cl résiduels lors du séchage. Les liaisons et Ti-O (et possiblement Ti-Cl) présentent plusieurs types d'absorption entre 900 et 500 cm^{-1} . La synthèse a provoqué la disparition des bandes liées aux liaisons :

- C-H avec $\nu(\text{C-H déformation hors du plan})$: 1330 cm^{-1} ; $\nu(\text{CH}_2)$: 2930 cm^{-1} et 2860 cm^{-1} ;
- C-O avec $\nu(\text{C-O-C \& C-H})$: $1146\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-O})$: $1071\text{-}1067\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-OH carbohydrates})$: 1046 cm^{-1} [5, 6].

De telles différences avec le spectre de la cellulose n'ont pas été observées lorsque celle-ci est seulement recouverte avec un dépôt sol-gel, ALD ou CVD. Ceci confirme l'hypothèse que la réaction engagée va plus loin qu'un simple dépôt [7].

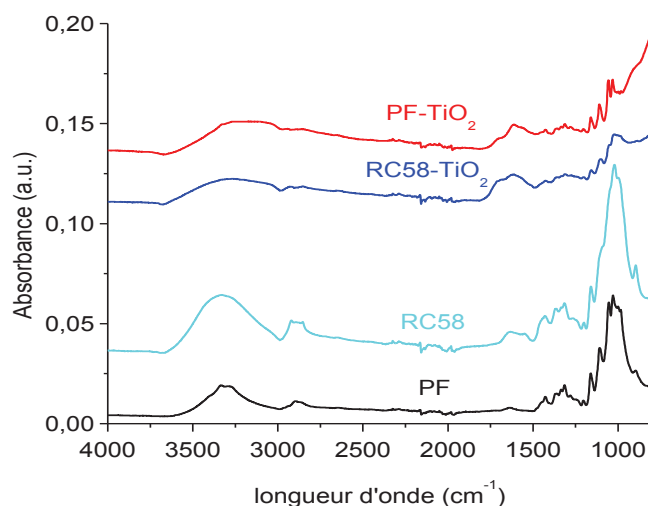


Figure V. 8 : Spectres IRTF des celluloses PF et RC58 avant et après synthèse.

Les spectres Raman des composés après synthèse (figure V.9) présentent deux zones d'absorption distinctes : l'une due à l'oxyde de titane (principalement $<800\text{ cm}^{-1}$, associée aux vibrations Ti-O) et l'autre due à la partie carbonée ($> 800\text{ cm}^{-1}$). Concernant la partie carbonée, le spectre de PF-TiO₂ montre une faible bande D centrée à 1359 cm^{-1} et une faible bande G à 1584 cm^{-1} , toutes deux attribuées au carbone. Pour des matériaux carbonés amorphes comme les nôtres, le rapport des bandes I(D)/I(G) que l'on retrouve dans la littérature [8] pour déterminer la proportion de graphite et de carbone amorphe n'est pas adapté [9, 10]. En effet, plusieurs éléments sont à prendre en compte :

- La bande G est due au graphite, au carbone organisé mais aussi pour toute double liaison sp^2 ;
- La bande D est due à la présence de carbone amorphe sp^3 mais aussi aux bords de cristallites de graphite et aux défauts ponctuels [11] ;
- Les bandes D2 et D3 sont incluses dans le massif de la bande G, elles ne peuvent être négligées qu'en cas de carbone graphitique [12, 13] ;
- La largeur des raies est inversement proportionnelle à la taille des cristallites ;
- Le rapport I(D)/I(G) est proportionnel à l'énergie du faisceau utilisé pour l'analyse [12, 14].

Par conséquent le rapport I(D)/I(G) doit être considéré seulement comme une indication de la transformation de la cellulose. Il faut ajouter que cette analyse est ici compliquée par la forte fluorescence du matériau et de la largeur très importante des signaux. À titre indicatif, nous avons déterminé une valeur du rapport I(D)/I(G) de 0,9197 pour PF-TiO₂. Malgré tout, ces résultats sont en accord avec les analyses précédentes, corroborant le processus d'altération de structure et de composition que subit la cellulose lors de la synthèse.

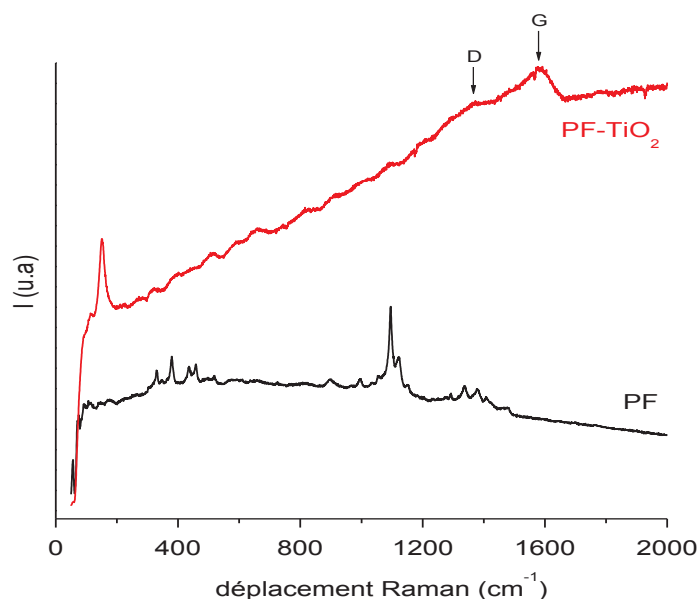


Figure V.9 : Spectres Raman de la cellulose PF avant et après synthèse.

L'analyse par RMN du ^{13}C des échantillons PF et PF-TiO₂ (figure V.10) met également en évidence une claire évolution de la cellulose. L'attribution des pics se fait en fonction des différents types de carbone à savoir le C1 vers 105 ppm, le C4 vers 90 ppm, les C2, C3 et C5 vers 75 ppm, et enfin le C6 vers 65 ppm [15]. Après la synthèse, de nouveaux massifs sont observés. Ces contributions sont en accord avec la présence de furanes et d'autres structures aromatiques [15] qui sont très similaires à celles obtenues après la déshydratation de la cellulose à des températures élevées (> 300 °C) [16] et similaires à ce qui découle de la formation de charbon au cours du processus de torréfaction pour $T > 300\text{ °C}$ [17] alors que dans notre cas, la température de réaction est seulement de 80 °C. Cette observation soutient que le processus qui se déroule lors de la synthèse utilise les oxygènes de la cellulose.

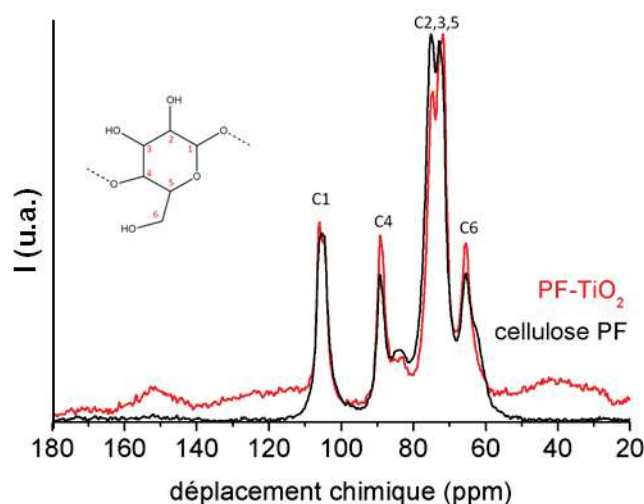


Figure V.10 : Spectres RMN du ^{13}C de la cellulose PF avant et après synthèse.

La figure V.11 présente les images MET de PF-TiO₂ mettant en évidence la présence de cristallites et de zones amorphes. La première image du cadre B correspond à la coupe perpendiculaire d'une fibre de PF-TiO₂, on y distingue bien la présence de différentes zones

cristallines. On note que l'inclusion en résine de l'échantillon puis sa découpe ont provoqué une déchirure entre la couche d'oxyde et le cœur de la fibre. L'image en électrons rétrodiffusés (cadre B, à droite) permet d'associer les zones cristallines à un numéro atomique élevé, ce qui correspond bien au TiO_2 .

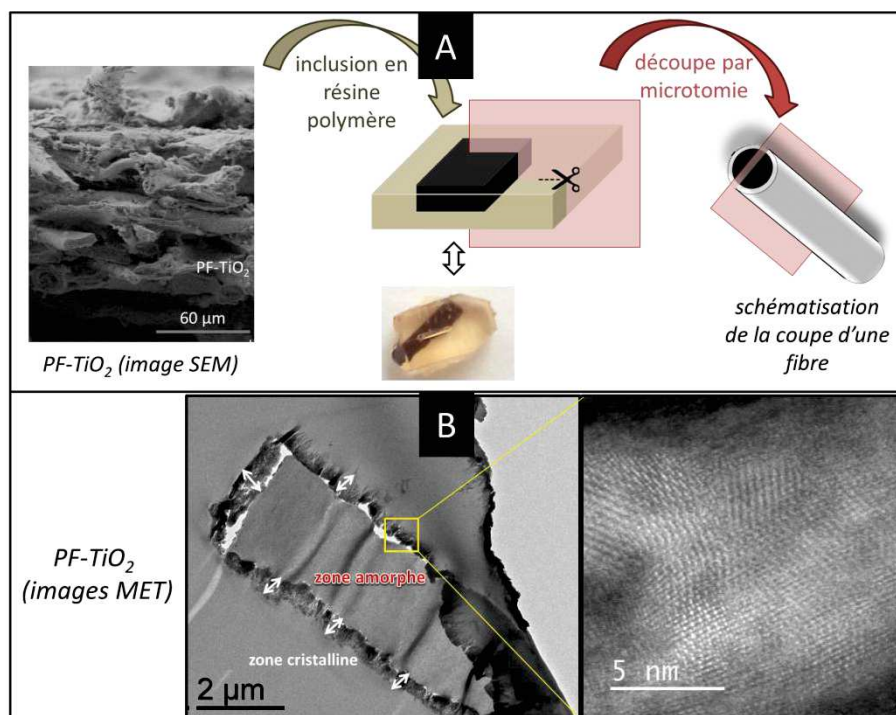


Figure V.11 : (A) Principe de l'inclusion en résine polymère et de la découpe de lamelles ultraminces par microtomie, préalablement aux observations par MET ; (B) Images par MET de PF-TiO_2 en électrons rétrodiffusés (à gauche) et en électrons secondaires (à droite).

V.1.1. Effet des conditions de synthèse

Pour compléter ces expériences et tenter d'aller plus loin dans la compréhension du processus de synthèse, nous avons exploré l'effet de certaines conditions de synthèse. Les paramètres que nous avons fait varier sont : l'acidité du milieu, le temps de réaction, la température et l'humidité de la cellulose.

- **Etude de l'influence du milieu réactionnel organique acide sur la cellulose**

Deux tests ont été réalisés afin d'identifier un rôle éventuel de deux composés : le solvant CH_2Cl_2 et HCl .

Bien que le solvant présente une assez grande inertie chimique, il était nécessaire de s'assurer de l'absence de réaction liée à la présence du solvant. Pour des conditions de synthèse standard, 7 jours à 85°C , nous avons vérifié que l'échantillon traité avec le CH_2Cl_2 seul présente un aspect très similaire au composé de départ PF et que son analyse ATG ne montre pas de modifications significatives.

L'effet de HCl a été envisagé car, comme mentionné précédemment, on observe un important dégagement de vapeur de ce composé lors de l'ouverture des autoclaves. La formation de

HCl est prévisible. Elle résulte très certainement de la réaction de TiCl_4 avec les fonctions alcool de la cellulose. Cependant une fois formé, ce composé pourrait produire ou catalyser des réactions sur la cellulose. On a en effet rappelé dans le chapitre III qu'un milieu acide favorise la déshydratation de celle-ci et que des traitements avec des acides dilués permettent de dissoudre les parties amorphes de la cellulose. C'est l'hydrolyse acide qui permet par exemple d'obtenir de la cellulose microcristalline. Diverses publications traitent aussi de la dégradation de la cellulose via des sites acides [18] et de la dégradation partielle ou totale de la cellulose par divers acides concentrés [19, 20]. Il apparaît aussi que la solubilité de la cellulose dans une solution acide augmente avec la température et qu'elle ne peut pas être régénérée à partir d'une dilution dans un acide fort, ce qui indique des profondes modifications chimiques induites sur le polymère.

Ici, le test a été réalisé sur 2,0 g de papier-filtre, plongés dans 30 mL de CH_2Cl_2 auquel on ajoute 0,5 mL d'HCl concentré, le tout dans un autoclave pendant 7 jours à 85°C. Visuellement, le papier traité dans ce milieu acide est devenu noir et cassant.

Les analyses ATG (figure V.12a) montrent que la combustion de la cellulose est totale à 600 °C et que la perte de masse se produit de manière sensiblement différente de celle d'un échantillon non traité. Il y a une similitude avec la perte de masse des échantillons après synthèse. Les analyses IRTF (figure V. 12b) montrent, quant à elles, la présence de fonctions C=C et C=O (aldéhyde) avec les bandes d'absorption à 1603 et 1708 cm^{-1} , ce qui peut être un marqueur de la déshydratation de la cellulose : l'ouverture du cycle glycosique pyranosique peut conduire à un analogue linéaire du glucose et donc à la fonction aldéhyde.

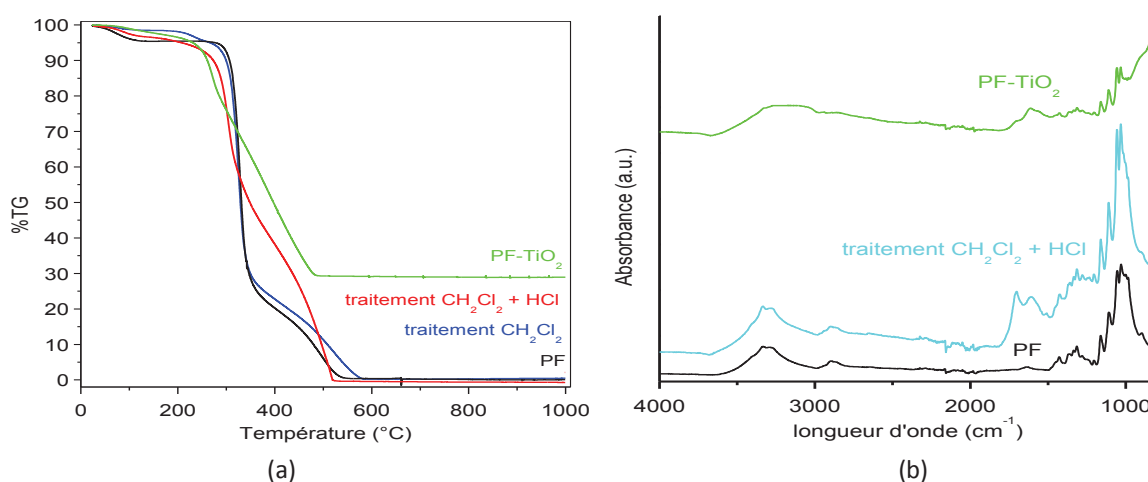


Figure V.12 : (a) Analyses thermogravimétriques et (b) spectres IRTF relatifs aux tests sur l'influence du milieu réactionnel organique sur la cellulose PF.

Un échantillon PF traité en milieu acide a été analysé par DRX (figure V.13). Il apparaît que la largeur à mi-hauteur des pics augmente et que l'intensité des pics de la cellulose diminue (pour des conditions d'analyse identiques), montrant une baisse de la cristallinité.

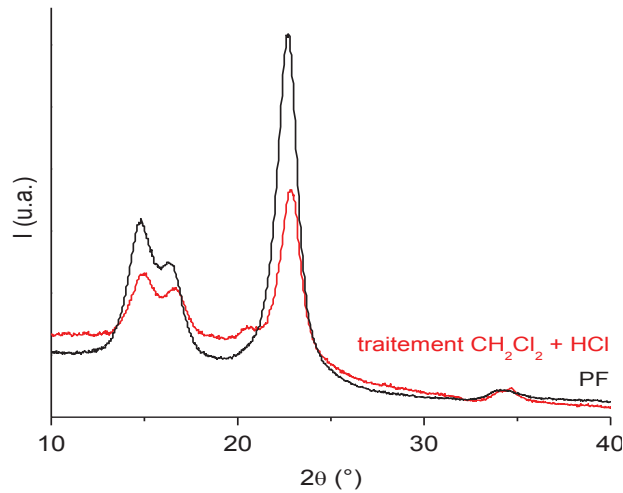


Figure V. 13 : Diffractogramme RX de la cellulose PF avant et après traitement par un solvant acide.

- **Temps de réaction**

En faisant varier le temps de réaction, nous avons pour objectif d'identifier les premiers phénomènes qui conduisent à la morphologie de l'oxyde et également voir jusqu'à quel point pouvait progresser la réaction. Ainsi, la réaction qui, dans des conditions standards, dure 7 jours, a été arrêtée après 6 h, 16,5 h, 24 h, 48 h, 72 h et 14 jours.

Visuellement, l'aspect des papiers PF ne présente pas de différences sauf pour la synthèse arrêtée à 6 h pour laquelle ils apparaissent moins cassants et bruns (figure V.14).

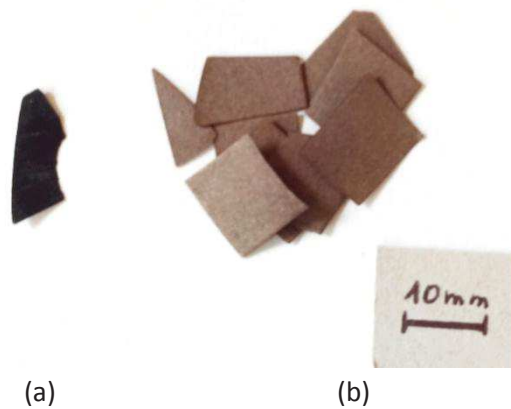


Figure V.14 : Photographies de papier-filtre PF pour une synthèse à $t > 6$ h (a) et après une synthèse à $t = 6$ h (b).

En revanche, l'analyse par MEB (figure V.15) montre la formation de petits agrégats sphériques très tôt, dès les premières heures. En augmentant le temps de réaction, les agrégats deviennent petit à petit les aiguilles que l'on a observé habituellement. À 14 jours, la morphologie en tapis d'aiguilles devient un réseau de filaments. Les étoiles, composées d'aiguilles plus ou moins formées, sont présentes dès 16h30 de synthèse. Ces étoiles peuvent être dues au détachement d'agrégats de TiO_2 , à partir desquels se forment les aiguilles dans toutes les directions de l'espace, aboutissant à la forme d'étoile.

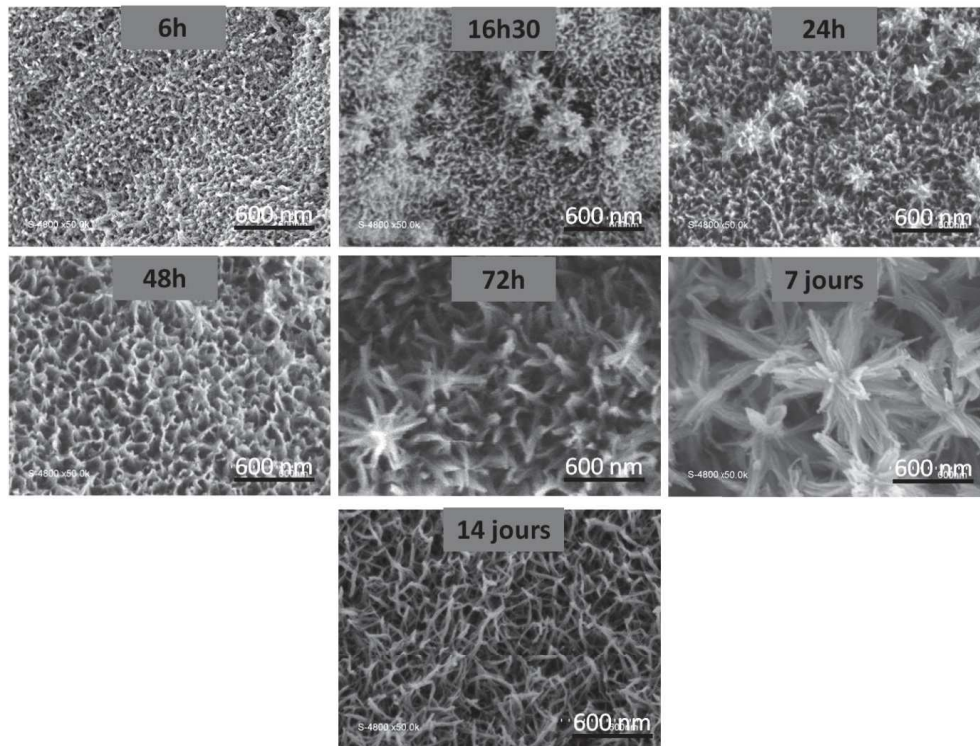


Figure V.15 : Images MEB de PF-TiO₂ pour différents temps de synthèse avant calcination.

Les analyses ATG sous air des différents échantillons (figure V.16a) sont très similaires. Seul, varie le pourcentage en oxyde à 1000 °C, qui augmente avant d'atteindre un palier. Ces informations suggèrent un phénomène limitant le processus de synthèse et l'hypothèse actuelle est qu'il se produit une densification de la partie périphérique des fibres limitant la diffusion des réactifs nécessaire à sa déshydratation et donc la poursuite de la réaction.

Enfin, les analyses DRX (figure V.16b) montrent (à conditions d'analyse comparable) une diminution des pics de la cellulose à $2\theta = 14,8^\circ$, $16,4^\circ$ et $22,6^\circ$ mais aussi une augmentation de l'intensité et une réduction de largeur du pic correspondant au pic le plus intense de l'anatase à $2\theta = 25,2^\circ$. Cela correspond bien à l'augmentation, avec le temps de synthèse, du pourcentage d'oxyde formé et à l'aspect de plus en plus dégradé de la cellulose.

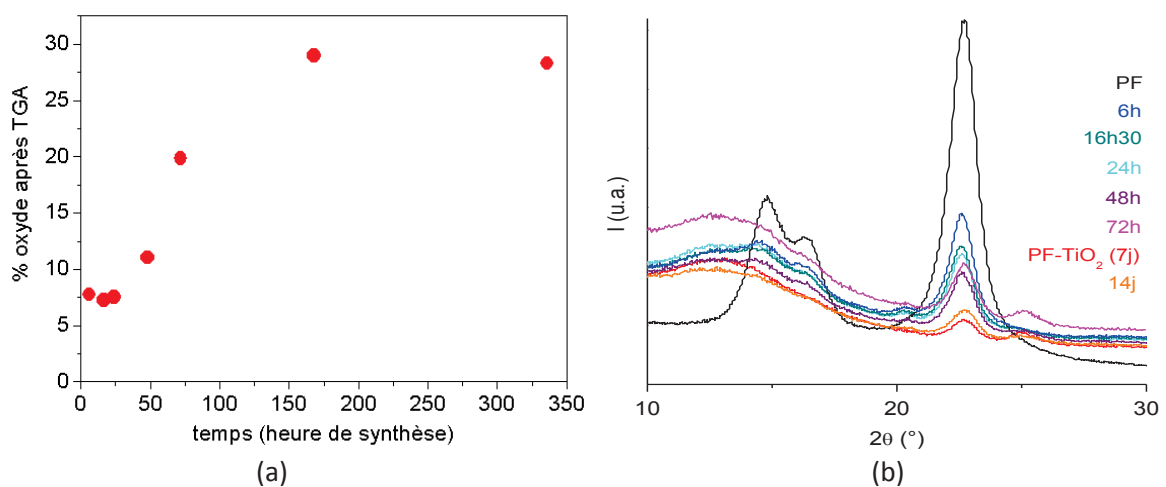


Figure V. 16 : (a) Pourcentages massiques d'oxydes en fonction du temps de synthèse déterminés par ATG pour PF-TiO₂; (b) Diffractogrammes RX de PF-TiO₂ pour différentes durées de synthèse.

Ces analyses confirment donc que, lors de la synthèse, on assiste à une dégradation de la structure de la cellulose de plus en plus poussée. Plus généralement, ces analyses confirment que la synthèse présente une limitation inhérente aux processus chimiques et à la transformation de la cellulose. Il est également intéressant de noter la sensible évolution morphologique de l'oxyde depuis les nanosphères initiales jusqu'aux en aiguilles puis aux filaments finaux.

- **Température**

Comme pour tout processus chimique, la température est un paramètre déterminant qu'il nous fallait étudier. Il a notamment été montré lors d'études préliminaires et parallèles à ce travail qu'une température supérieure à 100 °C ne permettait pas d'obtenir la morphologie en aiguilles mais des amas ressemblant à des coraux (figure V.17). Nous nous sommes intéressés, pour notre part, à l'utilisation d'une température inférieure, 60 °C et pendant 7 jours, afin de déterminer si cela pouvait jouer sur l'avancement de la réaction.

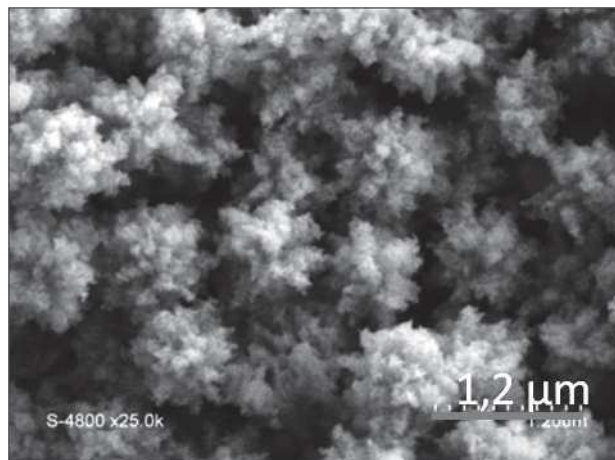


Figure V.17 : Image MEB d'une synthèse avec $TiCl_4$ et de la cellulose PF à 100 °C (obtenue par Chloé Spagna dans le cadre de son stage de DUT au CMOS en 2011).

On remarque qu'à 60 °C, le composé présente une couleur marron (figure V.18A), comme pour la synthèse à 85 °C arrêtée à 6h. Les images MEB (figure V.18B) montrent une morphologie sensiblement différente, avec notamment la présence d'aiguilles très isolées les unes des autres (environ 80 nm d'écart), similaires à celles de ronces et équitablement réparties sur la surface de la cellulose. Ces aiguilles semblent émerger d'un faisceau de cristaux recouvrant la surface de la cellulose.

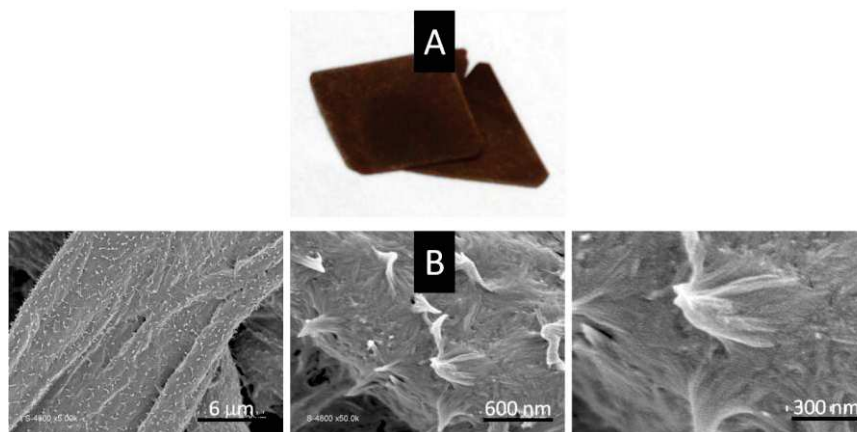


Figure V.18 : Photographie (A) et images MEB (B) du composé PF-TiO₂ synthétisé à 60 °C.

Pour cet échantillon, le taux de conversion est faible, de l'ordre de 9 % de TiO_2 après analyse ATG à 1000 °C sous air. L'analyse DRX (figure V.19) met en évidence une diminution de la cristallinité de la cellulose à 60 °C par rapport à 85 °C. Si on compare aux résultats obtenus à 85 °C – 6 h de synthèse, la cellulose cristalline est légèrement mieux conservée.

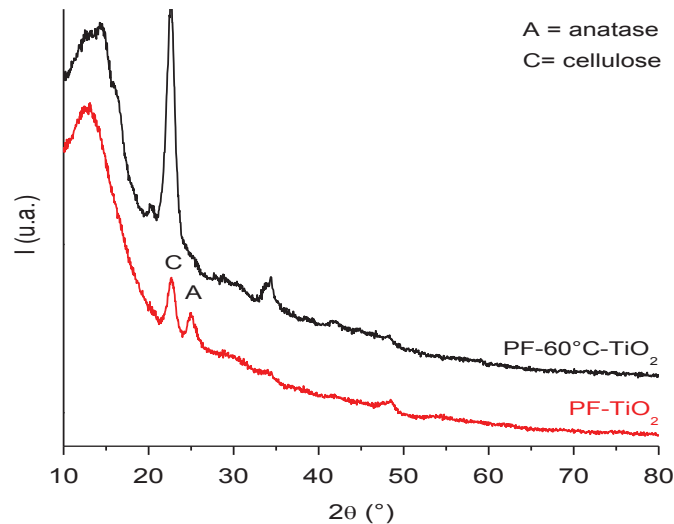


Figure V.19 : Diffractogramme X des composés PF-TiO₂ et PF-TiO₂ synthétisé à 60 °C.

Ce test nous a confortés dans l'idée de conserver une température de synthèse de 85 °C qui semble un bon compromis entre temps de réaction et taux de conversion en TiO₂.

- **Humidité**

La présence d'eau liée à la cellulose est un phénomène inévitable qu'il est important de prendre en compte concernant le processus de synthèse et l'origine de l'oxygène qui forme l'oxyde de titane. Les travaux sur le comportement thermique de la cellulose indiquent qu'il est quasiment impossible d'éliminer la couche d'eau adsorbée à la surface de la cellulose, à moins de la porter à une température pour laquelle elle commence à se dégrader. Il ne semble donc pas possible d'éviter les 1 à 3 % massiques d'eau qui sont généralement observés en ATG pour de la cellulose séchée à 80 °C pendant au moins 24 h. En revanche, s'il n'est pas possible d'abaisser cette valeur, il est possible de l'augmenter. A cet effet, de la cellulose PF a été gardée pendant 4 semaines dans une enceinte dont l'humidité relative de 76 % était obtenue par la présence d'une solution saturée en NaCl [21]. La prise en masse après ce traitement a été d'environ 1 % massique, en prenant en compte le transfert à l'air de l'enceinte à l'autoclave, ce qui correspond à 20,0 mg d'eau soit $1,11 \cdot 10^{-3}$ mol d'eau pour 2 g de papier-filtre. L'humidité relative atmosphérique était ce jour-là de 63 %.

Après synthèse, l'aspect du papier est le même que pour PF-TiO₂. En revanche, les clichés MEB de la figure V.20, font état de morphologie quelque peu différentes de celles habituellement observées avec notamment des aiguilles plus épaisses et de petites rugosités à leur surface. Cela reste cependant à prendre avec précaution compte tenu de la variabilité des échantillons.

La conversion en oxyde est aussi plus élevée qu'en conditions strictement anhydres avec 38 % de TiO₂, ce qui est supérieur à la conversion dans les conditions standard (27 %) et plus élevé que l'augmentation attendue de part la présence d'eau supplémentaire (29 %). Différentes raisons peuvent expliquer cela comme par exemple le gonflement du réseau cellulosique par l'eau

entraînant une meilleure accessibilité des réactifs, du moins en début de la réaction. Par ailleurs, nous ne parlons ici que de la conversion déterminée par l'ATG, or nous avons vu qu'elle n'était pas représentative de la totalité de la quantité de l'oxyde formé avec notamment le fait que le rendement de synthèse est difficile à déterminer en raison de l'oxyde qui se détache du papier et se retrouve dans le milieu réactionnel.

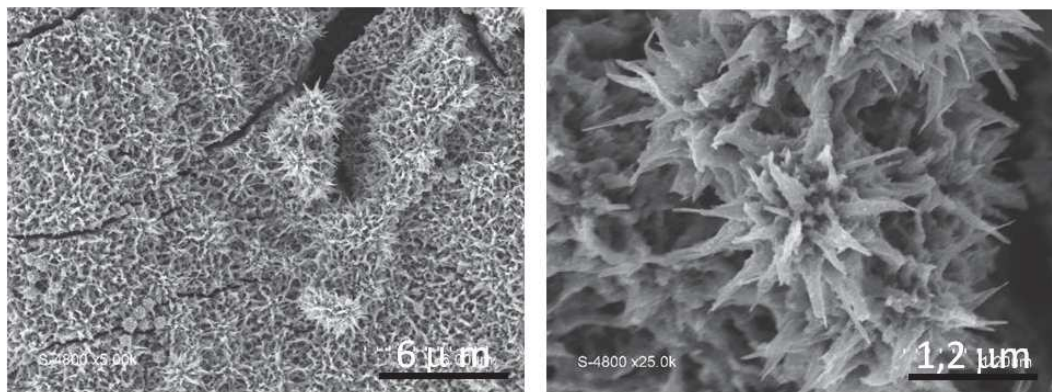


Figure V.20 : Images MEB d'un échantillon après synthèse à partir de papier PF humide.

- **Traitements chimiques préalables à la synthèse**

Différents auteurs ont montré que la présence d'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (ou carbamide) en solution n'entraînait pas de modification structurelle de la cellulose [24, 26]. Cai et al. [27] ont montré qu'en solution aqueuse, l'urée forme une épaisseur entre les chaînes de cellulose et interrompt le réseau de liaisons H. Lors de la compétition entre les molécules d'eau et celles d'urée avec la cellulose, celle-ci forme des liaisons H préférentiellement avec l'urée.

La soude, quant à elle, peut à elle seule dissoudre la cellulose à partir de solution à 7-8 % en masse, d'autant plus que la température est basse. Cependant, le degré de polymérisation baisse drastiquement et il se forme un gel résultant d'une séparation micro-phasique [27]. Jiang et al. [26] ont montré que les ions Na^+ et OH^- interagissent tous les deux avec la cellulose. L'une des conséquences les plus connues du fort impact de la soude est la mercerisation (cf. Chapitre III) qui modifie la structure cristalline de la cellulose. Celle-ci passe d'un arrangement parallèle à anti-parallèle. Okano et al. [28] ont proposé comme mécanisme un phénomène d'interdigitation des microfibrilles adjacentes qui, suite à la rupture des liaisons H, peuvent pivoter librement dans la solution (i.e. encastrement des replis les uns dans les autres) [29]. La mercerisation commence à partir de 9-10 % de soude, ce qui implique qu'il faut une quantité de soude minimum pour casser suffisamment de liaisons H et ainsi avoir le changement d'orientation [30] (figure V.21).

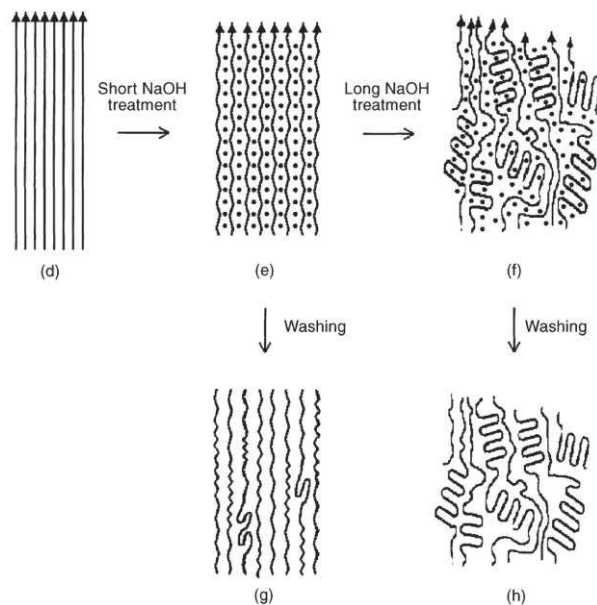


Figure V.21 : Possible mécanisme de réarrangement de la cellulose lors de la mercerisation [31].

Il existe une littérature abondante et très phénoménologique sur le traitement de la cellulose par un mélange de soude et d'urée, dont la principale application est la dissolution de ce polymère pour le régénérer [24-26]. Dans le mélange NaOH/urée/cellulose, l'urée facilite la dissolution et la dispersion de la cellulose ce qui permet d'éviter la formation d'un gel et limite la baisse du degré de polymérisation [24, 26]. Jiang et al. [26] ont montré que cela était rendu possible par la formation de complexes entre les ions OH^- et l'urée puis de clusters cellulose–NaOH–urée– H_2O (aussi appelés complexes d'inclusion par les auteurs), notamment à basse T ($< 10^\circ\text{C}$).

Pour notre part, nous avons considéré séparément le traitement de la cellulose par l'urée et par la soude. Dans ce dernier, l'idée était de montrer l'effet de la structure cristalline de la cellulose sur le processus de synthèse, le traitement par la soude permettant d'accéder à une cellulose de type II. Le traitement à l'urée était orienté vers la possibilité de réaliser un dopage du TiO_2 [22, 23].

Pour le traitement à l'urée, la cellulose PF est simplement trempée dans une solution d'urée à 10 % massique à température ambiante pendant 24 h puis séchée à l'air libre (PF-urée). Dans le second cas, PF est trempé dans une solution de soude à 20 % massique à température ambiante pendant 2 h puis rincé (PF-NaOH). Les papiers « imprégnés » sont ensuite convertis en TiO_2 dans les conditions habituelles conduisant aux échantillons PF-urée- TiO_2 et PF-NaOH- TiO_2 . Dans ce dernier cas, il faut mentionner la nécessité de rincer à l'eau distillée les échantillon après synthèse pour en éliminer des cristaux de NaCl qui sont formés.

Après imprégnation au NaOH, une analyse DRX permet de confirmer la transformation de la cellulose I β en cellulose II avec les pics à $2\theta = 12,4^\circ$, $20,3^\circ$ et $22,2^\circ$ (figure V.22). Le pic à $2\theta = 28,4^\circ$ correspond au carbonate de sodium. Il est possible que celui-ci se soit formé lors du séchage ou suite à un mauvais rinçage. Les analyses MEB et ATG sont identiques.

Après synthèse, les papiers PF-NaOH- TiO_2 ont le même aspect que PF- TiO_2 , les clichés MEB et les analyses ATG sont aussi identiques. La DRX, la seule différence notable se situe sur l'analyse DRX (figure V.22) avec l'absence des pics de la cellulose. L'intensité des pics étant faible sur cet échantillon, il est probable que les signaux de la cellulose II soient noyés dans le bruit de fond.

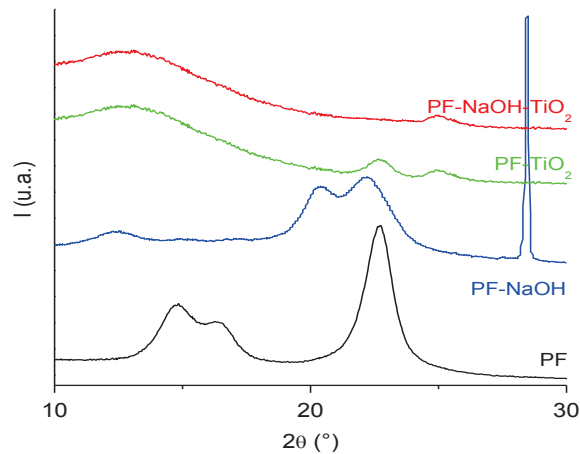


Figure V. 22 : Diffractogramme RX de la cellulose PF avant et après imprégnation à la soude.

Visuellement, l'imprégnation à l'urée n'entraîne que l'apparition d'une croûte jaunâtre, que l'on suppose être de l'urée séchée. D'un point de vue morphologique, l'urée semble se placer de façon homogène entre les fibres de cellulose, celle-ci prenant un aspect plus « soudée » (figure V.23A). Après synthèse, les papiers PF-urée-TiO₂ sont bleu clair (figure V.24A) et la morphologie observée par MEB (figures V.23B et V.24B et C) est radicalement différente de PF-TiO₂ : les aiguilles se sont transformées en un réseau de dentelle très fine et aérée. Les images en électrons rétrodiffusés nous permettent de localiser l'azote uniquement sous la couche d'oxyde. Par contre, après calcination, on ne retrouve aucune trace d'azote, même par analyse élémentaire. Il n'y a donc pas de dopage. Les clichés MET (figure V.24D) sont aussi très différents et ne présentent plus ces aiguilles ou étoiles. La surface spécifique BET a, par ailleurs, diminué : après calcination, elle est de 18 m²/g contre 48 m²/g pour la synthèse sans urée.

