Synthèse de dioxyde de titane déposé sur des supports macro-poreux SiBC et SiBCN pour la photo-catalyse

Mélanie Wynn

▶ **To cite this version:**

Mélanie Wynn. Synthèse de dioxyde de titane déposé sur des supports macro-poreux SiBC et SiBCN pour la photo-catalyse. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2017. Français. NNT : 2017VALE0029 . tel-01884173

HAL Id: tel-01884173

https://theses.hal.science/tel-01884173

Submitted on 30 Sep 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.

Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis

Thèse de doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de

VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS

Discipline et spécialité : **Molécules et Matière Condensée**

Présentée et soutenue par
Mélanie WYNN

Le 29/09/2017, à Maubeuge

Ecole doctorale :
Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

Equipe de recherche, Laboratoire :
Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA)

Synthèse de dioxyde de titane déposé sur des supports macro-poreux SiBC et SiBCN pour la photo-catalyse

JURY

Rapporteurs
CELZARD Alain. Professeur. Institut Jean Lamour, Université de Lorraine.
PARMENTIER Julien. HDR, Maître de conférences. Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Université de Haute-Alsace.

Examinateurs
FOUCAUD Sylvie. Professeur. Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, Université de Limoges. ***Présidente du jury.***
LE GALLET Sophie. Maître de conférences. Laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Université de Bourgogne.

Co-directrice de thèse : LERICHE Anne. Professeur. Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis.
Co-directeur de thèse : MIELE Philippe. Professeur. Institut Européen des Membranes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.
Co-encadrant : CHAMPAGNE Philippe. Maître de conférences. Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis.
Co-encadrant : BERNARD Samuel. Directeur de Recherche. Institut Européen des Membranes, CNRS, Montpellier.

REMERCIEMENTS

Cette thèse, collaboration entre l'IEM et le LMCPA, a été financée en partie par l'agglomération de Maubeuge Val de Sambre et la région Nord-Pas-de-Calais, que je remercie pour leur soutien financier.

Je souhaite également remercier Alain Celzard (Université de Lorraine) ainsi que Julien Parmentier (IS2M) qui ont accepté d'examiner ce manuscrit. Merci également aux autres membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail : Sylvie Foucaud (SPCTS) et Sophie Le Gallet (ICB).

Je souhaite exprimer ma gratitude à Anne Leriche (ancienne directrice du LMCPA et co-directrice de thèse) ainsi qu'à Philippe Miele (directeur de l'IEM et