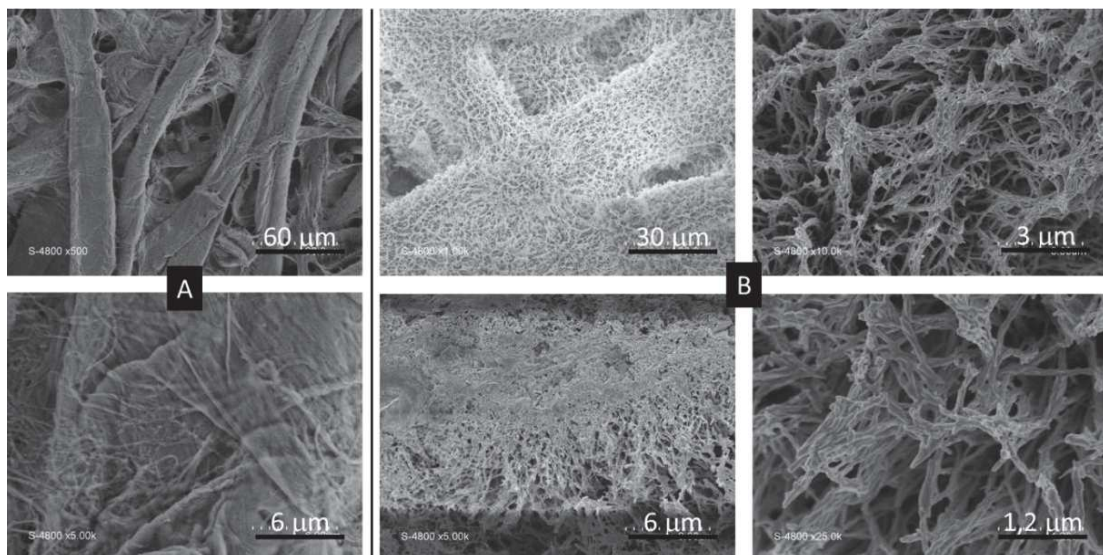


Figure V. 23 : Images MEB de PF-urée (A) et PF-urée-TiO₂ (B)

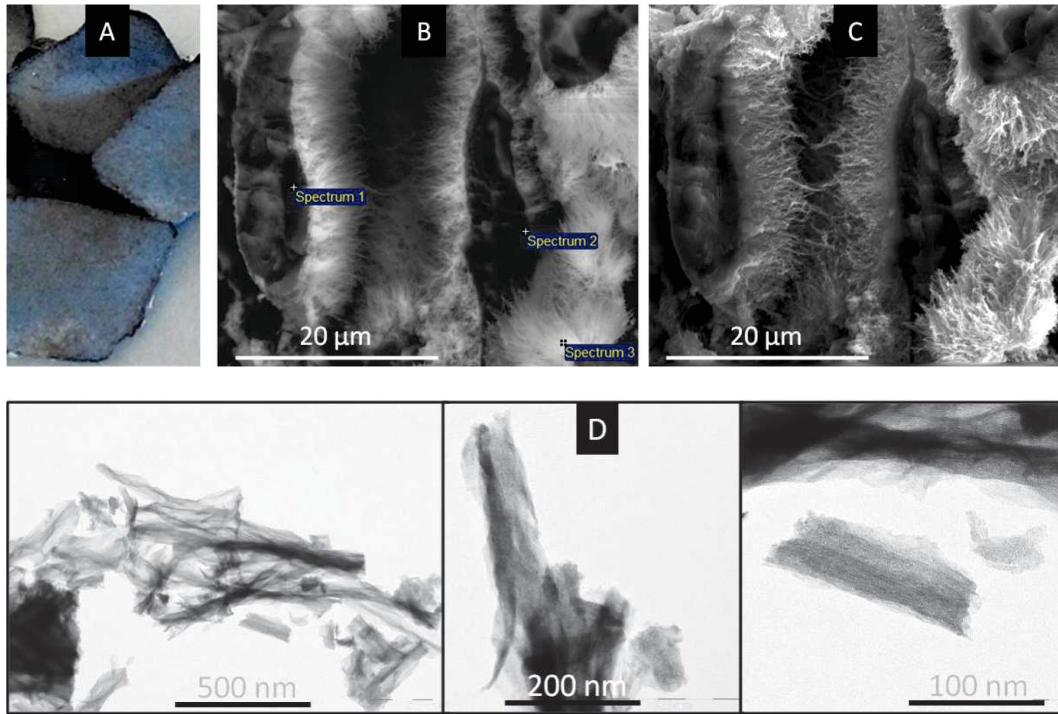


Figure V. 24 : Photographie (A) ; images MEB de PF-urée-TiO₂ en électrons secondaires (B), n électrons rétrodiffusés (C) et en MET (D)

L'analyse ATG (figure V.25a) montre une dégradation légèrement différente pour PF-urée par rapport au papier-filtre seul, avec notamment une perte de masse entre 200 et 300°C qui pourrait correspondre à la décomposition de l'urée déposée/absorbée. Cette dégradation se termine aussi à une température plus élevée. Après synthèse, la différence entre PF-urée-TiO₂ et PF-TiO₂ se situe à plus haute température avec une température de fin de décomposition nettement plus haute pour PF-urée-TiO₂ : ceci pourrait être le fait de la couche d'oxyde qui, dans ce cas, limiterait plus efficacement la diffusion de l'air jusqu'au résidu cellulosique. L'analyse par DRX, quant à elle, ne met pas en évidence de différences significatives (figure V.25b).

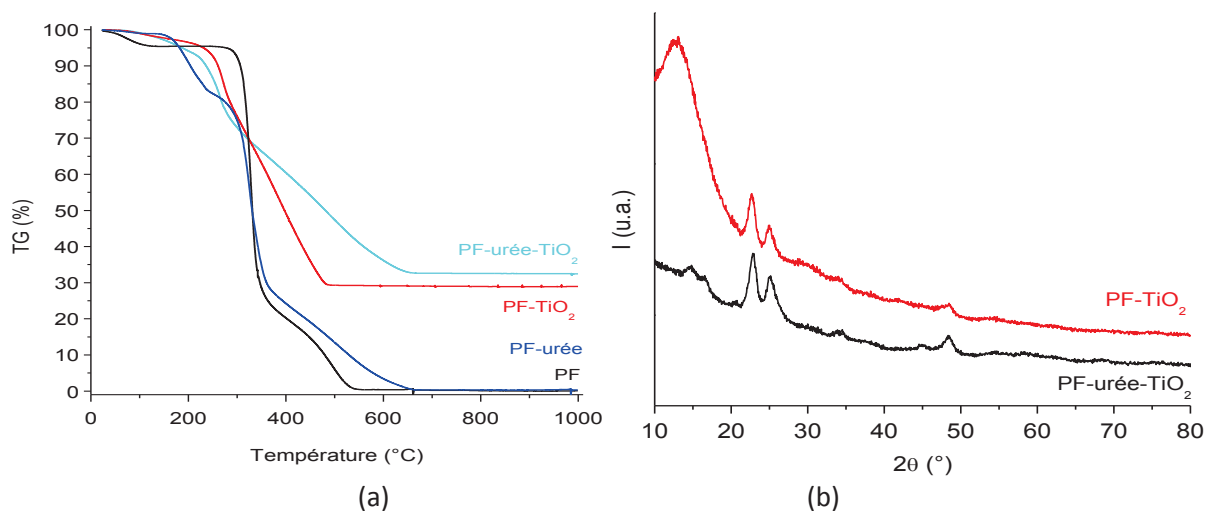


Figure V. 25 : Comparaison des thermogrammes ATG de PF et PF-urée avant et après synthèse (a) et diffractogrammes R X de PF-TiO₂ et PF-urée-TiO₂ (b).

De ces tests, nous retenons que le type de cellulose et sa structure cristalline, ne semblent pas avoir d'effet sur le processus de synthèse et la morphologie de l'oxyde. Nous n'observons pas non plus la formation de titanate de sodium, ce qui était potentiellement possible dans le cas du traitement par la soude.

En revanche, l'imprégnation par l'urée a un impact très important sur la morphologie de l'oxyde et la dégradation thermique de la partie cellulosique. Si ce traitement ne permet pas le dopage de l'oxyde, il introduit l'idée qu'une pré-imprégnation de la cellulose peut être un moyen de moduler la croissance de l'oxyde.

V.1.2. Bilan sur le processus de synthèse

Malgré la simplicité de la réaction globale mise en jeu, les mécanismes chimiques impliqués et les morphologies observées se révèlent très complexes. Le résidu cellulosique ne peut pas être directement comparé à ce qui est généralement obtenu par traitement solvothermal ou thermique [32-34] car les conditions expérimentales sont très différentes. Si on tente de résumer les différents éléments mis à jour par notre étude, il apparaît que la formation de dioxyde de titane peut avoir plusieurs origines possibles.

La quantité d'eau résiduelle dans la cellulose après séchage doit d'abord être considérée. Elle n'est pas suffisamment importante pour expliquer le pourcentage de conversion en TiO_2 . La teneur en eau estimée par ATG est de 2-3 % en masse, ce qui peut conduire à la formation de 5-6 % en masse de TiO_2 . Or, la proportion massique de TiO_2 dans PF- TiO_2 , mesurée par ATG, est d'environ 27 % en masse, ce qui est un minimum compte tenu du précipité qui se forme en dehors de la couche recouvrant la cellulose, et dont la proportion n'a pu être estimée clairement à ce jour. Cela suggère que plus de 80 % du TiO_2 a besoin d'un fournisseur d'oxygène autre que l'eau moléculaire adsorbée.

Il faut aussi considérer la déshydratation par condensation de la cellulose est un processus connu pour se produire à 200 – 250 °C pour la cellulose pure et à 180 - 190°C en présence de sels métalliques tels que MgCl_2 , ZnCl [35-38] ou RuCl_3 [39]. La présence du HCl produit par la réaction entre TiCl_4 et les fonctions alcool est également importante à prendre en compte puisque qu'elle est connue pour favoriser cette déshydratation (notamment dans le cas du glucose) et que l'on a montré précédemment que ce composé avait un effet sur la synthèse. De plus, lorsque la synthèse est effectuée avec $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$ au lieu de TiCl_4 , la formation de TiO_2 est limitée à moins de 0,5 % (test réalisé par M. Aurélien Henry dans le cadre de sa thèse de doctorat en cours de réalisation dans l'équipe "Chimie Moléculaire et Organisation du Solide" de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier). Enfin, les analyses élémentaires, IRTF et Raman du composé PF- TiO_2 après synthèse sont en accord avec une transformation profonde de la cellulose et la formation d'un résidu carboné produit par déshydratation. Deux composés, présents lors de la réaction, peuvent produire la déshydratation : d'une part le HCl comme déjà mentionné, mais également le TiO_2 comme cela a été montré dans des travaux en milieu aqueux à une température de 80°C sur du glucose qui est converti en HMF [40, 41]. Enfin, des espèces de type acide Lewis à base de titane peuvent également activer la liaison C-OH et catalyser le processus de déshydratation, par analogie avec ce qui a été montré sur les sels de $\text{Mg}(\text{II})$ et $\text{Zn}(\text{II})$.

Un autre point important est la morphologie du TiO_2 , complètement différente de ce qui est obtenu par *biotemplating* de cellulose [42-44]. La compréhension de ce phénomène est difficile étant donné les conditions expérimentales qui en limitent son analyse en cours de synthèse. La réaction semble créer initialement des particules fines et allongées qui s'épaississent avec le temps de réaction. Des morphologies similaires obtenues dans la littérature sont expliquées par adsorption d'ions sur certaines faces, créant une orientation privilégiée lors la croissance des cristaux [45-47]. Dans le cas de la formation d'oursins de TiO_2 par Xiang et al. [48], le mécanisme n'est pas de type *growth assembly* (croissance des nanofils puis assemblage) mais de type nucléation, assemblage, dissolution et recristallisation. Cette morphologie particulière dépend des quantités de réactifs et de la température. En effet, trop peu de TiCl_4 conduit à un milieu moins acide, l'hydrolyse est alors trop rapide pour induire cette recristallisation. A contrario, un milieu trop acide empêche l'étape d'assemblage des microsphères, seuls des nanofils sont obtenus.

En regroupant toutes ces données, on peut émettre l'hypothèse suivante : TiO_2 est partiellement produit par la réaction de TiCl_4 et de l'eau moléculaire physisorbée en même temps qu'il réagit avec les fonctions alcools de surface des fibrilles de la cellulose. Cette réaction engendre la formation d' HCl , qui va favoriser le phénomène de déshydratation, mais aussi d'une première épaisseur de TiO_2 , qui limite le contact et la diffusion de TiCl_4 avec et à travers la cellulose. Pourtant, la réaction se poursuit avec formation d'oxyde et déshydratation de la cellulose. Ce dernier phénomène entraîne la libération d'eau in situ au sein de la structure cellulosique, et sa diffusion vers la surface où elle peut être consommée par réaction avec le chlorure métallique. Ce cas présente des similitudes avec le processus de croissance des formations appelées « fleurs de glace » que l'on peut trouver dans la nature en hiver [49, 50]. Ce phénomène n'a lieu que sur certaines plantes et fonctionne comme suit : l'eau diffuse par capillarité au sein de la plante à partir du sol et arrive en surface où elle gèle (figure V.26). Ensuite, l'eau qui continue d'arriver fait croître les aiguilles. L'idée ici est que l'eau est produite sous la couche de TiO_2 , diffuse au travers de la cellulose et fait pousser les aiguilles d'oxyde (figure V.26). La morphologie observée est bien le résultat d'une croissance anisotrope du solide car celui-ci est alimenté par une interface. Cette situation pourrait être celle que l'on rencontre dans notre réacteur.

Les différentes analyses mettent en évidence une consommation des oxygènes de la cellulose, une perte de cristallinité de celle-ci, la formation de structures aromatiques et de liaisons de type sp^2 . La réaction semble avoir eu lieu entre Ti-Cl_4 et les fonctions $-\text{OH}$ du polymère, ce qui correspond à un processus de déshydratation. Cette conclusion correspond à l'aspect noir et plus cassant de la cellulose après synthèse. L'ajout d'urée, qui sépare les chaînes de cellulose, aboutit à une morphologie différente, et une plus grande conversion en oxyde. On peut donc penser que l'accessibilité des chaînes aux réactifs joue un rôle important.

La synthèse de TiO_2 présentée dans cette étude a permis d'aboutir à une morphologie intéressante. Cependant, afin d'avoir la meilleure activité photocatalytique possible, il faut faire cristalliser le TiO_2 en grande majorité amorphe, c'est pourquoi une étape de traitement thermique est nécessaire. Nous avons décomposé ces traitements en plusieurs catégories : les traitements à haute température sous air (calcination), sous argon (pyrolyse), à basse température sous air et les traitements hydrothermaux par micro-ondes (MW).

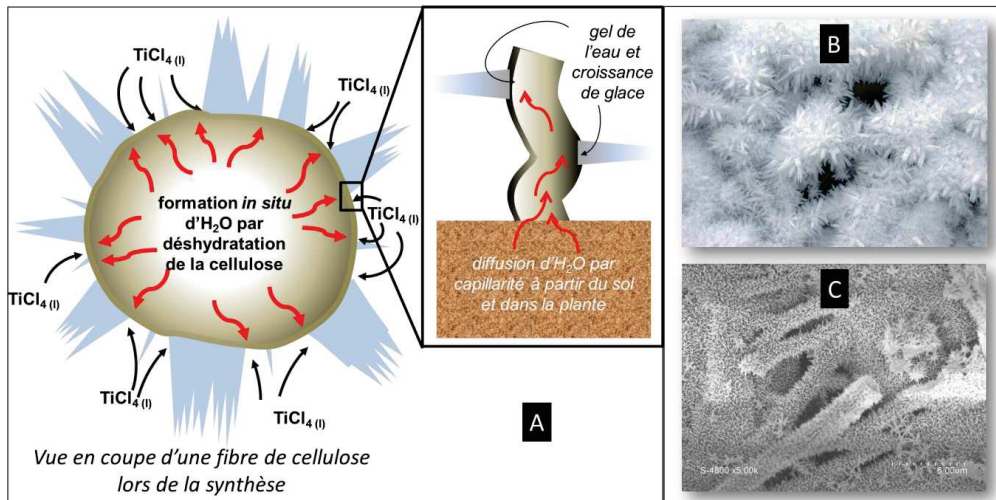


Figure V.26 : Schéma de la diffusion de l'eau dans le processus de formation des « fleurs de glace » (A) ; photographie de fleurs de glace (B) ; Image MEB de PF-TiO₂ (C).

V.2. TiO₂ purs obtenus par calcination

La calcination du composite cellulose-TiO₂ est la dernière étape de la préparation des matériaux à base de TiO₂ pur. Les paramètres de ce traitement peuvent largement déterminer l'activité photocatalytique des matériaux obtenus. La température est le paramètre principal, et notre choix s'est porté sur l'étude de la calcination du composite PF-TiO₂ à des températures variant de 600 °C à 900 °C. Un schéma résumant les opérations successives est disponible sur la figure V.27.

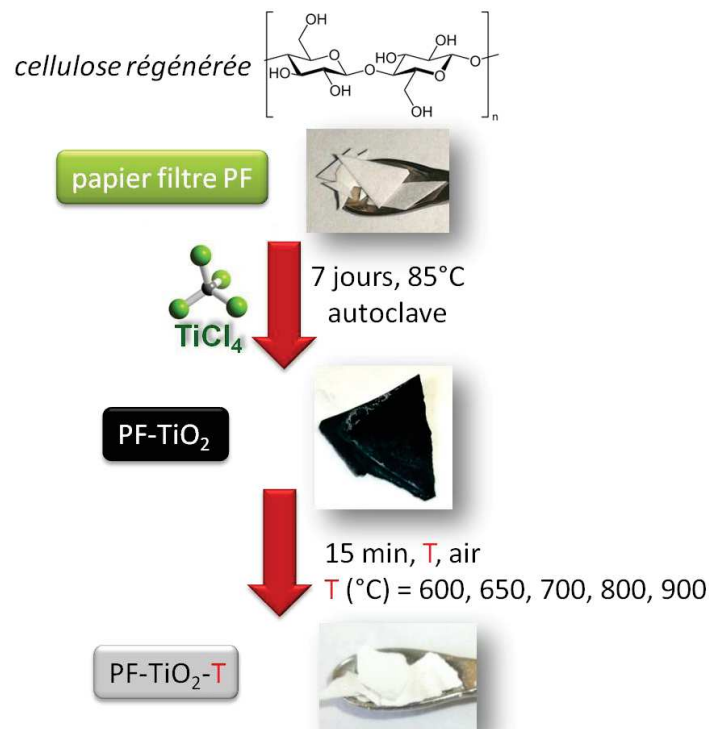


Figure V.27 : Schéma récapitulatif des opérations successives pour la préparation du composé PF-TiO₂-650.

V.2.1. Structures et microstructures

Ces calcinations du résidu cellulosique conduisent à des matériaux PF-TiO₂-T blancs et très fragiles, qui se réduisent en poudre très facilement. A l'échelle microscopique, les images MEB (figure V.28) indiquent que la morphologie en aiguilles et en étoiles n'a pas été modifiée de manière significative, et cela quelle que soit la température de calcination. Il en est de même pour ce que l'on peut observer en MET (figure V.29). Si un frittage du matériau s'opère, il n'est pas détectable par ces techniques.

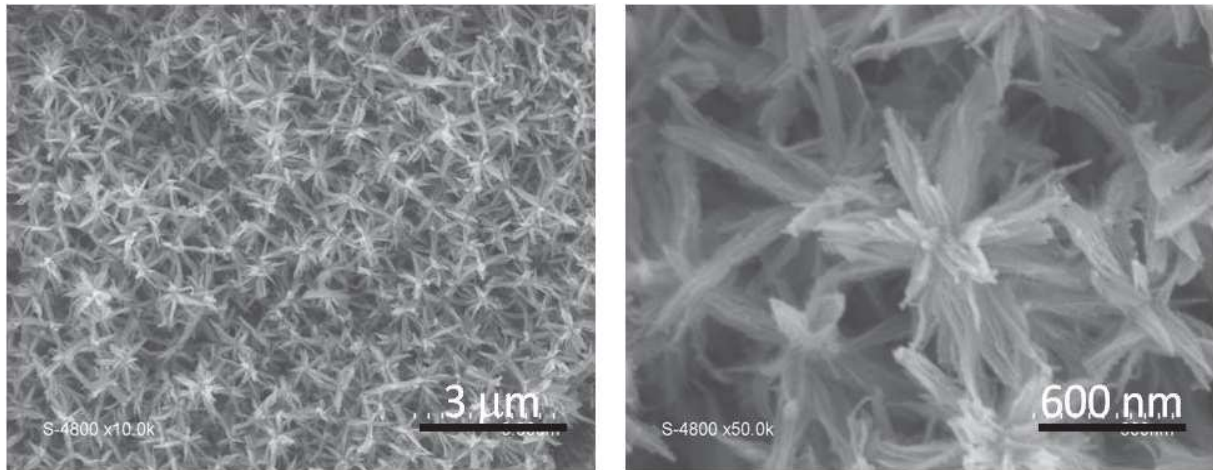


Figure V.28 : Images MEB du composé PF-TiO₂-650.

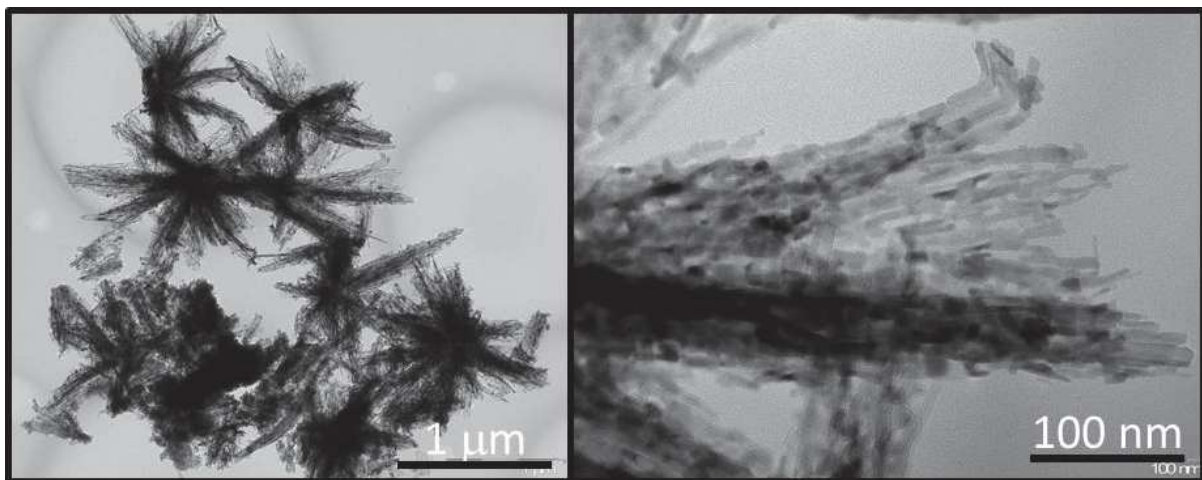


Figure V.29 : Images MET du composé PF-TiO₂-650.

L'analyse par DRX (figure V.30) met en évidence la présence de la phase anatase (avec le pic (101) à $2\theta = 25,30^\circ$) jusqu'à 600 °C, la phase rutile n'apparaissant qu'à partir de 650 °C avec le pic (110) à $2\theta = 27,44^\circ$. À partir de cette température, le pourcentage de phase anatase décroît au profit de la phase rutile mais cette phase reste présente jusqu'à 900°C (tableau V.3). La comparaison avec la littérature indique une température relativement haute pour la formation de la phase rutile, habituellement observée vers 550 °C [51] mais aussi une persistance de la phase anatase à relativement haute température.

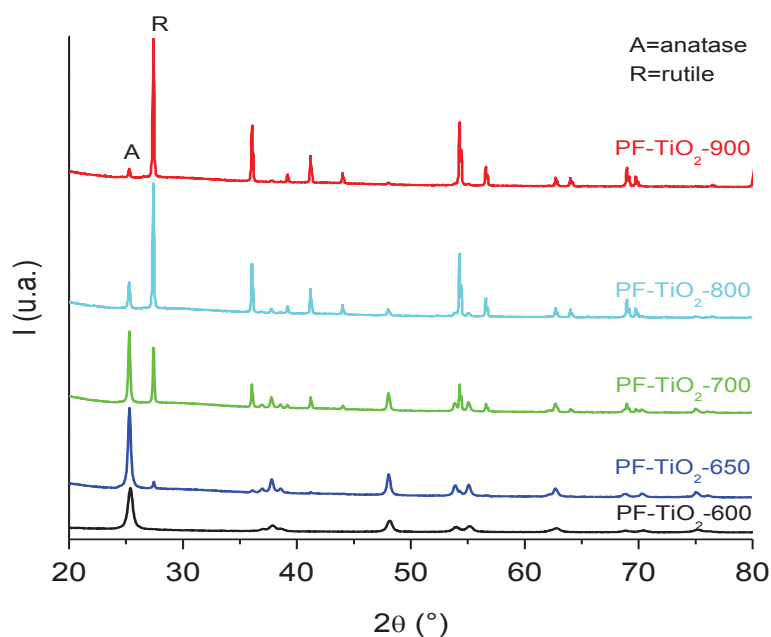


Figure V.30 : Diffractogrammes RX de PF-TiO₂ après calcination à différentes températures.

En appliquant la relation de Scherrer [52] et en mesurant l'élargissement des raies à mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses - (101) et (200) pour l'anatase et (110) et (101) pour le rutile -, il est possible d'estimer la taille respective des cristallites des deux phases sur l'hypothèse de cristallites sphériques. On note ici peu de différences (par rapport à l'incertitude de mesure) sur les tailles de cristallites déterminées à partir de la largeur à mi-hauteur de pics relatifs aux plans de chaque phase. Nous considérerons donc une taille moyenne des cristallites isotropes et les valeurs moyennes obtenues sont reportées dans le tableau V.3. Elles sont par ailleurs en accord avec les tailles déterminées pour les entités élémentaires visibles sur les images MET (figure V.29), même si la forme de ces entités est plutôt allongée (facteur de forme élevé). Il semble donc que les nano-objets allongés observés par MET soient en fait des nanocristallites de TiO₂. Dans ce même tableau V.3, sont également reportées les valeurs de surface spécifique BET déterminées par des mesures d'adsorption d'azote. Ces surfaces spécifiques sont du même ordre de grandeur que celle de la poudre P25. À partir des valeurs de surface spécifique, un diamètre équivalent des sphères solides denses non agrégées peut être calculé (tableau V.3). Il apparaît que ces valeurs sont significativement plus grandes que les dimensions de cristallites d'anatase : ceci peut être expliqué par une agrégation des cristallites induisant une perte de surface accessible à l'azote par rapport aux nano-objets non agrégés ou bien que les cristallites ne sont pas sphériques.

Tableau V.3 : Données structurales et microstructurales extraites des analyses DRX et BET pour les échantillons PF-TiO₂, calcinés ou non calciné et pour la poudre P25.

Echantillon	Rapport massique anatase/rutile	Taille de cristallites anatase/rutile (nm)	Surface BET (m ² /g)	Diamètre équivalent des particules calculé à partir de la surface BET (nm)
P25	85 / 15	23 / 32	46	28
PF-TiO ₂	100 / 0	14 / 0	29	30
PF-TiO ₂ -600	100 / 0	21 / 0	47	30
PF-TiO ₂ -650	86 / 14	38 / 46	14	101
PF-TiO ₂ -700	48 / 52	54 / 94	11	129
PF-TiO ₂ -800	12 / 88	63 / 97	5,2	273
PF-TiO ₂ -900	4 / 96	78 / 108	3,5	405

La mesure de l'absorption UV-visible sur nos échantillons solides a permis de déterminer leur largeur de bande interdite E_g (*band gap*) et ainsi d'accéder aux premières informations sur le domaine spectral pour une activité photocatalytique. A partir du spectre d'absorbance déduit du spectre de réflectance et en utilisant la formule de Kubelka-Munk (Cf. Chapitre IV), on trace la courbe de Tauc qui permet de déterminer E_g (figure V.31). Les valeurs sont toutes égales à $3,1 \pm 0,1$ eV et compatibles avec les valeurs données dans la littérature pour TiO₂ anatase (cf. chapitre II). On notera que le tracé de la tangente à la courbe peut être litigieux. En cas de doute, la tangente a été tracée sur la partie haute de la courbe comme c'est généralement le cas. Le calcul de la tangente à la courbe se révèle impossible pour le composé brut en raison de sa trop grande absorbance dans l'UV et le visible, il n'est pas possible de séparer l'absorption du rayonnement par l'oxyde.

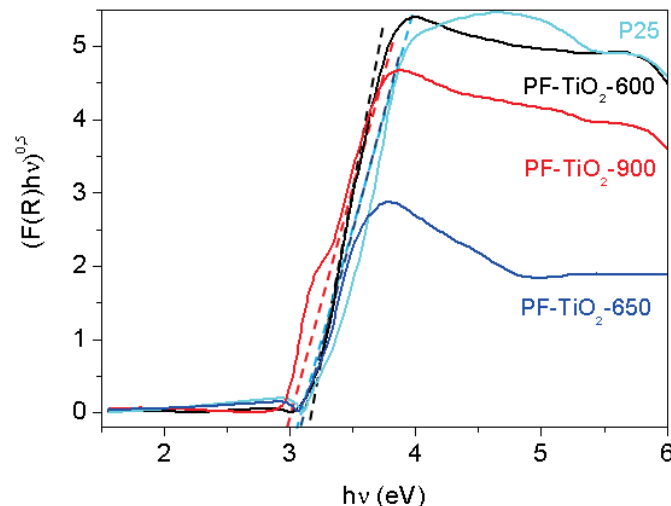


Figure V.31 : Courbes de Tauc de certains échantillons pour les échantillons PF-TiO₂ calcinés et pour la poudre P25.

Enfin, on notera, dans la perspective des performances photocatalytiques, que les échantillons présentent différents rapports anatase/rutile avec notamment PF-TiO₂-650 qui présente un rapport massique anatase/rutile équivalent à celui de la poudre P25. On rappelle ici que la poudre P25 est également synthétisée à partir de chlorure de titane dans la flamme d'un chalumeau

oxydrique à très haute température (jusqu'à 2400 °C) [53]. Sa très grande efficacité a été attribuée à un nombre limité de recombinaisons électron-trou qui serait favorisé par les interactions entre anatase et rutile au niveau nanoparticulaire [54, 55].

V.2.2. Performances photocatalytiques sur le phénol

Des tests en réacteur « batch » ont été réalisés avec le phénol. Les performances photocatalytiques des échantillons PF-TiO₂ calcinés à différentes températures et celle de la poudre P25 sont résumées dans le tableau V.4 et la figure V.32. Après une heure de mise en équilibre dans le noir, la solution de phénol sans laquelle le photocatalyseur est maintenu en suspension par agitation, est irradiée pendant 2 h sous rayonnement UV-A. Des prélèvements, effectués toutes les 15 minutes et analysés par HPLC-UV, permettent d'établir les courbes de photodégradation du phénol (figure V.32).

En accord avec de nombreuses autres études [56], le phénol s'adsorbe très peu lors de la phase de mise en équilibre (partie grisée sur la figure V.32). La calcination de PF-TiO₂ conduit clairement à une augmentation de l'activité photocatalytique. Pour le produit brut de synthèse PF-TiO₂, la faible efficacité peut être attribuée à la faible cristallinité de la phase TiO₂ et à la faible proportion d'oxyde (25 %) en dans cet échantillon alors que la masse totale d'échantillon rajoutée est maintenue constante. Il faut aussi noter la contribution de la phase carbonée à l'absorption du rayonnement UV comme facteur de limitation des performances photocatalytiques. Les échantillons calcinés ont une efficacité inférieure à celle de la poudre P25, bien que très proche dans le cas de l'échantillon PF-TiO₂-650. On note que sa composition cristalline est quasi-similaire à celle de la poudre P25 tout en ayant une surface spécifique beaucoup plus faible, ce qui est liée à une plus forte agrégation des cristallites et une moindre dispersion dans la solution (taille de particules individuelles de quelques dizaines de nanomètres pour la poudre P25 contre quelques micromètres pour les poudres issues de la calcination de PF-TiO₂).

Le tableau V.4 donne les valeurs des constantes cinétiques obtenues en utilisant une loi cinétique du premier ordre et en considérant la partie initiale des courbes de photodégradation (figure V.32). Le composé précédemment identifié comme le plus efficace, PF-TiO₂-650, présente une constante de $14,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, qui est légèrement plus faible que celle du composé PF-TiO₂-900 et que celle de la poudre P25. On note par ailleurs une augmentation, avec la température de calcination, de la valeur mesurée pour Eg. Cette variation est conforme avec l'augmentation de la teneur en rutile dont le *band gap* est plus faible que celui de l'anatase (cf. chapitre II).

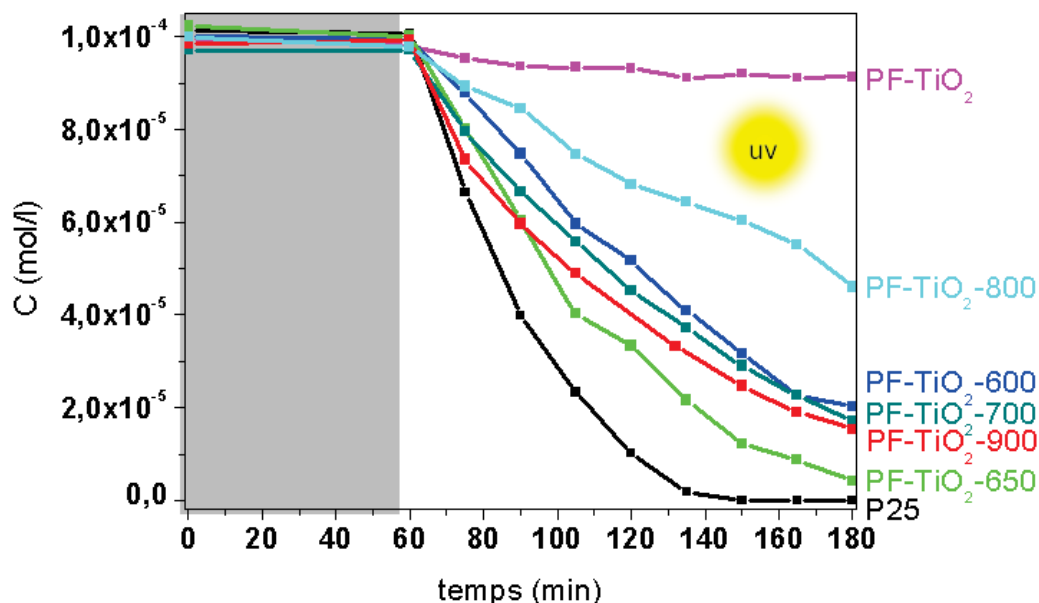


Figure V.32 : Evolution de la concentration en phénol lors d'un test en réacteur « batch » pour les échantillons PF-TiO₂, calcinés ou non calciné et pour la poudre P25.

Tableau V.4 : Constantes cinétiques apparentes et valeurs de E_g pour les échantillons PF-TiO₂, calcinés ou non calciné et pour la poudre P25.

	Constante cinétique (10 ⁻³ min ⁻¹)	Temps auquel C _{phénol} ≈ 0 mol/L (min)	E _g (eV)
P25	27,8	150	3,1
PF-TiO ₂	1,9	> 180	mesure impossible
PF-TiO ₂ -600	8,4	> 180	3,2
PF-TiO ₂ -650	14,7	190	3,1
PF-TiO ₂ -700	13,2	> 180	3,1
PF-TiO ₂ -800	6,1	> 180	3,0
PF-TiO ₂ -900	20,0	> 180	3,0

V.2. Composites TiO₂-carbone obtenus par pyrolyse

La pyrolyse a été réalisée à partir de l'échantillon brut de synthèse PF-TiO₂ afin d'obtenir des composites TiO₂-carbone qui nous semblaient intéressants au vu des résultats de l'étude bibliographique. A partir de PF-TiO₂, des pyrolyses ont été réalisées à deux températures : 600 °C et 900 °C (figure V.33). L'objectif de ce traitement est de convertir le résidu cellulosique en carbone et autant que possible en graphite.

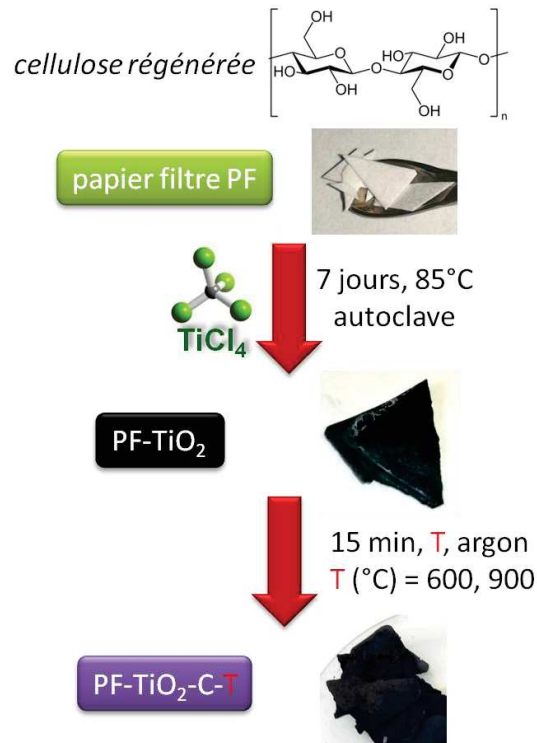


Figure V.33 : Schéma récapitulatif des différentes opérations conduisant au composé PF-TiO₂-C-600.

V.3.1. Structures et microstructures

L'analyse ATG (figure V.34) présente les courbes de pyrolyse et calcination, la différence entre les deux donnant accès à une évaluation de la quantité de carbone restante après pyrolyse jusqu'à 1000 °C, elle est ici de 25 % massique. Cette valeur est obtenue en faisant la différence entre les masses résiduelles après pyrolyse et après calcination. Les températures choisies correspondent à des rapports massiques TiO₂/C respectivement de 49/51 pour 600 °C et 48/52 pour 900 °C.

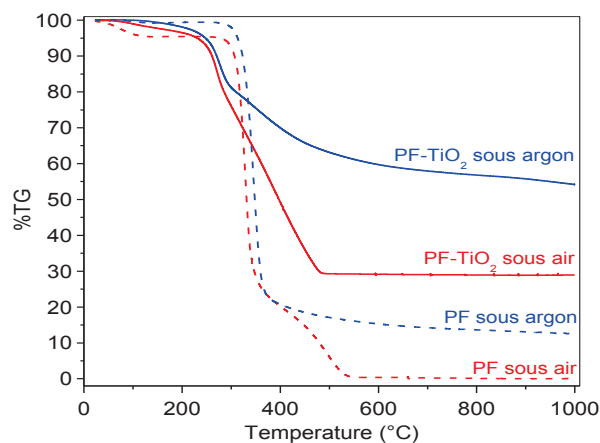


Figure V. 34 : Analyses ATG sous air et sous argon de PF et de PF-TiO₂ (avant et après synthèse).

On observe, sur les images MEB et MET (figure V.35), la conservation des fibres lors de la pyrolyse, ainsi que de la morphologie en aiguilles de TiO₂. La phase carbonée apparaît relativement dense et les aiguilles semblent plus épaisses et plus courtes (200 nm après pyrolyse contre 600 nm

avant ou après calcination). L'analyse par MET met en évidence la persistance de cette organisation en nano-bâtonnets pour les deux échantillons pyrolysés.

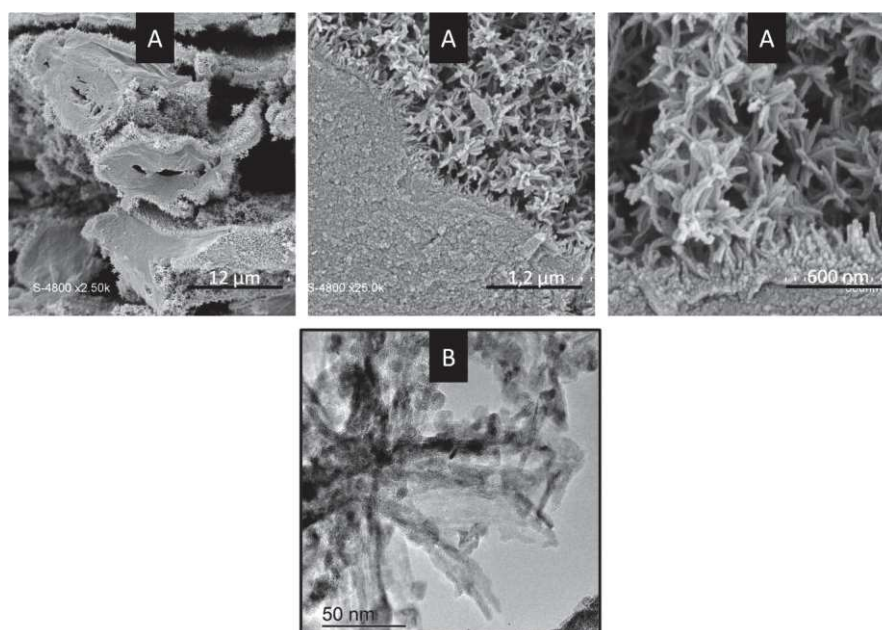


Figure V. 35 : Images MEB (A) et MET (B) des composés PF-TiO₂-C-600 et PF-TiO₂-C-900.

Avec l'analyse EDX (figure V.36 a et b) du cœur carboné, on détermine un rapport atomique C/O de 20 pour PF-TiO₂-C-600 et de 25 pour PF-TiO₂-C-900 sachant que le rapport habituel de la cellulose est de 1,2 et celui de PF-TiO₂ est de 1,7. Ce rapport indique donc un plus faible pourcentage d'oxygène dans le carbone final dans lequel persiste des fonctions oxygénées (alcool, cétone et acide carboxylique) par analogie avec beaucoup d'autres formes de carbone.

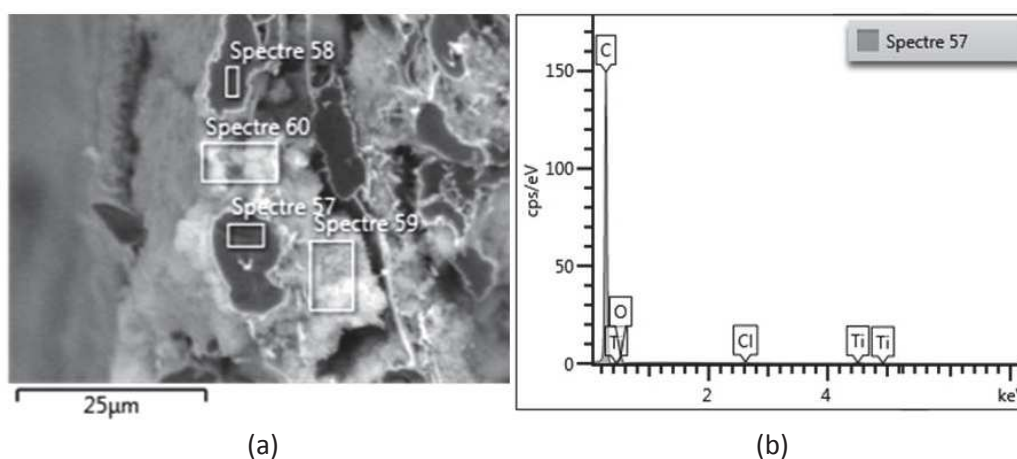


Figure V.36 : Image MEB en électrons rétrodiffusés (a) et analyse EDX (b) de PF-TiO₂-C-600.

Les analyses par adsorption-désorption d'azote (figure V.37 et tableau V.5) mettent en évidence des isothermes de type IV, associées à des matériaux essentiellement mésoporeux après pyrolyse. L'augmentation de température de pyrolyse semble avoir peu d'influence sur le volume poreux et sur la surface spécifique. Cette dernière est beaucoup plus élevée que pour les échantillons calcinés (tableau V.3). Cela indique une forte contribution de la phase carbonée à la surface spécifique et à la porosité globale des matériaux pyrolysés.

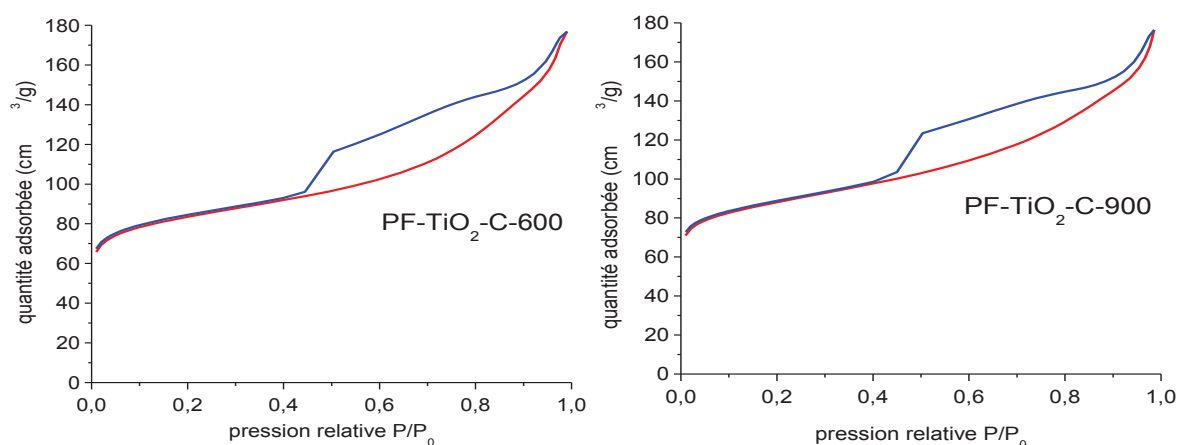


Figure V.37 : isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour les composés pyrolysés à 600 °C et à 900 °C.

Tableau V.5 : Données microstructurales et structurales extraites des analyses par adsorption d'azote et par DRX sur les échantillons pyrolysés ainsi que sur le produit brut de synthèse et sur la poudre P25.

Echantillon	Surface BET (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)	Volume mésoporeux (cm ³ /g)	Taille moyenne des pores / adsorption (nm)	Rapport massique anatase / rutile	Taille des cristallites anatase / rutile (nm)
P25	46	-	-	-	85 / 15	20 / 32
PF-TiO ₂	29	-	-	-	100 / 0	14 / 0
PF-TiO ₂ -C-600	272	0,08	0,22	6,4	100 / 0	7 / 0
PF-TiO ₂ -C-900	287	0,08	0,20	5,9	100 / 0	15 / 0

Sur les diffractogrammes RX (figure V.38), seule la présence d'anatase (pic le plus intense à $2\theta = 25,3^\circ$) est identifiable. L'absence de la phase rutile, même après pyrolyse à 900 °C, est une différence notable avec la calcination. En accord avec la littérature, ce phénomène est attribuable à la présence de carbone [51], issu dans notre cas de la pyrolyse de la partie cellulosique du PF-TiO₂. Un point également important est l'absence de pics de diffraction attribuable à un type de carbone.

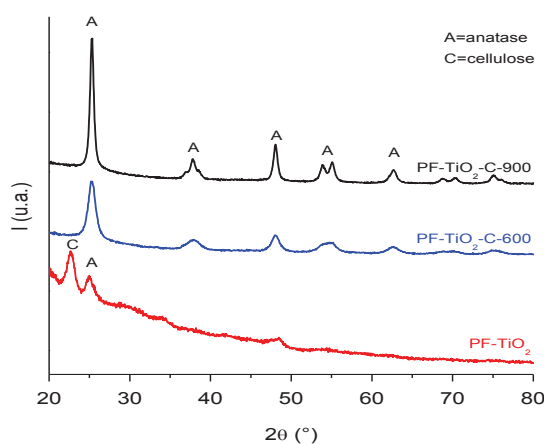


Figure V.38 : Diffractogrammes RX des composés PF-TiO₂, PF-TiO₂-C-600 et PF-TiO₂-C-900.

Le spectre IRTF (figure V.39) après pyrolyse à 600 °C semble contenir principalement des bandes associées aux liaisons C=C vers 1583 cm^{-1} et aussi des bandes de faible intensité correspondant à des liaisons C-O résiduelles dans la zone de 1176 cm^{-1} . Toutes les liaisons dont les bandes d'absorption se situent entre 1000 et 1250 cm^{-1} et qui étaient présentes avant pyrolyse ont disparu. Enfin, en dessous de 1000 cm^{-1} , on retrouve les bandes caractéristiques des vibrations des liaisons Ti-O de TiO_2 . À 900 °C, il est difficile de détecter des bandes d'absorbance car l'échantillon absorbe beaucoup, d'autant plus que l'on se rapproche des faibles nombres d'onde. Des épaulements à 1543 et 1103 cm^{-1} pourraient correspondre à celles observées à 600 °C. Dans la littérature, il apparaît que plus un échantillon est proche du graphite moins on observe de bandes d'absorption caractéristiques, le spectre infrarouge est plutôt plat [57].

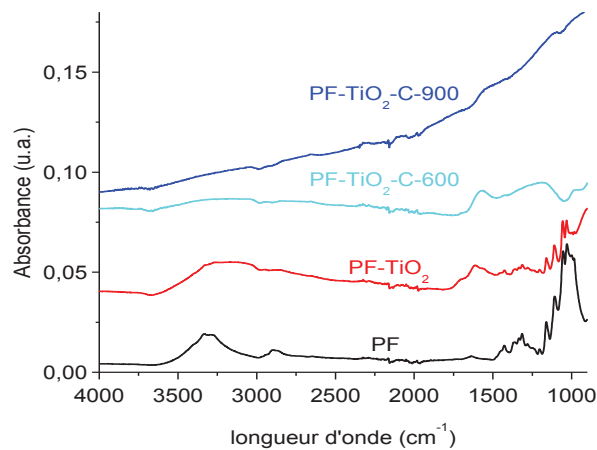


Figure V. 39 : Spectres IRTF des composés PF, PF-TiO_2 , $\text{PF-TiO}_2\text{-C-600}$ et $\text{PF-TiO}_2\text{-C-900}$.

Les spectres Raman (figure V.40) confirment la présence de phase anatase après pyrolyse (bandes à 147, 392 et 509 cm^{-1}). Concernant la partie carbonée, les rapports des bandes I(D)/I(G) montrent une augmentation de la quantité de liaisons sp^2 avec l'augmentation de la température. On passe d'un rapport de 0,9661 après pyrolyse à 600 °C à 1,142 à 900 °C. Les résultats de spectrométrie DRUV ne sont, quant à eux, pas utilisables pour les échantillons pyrolysés et brut de synthèse en raison d'une forte absorption par la phase carbonée.

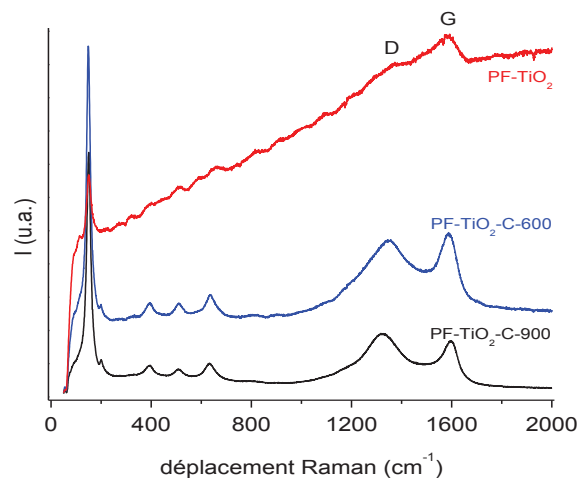


Figure V.40 : Spectres Raman des composés PF-TiO_2 , $\text{PF-TiO}_2\text{-C-600}$ et $\text{PF-TiO}_2\text{-C-900}$.

V.3.2. Performances photocatalytiques sur le phénol

L'évaluation des performances photocatalytiques a été réalisée avec des tests en réacteur « batch » comme pour les échantillons calcinés. Les courbes de photodégradation du phénol sont présentées sur la figure V.41. Des modifications ont cependant dû être apportées car, pour des concentrations en phénol de $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L, les composés pyrolysés adsorbent la quasi-totalité du phénol lors de la mise en équilibre (partie grisée sur la figure V.41a). L'expérience a donc été refaite en utilisant une concentration plus élevée en phénol de $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L (figure V.41b). L'adsorption qui a lieu ici laisse suffisamment de phénol en solution pour que la détermination de sa concentration soit fiable. Cependant, il apparaît clairement que, sous lumière UV, les composés pyrolysés ne permettent pas la photodégradation du phénol.

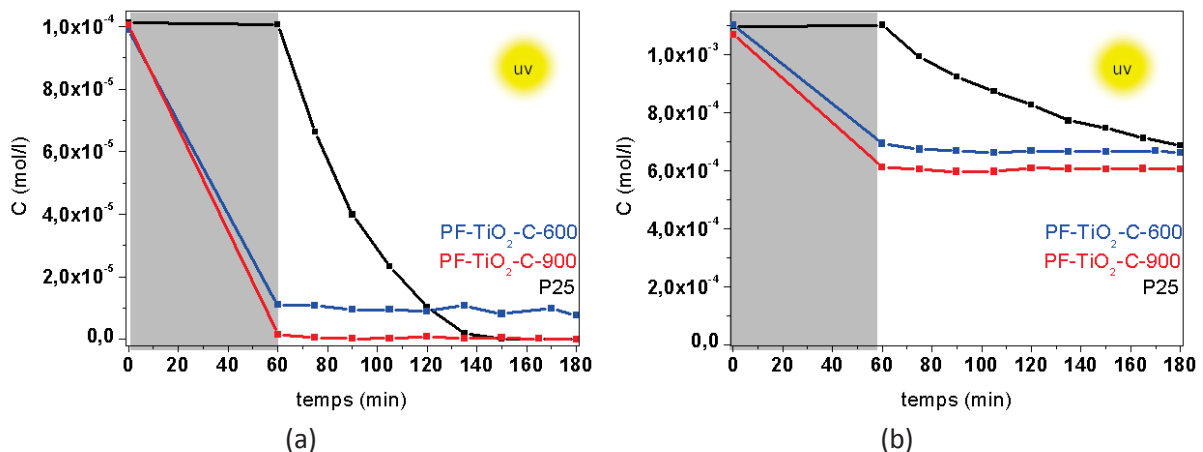


Figure V.41 : Courbes de photodégradation du phénol par les composés pyrolysés et par la poudre P25. (a) concentration initiale en phénol de $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L ; (b) concentration initiale en phénol de $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Afin d'expliquer ce phénomène, plusieurs hypothèses sont envisageables :

- la dégradation préférentielle du carbone issu de la pyrolyse par rapport à la dégradation du phénol ;
- la présence d'une croûte carbonée empêchant ou limitant très fortement l'accès à la surface du TiO₂ de la molécule organique à photodégrader, de l'eau et de l'oxygène et absorbant localement les UV ;
- une forte absorption globale du rayonnement UV par la phase carbonée majoritaire dans nos composites TiO₂-carbone.

La première hypothèse repose sur le fait que la photoactivité de TiO₂ est « mobilisée » par la dégradation du carbone issu de la pyrolyse avec lequel TiO₂ est intimement au contact. Les espèces photoactives produites ne sont donc plus disponibles pour dégrader le polluant en solution. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons recherché la présence de résidus carbonés en solution lors de l'irradiation UV d'un composé pyrolysé seul (PF-TiO₂-C-600) et dans des conditions identiques aux tests précédents avec de l'eau pure MilliQ (résistivité 18,2 MΩ.cm). Des échantillons ont été prélevés régulièrement et filtrés sur des filtres à seringues 0,2 μm PTFE. Les prélèvements, analysés par COT (figure V.42) indiquent la présence de carbone non purgeable (carbonate et CO₂) dans une gamme qui correspond à une eau relativement pure. On ne peut donc pas conclure qu'il y ait présence de molécules organiques carbonées relarguées par l'échantillon.

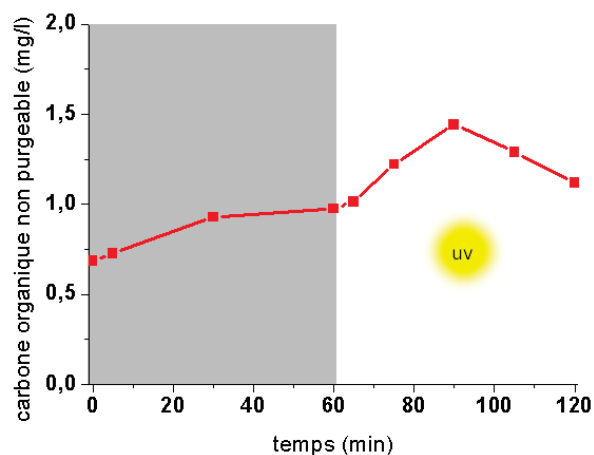


Figure V.42 : Mesure du Carbone Organique Total lié à une potentielle dégradation de PF-TiO₂-C-600 par photocatalyse dans l'eau pure.

Les analyses HPLC-UV des prélèvements lors des tests en réacteur « batch » peuvent permettre de détecter les molécules organiques moins retenues que le phénol par la colonne HPLC. Le photocatalyseur PF-TiO₂-C-600 est placé en suspension dans une solution de phénol sous irradiation UV et des prélèvements sont effectués régulièrement. Les chromatogrammes sont présentés sur la figure V.43. Le cas de la photodégradation du phénol en présence de poudre P25 est également examiné à titre de comparaison. Un pic (autre que celui du phénol) apparaît sur les chromatogrammes au bout de 2 h d'irradiation de PF-TiO₂-C-600 mais aussi pour la poudre P25. Il n'est donc pas possible de conclure à la présence de molécules organiques carbonées en solution provenant de la dégradation du carbone issu de la pyrolyse. Ceci nous conduit à penser que l'absence d'activité des composés pyrolysés est à rechercher ailleurs.

Nous avons donc cherché à vérifier la seconde hypothèse, la présence d'une couche de carbone à la surface du TiO₂ qui serait responsable de l'absence d'activité photocatalytique. Cette hypothèse s'appuie sur les phénomènes de recondensation ou repolymérisation des composés volatils qui ont lieu durant la pyrolyse de composés carbonés et qui sont rapportés notamment par Bradbury, Antal et Hosoga [58], Shen [59], Lin [60]. Afin de vérifier cette hypothèse, une analyse Raman a été réalisée sur le composé pyrolysé à 600 °C sans le broyer dans l'idée que si une couche de carbone empêche les UV d'accéder aux cristallites, elle peut aussi empêcher ou fortement limiter la pénétration des radiations utilisées en Raman (figure V.44). De ce fait, cette expérience aboutit à l'absence des pics caractéristiques de l'anatase et à la présence de ceux du carbone à 1349 et 1587 cm⁻¹ sur le spectre Raman du composé non broyé. Ceci est en accord avec le fait que le faisceau incident est totalement absorbé par la couche de carbone et n'atteint pas le TiO₂.

Photocatalyse du phénol par P25

Photocatalyse du phénol par PF-TiO₂-C-600

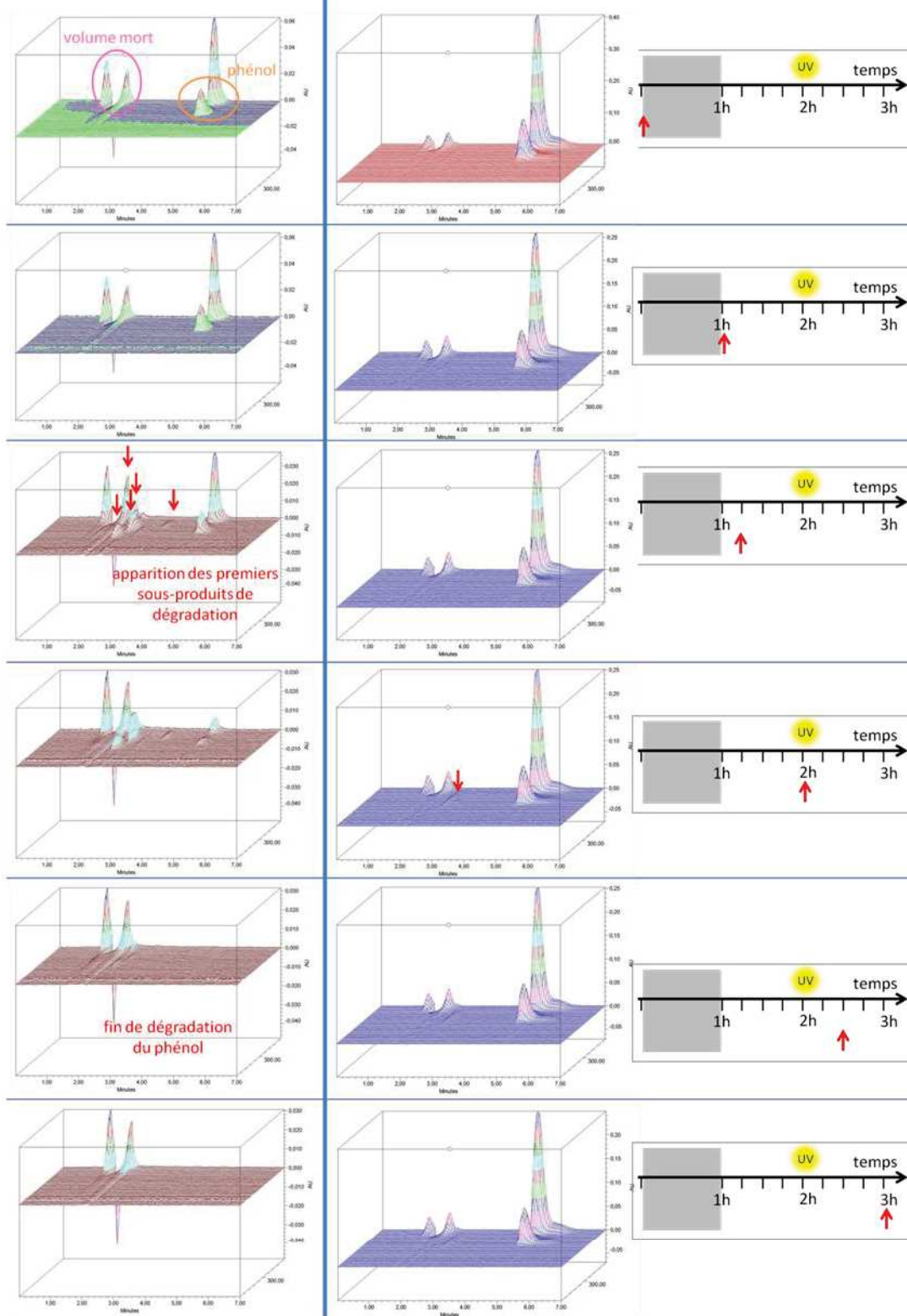


Figure V.43 : Chromatogrammes HPLC-UV dans la gamme 200-400 nm de prélèvements à différents temps d'irradiation de solutions de phénol en présence de poudre P25 ou de PF-TiO₂-C-600 sous irradiation UV.

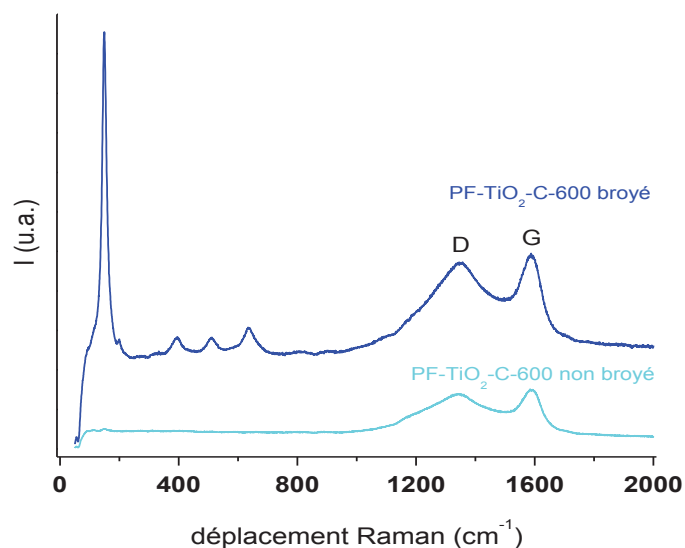


Figure V.44 : Spectres Raman de PF-TiO₂-C-600 avant et après broyage.

Une confirmation de la présence d'une couche carbonée à la surface des cristallites de TiO₂ a été recherchée à l'aide d'analyses MET à haute résolution couplé avec une sonde EDX, effectuées au Centre Castaing à Toulouse (Figure V.45). Les images en modes électrons secondaires et électrons rétrodiffusés mettent en évidence des zones cristallines à fort numéro atomique entourées d'une couche relativement amorphe à faible numéro atomique. L'analyse EDX identifie le domaine cristallin comme du TiO₂ et la couche amorphe comme du carbone.

Une analyse similaire du composé avant pyrolyse, PF-TiO₂, a mis également en évidence la présence de la couche carbonée avant le traitement thermique, c'est-à-dire dès la sortie d'autoclave, après la synthèse. La formation de cette couche de carbone durant la synthèse peut donc intervenir dans le mécanisme de croissance de la couche de TiO₂ discutée en début de chapitre. Par ailleurs, la formation d'une couche lors de la synthèse n'est pas incompatible avec une simple transformation de cette couche par carbonisation lors de la pyrolyse et/ou avec la formation d'une nouvelle couche carbonée par recondensation de certains produits de pyrolyse. On constate expérimentalement qu'après pyrolyse, l'épaisseur de la couche passe de 7 nm à 3 nm.

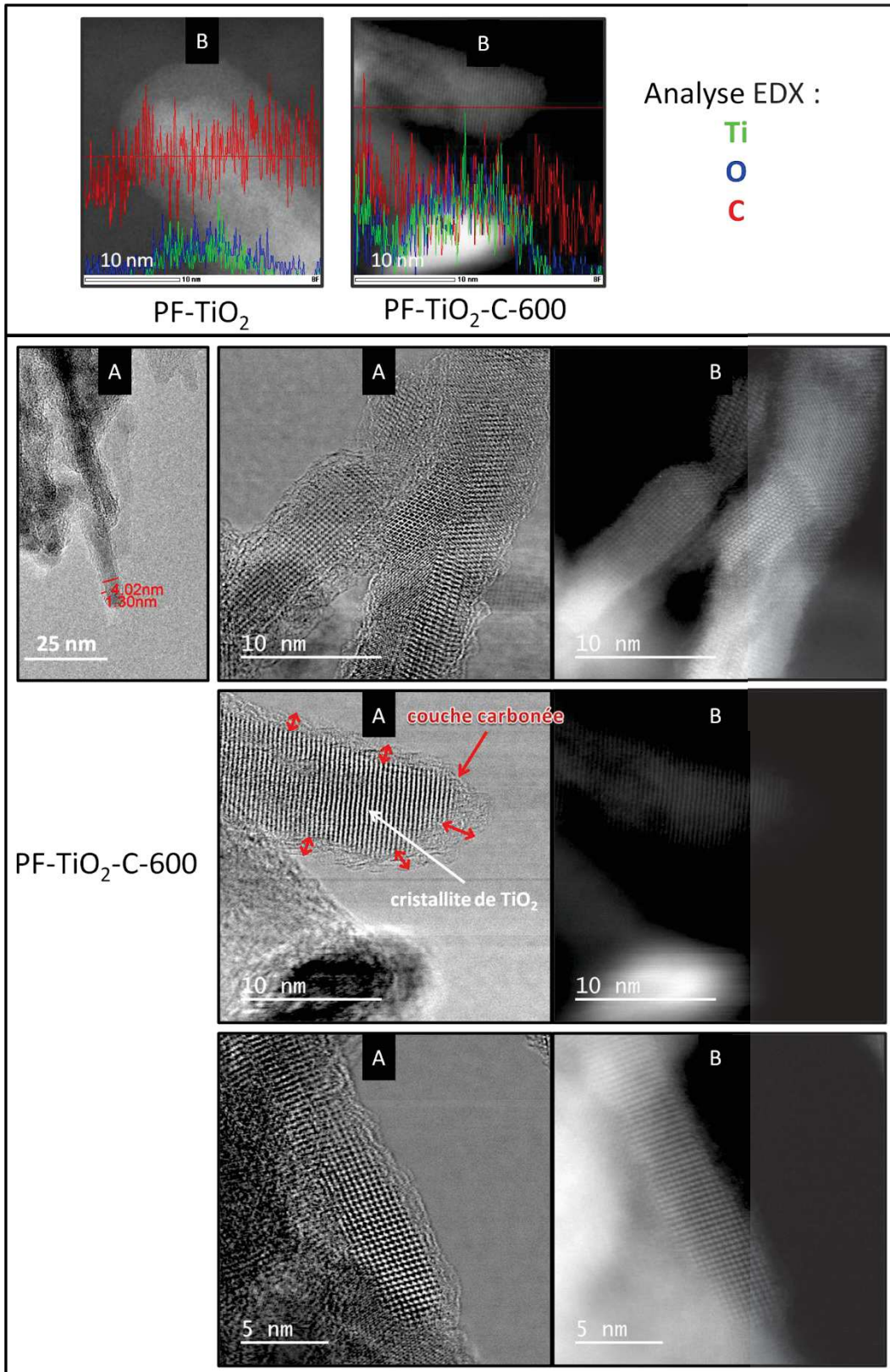


Figure V.45 : Images MET HR de PF-TiO₂-C-600 en modes électrons secondaires (A) et rétrodiffusés (B) et analyses EDX haute résolution de PF-TiO₂ et PF-TiO₂-C-600.

Ces observations nous ont conduit à envisager de poursuivre à plus haute température le processus de pyrolyse afin d'éliminer éventuellement cette couche à plus haute température et accéder à une surface d'oxyde plus active. Cependant, les tests de photocatalyse ont montré qu'une pyrolyse à 900 °C ne conduit pas à un composite plus actif. Nous avons donc envisagé des températures encore plus élevées telles que 1000 °C pendant 2 h, et 1200 °C pendant 2 h. En raison de l'utilisation d'un four en graphite pour monter à 1200 °C, l'échantillon a d'abord été pyrolysé à 1000 °C afin d'éliminer un maximum de carbone et ne pas polluer ce four.

Les échantillons pyrolysés à 1000 et 1200 °C ont été analysés par DRX (Figure V.46). Les diffractogrammes montrent l'absence de la phase anatase au-delà de 900 °C. Simultanément, des sous-oxydes de TiO₂ sont présents : Ti₃O₅ et Ti₄O₇ à 1000 °C, TiO ainsi que Ti₂O₃ à 1200 °C. D'après le diagramme d'Ellingham [61], il est possible d'avoir une carboréduction à une température inférieure à 1200 °C et ce, d'autant plus bas en température que la pression partielle de CO est plus élevée. La mise en contact intime des cristallites de TiO₂ avec la phase carbonée peut ainsi expliquer sa carboréduction. Des augmentations locales de température sont par ailleurs prévisibles lors de la pyrolyse avec l'état de transition qui a lieu lors de la pyrolyse et nommé « intermediate liquid compound » (cf. Chapitre III). Cela correspond à des poches de liquide à l'intérieur du solide carboné [60].

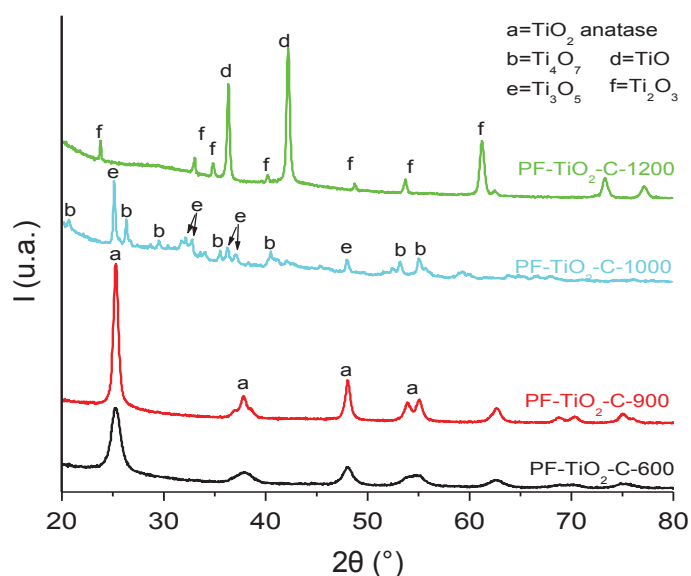


Figure V.46 : Diffractogrammes RX des composés pyrolysés à différentes températures.

Malgré ce traitement thermique à haute température, une grande quantité de carbone est toujours présente comme le montrent les résultats présents dans le tableau V.6. Les images MET (figure V.47) révèlent, quant à elles, que la morphologie des cristallites a fortement évolué. La nano-couche de carbone est cependant toujours présente sur les cristallites de TiO₂, même à 1200 °C.

Tableau V.6 : Teneur en oxyde et nature des phases cristallisées pour différentes températures de pyrolyse.

	% massique d'oxyde (par ATG)	Phases cristallines
PF-TiO₂-C-600	52	TiO ₂ anatase
PF-TiO₂-C-900	52	TiO ₂ anatase
PF-TiO₂-C-1000	51	Ti ₄ O ₇ + Ti ₃ O ₅
PF-TiO₂-C-1200	65	TiO + Ti ₂ O ₃

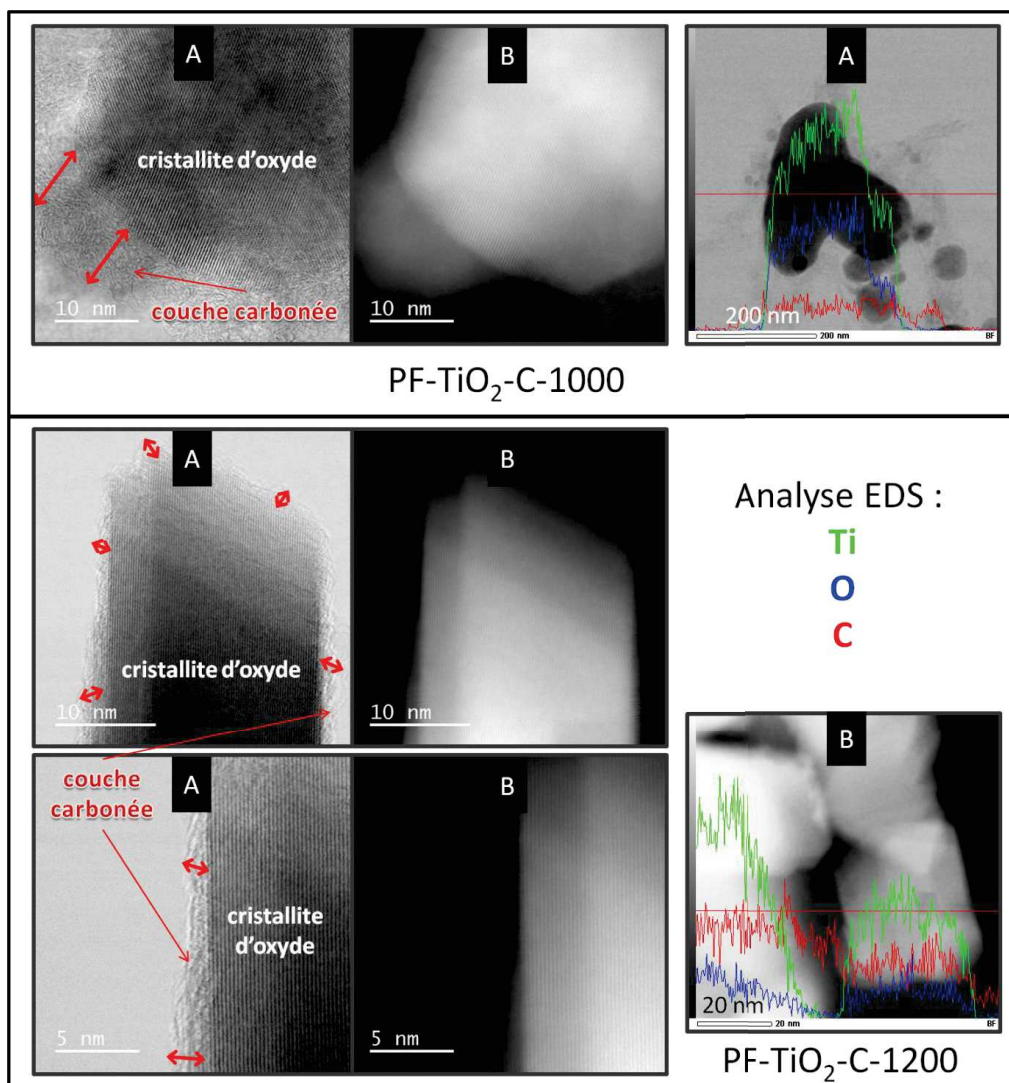


Figure V.47 : Images MET HR de PF-TiO₂-C-1000 et PF-TiO₂-C-1200 en modes électrons secondaires (A) et rétrodiffusés (B), avec analyses EDX.

Les différents sous-oxydes du titane ne présentant pas ou peu d'activité photocatalytique, les tests de performances n'ont pas été menés à ce jour. Ces matériaux pourraient cependant être intéressants pour d'autres applications telles que la catalyse ou les matériaux pour le stockage électrochimique de l'énergie [62-66].

Parallèlement, un traitement par lixiviation avec différents solvants organiques a été réalisé afin d'enlever la nano-couche carbonée après pyrolyse. Ce procédé a déjà été utilisé par Baccile et al. [67]. Les solvants suivants ont été utilisés dans l'ordre correspondant à une polarité décroissante : eau, éthanol, acétone, dichlorométhane, diéthylether. Le composé PF-TiO₂-C-600 a vu sa masse passer de 0,311 g à 0,306 g après lixiviation avec tous les solvants cités précédemment. Cependant, les tests photocatalytiques montrent clairement que ce traitement ne permet pas d'accéder à un matériau plus performant (figure V.48).

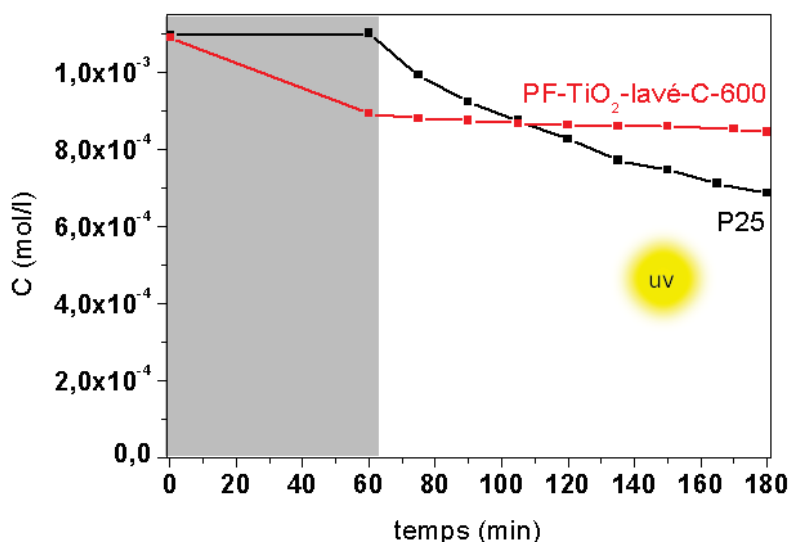


Figure V.48: Courbes de photodégradation du phénol avec le composé pyrolysé lavé avec divers solvants et avec la poudre P25.

L'ensemble de ces expériences nous conduit à penser que des composites TiO₂-carbone photoactifs ne peuvent pas être obtenus par pyrolyse. La cause principale semble être la formation d'une couche carbonée à la surface des cristallites de TiO₂ qui limite l'accès à la surface du TiO₂ de la molécule organique à photodégrader, de l'eau et de l'oxygène et qui absorbe localement les UV.

Plutôt que de convertir le résidu cellulosique en carbone, l'idée a donc été de minimiser le plus possible la température du post-traitement utilisé pour augmenter la cristallinité de TiO₂, et ce afin de limiter la dégradation thermique du support cellulosique qui peut jouer un rôle dans la formation ou la transformation de la couche carbonée à la surface des cristallites de TiO₂. Pour cela, une calcination (sous air) à basse température ainsi que des traitements solvothermaux ont été explorés.

V.4. Traitements thermiques sous air à basse température

L'idée est de procéder à un traitement thermique à température plus basse que celle requise pour la calcination ou la pyrolyse du résidu cellulosique. Cette voie s'appuie sur l'hypothèse qu'une température inférieure à 200-250°C sur une durée de calcination suffisamment longue peut permettre d'obtenir un TiO₂ suffisamment cristallisé pour présenter une activité photocatalytique. Ce faisant, on conserve une partie de la structure cellulosique qui va servir de support à notre TiO₂ et nous permettre d'avoir un contacteur photocatalytique. Des températures comprises entre 200 et 400 °C et des temps de palier différents ont été testés afin de déterminer quelles conditions en termes de température et de temps de palier seraient les plus favorables pour les propriétés fonctionnelles (performance photocatalytique et tenue mécanique). Le schéma de cette étude est donné sur la figure V.49.

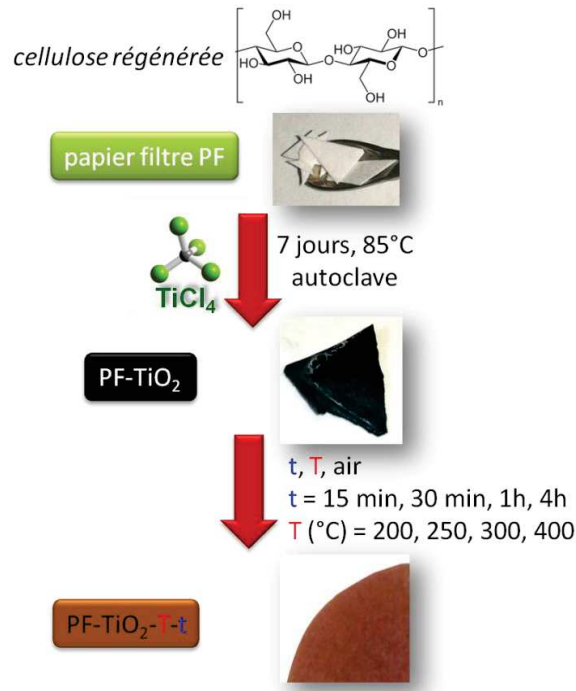


Figure V.49 : Schéma récapitulatif des opérations pour la préparation du composé PF-TiO₂-200-4h.

V.4.1. Caractérisations physico-chimiques

Le composé PF-TiO₂ a été calciné à différentes températures pendant 15 min : 200, 250, 300 et 400 °C. Seules, les deux premières températures (200 et 250 °C) permettent de conserver une tenue mécanique suffisante. Pour ces deux températures, nous avons fait augmenter les temps de palier : 1 h et 4 h pour 200°C et 30 min pour 250 °C.

Les DRX des divers composés obtenus sont présentés sur la figure V.50. En prenant en compte la résistance mécanique ainsi que la cristallinité de la phase anatase (Tableau V.7), le meilleur compromis semble être une calcination à 200 °C pendant 4 h. Une analyse ATG a permis de déterminer la proportion d'oxyde dans cet échantillon PF-TiO₂-200-4h : 39%.

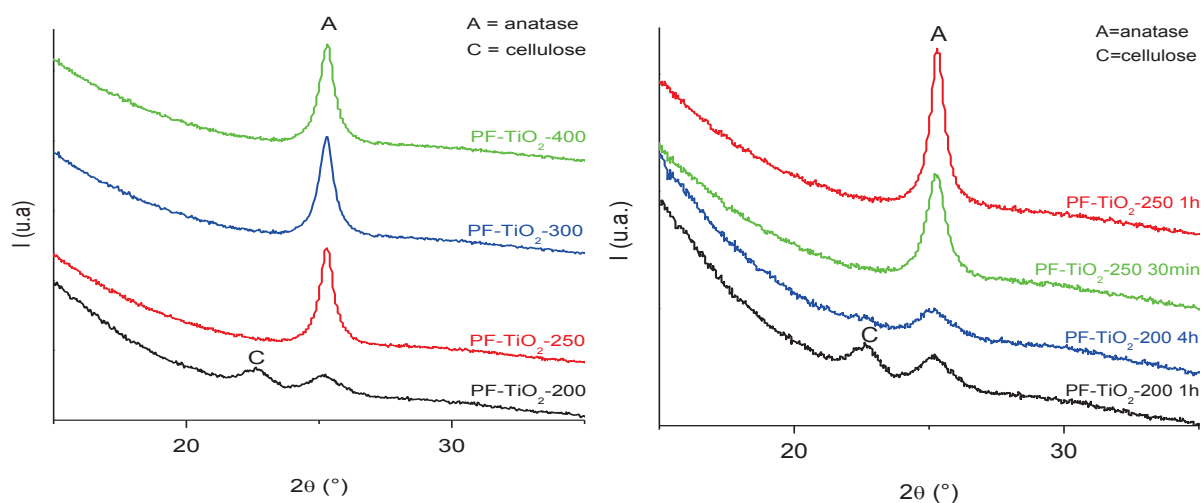


Figure V.50 : Diffractogrammes RX des composés calcinés à basse température.

Tableau V.7 : Caractéristiques des échantillons calcinés à 200 et 250 °C.

Echantillon	Taille de cristallites d'anatase (nm)	Perte de masse lors de la calcination (%)
P25	20	0
PF-TiO ₂ -200 1h	6,3	50
PF-TiO ₂ -200 4h	6,6	61
PF-TiO ₂ -250 30 min	9,6	42
PF-TiO ₂ -250 1h	13	60

V.4.2. Performances photocatalytiques sur le phénol

Les performances photocatalytiques du composé PF-TiO₂-200 4h ont été étudiées de la même façon que pour les photocatalyseurs précédents, en réacteur « batch » et avec le phénol. La courbe de photodégradation obtenue est présentée sur la figure V.51. L'activité photocatalytique sur le phénol de PF-TiO₂-200-4h est très inférieure à celle de la poudre P25 et à celle du composé calciné à 650° même si la calcination à 200 °C a permis d'améliorer la photodégradation par rapport au composé initial PF-TiO₂. La constante cinétique de PF-TiO₂-200-4h est de $3,30 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Le composé calciné à 200°C pendant 4h ne semble pas très performant, mais il faut considérer qu'il n'est composé que de 39% de TiO₂ contrairement à la P25 qui est du TiO₂ pur. De plus, le maintien de ses propriétés mécaniques en fait un candidat potentiel pour l'objectif de cette thèse, à savoir l'élaboration de filtres photocatalytiques. La prochaine étape est de transposer la synthèse à l'élaboration d'une membrane.

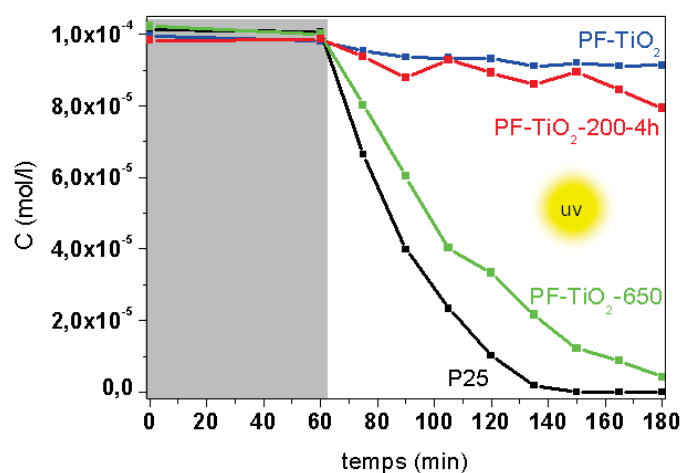


Figure V.51 : Courbes de photodégradation du phénol pour PF-TiO₂, PF-TiO₂-200-4h, PF-TiO₂-650 et pour la poudre P25.

V.5. Traitements solvothermaux

Toujours dans l'optique de cristalliser l'oxyde tout en conservant le support cellulosique, un traitement hydrothermal/solvothermal a été envisagé pour favoriser la cristallisation de l'oxyde et, si possible, pour lixivier la couche de carbone à sa surface, tout en conservant au mieux le support cellulosique. De tels traitements sont généralement utilisés pour la synthèse d'oxydes et leur cristallisation selon un cycle dissolution-recristallisation appelé le mûrissement d'Ostwald [68]. Ils ont été également récemment employés pour la préparation de carbone à partir de glucose [69, 70].

Deux voies ont été étudiées : un traitement hydrothermal classique en autoclave dans une étuve (que l'on symbolise HT) et un traitement solvothermal (avec un mélange éthanol-eau) pendant une heure dans un autoclave en téflon et en utilisant un four micro-ondes (symbolisé par MW) [71]. Différentes températures comprises entre 150 et 250 °C ont été testées. Le schéma de cette étude est donné sur la figure V.52.

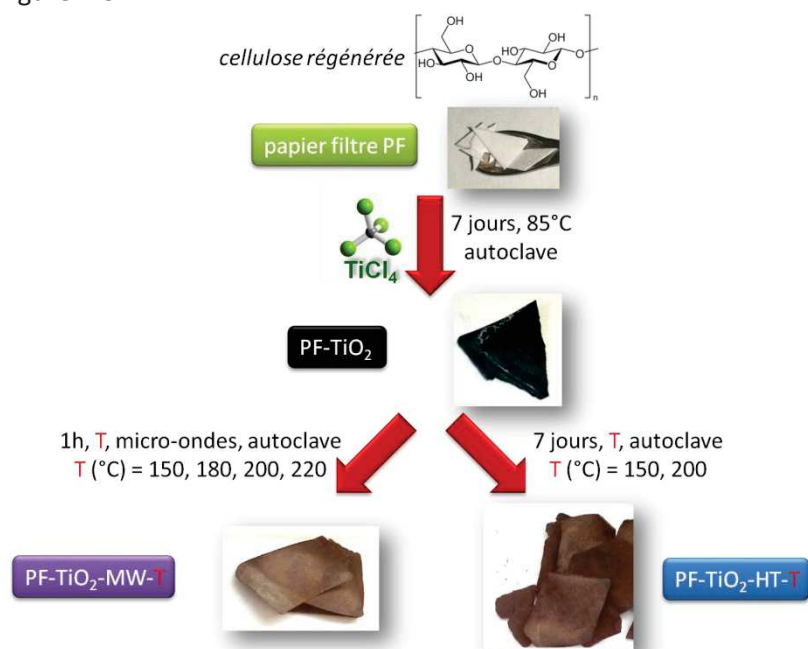


Figure V.52 : Schéma récapitulatif des opérations pour la préparation des composés PF-TiO₂-MW-T et PF-TiO₂-HT-T.

V.5.1. Caractérisations physicochimiques

A l'échelle macroscopique, les échantillons traités par HT sont plus fragiles que ceux traités par MW. De plus, on observe que le liquide de remplissage en fin de traitement HT est devenu marron foncé avec un grand nombre de particules en suspension, tandis qu'après le traitement M, le liquide est limpide mais marron.

Les premières analyses par DRX (figure V. 53) indiquent une dégradation de la cellulose (pic à $2\theta = 22,8^\circ$), particulièrement pour les échantillons HT et également pour les échantillons MW aux plus hautes températures.

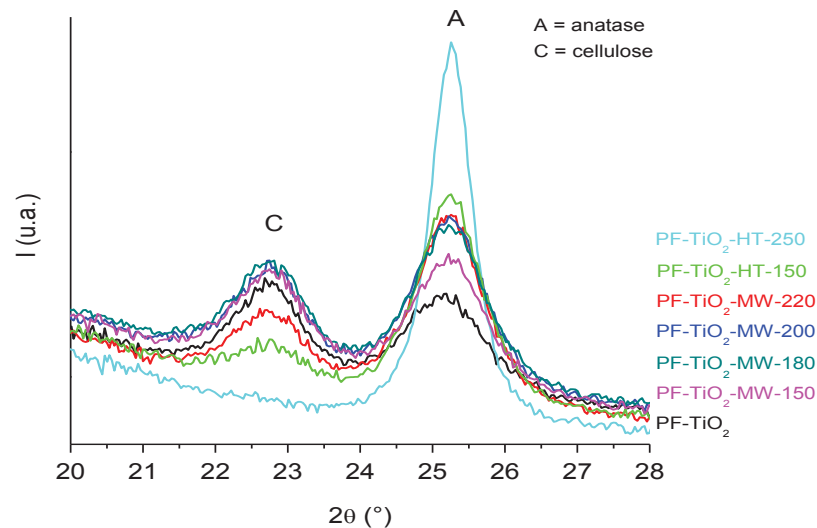


Figure V.53 : Diffractogrammes RX des composés traités HT ou MW.

Le tableau V.8 rassemble les caractéristiques (% d'oxyde, taille des cristallites, surface spécifiques BET) de différents échantillon préparés. Ces données ainsi que la résistance du composite après traitement nous permettent de sélectionner le traitement solvothermal par micro-ondes en vue de la réalisation de filtres photocatalytiques. Le choix de la température de traitement (entre 150 et 220 °C° se fera en fonction des performances photocatalytiques comparées des échantillons MW.

Tableau V.8 : Caractéristiques des composés traités par HT ou MW.

Echantillon	% oxyde (par ATG)	Taille de cristallites d'anatase (nm)	Surface BET (m ² /g)
P25	100	20	46
PF-TiO₂	27	14	29
PF-TiO₂-HT-150	40	< 2	99
PF-TiO₂-HT-250	47	< 2	
PF-TiO₂-MW-150	30-35%	< 2	67
PF-TiO₂-MW-180			
PF-TiO₂-MW-200			
PF-TiO₂-MW-220			

Pour les composés traités par HT à 250°C (figure V.54A et B), les images MEB mettent en évidence des sphères sur et sous la couche d'oxyde. En réalisant un traitement similaire sur PF à 250 °C (figure V.54C), nous observons par la même analyse la présence de ces mêmes sphères. Cela permet de confirmer qu'elles proviennent bien de la cellulose. On retrouve ce phénomène mentionné dans la littérature, avec les travaux de Titirici et al. sur les carbones hydrothermaux, ces sphères étant attribuées à du carbone graphitisé très proche des carbones pyrolysés à basse température (< 350 °C) [32, 33, 67, 72].

Lors du traitement MW (figures V.54D, E et F), on remarque que, plus la température est élevée, plus la couche d'oxyde éclate autour des fibres. Cela pourrait provenir d'un gonflement et d'une dilatation rapide des fibres cellulosiques lors du chauffage par micro-ondes en milieu eau-éthanol. Par ailleurs, et concernant la phase oxyde, dans tous les cas, la morphologie en aiguilles est conservée. On ne retrouve pas de trace des sphères carbonées mises en évidence par le traitement HT.

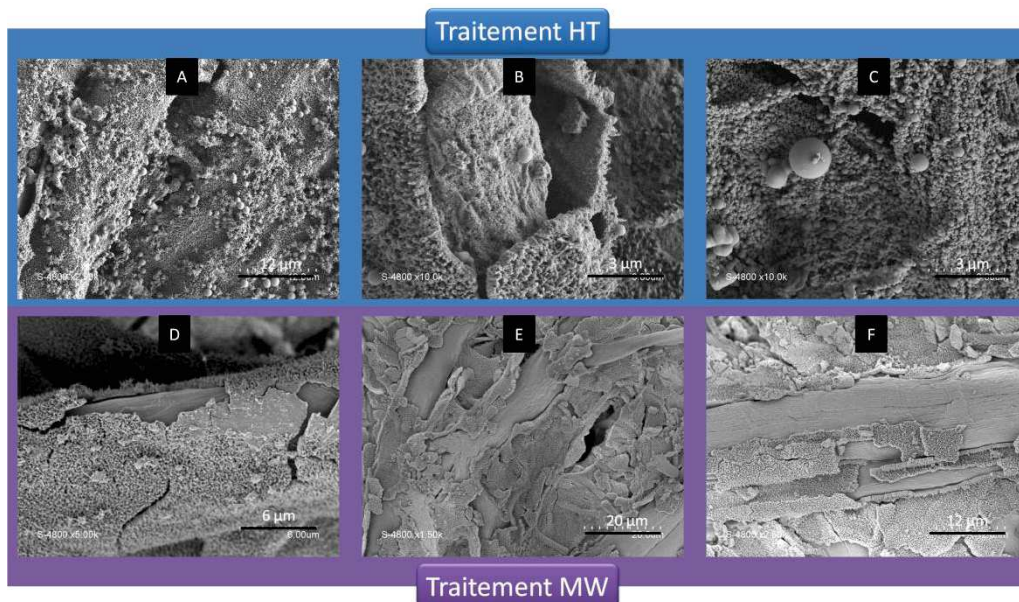


Figure V.54 : Images MEB des composés traités HT et MW avec : A, B = PF-TiO₂-HT-250 ; C = cellulose traitée HT à 250°C ; D = PF-TiO₂-MW-180 ; E, F = PF-TiO₂-MW-220.

L'analyse des liaisons chimiques par spectroscopie IRTF (figure V.55a) met en évidence une diminution de l'absorption dans les zones correspondant à la structure glycosidique de la cellulose (liaisons C-H à 2900-2800 cm⁻¹ et 1380-1400 cm⁻¹). Ceci est en accord avec une profonde dégradation de la structure chimique de PF-TiO₂ qui, rappelons-le, présentait déjà une forte dégradation par rapport à la cellulose initiale. Concernant la spectroscopie Raman (Figure V.55b), les pics attribués aux bandes D et G pour les MW ne sont plus distinguables dans la grande fluorescence que présentent tous les échantillons.

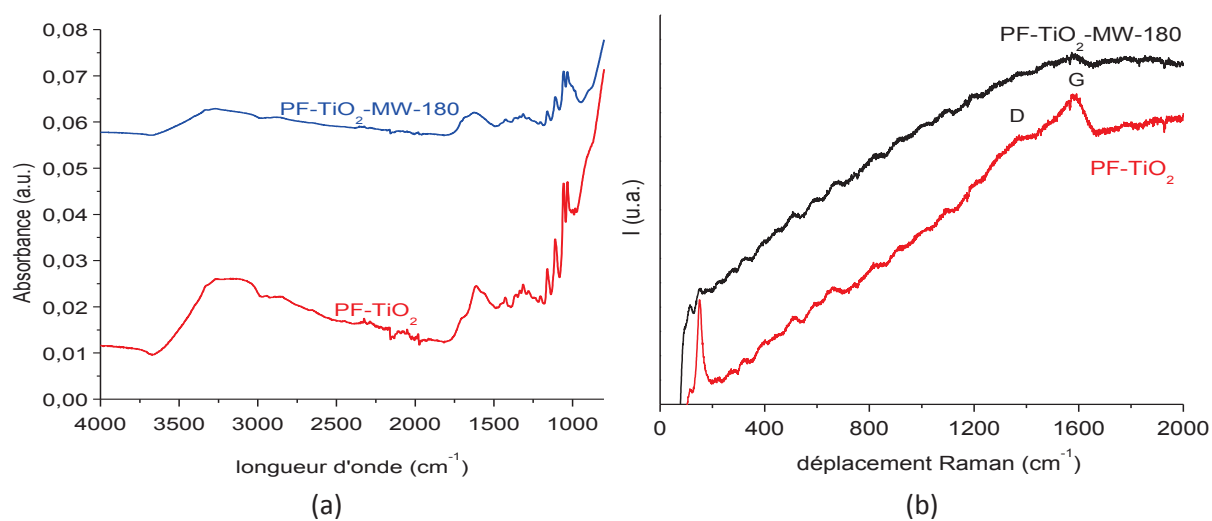


Figure V.55 : Spectres IRTF (a) et Raman (b) de PF-TiO₂ et PF-TiO₂-MW-180.

V.5.2. Performances photocatalytiques sur le phénol

Les performances photocatalytiques ont été testées pour les trois composés traités MW à 150, 180 et 200 °C. Les courbes de photodégradation du phénol sont données sur la figure V.56. Ces performances ont été comparées à celle du produit brut de synthèse PF-TiO₂ ainsi qu'au composé calciné à 200°C et à la poudre P25. Cependant, ces différents composés ne contiennent pas tous la même masse d'oxyde, c'est pourquoi un deuxième graphique montre la variation, en fonction du temps, du nombre de moles de phénol dégradé par masse de TiO₂.

On remarque tout d'abord que les composés traités MW adsorbent un peu de polluant pendant l'heure de mise à l'équilibre (zone grisée sur la figure V.56) mais beaucoup moins que les composés pyrolysés vus précédemment. Ensuite, la dégradation a bien lieu pour les composés traités par micro-ondes avec des constantes cinétiques respectivement de $2,99 \cdot 10^{-3}$, $4,29 \cdot 10^{-3}$ et $3,33 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour PF-TiO₂-MW-150, PF-TiO₂-MW-180 et PF-TiO₂-MW-200.

Ces résultats nous permettent de retenir le composé traité MW à 180°C comme candidat potentiel pour l'élaboration de filtres photocatalytiques.

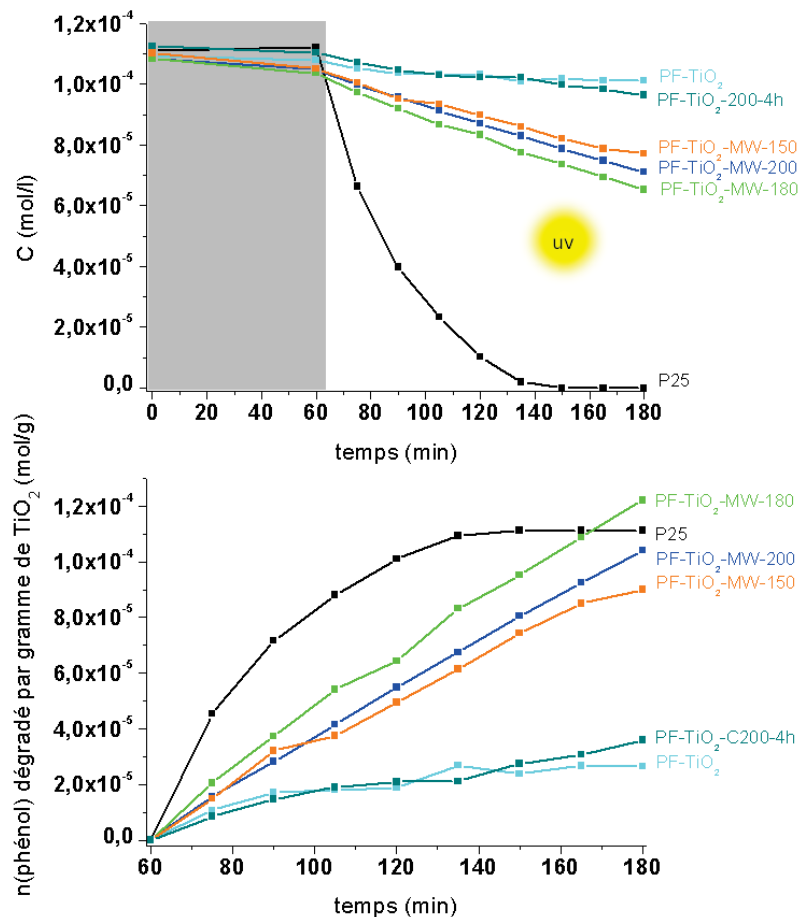


Figure V.56 : (a) Evolution de la concentration en phénol lors de tests en réacteur « batch » pour les échantillons PF-TiO₂, PF-TiO₂-MW150, PF-TiO₂-MW180, PF-TiO₂-MW200, PF-TiO₂-200-4h, et pour la poudre P25; (b) Variation, en fonction du temps, du nombre de moles de phénol dégradé par masse de TiO₂, pour les mêmes échantillons.

V.6. Bilan sur la synthèse de TiO₂ pur, de composites TiO₂-carbone et sur leur caractérisation

L'objectif général visé dans ce chapitre était de déterminer la matière première à utiliser, les voies de synthèse les plus adaptées et d'évaluer puis comparer les performances photocatalytiques des différents échantillons élaborés.

Deux supports cellulose ont été sélectionnés, le papier-filtre PF et une membrane commerciale en cellulose régénérée RC58. La majorité des études ont ensuite été conduites sur PF car sa texture fibreuse plus ouverte aboutit à une conversion plus grande en oxyde de titane lors de la synthèse.

La chimie impliquée dans le processus de synthèse semble essentiellement reliée à un phénomène de déshydratation de la cellulose en milieu très acide, auquel participent probablement des espèces acides de Lewis à base de titane. La morphologie en aiguilles de TiO₂ est complètement différente de ce qui est préalablement obtenu par *biotemplating* de cellulose. Son origine reste une question ouverte même s'il est possible de proposer un processus de diffusion de l'eau depuis l'intérieur des fibres jusqu'à leur surface.

La calcination des matériaux à 650 °C permet d'aboutir à un photocatalyseur d'une efficacité équivalente à celle de la poudre P25. C'est pourquoi ce composé PF-TiO₂-650 sera retenu ultérieurement pour la préparation de disques poreux par pressage SPS.

La pyrolyse conduit à un composite TiO₂-carbone dont les performances photocatalytiques semblent limitées par une couche de carbone formée à la surface des cristallites dès la synthèse. Aucun des traitements pyrolytiques appliqués n'a conduit à une élimination de cette couche. Une pyrolyse à haute température conduit à une diminution de son épaisseur mais sans amélioration des performances photocatalytiques. Par ailleurs, on observe une carboréduction conduisant à la formation de sous-oxydes.

Sous air, avec une calcination à basse température (200 °C pendant 4h), on arrive à obtenir un matériau autosupporté, PF-TiO₂-200-4h, qui présente une activité photocatalytique malgré sa faible proportion en oxyde. Une autre voie de post-traitement à basse température, un traitement solvothérmal dans un mélange eau-éthanol par micro-ondes à 180 °C, permet d'obtenir un composite manipulable et présentant une meilleure activité photocatalytique: PF-TiO₂-MW-180.

Références bibliographiques

- [1] M. Niederberger, *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 793.
- [2] N. Pinna, M. Niederberger, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 5292-5304.
- [3] M. Niederberger, G. Garnweitner, *Chem. –Eur. J.* 2006, 12, 7282-7302.
- [4] A. French, *Cellulose* 2014, 21, 885-896.
- [5] Z. Movasaghi, S. Rehman, D. I. ur Rehman, *Appl. Spectrosc. Rev.* 2008, 43, 134-179.
- [6] S. Y. Oh, D. I. Yoo, Y. Shin, H. C. Kim, H. Y. Kim, Y. S. Chung, W. H. Park, J. H. Youk, *Carbohydr. Res.* 2005, 340, 2376-2391.
- [7] D. Sun, J. Yang, X. Wang, *Nanoscale* 2010, 2, 287-292.
- [8] Z. Sun, J. H. Kim, Y. Zhao, F. Bijarbooneh, V. Malgras, Y. Lee, Y.-M. Kang, S. X. Dou, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 19314-19317.
- [9] N. N. Andrianova, A. M. Borisov, V. A. Kazakov, E. S. Mashkova, R. N. Risakhanov, S. K. Sigalaev, *J. Synch. Investig.* 2014, 9, 237-242.
- [10] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva, *J. Appl. Phys.* 1996, 80, 440-447.
- [11] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 2000, 61, 14095-14107.
- [12] L. G. Cancado, A. Jorio, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* 2007, 76, 064304.
- [13] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Paschl, *Carbon* 2005, 43, 1731-1742.
- [14] L. G. Cancado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari, *Nano Lett.* 2011, 11, 3190-3196.
- [15] N. Baccile, C. Falco, M.-M. Titirici, *Green Chem.* 2014, 16, 4839-4869.
- [16] C. Falco, F. Perez Caballero, F. Babonneau, C. Gervais, G. Laurent, M.-M. Titirici, N. Baccile, *Langmuir* 2011, 27, 14460-14471.
- [17] E. Rodriguez Alonso, C. Dupont, L. Heux, D. Da Silva Perez, J.-M. Commandre, C. Gourdon, *Energy* 2016, 97, 381-390.
- [18] Y.-B. Huang, Y. Fu, *Green Chem.* 2013, 15, 1095-1111.
- [19] M. Ioelovich, *ISRN Chem. Eng.* 2012, 2012, 1-7.
- [20] J.-H. Lin, Y.-H. Chang, Y.-H. Hsu, *Food Hydrocoll.* 2009, 23, 1548-1553.
- [21] P. W. Winston, D. H. Bates, *Ecology* 1960, 41, 232-237.
- [22] V. Stengl, S. Bakardjieva, J. Subrt, E. Vecernikova, L. Szatmary, M. Klementova, V. Balek, *Appl. Catal. B: Environ.* 2006, 63, 20-30.
- [23] S. Ali, H. Granbohm, Y. Ge, V. K. Singh, F. Nilsen, S.-P. Hannula, *J. Mater. Sci.* 2016, 51, 7322-7335.
- [24] M. Egal, T. Budtova, P. Navard, *Cellulose* 2008, 15, 361-370.
- [25] Z. Jiang, Y. Fang, J. Xiang, Y. Ma, A. Lu, H. Kang, Y. Huang, H. Guo, R. Liu, L. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 2014, 118, 10250-10257.
- [26] Z. Jiang, Y. Fang, J. Xiang, Y. Ma, A. Lu, H. Kang, Y. Huang, H. Guo, R. Liu, L. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 2014, 118, 10250-10257.
- [27] L. Cai, Y. Liu, H. Liang, *Polymer* 2012, 53, 1124-1130.
- [28] T. Okano, A. Sarko, *J. Appl. Polym. Sci.* 1985, 30, 325-332.
- [29] D. Fengel, H. Jakob, C. Strobel, in *Holzforschung*, Vol. 49, 1995, p. 505.
- [30] E. Dinand, M. Vignon, H. Chanzy, L. Heux, *Cellulose* 2002, 9, 7-18.
- [31] H. Shibazaki, S. Kuga, T. Okano, *Cellulose* 1997, 4, 75-87.
- [32] B. Hu, K. Wang, L. Wu, S.-H. Yu, M. Antonietti, M.-M. Titirici, *Adv. Mater.* 2010, 22, 813-828.
- [33] M.-M. Titirici, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 103-116.
- [34] S. Y. Lim, W. Shen, Z. Gao, *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 362-381.
- [35] D. Domvoglou, F. Wortmann, J. Taylor, R. Ibbett, *Cellulose* 2010, 17, 757-770.
- [36] A. Khelifa, G. I. Fiqueneisel, M. Auber, J. V. Weber, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008, 92, 795-799.
- [37] D. Domvoglou, R. Ibbett, F. Wortmann, J. Taylor, *Cellulose* 2009, 16, 1075-1087.
- [38] C. D. Blasi, C. Branca, A. Galgano, *Energy & Fuels* 2008, 22, 663-670.
- [39] B. Kim, J. Jeong, D. Lee, S. Kim, H.-J. Yoon, Y.-S. Lee, J. K. Cho, *Green Chem.* 2011, 13, 1503-1506.
- [40] K. Nakajima, R. Noma, M. Kitano, M. Hara, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014, 388-389, 100-105.

- [41] R. Noma, K. Nakajima, K. Kamata, M. Kitano, S. Hayashi, M. Hara, *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 17117-17125.
- [42] J. Li, Y. Gu, J. Huang, in *Nanostructured Biomaterials*, Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 133-164.
- [43] G. R. Nair, S. K. Samdarshi, B. Boury, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 2013, 5303-5310.
- [44] L. R. D. Da Silva, Y. Gushikem, M. D. C. Gonçalves, U. P. R. Filho, S. C. De Castro, *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 58, 1669-1673.
- [45] Y. Li, L. Cao, L. Li, C. Yang, *J. Hazard. Mater.* 2015, 289, 140-148.
- [46] Y. Wang, L. Zhang, K. Deng, X. Chen, Z. Zou, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 2709-2714.
- [47] L. Wang, J. Ren, X. Liu, G. Lu, Y. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 2011, 127, 114-119.
- [48] L. Xiang, X. Zhao, J. Yin, B. Fan, *J. Mater. Sci.* 2012, 47, 1436-1445.
- [49] H. Ozawa, S. Kinoshita, *J. Colloid Interf. Sci.* 1989, 132, 113-124.
- [50] J. R. Carter, <http://my.ilstu.edu/~jrcarter/ice/diurnal/> (consulté en octobre 2014).
- [51] S. Shanmugam, A. Gabashvili, D. S. Jacob, J. C. Yu, A. Gedanken, *Chem. Mater.* 2006, 18, 2275-2282.
- [52] P. Scherrer, in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Springer Berlin Heidelberg, 1912, pp. 387-409.
- [53] W. Shi, X. Rui, J. Zhu, Q. Yan, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 26685-26693.
- [54] D. C. Hurum, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 977-980.
- [55] B. Sun, P. G. Smirniotis, *Catal. Today* 2003, 88, 49-59.
- [56] S. Bekkouche, M. Bouhelassa, N. H. Salah, F. Z. Meghlaoui, *Desalination* 2004, 166, 355-362.
- [57] S. A. El-Khodary, G. M. El-Enany, M. El-Okri, M. Ibrahim, *Electrochim. Acta* 2014, 150, 269-278.
- [58] A. Khelfa, thèse de doctorat, Université Paul Verlaine (Metz), 2004.
- [59] D. Shen, R. Xiao, H. Zhang, S. Gu, *The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass*, 2007.
- [60] Y.-C. Lin, J. Cho, G. A. Tompsett, P. R. Westmoreland, G. W. Huber, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 20097-20107.
- [61] J. Kim, S. Kang, *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 2641-2647.
- [62] A. A. Valeeva, S. Z. Nazarova, A. A. Rempel, *Phys. Solid State* 2016, 58, 771-778.
- [63] M. Uno, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake, *Int. J. Hydrogen Energy* 2013, 38, 15049-15054.
- [64] J. Maragatha, K. Jothivenkatachalam, S. Karuppuchamy, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2016, 27, 9233-9239.
- [65] Z. Guo, J. K. Cheng, Z. Hu, M. Zhang, Q. Xu, Z. Kang, D. Zhao, *RSC Adv.* 2014, 4, 34221-34225.
- [66] A. Elements, <https://www.americanelements.com/titanium-ii-oxide-12137-20-1> (consulté en septembre 2016).
- [67] N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M.-M. Titirici, M. Antonietti, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 9644-9654.
- [68] D. Ghosh, C. K. Das, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 1122-1131.
- [69] Y. Wan, P. Chen, B. Zhang, C. Yang, Y. Liu, X. Lin, R. Ruan, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2009, 86, 161-167.
- [70] S. Chandra, P. Das, S. Bag, D. Laha, P. Pramanik, *Nanoscale* 2011, 3, 1533-1540.
- [71] W. Ma, Y. Zhang, M. Yu, J. Wan, C. Wang, *RSC Adv.* 2014, 4, 9148-9151.
- [72] M.-M. Titirici, M. Antonietti, N. Baccile, *Green Chem.* 2008, 10, 1204-1212.
-

Chapitre VI

Synthèse et caractérisation de TiO_2 dopé M et d'oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ (M= W, Bi, V)

L'activité photocatalytique de TiO_2 peut être améliorée par son dopage, ceci a fait et fait encore l'objet de nombreuses études. Ce dopage peut être réalisé par différents métaux et non-métaux présents dans des proportions variant généralement entre 0,1 et 5 % molaire (cf. Chapitre II). Dans cette optique, V, W et Bi ont été choisis comme candidats pour le dopage du TiO_2 . En introduisant ces éléments dans des proportions initiales de 1 à 10 % molaire, nous souhaitons explorer la possibilité soit de doper le TiO_2 , soit d'aboutir à la formation d'oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$.

La première raison de ce choix de métaux est la possibilité de disposer de leurs chlorures qui, de plus, présentent un point d'ébullition et une solubilité dans le dichlorométhane compatible avec le procédé mis en œuvre. Concernant la photocatalyse, le vanadium est connu pour étendre l'absorption de la lumière par le TiO_2 dans le domaine du visible [1-3]. Wenfang Zhou et al. [1] ont par exemple synthétisé un $\text{TiO}_2\text{-V}$, avec un rapport $\text{Ti/V} = 40$, qui a permis de décaler l'absorption de 380 à 650 nm et de dégrader l'orange de méthyle plus efficacement que la poudre P25. Les $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,04$ et $0,40$) d'Avansi et al. [2] absorbent jusqu'à 700 nm dans le visible. Pour le tungstène, un *redshift* de la bande d'absorption vers la région visible a été signalé pour un dopage inférieur à 1 % et permet une meilleure activité photocatalytique sous lumière visible que pour la poudre P25 [4, 5]. Cependant, d'autres auteurs rapportent une activité photocatalytique inférieure pour le TiO_2 dopé W par rapport à l'oxyde seul, ce qui serait relié à la forte liaison des radicaux oxygène avec les ions acides de Lewis W^{6+} [6, 7]. Néanmoins, nous avons sélectionné ce métal puisque la durée de vie et le transport des électrons ont été améliorés en créant des niveaux d'énergie intermédiaires dans le TiO_2 d'après certains travaux sur les cellules solaires organiques [8, 9]. Enfin, le bismuth a récemment été utilisé pour améliorer la dégradation photocatalytique du phénol sous lumière UV-visible solaire par un $\text{TiO}_2\text{-Bi}$ à 0,5 % massique et avec une surface spécifique identique à celle de la poudre P25, la présence de Bi introduisant des niveaux d'énergie intermédiaires [10-12]. La production d'hydrogène par photolyse a aussi été améliorée avec l'introduction de Bi^{3+} dans le réseau TiO_2 [13].

Par conséquent, nous avons synthétisé les matériaux présentés dans la figure VI.1, par réaction de papier-filtre (PF) avec des mélanges de TiCl_4 et l'un des trois chlorures métalliques : VOCl_3 , WCl_6 et BiCl_3 , pour des rapports atomiques Ti/M (M = V, W ou Bi) de 99, 19 et 9. Nous avons adopté la nomenclature présentée dans la figure VI.1.

Après la description de la synthèse et des caractéristiques physico-chimiques des matériaux élaborés, nous présentons les tests d'activité photocatalytique pour la dégradation du phénol.

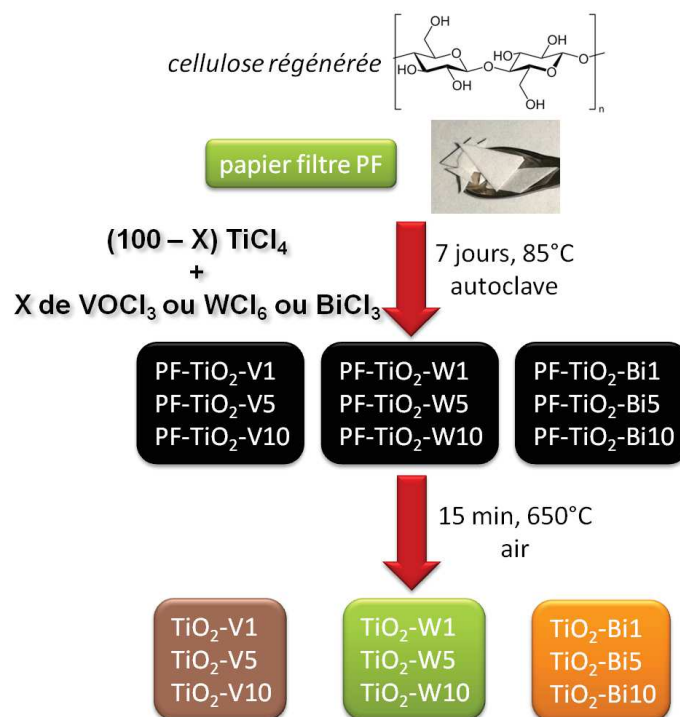


Figure VI.1 : Présentation de la synthèse des différents matériaux de type PF-TiO₂-MX avant et après calcination (avec M=V, W ou Bi et X=1, 5 ou 10 correspondant respectivement à des rapports atomiques Ti/M = 99, 19 et 9).

VI.1. Synthèse et caractérisations physico-chimiques

VI.1.1. Synthèse et calcination des composites PF-TiO₂-M (M=V, Bi, W)

Comme dans les réactions avec TiCl₄ seul, le protocole opératoire de préparation des composites « hybrides » consiste à faire réagir le papier-filtre dans une solution de dichlorométhane anhydre et de chlorures métalliques (cf. Chapitre V). Nous observons, comme précédemment, la persistance, après synthèse, de la forme et de la résistance mécanique des papiers traités ainsi que leur couleur noire attribuée à la carbonisation de la cellulose.

Après séchage, les échantillons sont calcinés à 600 °C sous air, cette température correspondant à la fin de la perte de masse pour tous les échantillons comme le montrent les courbes obtenues par analyse thermogravimétrique (figure VI.2). Celles-ci sont similaires à celles obtenues pour le composé non dopé PF-TiO₂. On note que pour M = Bi, W l'augmentation de la proportion du chlorure métallique conduit à un pourcentage massique en TiO₂ plus élevé, alors que ceci n'est pas observé pour M = V. Pour rappel, la masse atomique de Bi et W et la masse molaire de leurs oxydes respectifs sont significativement plus élevées que pour Ti et V. Après calcination, des couleurs légèrement différentes sont observées en fonction du métal et de sa concentration (figure VI.3).

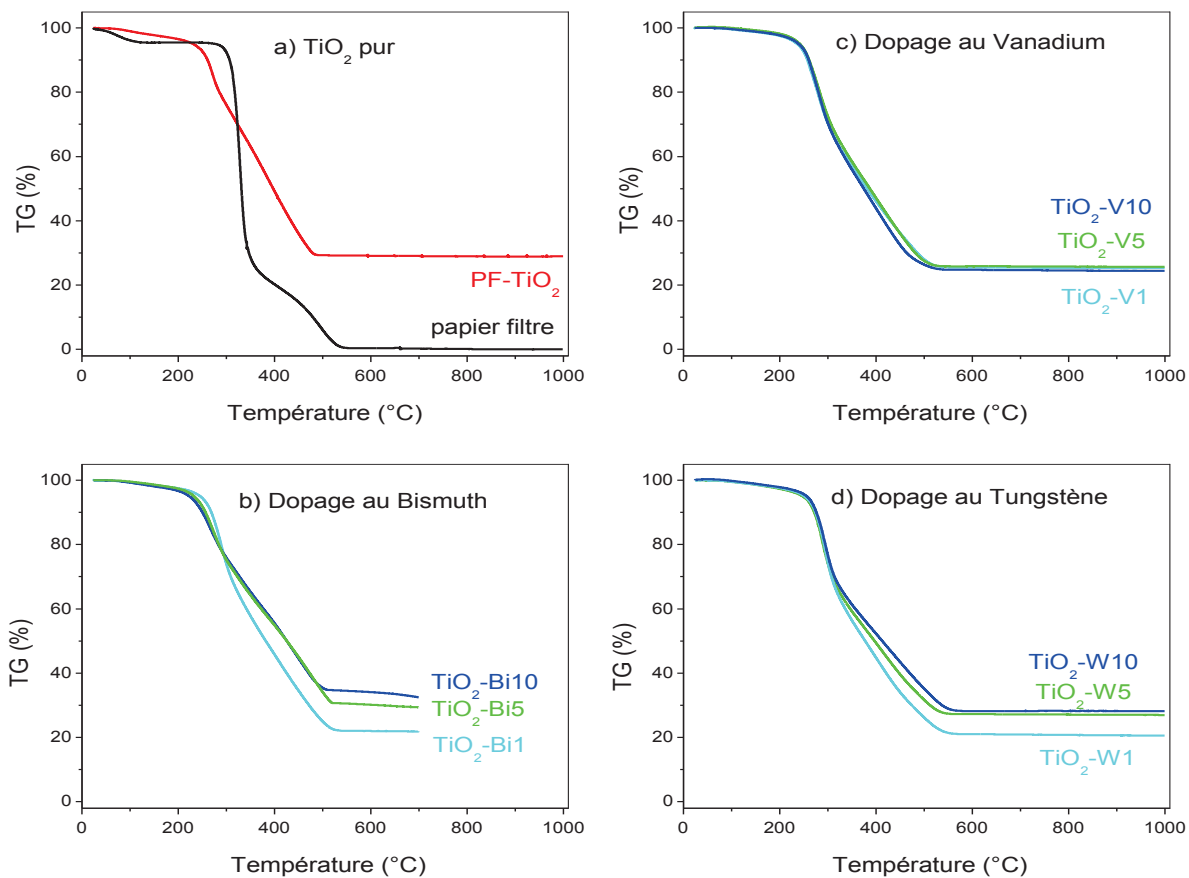


Figure VI.2 : Analyses thermogravimétriques sous air des différents échantillons synthétisés.

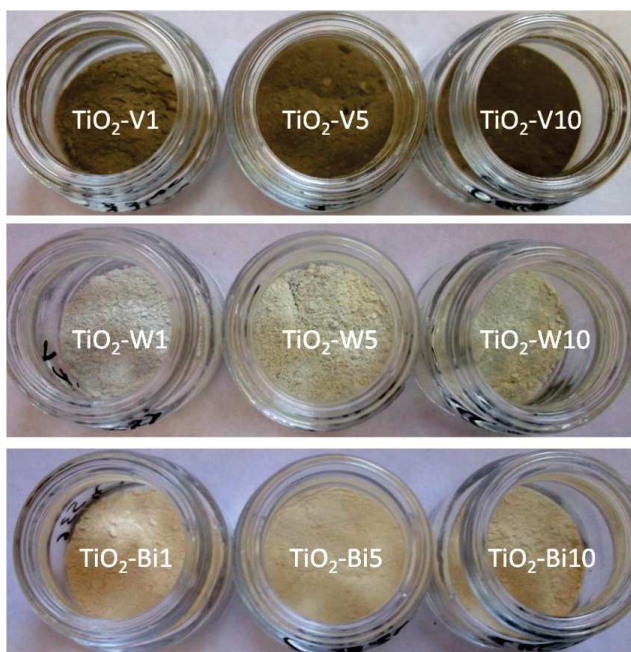


Figure VI.3 : Photographies des composés après calcination et réduction en poudre.

Les rapports atomiques Ti/M déterminés par EDX et par l'analyse élémentaire inorganique sont comparés au rapport des chlorures métalliques du mélange initial dans le tableau VI.1. Les valeurs obtenues par EDX et par l'analyse élémentaire inorganique sont assez similaires pour V et Bi, et ceci pour différentes zones d'analyse en EDX, indiquant ainsi une assez bonne homogénéité de l'échantillon. Pour rappel, la sonde EDX utilisée analyse des zones d'environ 1 μm^2 . Ceci suggère soit un dopage homogène du TiO_2 par le métal, soit, ce qui ne peut être exclu, la formation de deux oxydes aboutissant à un mélange homogène à très petite échelle (nano ou sub-nano). Dans le tableau VI.1, il apparaît par ailleurs que le rapport $\text{Ti/M}^{[b]}$ expérimental pour les plus faibles concentrations en V et Bi, est toujours plus faible que le rapport initial du mélange des chlorures $\text{Ti/M}^{[a]}$. Inversement, pour les fortes proportions de Bi et V, le rapport atomique dans le matériau est supérieur au rapport atomique du mélange initial de chlorures. Il semble ainsi difficile de contrôler la composition des matériaux et notamment d'en préparer avec une très faible proportion de V, Bi. Une des raisons pourrait en être la différence de réactivité entre les différents chlorures métalliques, leur différence de tension de vapeur dans les conditions de synthèse étant une autre hypothèse à prendre en compte.

Pour W, les rapports atomiques Ti/W obtenus par les deux techniques sont très différents, cet écart est plus en accord avec la formation d'un mélange d'oxydes. Cela est confirmé par d'autres analyses telles que les observations MEB en électrons rétrodiffusés (figure IV.4) avec lesquelles on met en évidence des domaines sphériques clairs correspondant à des composés à densité électronique élevée (à base de W) et des domaines plus sombres pour des composés à densité électronique plus faible (à base de Ti).

Tableau VI.1 : Compositions initiales, pourcentages d'oxyde et compositions finales déterminées par analyse élémentaire des échantillons calcinés.

Echantillon	Précurseur	Ti/M ^[a]	% massique en oxyde	Ti/M ^[b]	Ti/M ^[c]
TiO₂-V1	VOCl ₃	99	24	32,6	34,4
TiO₂-V5		19	25	24,4	24,1
TiO₂-V10		9	26	26,3	23,3
TiO₂-Bi1	BiCl ₃	99	22	34,5	35,4
TiO₂-Bi5		19	29	8,15	10,6
TiO₂-Bi10		9	32	7,92	6,53
TiO₂-W1	WCl ₆	99	21	7,62	106 ±15*
TiO₂-W5		19	27	7,09	27,9 ±4,5*
TiO₂-W10		9	28	2,34	17,1 ±1,6*

[a] : rapport atomique dans le mélange initial ; [b] : rapport atomique dans l'oxyde métallique (analyse EDX sur solide); [c] : rapport atomique dans l'oxyde métallique (analyse élémentaire inorganique) ; * : moyenne sur 3 mesures à cause de la dispersion.

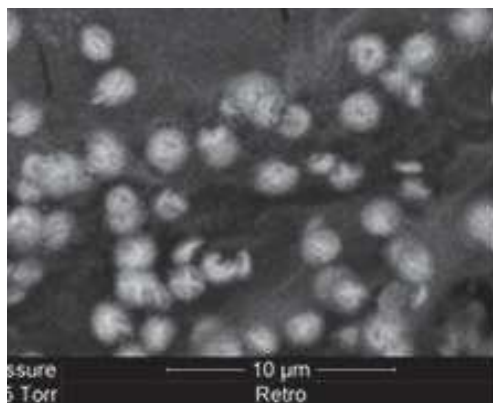


Figure VI.4 : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon $\text{TiO}_2\text{-W}$.

VI.1.2. Structures et microstructures

En microscopie électronique à balayage, les échantillons avant calcination présentent une croûte d'oxyde métallique recouvrant de façon homogène la surface des fibres (figure VI.5). La calcination et la combustion de la partie cellulosique qui l'accompagne ne conduisent pas à des modifications morphologiques significatives. Dans tous les cas, on retrouve plusieurs similitudes entre ces échantillons et ceux obtenus avec TiCl_4 seul : des aiguilles assemblées en nano-fleurs déposées à la surface d'une croûte de TiO_2 couvrant de manière homogène la surface de la cellulose. Cette couche de TiO_2 est d'autant plus dense que l'on est proche de la surface de la fibre. Enfin, à l'échelle du micron, on observe une structure de type tubulaire qui résulte du moulage de la fibre initiale.

Seuls, les échantillons préparés avec un mélange $\text{TiCl}_4/\text{WCl}_6$ présentent comme caractéristique distinctive des sphères micrométriques, elles-mêmes couvertes d'aiguilles. On peut aussi observer des « entailles » rappelant la morphologie en rose des sables, comme dans le cas d'un essai préliminaire sur la formation de WO_3 par réaction entre la cellulose et WCl_6 (composé PF- $\text{TiO}_2\text{-W10}$ sur la figure VI.5). La microscopie en électrons rétrodiffusés et l'EDX de ces boules indiquent qu'il y a une hétérogénéité entre leur surface et leur cœur composé d'éléments plus lourds (figure VI.4).

Les analyses par MET (figure VI.6) montrent que, pour tous les échantillons, les aiguilles se composent d'assemblages d'entités élémentaires, comme lors des synthèses avec TiCl_4 seul. Avec cette technique d'analyse, on ne détecte pas de différence entre les échantillons dopés ou non avec Bi ou V. En revanche pour les mélanges Ti/W, il a été possible d'analyser individuellement une des boules couvertes d'aiguilles (Figure VI-6c).

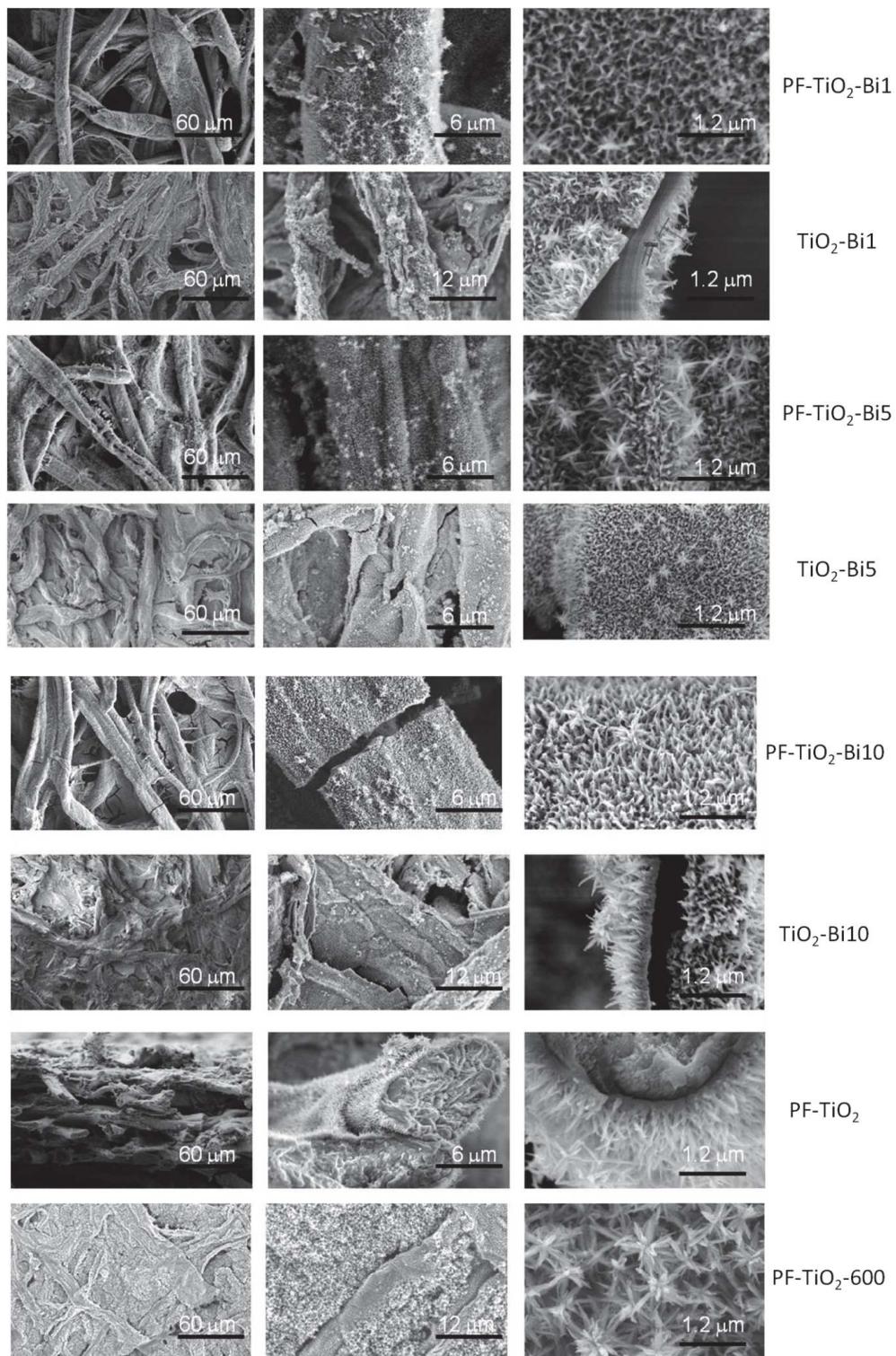


Figure VI.5 : Images MEB des différents échantillons avant et après calcination.

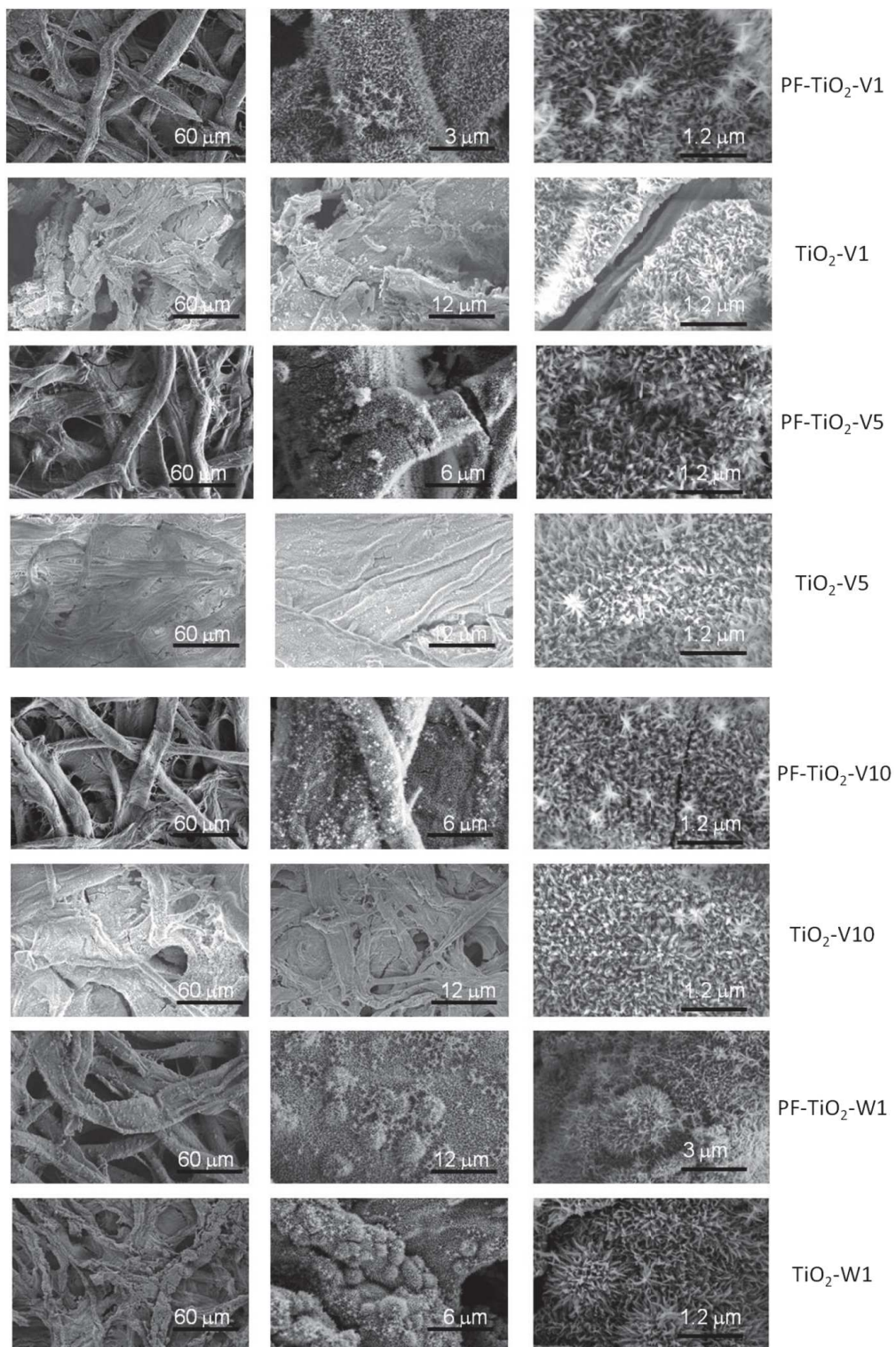


Figure VI.5 : Images MEB des différents échantillons avant et après calcination (suite).

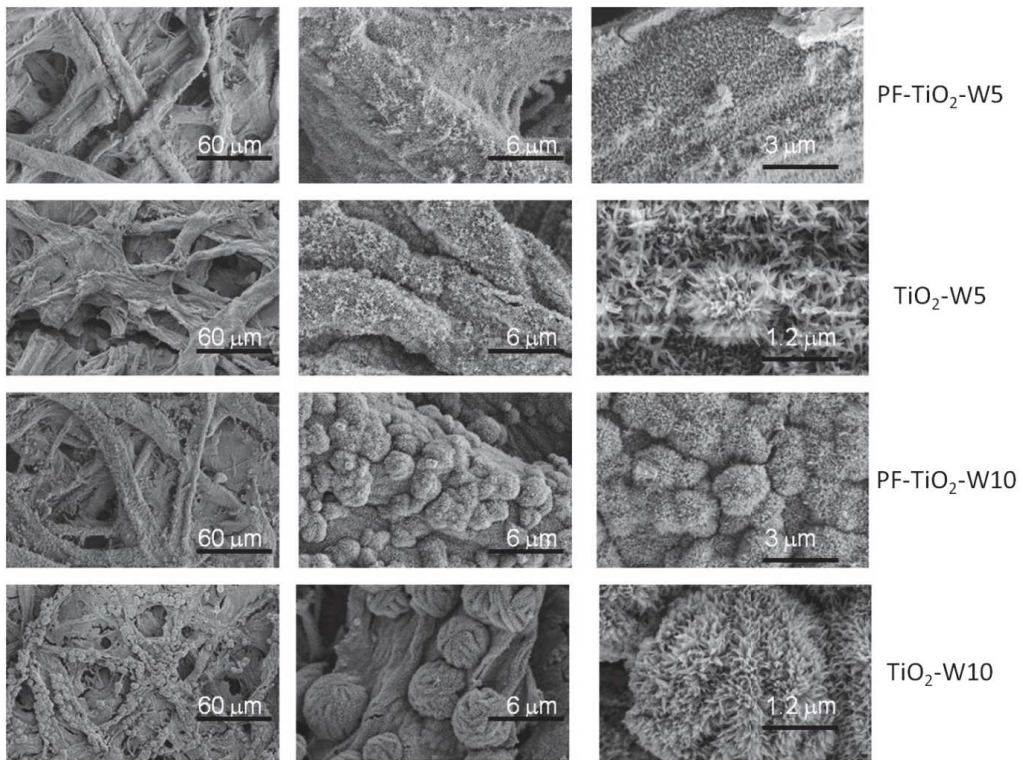


Figure VI.5 : Images MEB des différents échantillons avant et après calcination (suite et fin).

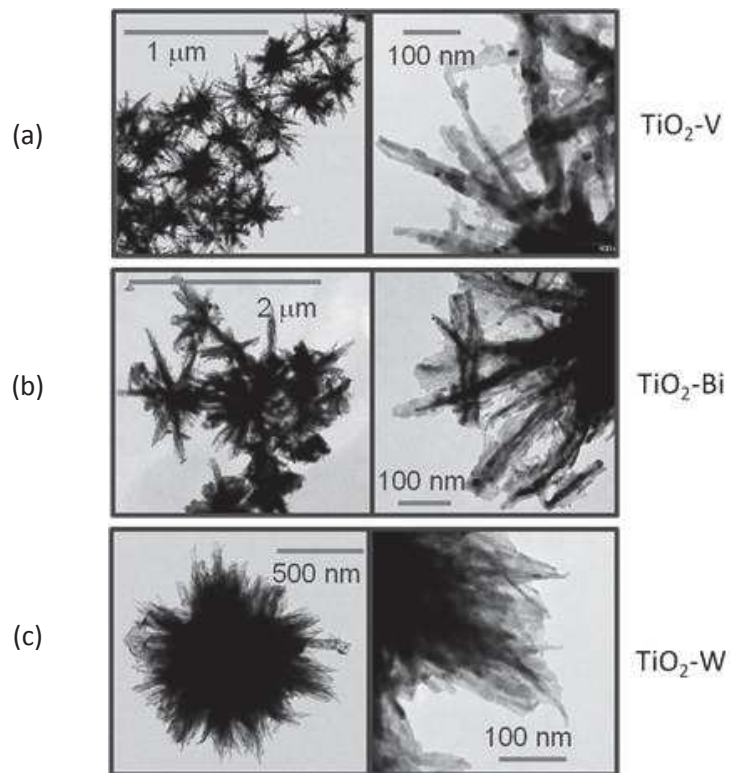


Figure VI. 6 : Images MET des échantillons calcinés : (a) TiO₂-V10 ; (b) TiO₂-Bi10 ; (c) TiO₂-W10.

Pour chaque échantillon, l'analyse par diffraction des rayons X (figure VI.7) montre que les pics principaux sont liés à la présence de la phase TiO_2 anatase (JCPDS n°21-1272). Sur ces diffractogrammes, dans le cas du dopage par B ou W, on observe des phases cristallines en proportion moins importante et correspondant aux pics de diffraction de Bi_2O_3 et WO_3 . Le logiciel d'identification des phases ne permet pas de donner une estimation de la proportion de ces phases. Par ailleurs, il n'existe pas de publication étudiant les rapports entre intensités des pics des diffractogrammes en fonction des mélanges effectués pour $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$. Ce genre de publication existe par exemple pour les mélanges anatase-rutile, une relation ayant été établie pour calculer les proportions massiques de chaque phase à partir des intensités de certains pics de diffraction [14].

Dans la littérature, le dopage du TiO_2 se caractérise par une diminution de la taille des cristallites d'anatase [2, 15-17]. D'après le tableau VI.2, seuls les composés $\text{TiO}_2\text{-Bi}$ présentent une importante diminution de la taille des cristallites d'anatase. Pour les composés $\text{TiO}_2\text{-W}$, selon le pic étudié, le résultat est variable. Il n'y a pas de modifications dans le cas des composés contenant du vanadium. Par ailleurs, les tailles de cristallites que l'on retrouve dans le tableau VI.2 sont du même ordre de grandeur que les nano-bâtonnets observés en MET (figure VI.6). Ceci nous conduit aux mêmes conclusions que pour le TiO_2 pur : les nano-bâtonnets correspondraient aux cristallites d'oxyde. Par ailleurs, le diamètre équivalent des particules déterminé à partir de la surface BET (tableau VI.2) est généralement de taille supérieure, indiquant une agrégation non négligeable entre cristallites, avec des pertes de surface accessible sur les zones de contact entre cristallites.

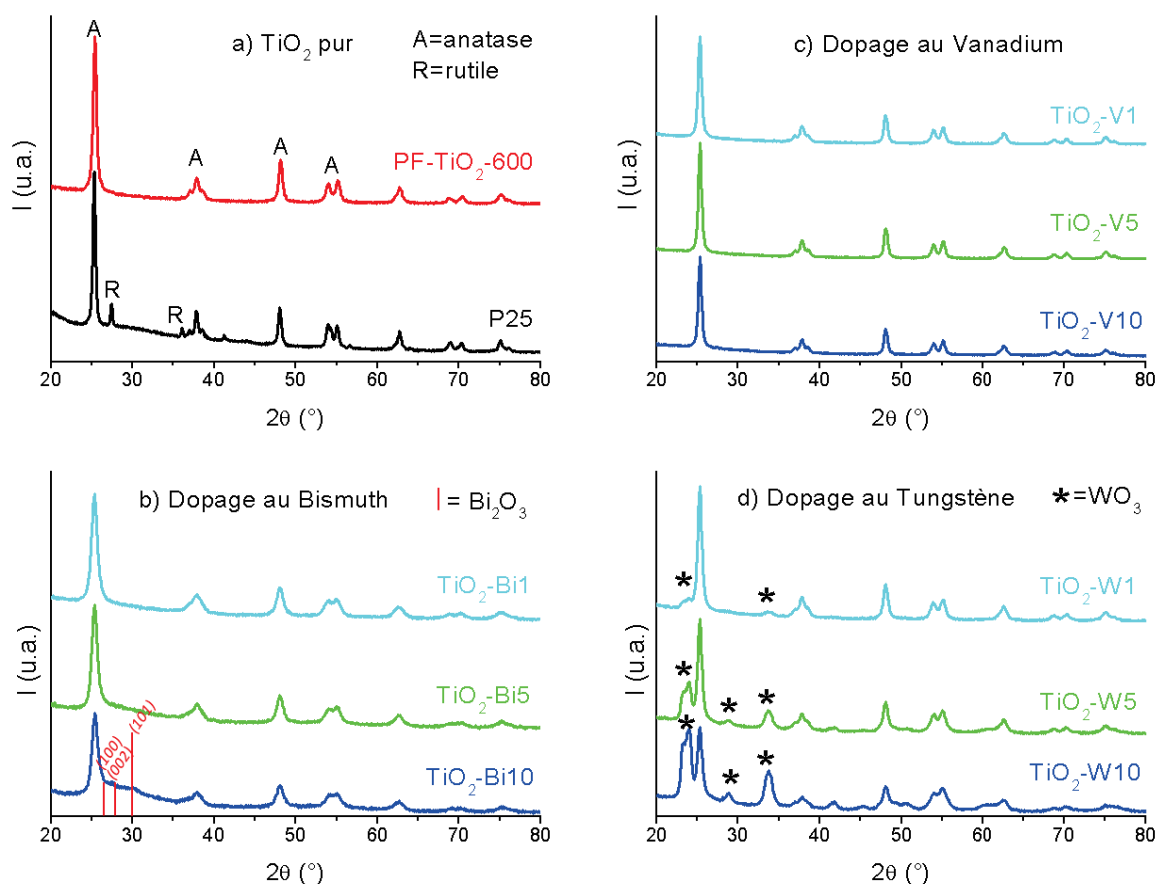


Figure VI.7 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons calcinés, dopés ou non dopé, et de la poudre P25.

Tableau VI.2 : Propriétés structurales et microstructurales des différents échantillons calcinés, dopés ou non dopé, et de la poudre P25.

Échantillon	Taille des bâtonnets déterminée par MET (nm)		Taille des cristallites déterminée par DRX (nm)		Surface spécifique BET ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre équivalent des particules déterminé à partir de la surface BET (nm)
	Largeur	Longueur	Indices de Miller	Taille (nm)		
P25	21		(101)	23	50	28
			(200)	21		
PF-TiO ₂ -600	10	17	(101)	16	48	30
			(200)	16		
TiO ₂ -V1	-	-	(101)	18	27	53
			(200)	17		
TiO ₂ -V5	8,0	14	(101)	17	32	44
			(200)	17		
TiO ₂ -V10	8,1	16	(101)	17	25	57
			(200)	18		
TiO ₂ -Bi1	6,3	10	(101)	11	51	28
			(200)	9		
TiO ₂ -Bi5	4,5	7,7	(101)	10	33	43
			(200)	9		
TiO ₂ -Bi10	-	-	(101)	10	37	38
			(200)	8		
TiO ₂ -W1	7,3	11	(101)	14	23	62
			(200)	19		
TiO ₂ -W5	7,3	12	(101)	15	35	41
			(200)	13		
TiO ₂ -W10	-	-	(101)	21	51	28
			(200)	11		

Nous avons poursuivi l'étude de ces matériaux par des analyses d'absorption UV-visible à l'état solide. Il est connu que l'évolution de la largeur de bande interdite E_g peut mettre en évidence le dopage du dioxyde de titane [18-20]. La détermination du *band gap* est possible à partir des spectres DRUV et des courbes de Tauc établies en utilisant la théorie de Kubelka-Munk [21] (cf. chapitre IV). Les spectres de réflexion diffuse enregistrés ont d'abord été convertis via la fonction de Kubelka-Munk $F(R_\infty)$, proportionnelle au coefficient d'absorption α . Les courbes $[h.v.F(R_\infty)]^{(1/n)} = f(h.v)$ sont ensuite tracées dans la figure VI.8, pour $n = 2$ soit $1/n = 0,5$, correspondant au cas d'un semi-conducteur avec une transition indirecte autorisée, applicable pour TiO₂ (cf. chapitre IV).

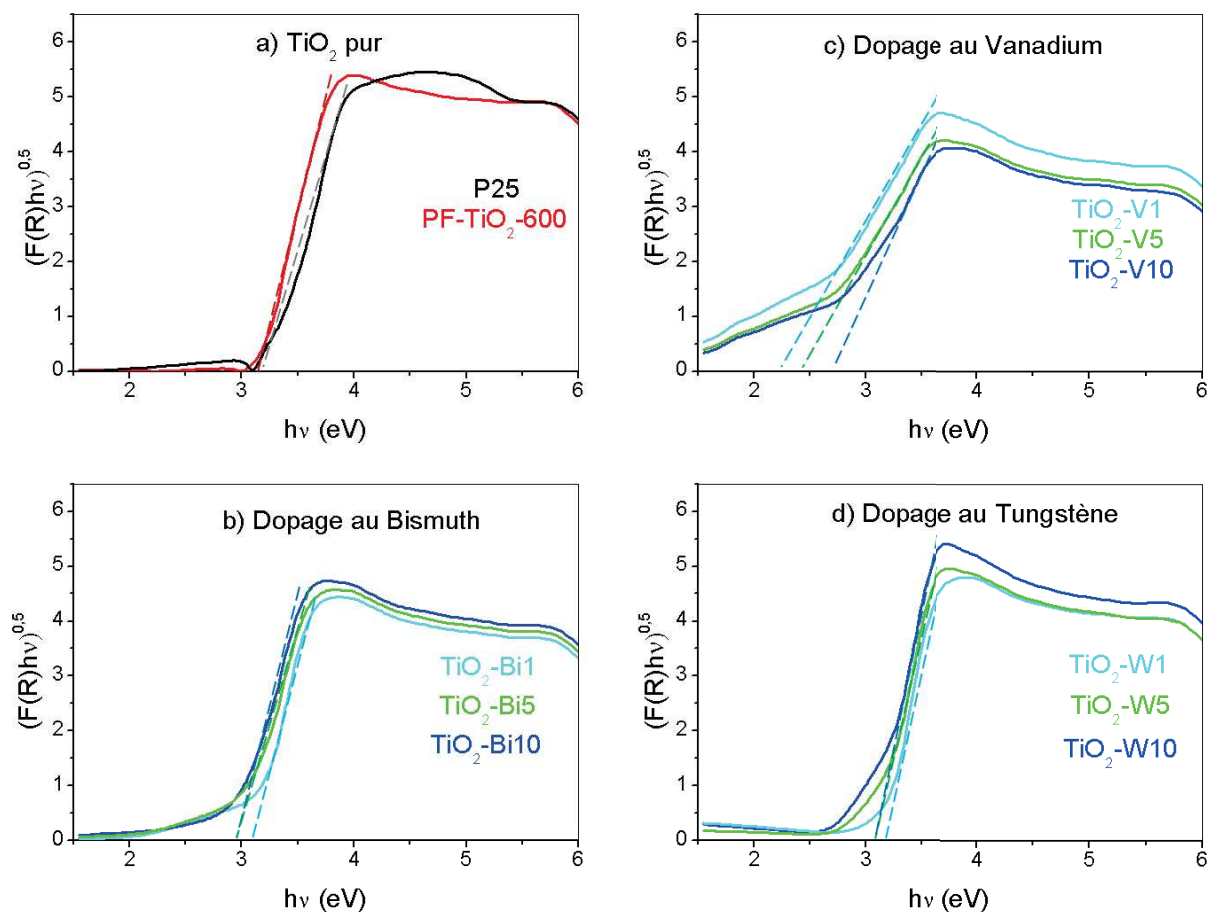


Figure VI.8 : Courbes de Tauc des différents échantillons calcinés, dopés ou non dopé, et de la poudre P25.

La tangente au point d'inflexion de la courbe permet d'obtenir E_g (exprimé en eV) au croisement de celle-ci avec l'axe correspondant à $[h.v.F(R_\infty)]^{(1/n)} = 0$. Les valeurs relevées sont reportées dans le tableau VI.3. Cette technique possède toutefois des limites : il est possible de tracer plusieurs tangentes différentes, ce qui donne des résultats sensiblement différents. D'après la littérature, la tangente à la courbe correspond à la tangente à la partie haute de la courbe. Certaines publications présentent le croisement de deux tangentes, ce qui s'applique uniquement dans le cas de gap directs. Une alternative à la courbe de Tauc est de présenter le spectre d'absorbance UV-visible (déterminé à partir du spectre de réflectance) [21, 23-28].

Tableau VI.2 : Largeurs de bande interdite E_g déterminées à partir des courbes de Tauc (précision = ± 0.1 eV).

Echantillon	E_g (eV)	Echantillon	E_g (eV)	Echantillon	E_g (eV)	Echantillon	E_g (eV)
P25	3,1	TiO ₂ -V1	3,1	TiO ₂ -Bi1	3,1	TiO ₂ -W1	3,2
PF-TiO ₂ -600	3,1	TiO ₂ -V5	2,4	TiO ₂ -Bi5	3,0	TiO ₂ -W5	3,1
		TiO ₂ -V10	2,2	TiO ₂ -Bi10	3,0	TiO ₂ -W10	3,1

Dans la littérature [2, 15, 22], le dopage au V, Bi ou W entraîne une modification importante de l'absorbance de l'anatase vers le visible (figure VI.9). Dans notre cas, comme le montrent les courbes de Tauc (figure VI.8), les variations observées ne semblent pas significatives pour Bi et W. Elles restent dans la fourchette d'incertitude que l'on peut admettre pour cette mesure.

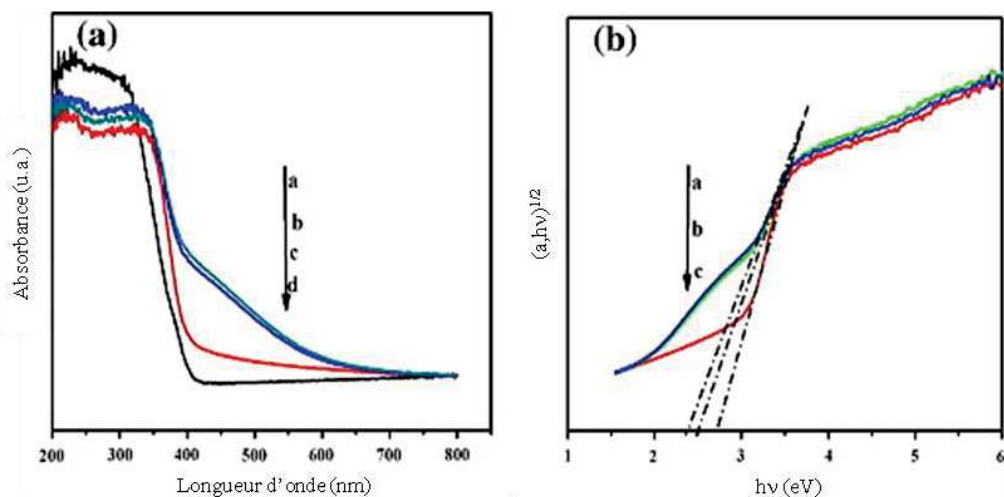


Figure VI.9 : Spectres d'absorbance et courbes de Tauc de composés TiO_2-B et TiO_2-Bi publiés par Bagwasi et al. [22]

Pour nos composés dopés au V, on remarque un décalage de l'absorption vers le visible et une modification du *band gap*, ce qui peut indiquer un dopage, notamment pour les deux échantillons les plus concentrés en vanadium. Ces résultats sont en accord avec ce qui est connu par ailleurs sur la solubilité importante des atomes de V dans l'anatase [29] mais aussi avec de nombreuses publications où l'on retrouve le même décalage de l'absorption vers le visible [1-3, 30, 31].

Pour compléter ces analyses, la spectroscopie Raman a été utilisée car, de par sa sensibilité, il est parfois possible de mettre en évidence des phases cristallines dont la concentration est trop faible pour être détectée en diffraction des rayons X. Les échantillons dopés au vanadium (figure VI.10) présentent les bandes de diffusion caractéristiques de la phase anatase (à 150, 398, 516 et 641 cm^{-1}). Par ailleurs, on ne retrouve pas les bandes qui correspondent au spectre Raman de V_2O_5 [32-34]. De plus, il est généralement admis qu'un dopage par le vanadium engendre un élargissement des bandes et parfois l'apparition de nouvelles bandes en fonction des modifications de symétrie [35-38], ce que l'on ne semble pas retrouver ici. Un léger décalage semble affecter certaines bandes, notamment celle à 150 cm^{-1} . La littérature attribue ce genre de décalage à une taille différente des cristallites [39], ce que nous n'observons pas dans notre cas par DRX (tableau VI.2).

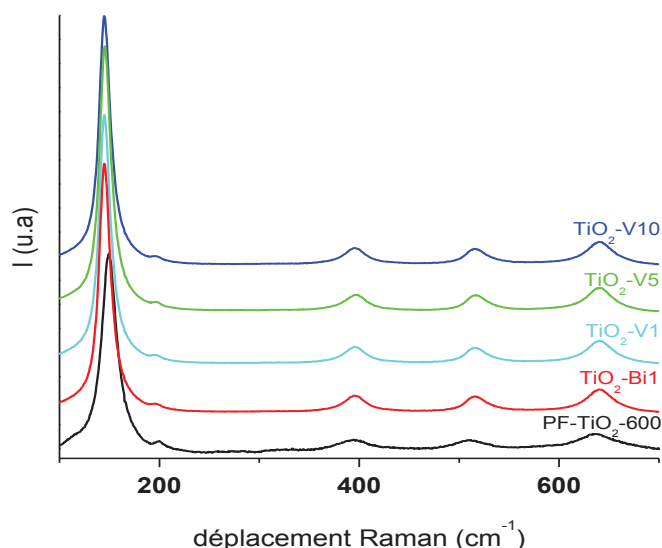


Figure VI.10: Spectres Raman des composés dopés au vanadium et du composé à base de TiO_2 pur.

VI.2. Performances photocatalytiques sur le phénol

Quelles que soient les caractéristiques physico-chimiques d'un matériau, les expériences de photodégradation restent la seule manière d'en évaluer l'activité photocatalytique. Celles-ci ont été menées, comme dans le chapitre précédent, en réacteur « batch », sous irradiation UV, et avec le phénol comme polluant modèle. La figure VI.11 présente les courbes de variation de la concentration du phénol en fonction du temps et le tableau VI.4 regroupe les constantes cinétiques obtenues à partir de ces courbes et en utilisant une loi cinétique du premier ordre.

Il apparaît tout d'abord que le phénol s'adsorbe très faiblement sur nos échantillons, de manière similaire à la poudre P25. Sa concentration évolue peu pendant le temps de mise en équilibre (parties grisées sur la figure VI.11). On peut relier cela à la faible surface spécifique de tous ces matériaux (tableau VI.2). Cela pourrait également être le signe d'un état de surface faiblement polaire ou peu hydroxylé (Ti-OH).

Aucun des matériaux synthétisés n'atteint l'efficacité photocatalytique de la poudre P25. Par ailleurs certaines tendances peuvent être identifiées : l'échantillon PF TiO_2 -600 présente une activité photocatalytique importante avec une constante cinétique d'environ $11,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et 80 % de dégradation du phénol après 180 minutes d'irradiation. Les matériaux au bismuth et tungstène montrent également des activités photocatalytiques notables tandis que celles des échantillons au vanadium sont très basses.

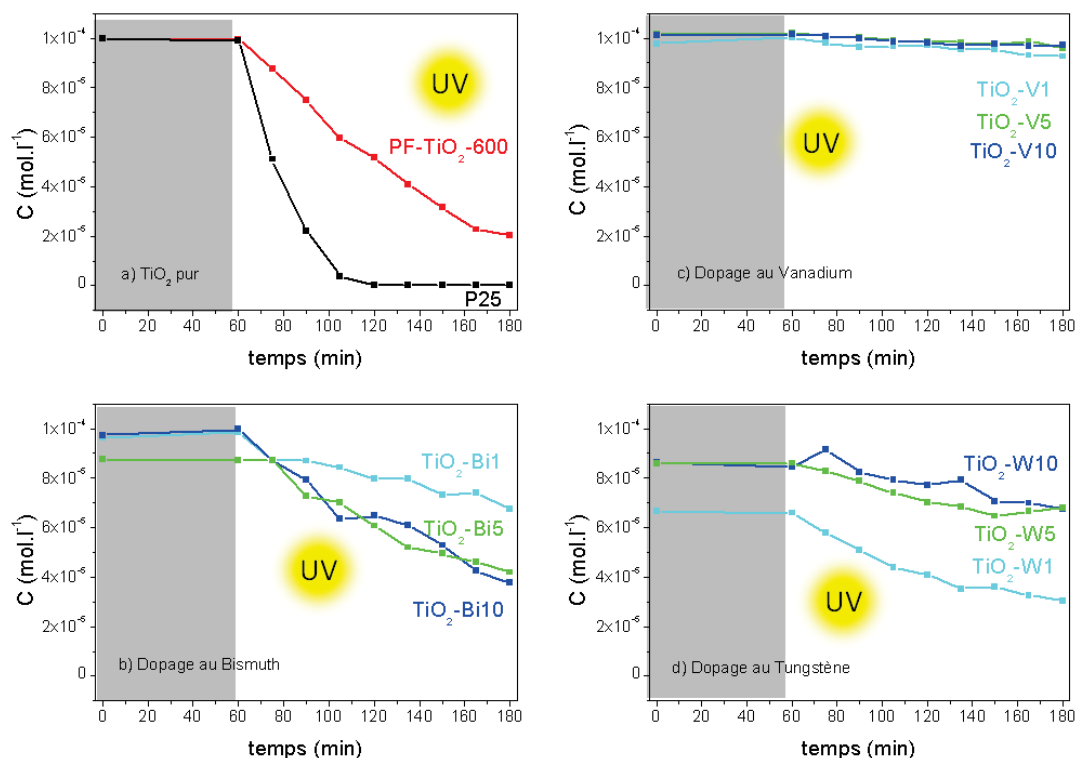


Figure VI.11 : Variation de la concentration en phénol en fonction du temps pendant la réaction photocatalytique sous lumière UV pour différents échantillons synthétisés et pour la poudre P25 (début d'irradiation après 60 min).

Tableau VI.4 : Constantes de cinétique apparentes (dans l'hypothèse d'une cinétique de premier ordre) et pH moyen de la dispersion.

Echantillon	Constante cinétique (10^3 min^{-1})	pH moyen de la dispersion
P25	411	7,8
PF-TiO ₂ -600	11,3	8,1
TiO ₂ -V1	1,33	7,8
TiO ₂ -V5	0,612	7,9
TiO ₂ -V10	0,638	7,3
TiO ₂ -Bi1	3,06	8,1
TiO ₂ -Bi5	6,29	8,1
TiO ₂ -Bi10	7,53	8,1
TiO ₂ -W1	8,21	7,8
TiO ₂ -W5	3,25	7,9
TiO ₂ -W10	1,55	7,6

Pour les échantillons au bismuth, l'activité photocatalytique augmente avec le rapport molaire Bi/Ti. La meilleure activité est obtenue avec TiO₂-Bi10 avec un rapport Ti/Bi de 6,53 (analyse élémentaire inorganique). La constante cinétique apparente est de $7,53 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et, après 180 min d'irradiation UV, l'abattement en phénol atteint 65 %. A titre indicatif, et sans objectif de comparaison directe, on peut rappeler que pour le TiO₂-Bi synthétisé par Zhang et al., un abattement du bleu de méthylène de 80 % a été mesuré pour un composé avec un rapport atomique Bi/Ti de 5 % [40]. Concernant les échantillons dopés au W, il est évident que l'ajout du tungstène entraîne une diminution de l'activité photocatalytique par rapport à TiO₂ pur.

L'un des objectifs initiaux de ces expériences de dopage était d'induire un décalage de l'activité photocatalytique de nos matériaux vers le domaine du visible (l'autre étant l'amélioration de l'activité de manière globale). Certains auteurs ont en effet déjà montré ce type de décalage par dopage avec des cations métalliques : V [18, 31, 41], W [18, 42, 43] Bi, [10] mais aussi La, Ce, Zr, Fe, Cu, Nd, Li, Na, K, Cr, Co, Ag, Rb, Ru, Os, Y, Pt [18, 31].

Dans la littérature, le dopage du TiO₂ par le vanadium est très discuté : il semblerait que la meilleure activité photocatalytique soit obtenue avec des tailles de cristallites de TiO₂ d'environ 18 nm et un rapport atomique V/Ti inférieur à 0,2 % [47]. Néanmoins, il a également été montré que le vanadium peut réduire la photoactivité du TiO₂ en favorisant la recombinaison des porteurs de charge en piégeant les électrons sur les sites VO²⁺ et les trous sur des sites V⁴⁺, empêchant ainsi les porteurs de charge d'atteindre l'interface solide/solution [3, 30]. Concernant l'activité dans le visible, Wenfang Zhou et al [1] ont synthétisé des composés TiO₂-V plus efficaces que la poudre P25 sur l'orange de méthyle, pour des rapports atomiques Ti/V de 40, 30 et 20. Ces composés, calcinés à 300 °C, étaient composés d'anatase et d'une très faible portion de rutile. L'ajout de V a dans ce cas permis de créer des niveaux intermédiaires dans la bande interdite, décalant ainsi l'absorption vers le visible. Pour nos composés TiO₂-V, on observe bien une diminution d'E_g avec l'augmentation de la teneur en vanadium, conformément aux résultats d'autres études (Tripathi et al. [46], Avanci et al. [2], Jaiswal et al. [36], Kahtun et al. [37] et Wenfang et al. [1]). Des données extraites de ces publications sont rassemblées dans le tableau VI.5. La comparaison de ces données nous permet de mettre en évidence que le dopage avec V a une influence sur E_g pour une large gamme de rapports atomiques Ti/V (de 0,25 à 40).

Tableau VI.5 : Comparaison de données de la littérature sur le dopage du TiO₂ par V.

Référence	Phase TiO ₂	Teneur en V	Décalage d'E _g vers le visible	Activité photocatalytique	Irradiation utilisée
Tripathi et al. [46]	anatase + rutile	non déterminé, présence d'Ag	Oui	> P25	visible et solaire
Avanci et al. [2]	anatase	Ti/V = 1,5 à 24	Oui	non déterminée	-
Jaiswal et al. [36]	non déterminé	Ti/V = 0,25 à 2,0 (non vérifié)	Oui	> TiO ₂ seul	visible
Kahtun et al. [37]	anatase	Ti/V = 1,0 à 9,0 (non vérifié)	Oui	non déterminée	-
Wenfang et al. [1]	anatase + rutile	Ti/V = 40, 30, 20	Oui	> P25	visible

Les tests photocatalytiques de nos matériaux dopés avec Bi, W ou V sous irradiation visible n'ont pas permis de mettre en évidence une meilleure activité (figure VI.12). Il faut noter par ailleurs que, bien que certains auteurs aient démontré une modification des propriétés électroniques des matériaux, il semble que des différences dans leur surface spécifique jouent également un rôle important dans l'amélioration des propriétés photocatalytiques [31, 44, 45].

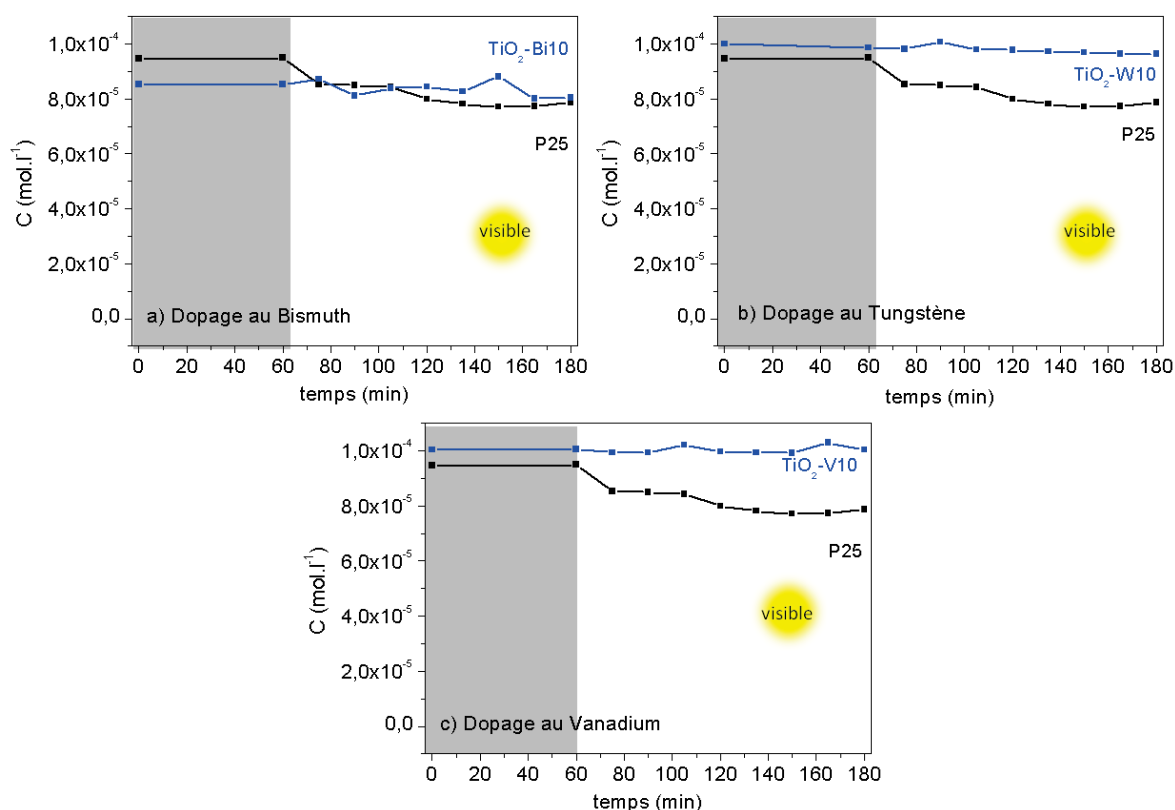


Figure VI. 12 : Variation de concentration en phénol en fonction du temps pendant le test photocatalytique sous lumière visible pour différents échantillons dopés et pour la poudre (début d'irradiation après 60 min).

VI.3. Bilan sur la synthèse TiO_2 dopé M, d'oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ et sur leur caractérisation

La synthèse de TiO_2 sur papier-filtre par TiCl_4 mélangé avec des chlorures métalliques MCl_n ($\text{M} = \text{Bi}, \text{V}, \text{W}$) conduit à un mélange d'oxydes : cas de Bi ($\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$) et de W ($\text{TiO}_2\text{-WO}_3$), soit à un dopage voire une solution solide pour V. De manière similaire à TiO_2 seul, le procédé de synthèse conduit à des morphologies en forme d'aiguilles et de fleurs qui sont observées dans tous les cas à la surface des fibres de cellulose. Cependant, pour W, ces aiguilles sont associées à des sphères de WO_3 dont elles en recouvrent la surface. L'ajout de vanadium en très faible quantité déplace le seuil d'absorption du matériau vers le domaine du visible, ce qui n'est pas le cas pour les autres mélanges. De manière générale, les activités observées pour les différents échantillons dopés sont plus faibles que pour le TiO_2 seul.

De manière générale, il semble difficile de contrôler la proportion des éléments métalliques dans le matériau final à partir de leur proportion dans le mélange initial. Ceci représente une limitation à l'utilisation de ce procédé pour le dopage ou la préparation de mélanges d'oxydes.

L'amélioration de l'activité photocatalytique de ces matériaux pourrait passer par une optimisation de leurs conditions de calcination. Il est en effet connu que des variations très faibles de cette température de calcination peuvent induire des modifications importantes, tant structurales que texturales, et conduire à une augmentation, ou à un abaissement, de l'activité photocatalytique.

Références bibliographiques

- [1] Z. Wenfang, L. Qingju, Z. Zhongqi, Z. Ji, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010, 43, 035301, 1-6.
- [2] W. Avansi, R. Arenal, V. R. de Mendonca, C. Ribeiro, E. Longo, *Cryst. Eng. Comm.* 2014, 16, 5021-5027.
- [3] J. Li, J. Xu, J. Huang, *Cryst. Eng. Comm.* 2014, 16, 375-384.
- [4] E. Grabowska, J. W. Sobczak, M. Gazda, A. Zaleska, *Appl. Catal. B: Environ.* 2012, 117-118, 351-359.
- [5] Y. Li, X. Zhou, W. Chen, L. Li, M. Zen, S. Qin, S. Sun, *J. Hazard. Mater.* 2012, 227-228, 25-33.
- [6] S.-M. Chang, W.-S. Liu, *Appl. Catal. B: Environ.* 2014, 156-157, 466-475.
- [7] C. W. Gong, J. R. Jiao, J. H. Wang, W. Shao, *Physica B Condens. Matter.* 2015, 457, 140-143.
- [8] A. M. Cant, F. Huang, X. L. Zhang, Y. Chen, Y.-B. Cheng, R. Amal, *Nanoscale* 2014, 6, 3875-3880.
- [9] Z. Tong, T. Peng, W. Sun, W. Liu, S. Guo, X.-Z. Zhao, *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 16892-16895.
- [10] Y. Hu, Y. Cao, P. Wang, D. Li, W. Chen, Y. He, X. Fu, Y. Shao, Y. Zheng, *Appl. Catal. B: Environ.* 2012, 125, 294-303.
- [11] J. Ma, J. Chu, L. Qiang, J. Xue, *RSC Adv.* 2012, 2, 3753-3758.
- [12] S. Murcia-Lopez, M. C. Hidalgo, J. A. Navio, *Appl. Catal., A* 2011, 404, 59-67.
- [13] M.-C. Wu, J.-S. Chih, W.-K. Huang, *CrystEngComm* 2014, 16, 10692-10699.
- [14] R. A. Spurr, H. Myers, *Anal. Chem.* 1957, 29, 760-762.
- [15] S. Bagwasi, B. Tian, J. Zhang, M. Nasir, *Chem. Eng. J. (Lausanne)* 2013, 217, 108-118.
- [16] T. Putta, M.-C. Lu, J. Anotai, *J. Environ. Management* 2011, 92, 2272-2276.
- [17] N. Coucelo, F. S. Garcia Einschlag, R. J. Candal, M. Jobbagy, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 1094-1100.
- [18] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 2007, 107, 2891-2959.
- [19] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 2001, 293, 269.
- [20] X.-M. Yan, J. Kang, L. Gao, L. Xiong, P. Mei, *Appl. Surf. Sci.* 2013, 265, 778-783.
- [21] J. Tauc, A. Menth, *J. Non-Cryst. Solids* 1972, 8-10, 569-585.
- [22] S. Bagwasi, B. Tian, J. Zhang, M. Nasir, *Chem. Eng. J. (Lausanne)* 2013, 217, 108-118.
- [23] A. B. Murphy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2007, 91, 1326-1337.
- [24] Shimadzu, <http://www2.shimadzu.com/applications/UV/VIS/A428.pdf> (consulté en juin 2013).
- [25] J. Lim, P. Murugan, N. Lakshminarasimhan, J. Y. Kim, J. S. Lee, S.-H. Lee, W. Choi, *J. Catal.* 2014, 310, 91-99.
- [26] R. Weingartner, J. A. Guerra Torres, O. Erlenbach, G. Galvez de la Puente, F. De Zela, A. Winnacker, *Mater. Sci. Eng., B* 2010, 174, 114-118.
- [27] M. Markus, R. Gunter, *J. Phys.: Condens. Matter* 2014, 26, 115503, 1-4.
- [28] V. Sasca, A. Popa, *J. Appl. Phys.* 2013, 114, 133503, 1-7.
- [29] D. Le Roy, S. R. Valloppilly, R. Skomski, S.-H. Liou, D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* 2012, 111, 07C118.
- [30] S. T. Martin, C. L. Morrison, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 13695-13704.
- [31] J. Choi, H. Park, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 783-792.
- [32] R. Baddour-Hadjean, M. B. Smirnov, K. S. Smirnov, V. Y. Kazimirov, J. M. Gallardo-Amores, U. Amador, M. E. Arroyo-de Dompablo, J. P. Pereira-Ramos, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 3194-3201.
- [33] H.-Y. Chan, V.-H. Nguyen, J. Wu, V. Calvino-Casilda, M. Banares, H. Bai, *Catalysts* 2015, 5, 518.
- [34] C. Sanchez, J. Livage, G. Lucazeau, *J. Raman Spectrosc.* 1982, 12, 68-72.
- [35] F. Ren, H. Li, Y. Wang, J. Yang, *Appl. Catal. B: Environ.* 2015, 176-177, 160-172.
- [36] R. Jaiswal, N. Patel, D. C. Kothari, A. Miotello, *Appl. Catal. B: Environ.* 2012, 126, 47-54.
- [37] N. Khatun, E. G. Rini, P. Shirage, P. Rajput, S. N. Jha, S. Sen, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2016, 50, 7-13.
- [38] M. V. Reddy, N. Sharma, S. Adams, R. P. Rao, V. K. Peterson, B. V. R. Chowdari, *RSC Adv.* 2015, 5, 29535-29544.
- [39] H. C. Choi, Y. M. Jung, S. B. Kim, *Vib. Spectrosc.* 2005, 37, 33-38.
- [40] J. Zhang, L. Huang, P. Liu, Y. Wang, X. Jiang, E. Zhang, H. Wang, Z. Kong, J. Xi, Z. Ji, *J. Alloys Compd.* 2016, 654, 71-78.

- [41] Y. Wang, J. Zhang, L. Liu, C. Zhu, X. Liu, Q. Su, *Mater. Lett.* 2012, 75, 95-98.
- [42] M. Grandcolas, L. Sinault, F. Mosset, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, *Appl. Catal., A* 2011, 391, 455-467.
- [43] M. Grandcolas, T. Cottineau, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, *Appl. Catal. B: Environ.* 2013, 138-139, 128-140.
- [44] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 2007, 107, 2891-2959.
- [45] M. Grandcolas, T. Cottineau, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, *Appl. Catal. B: Environ.* 2013, 138-139, 128-140.
- [46] A. M. Tripathi, R. G. Nair, S. K. Samdarshi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2010, 94, 2379-2385.
- [47] S. G. Kumar, L. G. Devi, *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 13211-13241.
-

Chapitre VII

Synthèse par réaction solide/gaz et caractérisation des matériaux obtenus

Parallèlement aux essais de dopage et suite à l'étude des conditions de synthèse décrites dans le chapitre V, nous avons exploré une voie de synthèse visant à supprimer le dichlorométhane en faisant réagir la cellulose avec le chlorure métallique gazeux. Deux objectifs sous-tendent cette démarche : d'une part, rendre le procédé plus « durable » en évitant autant que possible l'utilisation d'un solvant et d'autre part, tenter de montrer comment le solvant peut influencer sur la réactivité des composés ainsi que sur la morphologie ou les phases de TiO_2 .

Cette voie de synthèse se rapproche par certains côtés des techniques de type ALD et CVD récemment décrites pour la synthèse du TiO_2 en présence de cellulose via des précurseurs en phase gazeuse [1-3]. Mais ce que nous proposons est plus original puisque la réactivité de la cellulose est mise en jeu et, simultanément, notre procédé est plus facile et plus direct à mettre en œuvre, avec l'utilisation d'un appareillage simple (les autoclaves). Enfin, notre approche utilise le réactif de titane le moins cher et le plus utilisé dans l'industrie [4]. À notre connaissance, cette réaction solide/gaz est étudiée pour la première fois, si on exclut des études sur la modification de la cellulose par de petites quantités de titane pour l'amélioration de ses propriétés mécaniques [5-7] mais la formation de TiO_2 ou d'un composite TiO_2 /carbone n'était pas envisagée dans ces études. L'approche générale est décrite dans la figure VII.1.

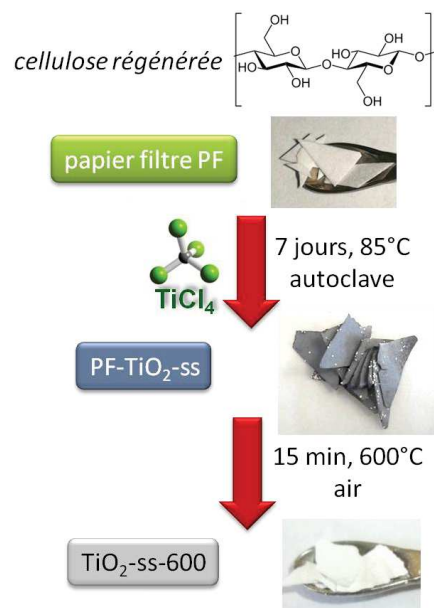


Figure VII.1 : Présentation de l'approche générale des synthèses dites « sans solvant » et images MEB de PF- TiO_2 -ss.

VII.1. Synthèse et caractérisations structurales

VII.1.1. Synthèse et calcination

Le papier-filtre (PF) et le TiCl_4 liquide sont placés dans un autoclave, ce dernier étant séparé du papier par quelques morceaux de téflon afin d'éviter un contact direct liquide/papier. De manière identique aux expériences précédentes, la réaction est menée à 85 °C. Après la synthèse, l'hybride PF- TiO_2 -ss (ss pour « sans solvant) présente une couleur gris bleutée sensiblement différente de celle des échantillons synthétisés avec solvant, ainsi que quelques grains blancs en surface du papier (figure VII.2). Sans qu'il ait été réalisé une quantification de la tenue mécanique du papier, celui-ci apparaît bien plus cassant.

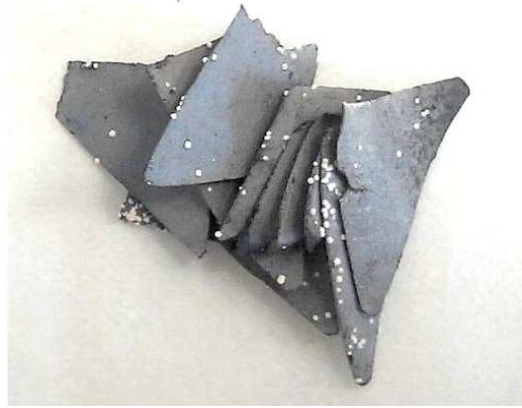


Figure VII.2 : Aspect visuel des papiers PF- TiO_2 -ss en sortie d'autoclave.

Comme précédemment, le traitement thermique à 600 °C permet d'éliminer le résidu cellulosique et conduit à l'échantillon TiO_2 -ss-600. L'analyse ATG (figure VII.3) indique une fin de perte de masse à 575 °C, et un comportement thermique sensiblement différent de celle des échantillons issus de la synthèse classique, avec une perte de masse plus importante entre 50 et 350 °C et une fin de combustion de la cellulose plus tardive. Le pourcentage final en oxyde d'environ 35-37 %, nettement supérieur aux synthèses avec solvant (25 %), indique une conversion plus importante.

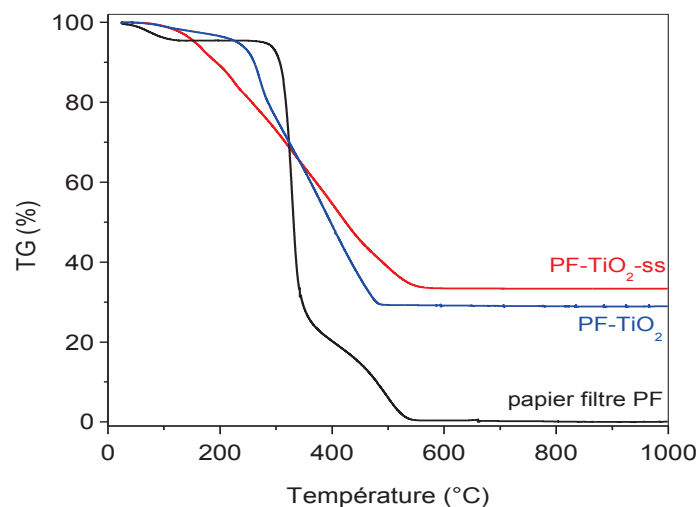


Figure VII.3 : Analyses thermogravimétriques sous air du papier-filtre, du PF- TiO_2 et du PF- TiO_2 -ss.

VII.1.2. Structures et microstructures

Les images MEB présentées à la figure VII.4 montrent que le TiO_2 présente une morphologie en nano-feuillets, très différente de celle que nous avons observée pour les synthèses avec solvant. À faible grossissement, on observe que cette croûte, d'en moyenne 200-300 nm est constituée de l'assemblage des nano-feuillets qui recouvrent complètement les fibres de cellulose. Les nano-feuillets ont une taille de l'ordre de 50 nm.

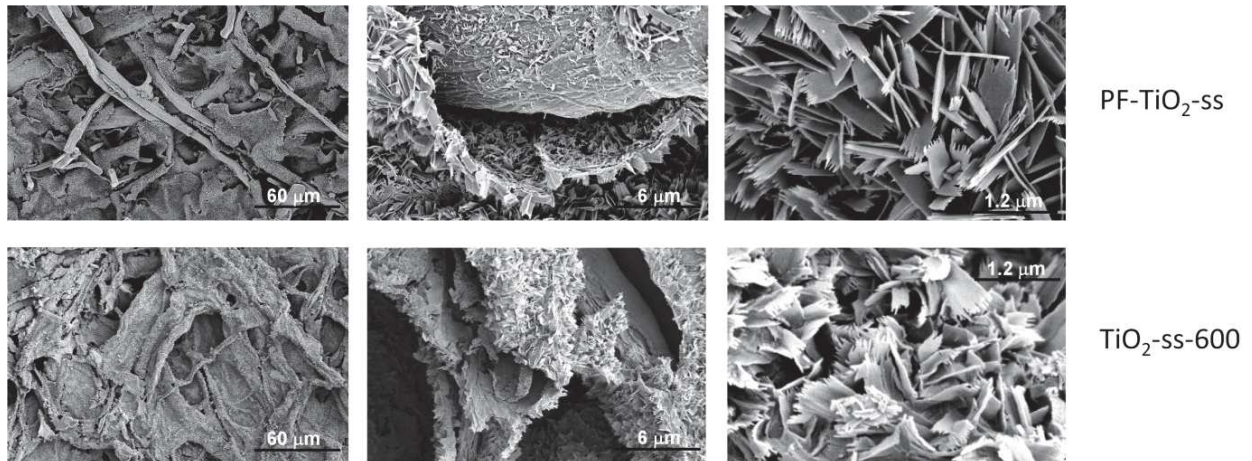


Figure VII.4 : Images MEB de l'échantillon en sorti d'autoclave (PF-TiO₂-ss) et après calcination à 600°C (TiO₂-ss-600).

Afin de comprendre le processus qui conduit à une telle morphologie, nous avons procédé à une série de synthèses qui ont été stoppées à différents temps. À 60 h (14 % du temps de réaction usuel), la morphologie en aiguilles, présentée en figure VII.5, est très proche de ce que l'on obtient avec solvant (cf. chapitre V). Avec l'augmentation du temps de réaction, il semble que ces particules fines et allongées s'épaississent et/ou s'agrègent les unes aux autres. Le processus ne semble pas « anarchique », mais, au contraire régulier, réparti sur la surface totale de toutes les fibres, conduisant à former de manière spécifique les nanofeuillets finaux. La calcination à 600 °C ne modifie pas fondamentalement la morphologie de ces nanofeuillets qui, cependant, présentent un aspect un peu « gondolés ». Une caractérisation plus poussée de leur structure a été obtenue par MET haute résolution (HR) (figure VII.6). Elle montre que chaque nanofeuillet est constitué de plusieurs cristallites et de parties amorphes.

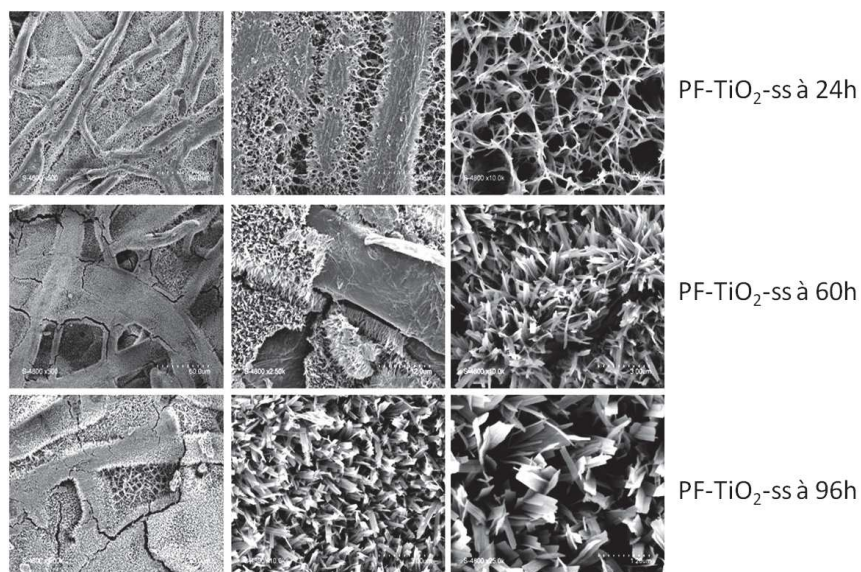


Figure VII.5 : Images MEB d'échantillons obtenus lors de l'étude cinétique de la réaction sans solvant à 24 h, 60 h et 96 h.

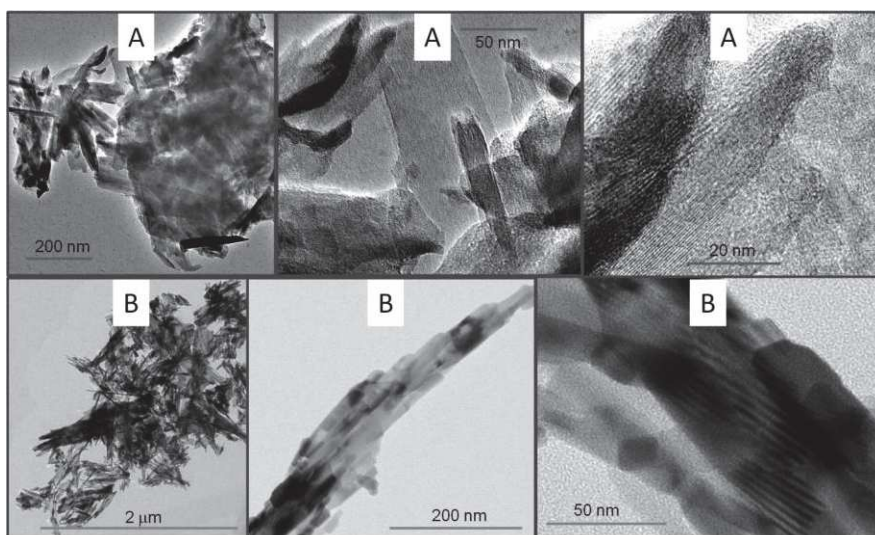


Figure VII.6 : Images MET-HR des échantillons : A = PF-TiO₂-ss ; B = TiO₂-ss -600.

L'analyse des phases cristallines par DRX (figure VII.7) montre une importante modification de la cellulose. Ainsi, seul un pic de faible intensité est observé à $2\theta = 22,78^\circ$ au lieu de trois pics intenses pour la cellulose de FP. A $2\theta = 25,2^\circ$, on retrouve le pic le plus intense de l'anatase qui est très large, suggérant une faible cristallinité. Lorsque l'on compare les deux modes de synthèse, il apparaît que le TiO₂ synthétisé en phase gazeuse présente une taille de cristallites plus importante (20 nm pour PF-TiO₂-ss) que celui obtenu par synthèse avec solvant (14 nm pour PF-TiO₂). La calcination à 600 °C conduit à une cristallisation plus importante de la phase anatase, avec une taille de cristallites évaluée à environ 44 nm.

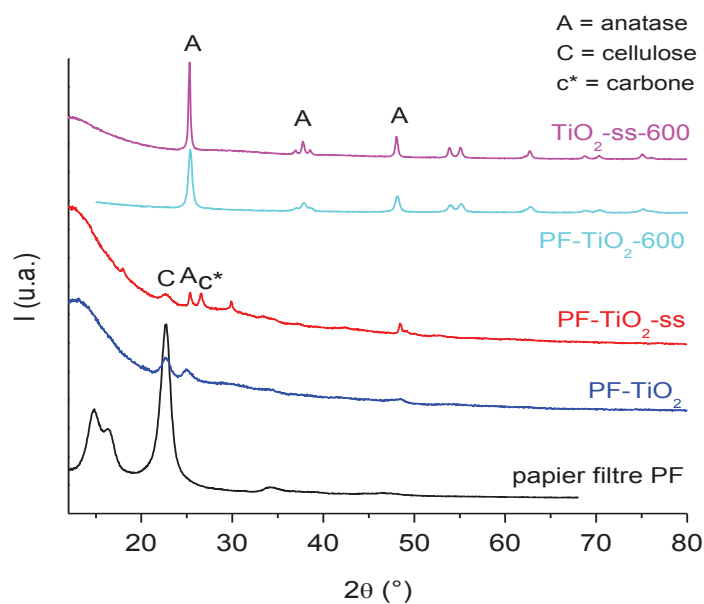


Figure VII.7 : Diffractogrammes RX de la cellulose initiale, du composé après synthèse et celui après calcination, dans les cas de la synthèse en phase organique et de celle en phase gazeuse.

Des échantillons de PF-TiO₂-ss ont été calcinés à trois températures 550, 600 et 650 °C. Les caractéristiques structurales des produits obtenus sont données dans le tableau VII.1. Seule, une calcination à 650 °C fait apparaître une conversion partielle en rutile, équivalente à celle observée avec le P25 mais avec des tailles de cristallites nettement supérieures.

Tableau VII.1 : Caractéristiques structurales des échantillons PF-TiO₂-ss avant et après calcination et comparaison avec la poudre P25.

Echantillons	Rapport massique anatase/rutile	Taille de cristallites anatase/rutile (nm)
PF-TiO₂-ss	100 / 0	20 / 0
PF-TiO₂-ss-550	100 / 0	29 / 0
PF-TiO₂-ss-600	100 / 0	44 / 0
PF-TiO₂-ss-650	86 / 14	43 / 103
P25	85 / 15	23 / 32

La présence d'anatase est confirmée par spectrométrie Raman pour les échantillons calcinés avec les bandes à 143, 398, 515 et 638 cm⁻¹ (figure VII.8). Les spectres de PF-TiO₂-ss et PF-TiO₂ présentent beaucoup de fluorescence, notamment pour le « sans solvant » ce ne permet pas de conclure sur le rapport des bandes I(D)/I(G), utilisées pour la caractérisation des phases carbonées graphitiques.

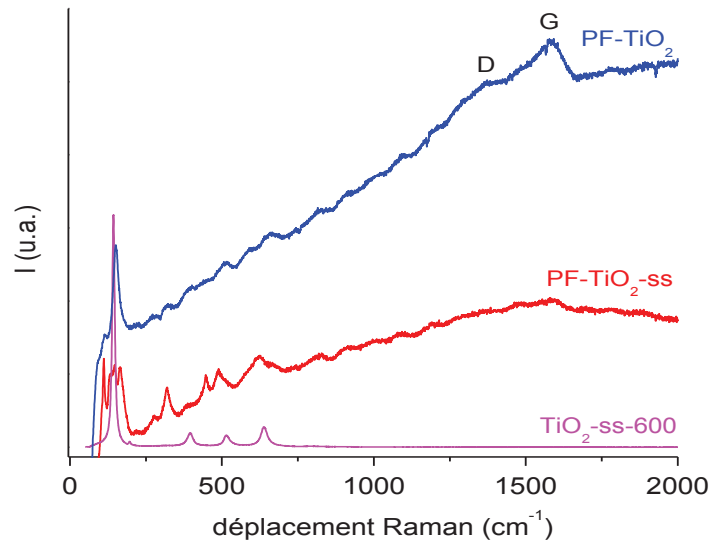


Figure VII.8 : Spectres Raman des échantillons bruts de synthèse avec ou sans solvant et de l'échantillon sans solvant après calcination à 600 °C.

Une analyse IRTF de PF-TiO₂ et PF-TiO₂-ss (figure VII.9) montre des bandes d'absorption importantes dans les régions 3400-3100 cm⁻¹ et 1633 cm⁻¹. Celles-ci sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation OH de Ti-OH et de l'eau adsorbée en surface des fibres et à la vibration de déformation de la molécule d'eau. La présence des groupements Ti-OH est explicable par les étapes de séchage qui suivent la synthèse, avec l'hydrolyse de liaisons Ti-Cl. Pour cet échantillon, les bandes d'absorption à 900 à 500 cm⁻¹ sont attribuées aux liaisons Ti-Cl et Ti-O. Il faut également noter une importante diminution de l'absorbance pour les bandes attribuées à la structure glycosidique de la cellulose (à 2900-2800 cm⁻¹ et 1380-1400 cm⁻¹).

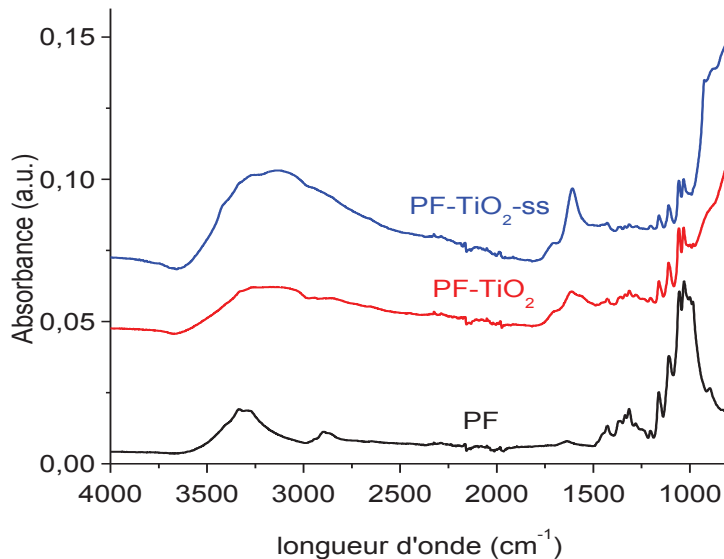


Figure VII.9 : Spectres infrarouge IRTF du papier-filtre PF et des composés bruts après synthèse PF-TiO₂ et PF-TiO₂-ss.

Une autre confirmation de la transformation importante de la cellulose est fournie par l'analyse RMN du ^{13}C de l'échantillon (Figure VII.10). On retrouve l'attribution des pics associés aux différents types de carbone : à savoir les C1 vers 105 ppm, les C4 vers 90 ppm, les C2, C3 et C5 vers 75 ppm, et enfin les C6 vers 65 ppm. Pour les hybrides PF-TiO₂ et PF-TiO₂-ss de nouveaux signaux très massifs sont présents à 35-44, 56, 112-119, 129, 152 et 172 ppm. Ces derniers peuvent correspondre à la présence de structures de type furanes et d'autres structures aromatiques [8]. Ces structures aromatiques sont très similaires à celles obtenues après la déshydratation de la cellulose à des températures élevées (> 300 °C) [9]. Elles sont également observées au cours du processus de torréfaction pour T > 300 °C [10], alors que, dans notre cas, la réaction est menée à seulement 85 °C. Il n'apparaît pas d'autres différences fondamentales entre les deux spectres, et notamment il ne semble pas qu'il y ait une diminution spécifique de l'intensité de l'un des signaux initiaux de la cellulose sauf le pic correspondant au signal du carbone C2. La différence entre « avec » et « sans solvant » est mise en évidence via l'intensité relative des signaux attribuables à des structures qui est plus élevée dans le cas des synthèses sans solvant, sans qu'il soit possible de le quantifier précisément compte tenu de la largeur des signaux.

Une analyse EDX a été effectuée sur différentes zones de l'échantillon PF-TiO₂-ss et notamment à certains endroits où, suite aux manipulations, la fibre cellulosique a été mise à nu par détachement de la couche d'oxyde (figure VII.11). On peut ainsi analyser séparément l'oxyde et le résidu cellulosique. Concernant ce dernier, le rapport atomique moyen est de C/O \approx 3,5-5 ce qui est 3 à 4 fois supérieur au rapport théorique pour la cellulose (environ 1,2), et également supérieur à ce que l'on retrouve pour PF-TiO₂ (environ 1,7). Ce résultat est un argument important et clair en faveur d'un processus de déshydratation de la cellulose. On remarque que la présence de Ti est principalement concentrée sur les parties que l'on avait associées à l'oxyde par MEB et pour lesquelles le carbone est absent. Un très faible pourcentage de Ti est détecté sur les fibres nues. Si la présence d'une liaison entre Ti et la cellulose ne peut être exclue, la présence de titane peut-être également le fait d'une contamination par des débris de TiO₂. Le Cl est détecté sur tout l'échantillon, sa présence pouvant être liée à des liaisons Ti-Cl ou à du HCl absorbé en surface de l'oxyde, la présence de liaison C-Cl étant une autre possibilité.

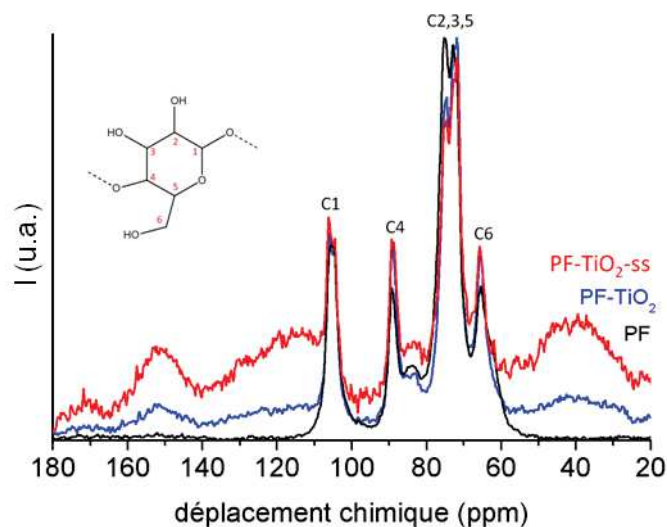


Figure VII.10 : Spectres RMN du ^{13}C de la cellulose PF, du PF-TiO₂ et du PF-TiO₂-ss.

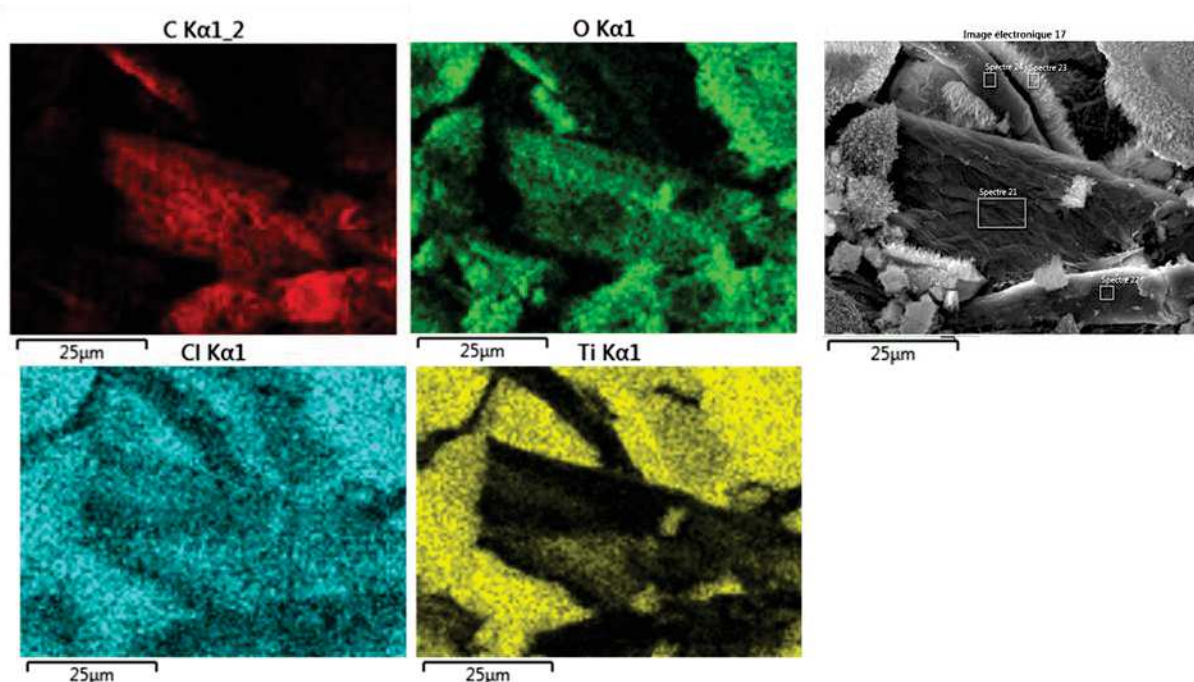


Figure VII.11 : Images MEB (en électrons rétrodiffusés) du composé PF-TiO₂-ss (les rectangles blancs correspondent aux zones d'analyses EDX).

Pour PF-TiO₂-ss, les résultats de l'analyse XPS (figure VII.12) sont compatibles avec les données préalablement publiées pour TiO₂ [11] : O1s à 530,3 eV et Ti2p pic principal à 458,8 eV (figure VII.12A). La présence d'un sous-oxyde correspondrait à une contribution à 457,2 eV et, s'il est effectivement présent, il représente moins de 2 % atomique de Ti. Le chlore semble être essentiellement lié à Ti (IV) avec un signal Cl2p3 à 2198 eV, à comparer avec une référence comme Cl dans TiCl₄ à 198,2-199,4 eV. La présence de liaison C-Cl semble peu probable, aucun signal C-Cl vers 200 eV (2p3/2) ou vers 201,8 eV (2p1/2) n'étant observé. L'étude des signaux reliés au carbone est particulièrement instructive et révèle une évolution pendant la synthèse. La déconvolution fait apparaître trois signaux caractéristiques (figure VII.12B), décrits dans la littérature [12].

- Cs1A correspondant aux liaisons C-C / C=C à 284,8 eV ;
- Cs1B correspondant à C-O-C à 286,5 eV ;
- Cs1C correspondant à C=O à 288,5 eV [12].

Après synthèse, pour PF-TiO₂-ss, la contribution principale vient des liaisons C-C et C=C ce qui diffère de la cellulose, où chaque carbone est lié à un oxygène [12-15]. Cette forte évolution, illustrée dans la figure VII.12C, apparaît comme une confirmation d'un processus de déshydratation de la cellulose, tout au moins en surface de l'échantillon.

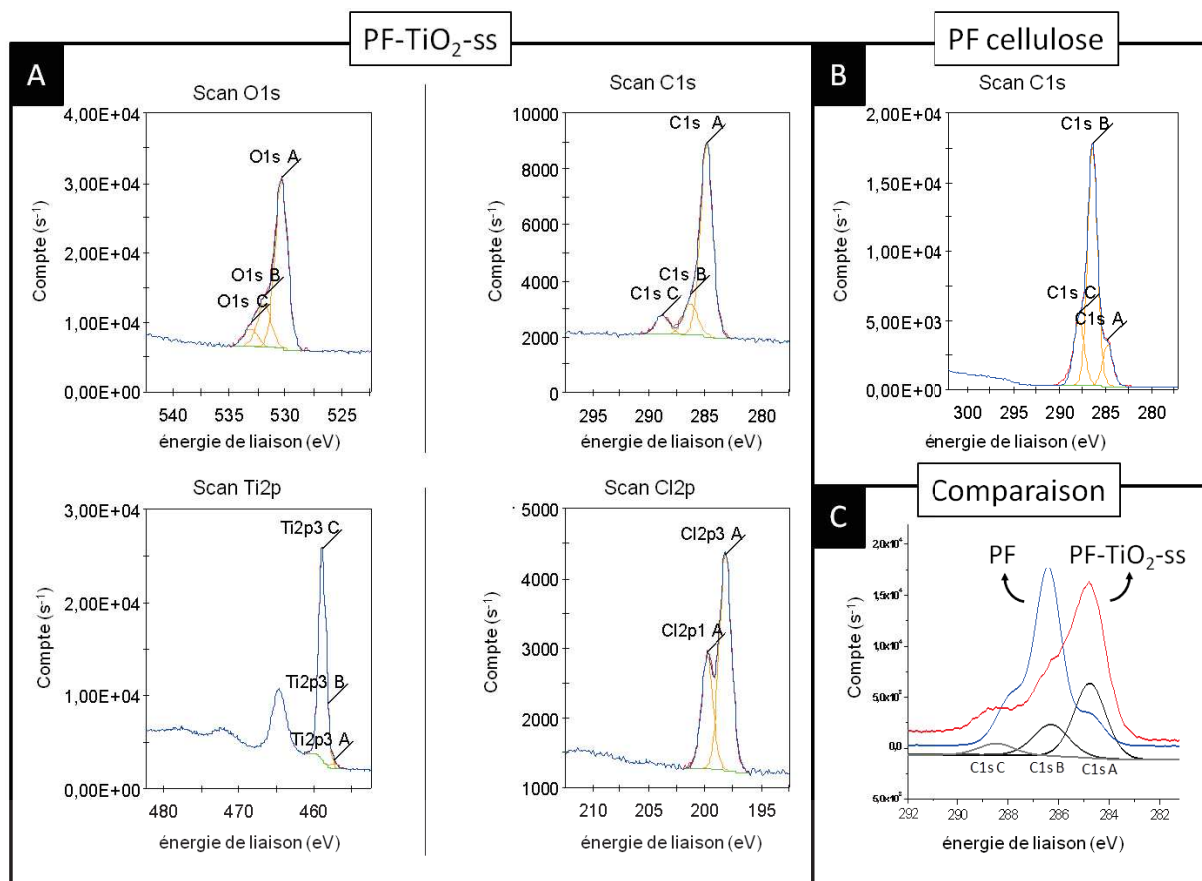


Figure VII.12 : Analyses XPS du composé PF-TiO₂-ss (A), PF (B) et une comparaison des signaux du carbone (C).

Pour terminer la caractérisation de ces matériaux, la mesure par la méthode BET indique une surface spécifique de 14 m².g⁻¹ avant calcination et de 18 m².g⁻¹ après calcination à 600 °C. D'après les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (figure VII.13), on déduit que la porosité des matériaux est essentiellement constituée de mésopores (et de macropores : forte remontée des courbes pour P/P₀ proche de 1).

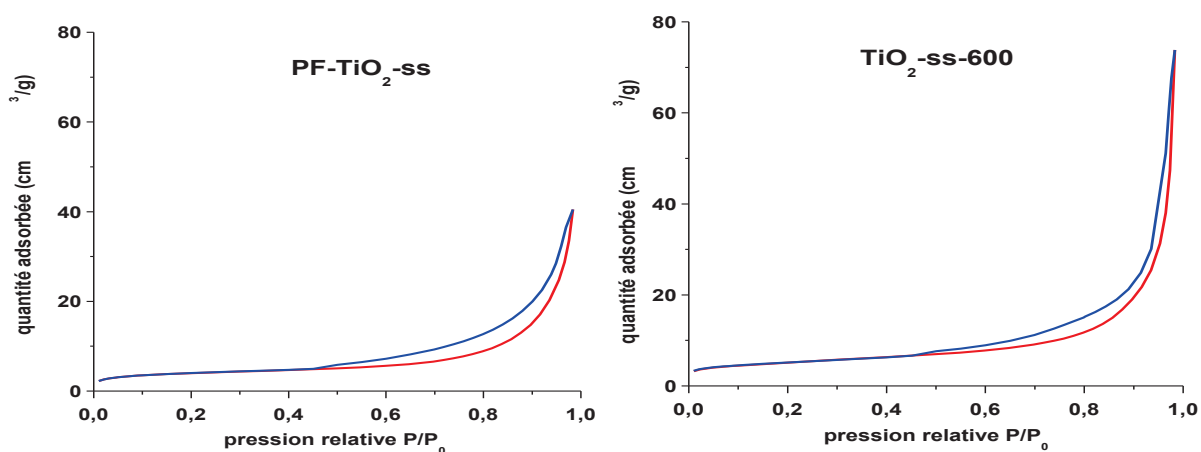


Figure IV 13: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour PF-TiO₂-ss et TiO₂-ss-600.

VII.2. Performances photocatalytiques sur le phénol

Des tests d'évaluation des propriétés photocatalytiques ont été réalisés en réacteur « batch » avec des échantillons calcinés à 550, 600 et 650 °C (tableau VII.1), la poudre P25 étant utilisée comme référence (figure VII.14). Ces tests mettent en évidence que le matériau synthétisé en phase gazeuse et calciné à 600 °C est le plus efficace, avec des performances équivalentes à celles de la poudre P25. Ces tests photocatalytiques ayant été réalisés à masse de photocatalyseur constante, et compte tenu des surfaces spécifiques de la P25 ($\approx 50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et de l'échantillon $\text{TiO}_2\text{-ss-600}$ ($18 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), si on ramène l'activité photocatalytique à l'unité d'aire de TiO_2 , la poudre $\text{TiO}_2\text{-ss-600}$ apparaît alors comme plus de deux fois supérieure à la poudre P25, et ceci, sans la présence de phase rutile (tableau VII.1).

On observe par ailleurs que si la calcination est effectuée à 650 °C, conduisant ainsi à la présence de la phase rutile dans les mêmes proportions que pour la poudre P25, l'efficacité photocatalytique baisse significativement. Cette activité élevée pour le $\text{TiO}_2\text{-ss-600}$ pourrait être liée à la morphologie spécifique en nanofeuillets et/ou à la chimie de surface de ces échantillons (faces cristallines exposées, facettage du TiO_2) bien que le facettage des cristallites constituant les plaquettes ne soit pas confirmée par l'analyse de l'intensité relative des pics sur les diffractogrammes RX. D'autres explications pourraient être la présence d'espèces radicalaires produites en surface (plus ou moins efficaces selon le polluant) ou encore de fonctions chimiques de surface. On pourrait aussi émettre l'hypothèse de la présence d'une quantité de rutile trop faible pour être détectée par les analyses DRX mais suffisante pour augmenter la durée de vie des porteurs de charges. La validation de l'une des hypothèses nécessite des études complémentaires qui n'ont pas pu être menées au cours de cette thèse.

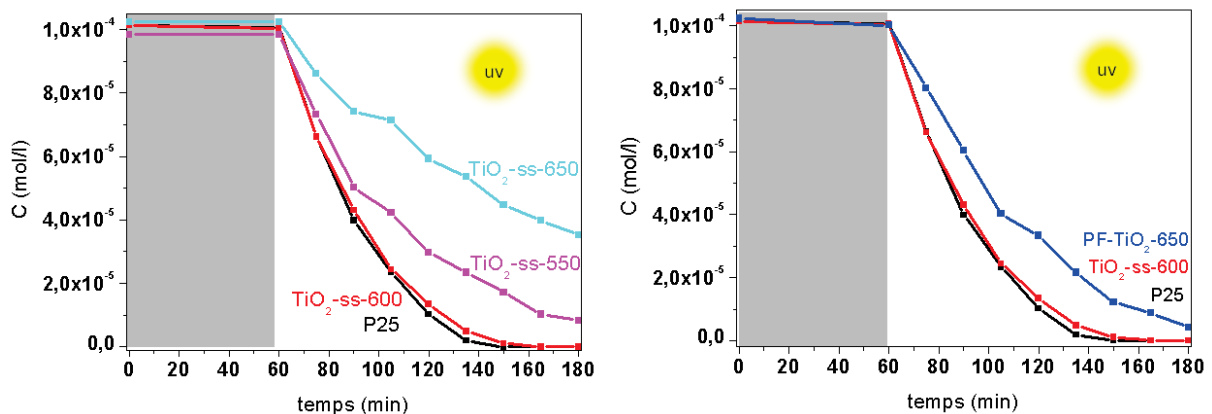


Figure IV 14 : Dégradation photocatalytique du phénol en réacteur « batch » par différentes poudres après 60 min d'adsorption dans l'obscurité.

VII.3. Bilan sur la synthèse par réaction solide/gaz et sur la caractérisation des matériaux obtenus

La réaction solide/gaz de la cellulose avec TiCl_4 conduit, comme en présence de solvant, à deux phénomènes : la transformation de la cellulose et la formation de l'oxyde de titane. L'absence de solvant et l'isolement de la cellulose du TiCl_4 liquide limitent le processus à une réaction entre le chlorure métallique en phase gazeuse et les fibres de cellulose.

Par comparaison avec les expériences menées avec du solvant, le processus chimique postulé dans le chapitre V, peut aussi s'appliquer. Un processus de déshydratation de la cellulose, lié à la présence de HCl et/ou d'espèces acides de Lewis du titane, conduit à la formation *in situ* d'eau et par la suite à l'hydrolyse du chlorure métallique. Par rapport aux réactions « avec solvant », le processus de conversion semble ici plus poussé, le pourcentage massique en TiO_2 après synthèse étant plus important. Les analyses spectroscopiques montrent également une transformation plus importante de la cellulose. A ce stade, il est difficile de conclure sur les raisons de cela. Les pistes pourraient être l'acidité de HCl en phase gaz *versus* l'acidité en solvant organique, la solvatation des espèces du titane, l'interaction dichlorométhane/cellulose.

La morphologie, très anisotrope en nanofeuillets, est très différente de celle observée en présence de solvant bien que reposant sur la formation d'aiguilles. Les raisons de cette différence morphologique ne sont pas comprises actuellement et les moyens pour les identifier sont très limités compte tenu des conditions expérimentales. Parmi les paramètres qu'il faudra considérer pour aboutir à une rationalisation du processus, on peut mentionner : la structure fibreuse de la cellulose, ses fonctions de surface, la présence des domaines amorphes et cristallins, la présence de faces cristallines de différentes polarités sur les cristaux de cellulose, le type de cellulose (I, II ou III). Quoi qu'il en soit, l'obtention de ces morphologies reste un des aspects les plus intéressants et surprenants de ces recherches dont la compréhension pourrait déboucher sur de nouvelles façons de concevoir la synthèse des oxydes métalliques. Les performances photocatalytiques de la poudre obtenue après calcination à 600 °C sont par ailleurs remarquables, avec une efficacité à masse constante équivalente à celle de la poudre P25 malgré une surface spécifique plus de deux fois inférieure.

Références bibliographiques

- [1] M. Kemell, V. Pore, M. Ritala, M. Leskelä, M. Lindén, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 14178-14179.
- [2] J. T. Korhonen, P. Hiekkataipale, J. Malm, M. Karppinen, O. Ikkala, R. H. A. Ras, *ACS Nano* 2011, 5, 1967-1974.
- [3] A. Sobczyk-Guzenda, H. Szymanowski, W. Jakubowski, A. Blasinska, J. Kowalski, M. Gazicki-Lipman, *Surf. Coat. Technol.* 2013, 217, 51-57.
- [4] The-Chemours-Company,
https://s2.g4cdn.com/107142371/files/doc_presentations/2015/Delisle-Site-Visit.pdf (consulté en mai 2016).
- [5] R. I. Sarybaeva, A. S. Sultankulova, T. V. Vasilikova, V. A. Afanasiev, *Cellul. Chem. Technol.* 1991, 25.
- [6] N. V. Melekh, S. V. Frolova, L. A. Aleshina, *Polym. Sci., Ser. A* 2014, 56, 129-136.
- [7] V. A. Afanasev, P. I. Sarybaeva, A. S. Sultankulova, T. V. Vasilikova, *Pure Appl. Chem.* 1989, 61, 1993-1996.
- [8] N. Baccile, C. Falco, M.-M. Titirici, *Green Chem.* 2014, 16, 4839-4869.
- [9] C. Falco, F. Perez Caballero, F. Babonneau, C. Gervais, G. Laurent, M.-M. Titirici, N. Baccile, *Langmuir* 2011, 27, 14460-14471.
- [10] E. Rodriguez Alonso, C. Dupont, L. Heux, D. Da Silva Perez, J.-M. Commandre, C. Gourdon, *Energy* 2016, 97, 381-390.
- [11] <http://srdata.nist.gov/xps/> 2015 (consulté en juin 2015).
- [12] Y.-R. Rhim, D. Zhang, D. H. Fairbrother, K. A. Wepasnick, K. J. Livi, R. J. Bodnar, D. C. Nagle, *Carbon* 2010, 48, 1012-1024.
- [13] A. Shchukarev, B. Sundberg, E. Mellerowicz, P. Persson, *Surf. Interface Anal.* 2002, 34, 284-288.
- [14] T. Haensel, A. Comouth, P. Lorenz, S. I. U. Ahmed, S. Krischok, N. Zydziak, A. Kauffmann, J. A. Schaefer, *Appl. Surf. Sci.* 2009, 255, 8183-8189.
- [15] L.-S. Johansson, J. M. Campbell, *Surf. Interface Anal.* 2004, 36, 1018-1022.
-

Chapitre VIII

Élaboration et évaluation des performances de contacteurs photocatalytiques

S'appuyant sur les connaissances précédemment acquises sur les différents matériaux synthétisés et sur leurs performances photocatalytiques comparées, nos efforts ont porté sur le développement de filtres photocatalytiques utilisables pour le traitement par séparation et photodégradation d'effluents aqueux. Ces travaux réalisés en fin de thèse restent préliminaires et l'évaluation des propriétés fonctionnelles s'est notamment limitée à l'évaluation des performances photocatalytiques, en tant que contacteurs photocatalytiques.

Nous avons sélectionné deux voies principales de préparation des filtres photocatalytiques. La première consiste à élaborer des filtres TiO_2 -carbone via une synthèse avec solvant, telle que décrite dans le chapitre V, appliquée à différents supports filtrants cellulose, suivie d'un post-traitement thermique suffisamment doux pour préserver la monolithicité et ne pas trop réduire l'élasticité du support initial. Deux post-traitements ont été testés : un traitement thermique à 200 °C sous air et un traitement solvothermal par micro-ondes à 170 °C. La deuxième voie correspond à une synthèse avec solvant, suivie d'une calcination sous air à 650 °C. La poudre de TiO_2 pur ainsi obtenue a été ensuite mise en forme et consolidée, en une seule étape, sous forme de disques poreux par un pressage à chaud de type flash (Spark Plasma Sintering ou SPS).

VIII.1. Filtres TiO_2 -carbone par traitement thermique sous air à basse température ou traitement solvothermal

VIII.1.1. Préparation des filtres photocatalytiques

Afin de réaliser des filtres avec les matériaux sélectionnés, nous avons réalisé la synthèse sur des filtres cellulose plans commercialement disponibles sous forme de feuilles (papier-filtre ou PF) ou de disques filtrants de 47 mm de diamètre (membranes de microfiltration en cellulose régénérée RC58 Whatman, taille de pore 0,2 μm). Des disques de 47 mm de diamètre ont été découpés dans les feuilles de papier-filtre. Pour ces synthèses, des autoclaves de plus grand diamètre ont été nécessaires tout en conservant le même taux de remplissage (afin d'assurer les mêmes conditions de pression autogène). Dans le cas du post-traitement solvothermal avec chauffage micro-ondes, il n'a pas été possible d'aller au-delà de 170 °C afin de limiter la pression interne et éviter ainsi des fuites par défaut d'étanchéité de l'autoclave en téflon.

Les différentes étapes de préparation des filtres TiO_2 -carbone sont résumées dans la figure VIII.1. Nous avons préparé trois types de filtres différents : PF- TiO_2 -MW-170, PF- TiO_2 -200-4h et RC58- TiO_2 -200-4h.

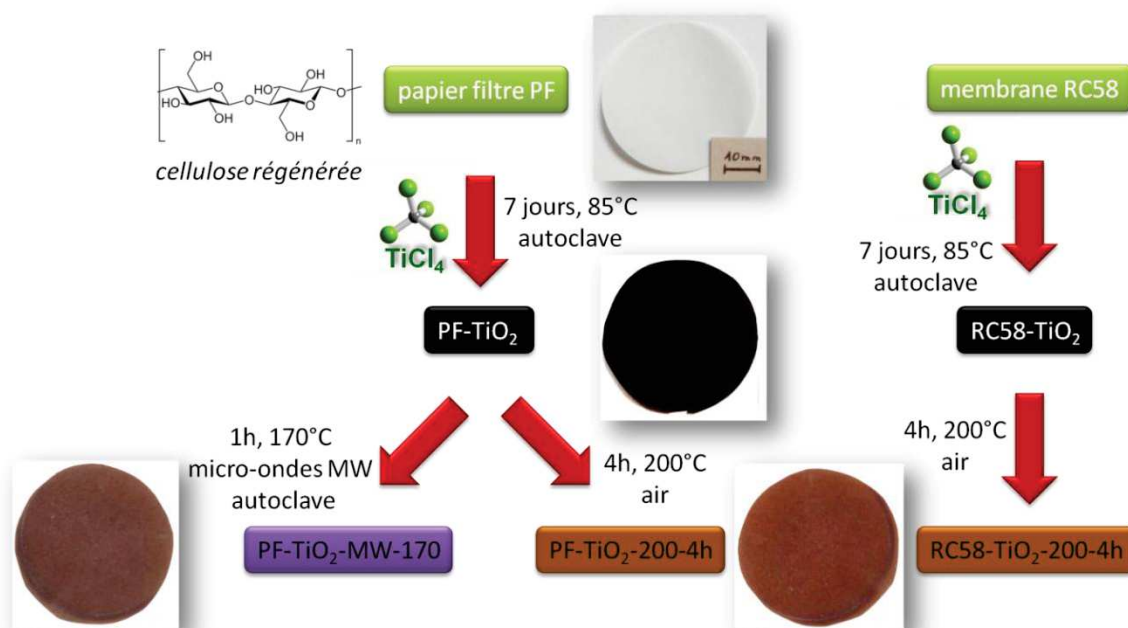


Figure VIII.1 : Principales étapes d'obtention à basse température des filtres TiO_2 -carbone.

VIII.1.2. Caractérisations structurales et microstructurales des filtres obtenus

Des images de microscopie électronique à balayage pour les trois types de filtres sont montrées sur la figure VIII.2. Les différents échantillons révèlent, pour la couche de TiO_2 , une morphologie en aiguilles un peu moins marquée que celle observée précédemment. Cette couche reste cependant continue et avec des épaisseurs comparables à celles mesurées sur les fragments millimétriques.

Des observations par microscopie électronique à transmission ont été effectuées sur une membrane RC58-TiO_2 (avant le post-traitement thermique), après inclusion en résine et découpe par microtomie (figure VIII.3). Elles confirment que la croûte de TiO_2 ne s'est formée que sur les faces externes de la membrane RC58 . De plus, cela nous permet d'estimer l'épaisseur de l'oxyde à 150 nm.

Les teneurs en oxyde (% massique de TiO_2) estimées à partir des mesures thermogravimétriques sont reportées dans le tableau VIII.1. Comme attendu, elles sont légèrement plus faibles que celles précédemment mesurées avec les synthèses à partir de fragments de supports cellulosiques (cf. chapitre V).

Tableau VIII.1 : Pourcentages massiques de TiO_2 mesurés par analyse thermogravimétrique (entre parenthèses, pour rappel, les valeurs mesurées après les synthèses avec des fragments de supports cellulosiques).

Echantillon sous forme de membrane	% massique de TiO_2
PF-TiO_2	18 (27)
PF-TiO_2-200-4h	13 (39)
PF-TiO_2-MW-170	20 (30-35)
RC58-TiO_2	2 (3)
RC58-TiO_2-200-4h	4 (5)

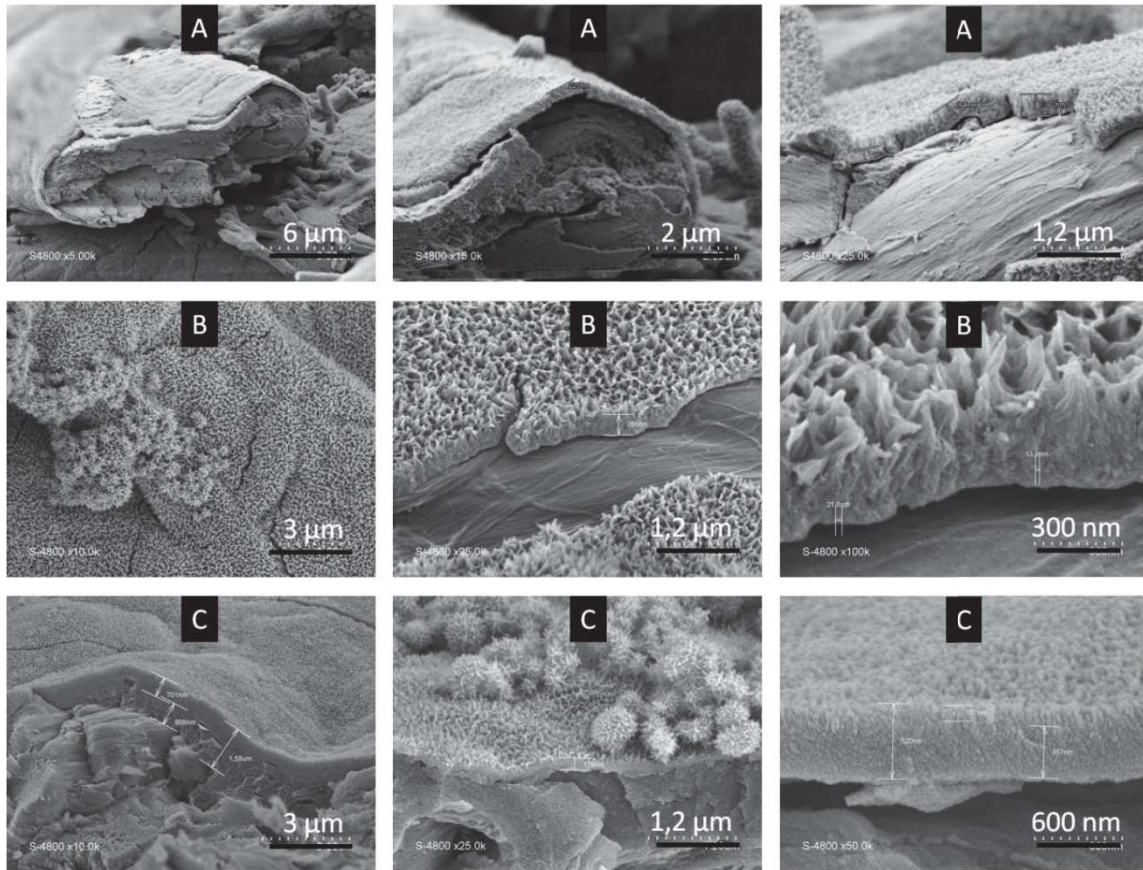


Figure VIII.2: Images MEB des filtres PF-TiO₂ (A), PF-TiO₂-MW-170 (B) et RC58-TiO₂ (C).

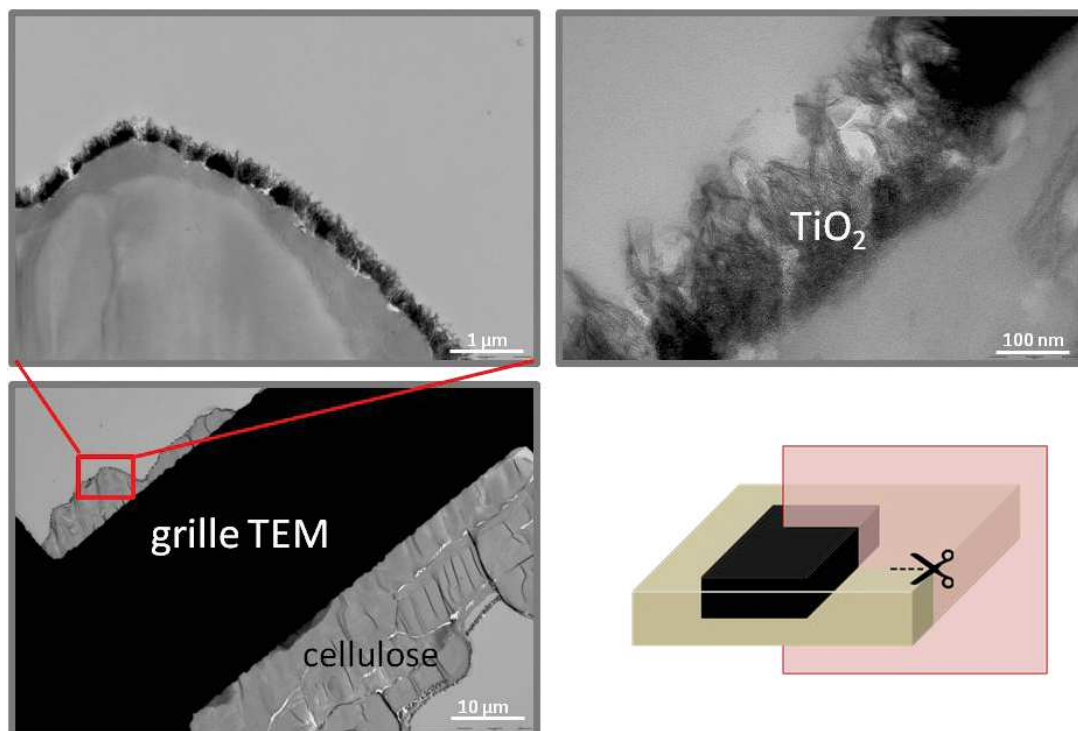


Figure VIII.3 : Images MET du filtre RC58-TiO₂ après inclusion dans la résine et découpe d'une couche ultramince par microtomie.

L'étude de la cristallinité des filtres photocatalytiques a été réalisée par l'analyse par diffraction des rayons X sous incidence rasante, à la surface des supports plans (figure VIII.4). On peut observer deux pics de diffraction très larges. Le premier, centré sur $2\theta = 22,8^\circ$, est associé à la cellulose et le second, centré sur $2\theta = 25,3^\circ$, correspond au pic le plus intense de TiO_2 anatase (101). L'un des échantillons (PF- TiO_2 -MW-170) a ensuite été broyé et analysé de façon conventionnelle par diffraction des rayons X sur poudre. Le diffractogramme obtenu (figure VIII.4) est très semblable à celui obtenu précédemment. Cela confirme bien que dans ces conditions de post-traitement thermique à basse température, choisies pour préserver l'intégrité du support cellulosique, l'oxyde de titane résultant présente une très faible cristallinité.

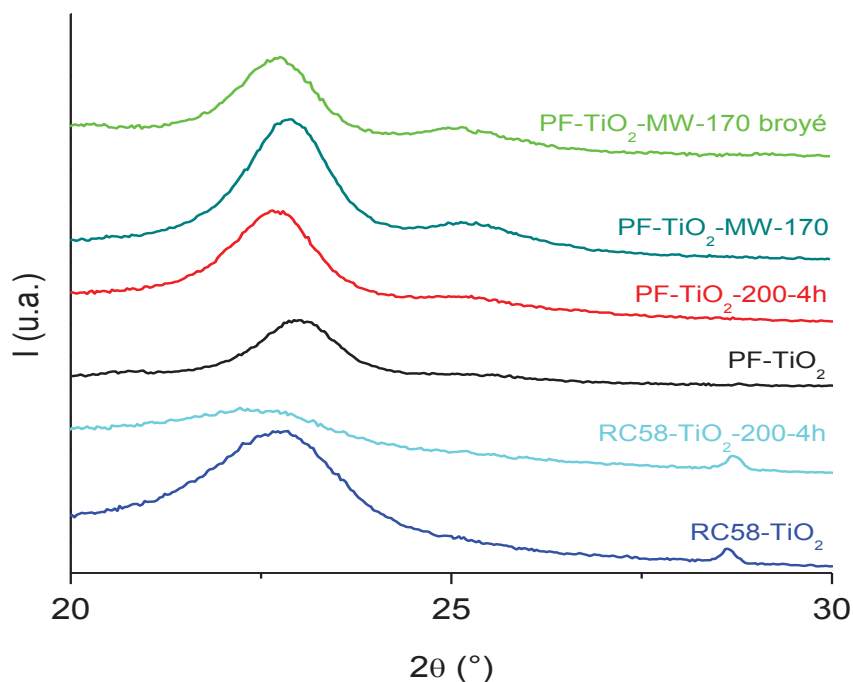


Figure VIII.4 : Diffractogrammes X obtenus par analyse en surface des différents filtres avant et après post-traitement et diffractogramme de poudre pour l'échantillon PF- TiO_2 -MW-170 broyé. Sur le diffractogramme de l'échantillon RC58- TiO_2 , le pic qui apparaît à $2\theta = 28,6^\circ$ est un pic dû au support en silicium utilisé.

VIII.1.3. Evaluations des performances photocatalytiques des filtres composites TiO_2 -carbone

Les trois filtres post-traités thermiquement (PF- TiO_2 -200-4h, PF- TiO_2 -MW-170 et RC58- TiO_2 -200-4h) ont ensuite été testés en photocatalyse dans une cellule de diffusion (en condition dite statique). Pour rappel, il s'agit de suivre l'évolution en fonction du temps de la concentration de la molécule modèle choisie (phénol ou bleu de méthylène – BM) dans le compartiment de réception de la cellule, en appliquant des périodes alternées sans irradiation UV et avec irradiation UV. A partir de l'analyse des variations de concentration, il est ainsi possible de déterminer le paramètre δ correspondant au nombre de molécules photodégradées par unité de temps et d'aire de filtre (exprimée en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) [1]. Différentes concentrations de phénol ou de bleu de méthylène ont été testées pour le compartiment source de la cellule afin de s'adapter au mieux, pour chaque filtre, à la diffusion de la molécule modèle au travers de celui-ci. Il a aussi fallu s'adapter aux limitations en

termes de seuil de détection de la méthode analytique utilisée pour le dosage du polluant utilisé. Les concentrations initiales utilisées dans le compartiment source ont donc varié entre 10^{-3} et 10^{-2} mol.L⁻¹ pour le phénol et de 10^{-5} à 10^{-3} mol/L pour le bleu de méthylène. Le montage de diffusion contenant la cellulose et le polluant dans le réservoir d'alimentation est laissé une nuit en contact avec le filtre afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption de la molécule dans le filtre et un régime de diffusion quasi-stationnaire. Ensuite, les solutions contenues dans les deux compartiments de la cellule sont renouvelées par une solution aqueuse à sa concentration initiale (alimentation) et par de l'eau pure (réception). Cette opération correspond au temps $t = 0$ des expériences destinées à déterminer la valeur de δ .

Les différentes courbes obtenues sont rassemblées sur la figure VIII.5. Sur aucune d'entre elles n'apparaît la réduction ou l'inversion de pente attendue lors de la période d'irradiation sous UV, liée à la photodégradation potentielle du phénol ou du bleu de méthylène. Si on se réfère aux valeurs préalablement publiées par notre équipe, les valeurs de δ mesurées dans le cas de filtres photocatalytiques obtenus par fonctionnalisation de différents supports céramiques par différents procédés (voies sol-gel, PECVD, Layer-by-Layer) [1-4] se sont toujours situées dans l'intervalle 10^{-7} à 10^{-8} mol.s⁻¹.m⁻². Dans le cas d'une fonctionnalisation d'un support céramique avec une couche à base de ZnO une valeur de δ égale à $1,5 \cdot 10^{-9}$ mol.s⁻¹.m⁻² a été mesurée avec du bleu de méthylène [5]. Sur cette base, les changements de pente attendus pour des valeurs de δ égales à 10^{-7} , 10^{-8} et 10^{-9} mol.s⁻¹.m⁻² ont été représentés sur l'une des courbes (PF-TiO₂-MW-170 pour $C_i(\text{BM}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) de la figure VIII.5. On peut donc en conclure que, pour nos filtres, l'activité photocatalytique est trop faible ($\delta < 10^{-9}$ mol.s⁻¹.m⁻²) pour être mesurable avec la procédure habituelle.

Un test en réacteur « batch » dans les mêmes conditions que celles appliquées sur les matériaux broyés (cf. chapitre 5) a donc été réalisé avec un filtre complet. La courbe obtenue (figure VIII.6) dans le cas de l'échantillon PF-TiO₂-MW-170 et du phénol montre qu'il y a bien une activité photocatalytique mais qu'elle est beaucoup plus faible que dans le cas d'un essai avec une poudre équivalente (figure VIII.6). Une explication pour cette différence entre filtre et poudre équivalente pourrait être le développement, via le broyage, d'une aire de TiO₂ directement accessible par l'eau, le dioxygène et les molécules à dégrader (pas de couche de carbone superficielle) et par une irradiation plus efficace par le rayonnement UV (cas du papier-filtre pour lequel l'enrobage par TiO₂ des fibres de cellulose ne se limite pas à la surface externe).

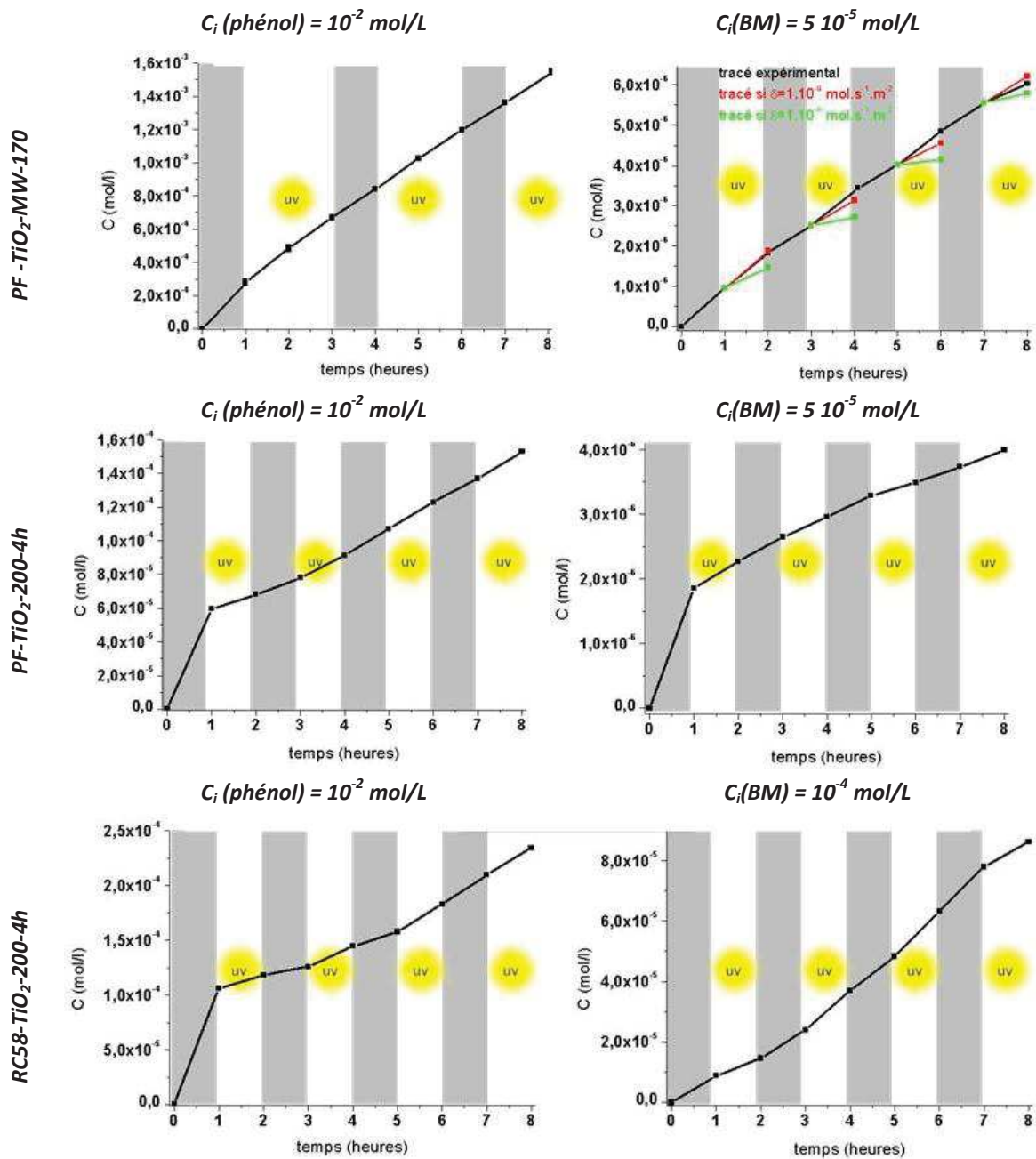


Figure VIII.5 : Variation en fonction du temps de la concentration en phénol ou en BM dans le compartiment de réception de la cellule de diffusion pour différents filtres TiO₂ – carbone et différentes concentrations initiales de phénol ou en BM dans le compartiment source.

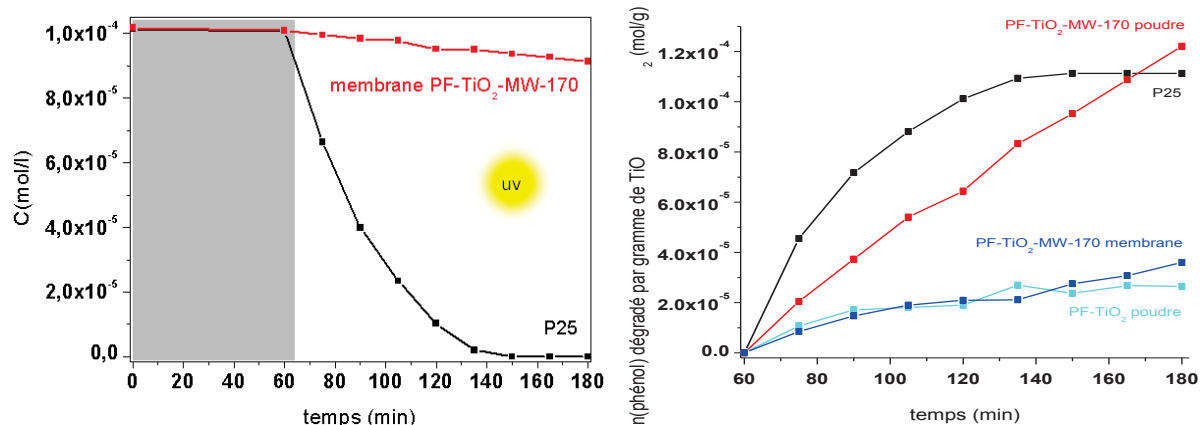


Figure VIII.6 : Tests en réacteur « batch » de photodégradation UV du phénol pour le filtre PF-TiO₂-MW-170 et pour la poudre P25.

VIII.2. Disques poreux obtenus par pressage à chaud de poudres de TiO₂ pur

VIII.2.1. Préparation des disques poreux

Des pastilles de TiO₂ ont été préparées à partir de poudre PF-TiO₂ calciné à 650 °C et de poudre P25 utilisée comme référence. Les différentes étapes de préparation des disques poreux en TiO₂ sont résumées dans la figure VIII.7.

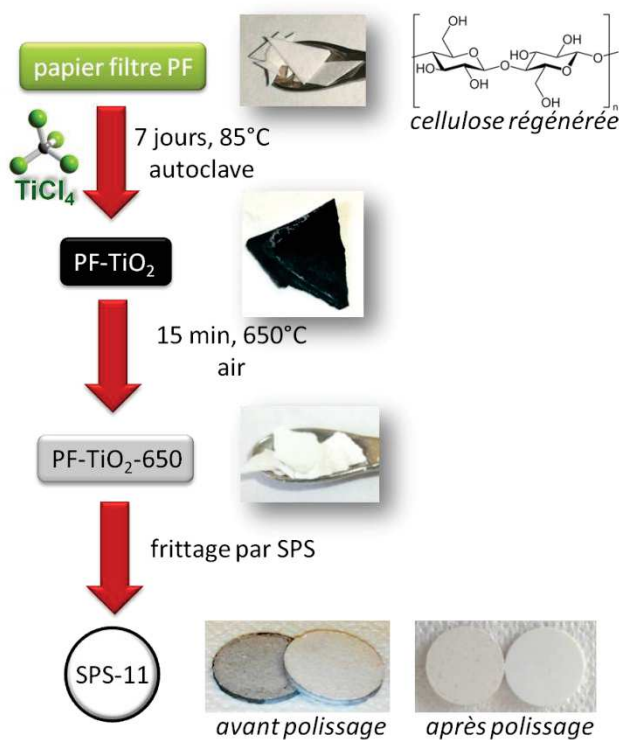


Figure VIII.7: Principales étapes d'obtention des disques poreux par pressage à chaud (SPS) de poudres de TiO₂.

Afin de fixer les paramètres principaux du procédé SPS, la pression et la température finale atteinte, nous avons procédé à une revue bibliographique sur le frittage SPS de poudres de TiO₂. Les résultats de cette recherche sont résumés dans le tableau VIII.2.

Tableau VIII.2 : Bilan des conditions de réalisation par SPS de pastilles de TiO₂ dans la littérature.

<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (MPa)	<i>Temps</i> (min)	<i>Rampe</i> (°C.min ⁻¹)	<i>Diamètre</i> (mm)	<i>Porosité</i> (%)	<i>Poudre</i>	<i>Référence</i>
800	15	-	25	5	47	P25	[6]
300-800	60	5	70-200	-	-	P25	[7]
600-800	62	60	-	10	10 (600 °C)	P25	[8]
600	62	5	-	10	-		
900	50-70	5	-	-	-	P25 + nanotubes de C	[9]

A partir de ces données de base, les pressages SPS ont été réalisés en deux lots successifs (SPS-1 à SPS-4, puis SPS-5 à SPS-14) en tirant profit des résultats successifs pour adapter la température et la pression maximale afin de trouver le meilleur compromis entre renforcement mécanique et maintien d'une porosité la plus grande possible pour préserver une perméabilité suffisante. Les caractéristiques des différentes pastilles réalisées sont rassemblées dans le tableau VIII.3. Dans ce tableau et pour la suite, les pastilles SPS élaborées à partir de poudre référence P25 auront leur nom complété par un astérisque (exemple : SPS-1*). La porosité est estimée à partir des mesures du diamètre (de l'ordre de 20 mm), de l'épaisseur (de l'ordre de 2 mm) et de la masse finale des pastilles. On obtient des porosités entre 38 et 47 % pour les pastilles de P25 et entre 45 et 52 % pour les pastilles de poudre PF-TiO₂ calciné à 650 °C (tableau VIII.3).

VIII.2.2. Caractérisations structurales et microstructurales des disques obtenus

Avant leur caractérisation, les différentes pastilles SPS ont été polies grossièrement à la main avec du papier de verre pour éliminer, sur chaque face, la couche de surface contaminée par les intercalaires en papier de carbone placés entre les pistons et la poudre avant le frittage SPS. Un bain à ultrasons dans de l'eau pure permet de terminer le nettoyage.

Pour la pastille SPS-6*, issue de poudre P25, des observations par MEB de ses faces et de sa tranche ont été réalisées (figure VIII.7). Conformément à la valeur mesurée de la porosité (43 %), la microstructure observée se présente sous la forme d'un arrangement compact mais au hasard (porosité proche de 36 %) de grains de TiO₂ d'environ 30 à 40 nm de diamètre, valeur proche de la taille moyenne des particules primaires (cristallites) constituant la poudre P25 (20 nm). La taille des pores peut ainsi être estimée à environ un tiers de la taille des grains soit environ 10 nm, ce qui correspond au domaine des mésopores.

A titre de comparaison, la pastille SPS-12 issue de la poudre PF-TiO₂ calciné à 650 °C a également été observée par MEB (figure VIII.8). Il apparaît une microstructure multi-échelle avec un empilement de grains microniques (résultant du broyage) développant une macroporosité intergranulaire, ces grains étant par ailleurs mésoporeux (assemblages plus ou moins compacts de nanocristallites).

Les analyses par diffraction des rayons X sur chacune des deux faces d'une pastille ont donné des résultats concordants. Les pourcentages massiques d'anatase et de rutile ainsi que la taille estimée des cristallites pour chacune des deux phases sont données dans le tableau VIII.3. Par comparaison aux valeurs mesurées sur les poudres utilisées, la tendance générale est à une augmentation du pourcentage massique en rutile et aussi à l'augmentation de la taille des cristallites, ces phénomènes étant d'autant plus marqués que la température maximale atteinte est élevée. Cependant, ces modifications sont moindres par rapport à celles observées après un frittage conventionnel (sans application de contrainte externe) nécessitant pour atteindre des taux de densification équivalents des températures plus élevées (et des temps de maintien à la température maximale plus importants).

Tableau VIII.3 : Caractéristiques des différentes pastilles SPS réalisées.

Poudre	Pastille	P (MPa)	T (°C)	ρ (g.cm ⁻³) ^c	Porosité (%)	Rapport massique A/R	Taille des cristallites (nm)
P25 ^a	SPS-1*	120	450	2,84	27	53/47	30/52
	SPS-2*	120	400	2,74	30	68/32	27/43
	SPS-5*	109	400	2,41	38	71/29	26/44
	SPS-6*	75	400	2,22	43	76/24	25/39
	SPS-7*	120	350	2,35	40	79/21	23/36
	SPS-8*	100	350	2,42	38	79/21	24/37
	SPS-9*	75	350	2,08	47	80/20	23/36
PF-TiO₂-650 ^b	SPS-3	120	600	2,94	25	80/20	37/55
	SPS-4	120	500	2,47	37	90/10	35/57
	SPS-10	100	500	2,14	45	86/14	39/66
	SPS-11	75	500	1,96	50	85/15	40/73
	SPS-12	120	450	2,01	48	84/26	39/70
	SPS-13	100	450	1,95	50	89/11	39/62
	SPS-14	75	450	1,87	52	90/10	38/59

^a Poudre référence P25 avec un rapport massique Anatase/Rutile (A/R) égal 85/15 et des tailles de cristallites estimées à partir de l'application de la formule de Scherrer de 23 nm pour l'anatase et 32 nm pour le rutile (23/32).

^b Poudre PF-TiO₂-650 avec un rapport massique Anatase/Rutile (A/R) égal 86/14 et des tailles de cristallites estimées à partir de l'application de la formule de Scherrer de 38 nm pour l'anatase et 46 nm pour le rutile (23/32).

^c masses volumiques calculées à partir des mesures de la masse, du diamètre et de l'épaisseur des pastilles.

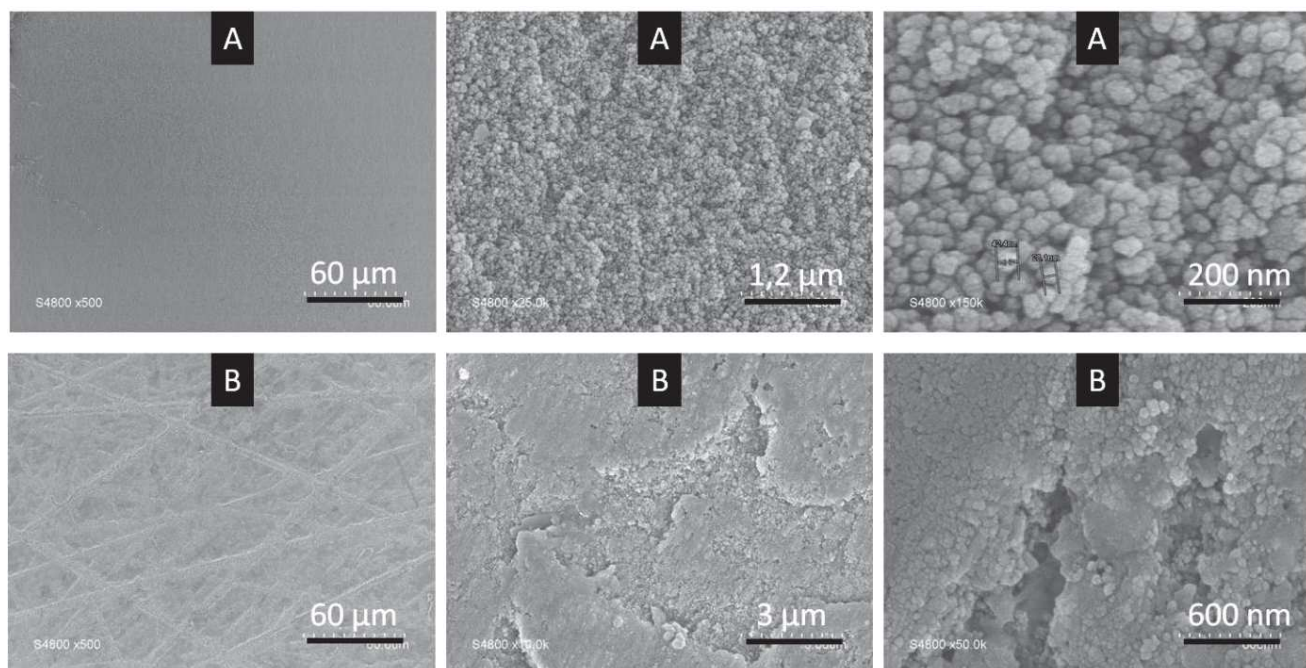


Figure VIII.7 : Images MEB de l'échantillon SPS-6* (après polissage) ; (A) coupe, (B) surface.

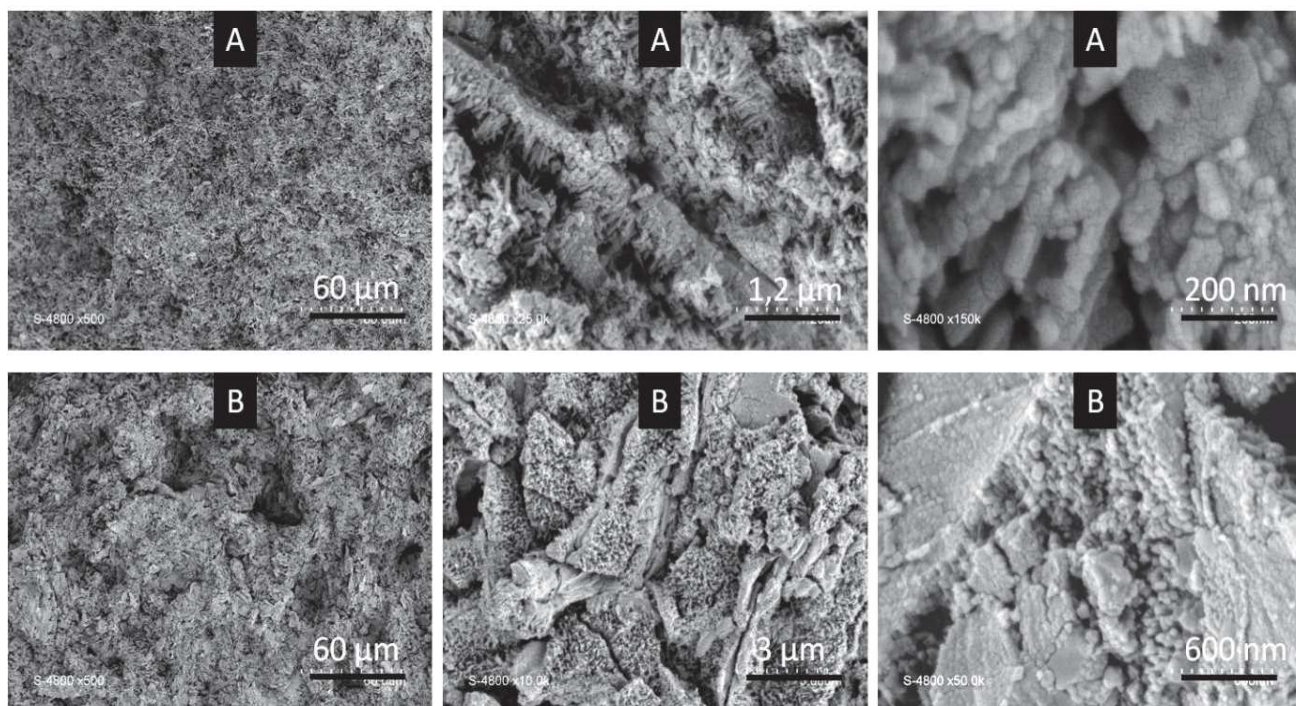


Figure VIII.8 : Images MEB de l'échantillon SPS-12 (après polissage) ; (A) coupe, (B) surface.

VIII.2.3. Evaluation des performances photocatalytiques des disques poreux de TiO₂

• Tests en réacteur « batch »

Une première série de tests photocatalytiques a été réalisée en réacteur « batch », avec du phénol, en remplaçant la poudre par une pastille SPS. Les courbes de dégradation en fonction du temps sont montrées pour les pastilles SPS-1*, SPS-2*, SPS-3 et SP-4 et comparées avec celle de la poudre P25, sur la figure VIII.9a. On y observe une activité photocatalytique faible et assez comparable pour ces 4 pastilles. Afin de prendre en compte la moindre aire de TiO₂ en contact avec la solution dans le cas des pastilles, l'axe des ordonnées a été converti en nombre cumulé de moles de phénol dégradé par unité d'aire de TiO₂ (figure VIII.9b). Pour la poudre, l'aire a été calculée en considérant la masse de poudre et sa surface spécifique, et, pour la pastille, nous avons considéré l'aire géométrique d'une face du disque. Avec ce mode de normalisation, les pastilles SPS s'avèrent toutes plus performantes que la poudre P25. Il faut cependant comprendre que la surface des pastilles ne peut être considérée comme idéalement lisse. L'aire active est donc largement sous-estimée. A ce titre, on voit que les pastilles SPS-2* et SPS-4 apparaissent sur la figure VIII.9b comme un peu plus performantes que les pastilles SPS-1* et SPS-3 qui sont moins poreuses (tableau VIII.3) et dont l'aire active effective est donc un peu plus faible.

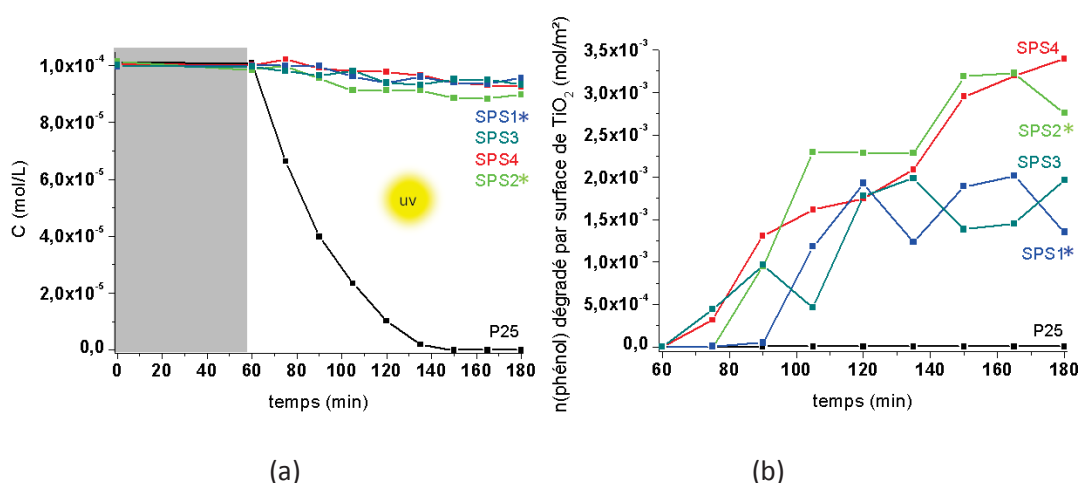


Figure VIII.9 : Courbes de dégradation du phénol en fonction du temps lors de tests en réacteur « batch » pour des pastilles SPS et de la poudre P25. (a) Concentration en phénol ; (b) en nombre cumulé de moles de phénol dégradé par unité d'aire de TiO₂.

• Tests en conditions statiques en cellule de diffusion

Les performances photocatalytiques de trois pastilles, SPS-9*, SPS-11 et SP-14 ont ensuite été testées via des mesures en cellule de diffusion. Comme précédemment, différentes concentrations initiales en molécule modèle dans le compartiment d'alimentation ont été utilisées : entre 10⁻³ et 10⁻² mol/L pour le phénol et entre 10⁻⁵ à 10⁻³ mol/L pour le bleu de méthylène (BM). Concernant la pastille SPS-9*, seul le test avec le phénol a pu être mené à terme (figure VIII.10). En effet, il n'y a pas eu de diffusion du bleu de méthylène au travers de cette pastille, probablement empêchée par la forte adsorption de cette molécule dans la mésoporosité du disque poreux.

Pour des expériences avec le phénol, nécessitant une concentration relativement élevée dans le compartiment d'alimentation (10⁻² mol/L), les concentrations à doser dans le compartiment de réception se situent dans la gamme 10⁻⁵ – 10⁻⁴ mol/L pour laquelle la précision et la

reproductibilité de l'analyse ne se sont pas révélées suffisantes pour faire une estimation correcte du paramètre δ , bien que, qualitativement, on observe généralement une diminution de pente lors des périodes d'irradiation (figure VIII.10). Le dosage colorimétrique du BM permet d'analyser des solutions beaucoup plus diluées ($10^{-5} - 10^{-4}$ mol/L) en partant de concentrations initiales plus faibles dans le compartiment d'alimentation. Dans le cas du BM et des pastilles SPS-11 et SPS-14 (figure VIII.10), on observe clairement les diminutions ou inversions de pente attendues pendant les périodes d'irradiation sous UV.

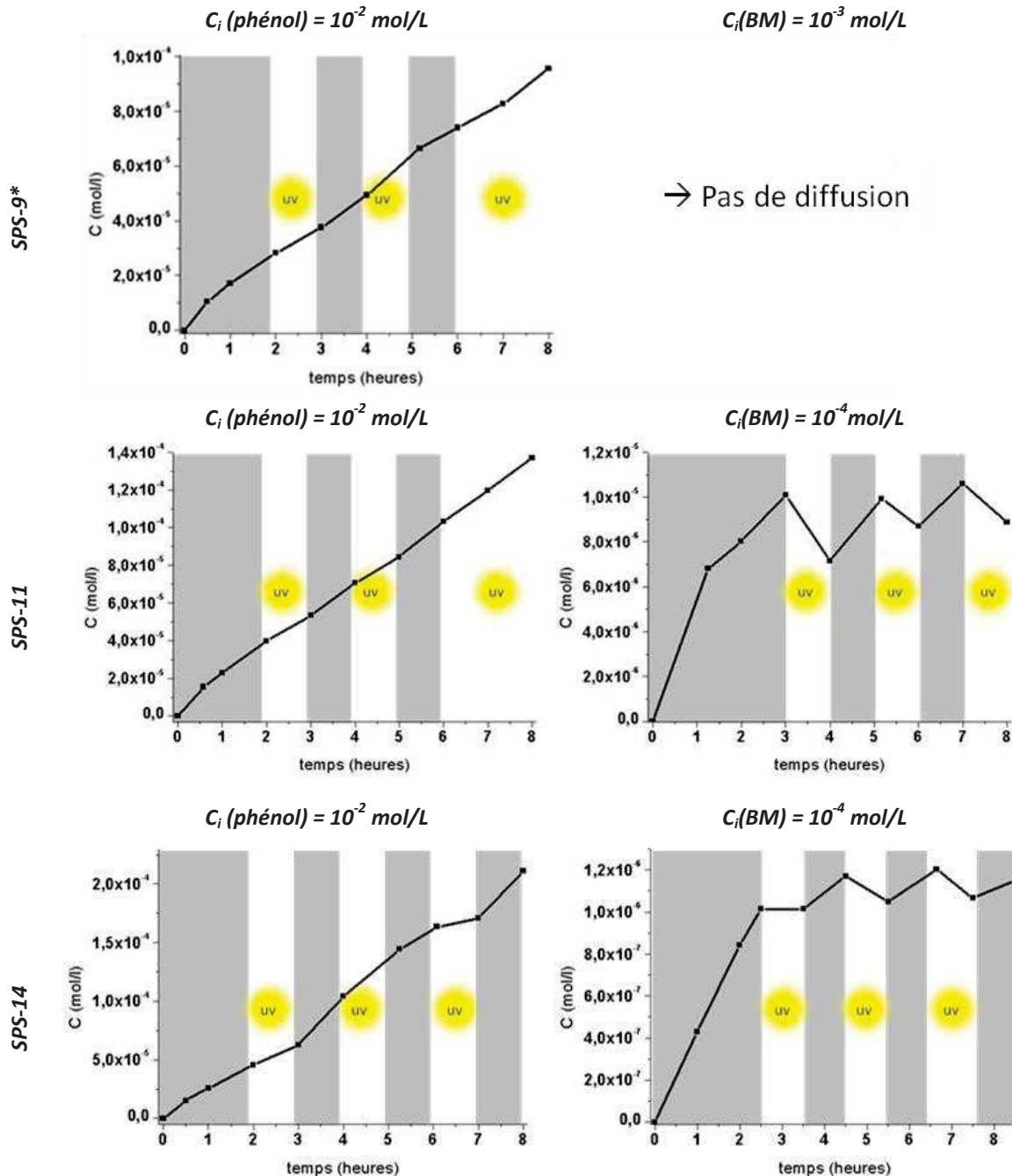


Figure VIII.10 : Variation en fonction du temps de la concentration en phénol ou en BM dans le compartiment de réception de la cellule de diffusion irradié aux UV pour différents disques poreux et différentes concentrations initiales de phénol ou en BM dans le compartiment source.

A partir de ces graphes, il a été ainsi possible de mesurer la valeur de δ . Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau VIII.4. Elles sont bien conformes à celles précédemment mesurées pour des filtres photocatalytiques à base de TiO_2 (cf. le paragraphe VIII.1.3. de ce même chapitre)

Tableau VIII.4 : Valeurs de δ mesurées pour le bleu de méthylène avec les pastilles SPS-11 et SPS-14 issues du pressage à chaud de la poudre PF-TiO₂-650.

Poudre	Pastille	$\delta(BM)$ en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$
PF-TiO ₂ -650	SPS-11	$3 - 4 \cdot 10^{-8}$
	SPS-14	$\approx 2,5 \cdot 10^{-8}$

- **Tests en conditions dynamiques sur pilote**

Par manque de temps, une seule expérience a été conduite sur le pilote conçu au laboratoire pour tester les performances de membranes photocatalytiques planes irradiées côté perméat (cf. chapitre I). Le disque poreux utilisé correspond à la pastille SPS-11 issue de la poudre PF-TiO₂-650 et dont les différentes caractéristiques sont disponibles dans le tableau VIII.3.

Préalablement aux tests photocatalytiques avec une solution de bleu de méthylène dans la boucle de circulation du pilote, des mesures de perméation à l'eau pure ont été réalisées. Afin de trouver un compromis initial entre un débit de perméat suffisamment élevé et une pression transmembranaire modérée pour éviter de rompre le disque poreux, ces mesures de perméation ont été réalisées à trois pressions transmembranaires différentes : 1,0 ; 1,2 et 1,4 bar. Les valeurs de flux de perméat mesurées pour ces trois points de mesure varient linéairement avec la pression transmembranaire conformément à un écoulement par flux visqueux décrit par la loi de Darcy :

$$J = \frac{D}{\eta_L} \frac{\Delta P}{e} \quad (\text{EVIII.1})$$

Avec : J, le flux volumique ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ soit $\text{m}.\text{s}^{-1}$) ;

D, la perméabilité intrinsèque du milieu poreux (m^2) ;

η_L , la viscosité du liquide (Pa.s) ;

ΔP , la pression transmembranaire (Pa),

e, l'épaisseur de milieu poreux traversé (m).

La perméance P_e correspond par ailleurs au flux divisé par la pression transmembranaire (équation EVIII.2) :

$$P_e = \frac{J}{\Delta P} \quad (\text{EVIII.2})$$

La valeur de perméance à l'eau mesurée pour notre disque à partir des trois mesures a été de $\approx 100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ (soit en unités SI : $2,8.10^{-10} \text{ m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$). Compte tenu de l'épaisseur du disque testé ($\approx 2 \text{ mm}$), d'une porosité moyenne ($\approx 50 \%$) et de sa nature partiellement mésoporeuse, cette valeur de perméance paraît qualitativement élevée, par comparaison aux valeurs usuelles mesurées sur des membranes céramiques asymétriques pour lesquelles la couche mésoporeuse induisant l'essentiel de la perte de charge est seulement de quelques dizaines de μm d'épaisseur. Nous avons

donc souhaité comparer la valeur de la perméabilité mesurée, D_{mes} , (équation EVIII.3), à la valeur de la perméabilité calculée en utilisant la relation de Carman-Kozeny, D_{CK} (équation EVIII.4).

$$D_{mes} = \frac{J \eta_L e}{\Delta P} \quad (\text{EVIII.3})$$

$$\text{Relation de Carman-Kozeny} \quad D_{CK} = \frac{\varepsilon^3}{5[(1 - \varepsilon) \times S \times \rho_s]^2} \quad (\text{EVIII.4})$$

Avec : ε , la porosité (ou fraction volumique de pores, sans unité) ;

S , la surface spécifique du milieu poreux ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) ;

ρ_s , la masse volumique du réseau solide ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

La valeur obtenue pour D_{mes} est égale à $\approx 6,6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ alors que celle de D_{CK} obtenue en utilisant, en première approximation, la valeur de surface spécifique mesurée pour la poudre PF-TiO₂-650 ($14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et la masse volumique de TiO₂ anatase ($3,89 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) est seulement de $\approx 6,7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$. La valeur de surface spécifique utilisée, celle de la poudre, est nettement surévaluée puisque une part importante de l'aire développée est liée à la mésoporosité dans les grains (Figure VIII.8) alors que la perméation de d'eau est principalement contrôlée par la macroporosité intergranulaire. L'écart très important (deux ordres de grandeur) ne peut cependant pas être expliqué dans sa totalité par les approximations de calcul. Une explication probable est celle d'un défaut d'étanchéité entre le disque poreux et les joints de la cellule de mesure.

Sur la base des valeurs préalablement déterminées de la perméance à l'eau pure et de δ pour ce filtre, nous avons choisi d'utiliser une solution d'alimentation de faible concentration en bleu de méthylène, $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, dans la boucle de circulation du pilote, afin de faciliter la mise en évidence de la réduction de concentration en BM dans le perméat lors des phases d'irradiation UV).. Pour la même raison, nous avons choisi une faible pression transmembranaire égale à 0,2 bar.

En début d'expérimentation, la concentration du BM diminue jusqu'à la valeur de $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ et après une durée de 330 minutes, cette concentration se stabilise à $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. Ces variations peuvent être expliquées par une adsorption du BM sur les différentes parois internes de la boucle.

Les résultats de l'essai sont récapitulés dans le tableau VIII.5.

Tableau VIII.5 : Concentrations en MB relevées lors du test photocatalytique en pilote avec irradiation UV.

Période de temps (min)	0 à 60	60 à 150	150 à 240	240 à 330
Irradiation UV	Non	Non	Oui	Oui
Débit ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,027	0,017	0,013	0,012
Flux volumique ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	$2,21 \cdot 10^{-6}$	$1,38 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-6}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$
$C_{MB/\text{perméat}}$ (mol/L)	$2,80 \cdot 10^{-7}$	$2,90 \cdot 10^{-7}$	$1,40 \cdot 10^{-7}$	$1,60 \cdot 10^{-7}$
$C_{MB/\text{perméat}}$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$2,80 \cdot 10^{-4}$	$2,90 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$
Flux molaire ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	$6,19 \cdot 10^{-10}$	$4,01 \cdot 10^{-10}$	$1,55 \cdot 10^{-10}$	$1,62 \cdot 10^{-10}$
δ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	-	-	$1,5 - 1,7 \cdot 10^{-10}$	$1,2 - 1,3 \cdot 10^{-10}$

Le flux volumique de perméat en eau pure calculé pour une pression transmembranaire de 0,2 bar à partir de la valeur de perméance précédemment déterminée est de $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. On voit, dans le tableau VIII.5, que dès le début de l'essai avec la solution de BM, le flux de perméat est divisé par 1,6 au bout de 60 min et par 2,25 à la fin de l'essai. Ces résultats peuvent être expliqués par un colmatage du filtre par adsorption de BM. La concentration en BM dans le perméat est quant à elle divisée par ≈ 2 lors de la phase d'irradiation sous UV, mettant en évidence une activité photocatalytique du filtre. A partir des concentrations molaires et des flux volumiques, nous avons calculé les flux molaires en BM et pu ainsi estimer une valeur de δ_{BM} en conditions dynamiques. Cette valeur, $\approx 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ en mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ est ainsi près de deux ordres de grandeur plus faible que celle préalablement mesurée en cellule de diffusion et par ailleurs conforme aux valeurs préalablement publiées dans la littérature. L'origine de ce très fort écart est probablement liée au défaut d'étanchéité.

VIII.3. Bilan sur l'élaboration et l'évaluation des performances de contacteurs photocatalytiques

Des filtres photocatalytiques de type TiO_2 -carbone ont été élaborés par synthèse classique (avec solvant et sans dopant) suivie d'un post-traitement à basse température (conventionnel ou solvothérmal) pour préserver l'intégrité mécanique des filtres celluloseux de départ. Ils n'ont pas montré des performances intéressantes en tant que contacteurs photocatalytiques. Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer ces résultats. La première réside dans la faible cristallinité finale du TiO_2 après le post-traitement à basse température. Les autres sont liées, d'une part, à l'accessibilité réduite de l'eau, du dioxygène et des molécules à oxyder à la surface de TiO_2 du fait de la présence d'une fine couche barrière carbonée, et, d'autre part, à l'accessibilité réduite du rayonnement UV aux cristallites de TiO_2 dans la profondeur du filtre du fait de leur absorption par la phase carbonée majoritaire.

Des filtres photocatalytiques de TiO_2 ont été élaborés sous forme de disques poreux d'épaisseur millimétrique par pressage à chaud de type flash (Spark Plasma Sintering) de poudre synthétisée par la voie classique (avec solvant et sans dopant) puis calcinée sous air à $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Les premiers tests comme contacteurs photocatalytiques ont montré que leurs performances sont comparables à celles précédemment mesurées pour des filtres photocatalytiques céramiques obtenus par d'autres procédés. Il reste à développer des filtres à structure asymétrique pour lesquels la phase photoactive se limite à une épaisseur de quelques dizaines de micromètres. Pour tirer parti du retour d'expérience sur le frittage SPS de ces poudres, une voie possible serait la compression à chaud (par SPS) d'un fin lit de poudre préalablement déposé sur un support céramique macroporeux.

Références bibliographiques

- [1] F. Bosc, A. Ayrál, C. Guizard, *J. Membr. Sci.* 2005, 265, 13-19.
 - [2] L. Djafer, A. Ayrál, A. Ouagued, *Separ. Purif. Technol.* 2010, 75, 198-203.
 - [3] M. Zhou, S. Roualdès, A. Ayrál, *Eur. Phys. J.: Special Topics*, 2015, 224, 1871-1882.
 - [4] B. J. Starr, V. V. Tarabara, M. Herrera-Robledo, M. Zhou, S. Roualdès, A. Ayrál, *J. Membr. Sci.* 2016, 514, 340-349.
 - [5] L. Naszályi, F. Bosc, A. El Mansouri, A. van der Lee, D. Cot, Z. Hórvölgyi, A. Ayrál, *Separation and Purification Technology* 2008, 59, 304-309.
 - [6] M. Muller, R. Clasen, (Eds.: R. Bordia, E. Olevsky), John Wiley and Sons, 2010, pp. 227-236.
 - [7] Y. Yang, T. Zhang, L. Le, X. Ruan, P. Fang, C. Pan, R. Xiong, J. Shi, J. Wei, *Sci. Rep.* 2014, 4, 1-7.
 - [8] Y. I. Lee, J.-H. Lee, S.-H. Hong, D.-Y. Kim, *Mater. Res. Bull.* 2003, 38, 925-930.
 - [9] S. G. Seo, W. H. Nam, Y. S. Lim, W.-S. Seo, Y. S. Cho, J. Y. Lee, *Carbon* 2014, 67, 688-693.
-

Conclusion générale et perspectives

L'objectif final de cette étude était la réalisation de filtres photocatalytiques en mettant en œuvre une voie de synthèse originale basée sur la réaction de TiCl_4 , précurseur de base de la chimie du titane, avec des fibres de cellulose qui est le polymère le plus abondant sur Terre.

La première étape de l'étude expérimentale a visé à déterminer la matière première à utiliser, les voies de synthèse les plus adaptées et à évaluer et comparer les performances photocatalytiques des différents échantillons élaborés.

Deux supports cellulose ont été sélectionnés, le papier-filtre PF et une membrane commerciale en cellulose régénérée RC58. La majorité des études ont ensuite été conduites sur PF car, sa texture fibreuse plus ouverte aboutit à une conversion plus grande en oxyde de titane lors de la synthèse.

La chimie impliquée dans le processus de synthèse semble essentiellement reliée à un phénomène de déshydratation de la cellulose en milieu très acide, auquel participent probablement des espèces acides de Lewis à base de titane. La morphologie en aiguilles de TiO_2 est complètement différente de ce qui est préalablement obtenu par *biotemplating* de cellulose. Son origine reste une question ouverte même s'il est possible de proposer un processus de diffusion de l'eau depuis l'intérieur des fibres jusqu'à leur surface.

La calcination des matériaux à 650 °C permet d'aboutir à un photocatalyseur divisé d'une efficacité équivalente à celle de la poudre P25. C'est pourquoi ce composé PF- TiO_2 -650 sera retenu ultérieurement pour la préparation de disques poreux par pressage SPS.

La pyrolyse conduit à un composite TiO_2 -carbone dont les performances photocatalytiques semblent limitées par une couche de carbone formée à la surface des cristallites dès la synthèse. Aucun des traitements pyrolytiques appliqués n'a conduit à une élimination de cette couche. Une pyrolyse à haute température conduit à une diminution de son épaisseur mais sans amélioration des performances photocatalytiques. Par ailleurs, on observe une carboréduction conduisant à la formation de sous-oxydes.

Sous air, avec une calcination à basse température (200 °C pendant 4h), on arrive à obtenir un matériau autosupporté, PF- TiO_2 -200-4h, qui présente une activité photocatalytique malgré sa faible proportion en oxyde. Une autre voie de post-traitement à basse température, un traitement solvothérmal dans un mélange eau-éthanol par micro-ondes à 180 °C, permet d'obtenir un composite manipulable et présentant une meilleure activité photocatalytique: PF- TiO_2 -MW-180.

Nous avons ensuite considéré les potentialités de dopage du dioxyde de titane par des différents cations métalliques afin d'obtenir un déplacement de son seuil d'absorption dans le visible et donc une activité photocatalytique sous lumière visible. La synthèse de TiO_2 sur papier-filtre par TiCl_4 mélangé avec des chlorures métalliques MCl_n ($M = \text{Bi}, \text{V}, \text{W}$) conduit soit un mélange d'oxydes : cas de Bi ($\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$) et de W ($\text{TiO}_2\text{-WO}_3$), soit à un dopage voire une solution solide pour V. De manière similaire à TiO_2 seul, le procédé de synthèse conduit à des morphologies en forme d'aiguilles et de fleurs qui sont observées dans tous les cas à la surface des fibres de cellulose. Cependant, pour W, ces aiguilles sont associées à des sphères de WO_3 dont elles recouvrent la surface. L'ajout de vanadium en très faible quantité déplace le seuil d'absorption du matériau vers le domaine du visible, ce qui n'est pas le cas pour les autres mélanges. De manière générale, les activités observées pour les différents échantillons dopés sont plus faibles que pour le TiO_2 seul.

Globalement, il semble difficile de contrôler la proportion des éléments métalliques dans le matériau final à partir de leur proportion dans le mélange initial. Ceci représente une limitation à l'utilisation de ce procédé pour le dopage ou la préparation de mélanges d'oxydes. L'amélioration de l'activité photocatalytique de ces matériaux pourrait passer par une optimisation de leurs conditions de calcination. Il est en effet connu que des variations très faibles de cette température de calcination peuvent induire des modifications importantes, tant structurales que texturales, et conduire à une augmentation, ou à un abaissement, de l'activité photocatalytique.

Afin de simplifier les conditions de synthèse et de s'affranchir de l'utilisation de solvant, nous avons examiné la réaction solide/gaz de la cellulose avec TiCl_4 . Elle conduit, comme en présence de solvant, à deux phénomènes : la transformation de la cellulose et la formation de l'oxyde de titane. L'absence de solvant et l'isolement de la cellulose du TiCl_4 liquide limitent le processus à une réaction entre le chlorure métallique en phase gazeuse et les fibres de cellulose.

Par comparaison avec les expériences menées avec du solvant, le processus chimique postulé dans le chapitre V, peut aussi s'appliquer. Un processus de déshydratation de la cellulose, lié à la présence de HCl et/ou d'espèces acides de Lewis du titane, conduit à la formation *in situ* d'eau et par suite à l'hydrolyse du chlorure métallique. Par rapport aux réactions « avec solvant », le processus de synthèse semble ici plus poussé, le pourcentage en TiO_2 étant plus important. Les analyses spectroscopiques montrent également une transformation plus importante de la cellulose. A ce stade, il est difficile de conclure sur les raisons de cela. Les pistes pourraient être l'acidité de HCl en phase gaz *versus* l'acidité en solvant organique, la solvatation des espèces de titane, l'interaction dichlorométhane/cellulose.

La morphologie, très anisotrope en nanofeuillets, est très différente de celle observée en présence de solvant bien que reposant sur la formation d'aiguilles. Les raisons de cette différence morphologique ne sont pas comprises actuellement et les moyens pour les identifier sont très limités compte tenu des conditions expérimentales. Parmi les paramètres qu'il faudra considérer pour aboutir à une rationalisation du processus, on peut mentionner : la structure fibreuse de la cellulose, ses fonctions de surface, la présence des domaines amorphes et cristallins, la présence de faces cristallines de différentes polarités sur les cristaux de cellulose, le type de cellulose (I, II ou III). Quoi qu'il en soit, l'obtention de ces morphologies reste un des aspects les plus intéressants et surprenants de ces recherches dont la compréhension pourrait déboucher sur de nouvelles façons de concevoir la synthèse des oxydes métalliques. Les performances photocatalytiques de la poudre

obtenue après calcination à 600 °C sont par ailleurs remarquables, avec une efficacité à masse constante équivalente à celle de la poudre P25 malgré une surface spécifique plus de deux fois inférieure.

Afin, en s'appuyant sur les résultats précédents, divers filtres photocatalytiques de type TiO₂-carbone ont été élaborés par synthèse classique (avec solvant et sans dopant) suivie d'un post-traitement à basse température (conventionnel ou solvothermal) pour préserver l'intégrité mécanique des filtres cellulose de départ. Ils n'ont pas montré des performances intéressantes en tant que contacteurs photocatalytiques. Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer ces résultats. La première réside dans la faible cristallinité finale du TiO₂ après le post-traitement à basse température. Les autres sont liées, d'une part, à l'accessibilité réduite de l'eau, du dioxygène et des molécules à oxyder à la surface de TiO₂ du fait de la présence d'une fine couche barrière carbonée, et, d'autre part, à l'accessibilité réduite du rayonnement UV aux cristallites de TiO₂ dans la profondeur du filtre du fait de leur absorption par la phase carbonée majoritaire.

Des filtres photocatalytiques de TiO₂ ont été également élaborés sous forme de disques poreux d'épaisseur millimétrique par pressage à chaud de type frittage flash (Spark Plasma Sintering) de poudre synthétisée par la voie classique (avec solvant et sans dopant) puis calcinée sous air à 650 °C. Les premiers tests comme contacteurs photocatalytiques ont montré que leurs performances sont comparables à celles précédemment mesurées pour des filtres photocatalytiques céramiques obtenus par d'autres procédés. Il reste à développer des filtres à structure asymétrique pour lesquels la phase photoactive se limite à une épaisseur de quelques dizaines de micromètres. Pour tirer parti du retour d'expérience sur le frittage SPS de ces poudres, une voie possible serait la compression à chaud (par SPS) d'un fin lit de poudre préalablement déposé sur un support céramique macroporeux.

Concernant les perspectives générales suite à cette étude et sur des aspects plus fondamentaux, deux phénomènes complexes mis à jour sont à approfondir, d'une part, la croissance des aiguilles de TiO₂ et, d'autre part, la formation et l'évolution de la couche carbonée mise en évidence sur les cristallites de TiO₂. L'utilisation de fibres uniques de cellulose ainsi que la mise en œuvre croisée de différentes méthodes de caractérisation fine, en conditions *operando*, (spectroscopie Raman, spectroscopie RMN, diffraction des rayons X) devraient permettre de mieux suivre et comprendre ces phénomènes.

Sur les aspects plus appliqués en plus des pistes déjà mentionnées, on peut identifier un axe de travail relatif à la dispersion des poudres identifiées comme les plus performantes sur le plan photocatalytique afin de faciliter leur mise en œuvre pour l'imprégnation de supports poreux ou la réalisation de couches minces sur de tels supports. Afin de tirer parti de toutes les connaissances acquises lors de cette thèse, une autre voie serait de réaliser un dépôt cellulosique mince sur des supports poreux puis de réaliser la synthèse avec TiCl₄, l'avantage étant de réduire la proportion de cellulose résiduelle et, au final, de phase carbonée dont on a vu qu'elle n'était pas favorable en termes d'activité photocatalytique.

RESUME/ABSTRACT

Croissance de TiO₂ en surface de fibres de cellulose pour l'élaboration de filtres photocatalytiques

La dépollution est aujourd'hui un enjeu majeur pour la protection de l'environnement et un développement durable. Les technologies membranaires et les procédés d'oxydation avancée jouent un rôle de plus en plus important dans le traitement de l'eau que ce soit pour la production d'eau potable que pour le traitement des eaux usées urbaines ou industrielles. La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancée permettant la génération des espèces très oxydantes comme les radicaux OH[•], en présence d'eau et de dioxygène, lors de l'irradiation de certains solides semi-conducteurs au premier rang desquels on retrouve le dioxyde de titane. L'objectif final visé dans cette thèse est le développement de filtres photocatalytiques performants mis en œuvre dans des procédés hybrides couplant séparation et photodégradation. Le mode d'élaboration envisagé pour ces filtres photocatalytiques est basé sur une voie de synthèse en rupture utilisant un polymère biosourcé, la cellulose, à la fois comme réactif (source d'oxygène) et support mécanique pour la croissance de nanoparticules de TiO₂ à partir de tétrachlorure de titane. La première partie de la thèse est dédiée à une revue bibliographique qui porte principalement sur les procédés membranaires et hybrides, le dioxyde de titane et ses propriétés photocatalytiques et sur les propriétés chimiques, structurales et microstructurales et l'évolution thermique de la cellulose. Après un descriptif des matériels et méthodes mis en œuvre dans l'étude expérimentale sont d'abord présentés et discutés les résultats obtenus sur la préparation et la caractérisation de poudres purement minérales, à base de TiO₂, et de poudres composites TiO₂-carbone. L'effet du dopage du TiO₂ par différents métaux de transition afin d'améliorer ses propriétés fonctionnelles est ensuite examiné. Une simplification du procédé de synthèse consistant à éliminer tout usage de solvant est exposée dans le chapitre suivant. S'appuyant sur le savoir-faire précédemment acquis en matière de synthèse et sur les performances photocatalytiques préalablement mesurées, le dernier chapitre est consacré aux travaux préliminaires menés sur la préparation de filtres photocatalytiques et sur l'évaluation de leurs performances fonctionnelles.

Mots-clés : *TiO₂, cellulose, photocatalyse, procédé hybride, filtre photocatalytique*

TiO₂ growth on the surface of cellulose fibers for the development of photocatalytic filters

The pollution is definitely a major issue for environmental protection and sustainable development. Membrane technologies and advanced oxidation processes play more and more a key-role in the treatment of water both for the production of drinking water and for the treatment of municipal and industrial wastewaters. Heterogeneous photocatalysis is an advanced oxidation process for generating highly oxidizing species such as OH[•] in the presence of water and dioxygen, under irradiation of some semiconducting solids like titania (TiO₂). The targeted objective for this PhD work is the development of efficient photocatalytic filters to be implemented in hybrid processes coupling separation and photodegradation. The innovative route investigated for preparing such photocatalytic filters is based on the use of a bio-based polymer, i.e. the cellulose, both as reactant (oxygen source) and mechanical support for the growth of titania nanoparticles from titanium tetrachloride. The first part of the thesis is dedicated to a literature review mainly focused on membrane and hybrid processes, on titanium dioxide and its photocatalytic properties and on the chemical, structural, microstructural and thermal behaviour of cellulose. After a description of the experimental procedures, the second part of this manuscript is first dedicated to the presentation and the discussion of the experimental results on the preparation and characterization of pure titania powders and of TiO₂-carbon composite powders. The effect of titania doping by different transition metals in order to improve its functional properties is then examined. Simplification of the synthesis process by removing any is described in the next chapter. From the previously developed know-how on synthesis and photocatalytic performance, the last chapter is devoted to preliminary work on the preparation of photocatalytic filters and on the assessment of their functional properties.

Key-words: *TiO₂, cellulose, photocatalysis, hybrid process, photocatalytic filter*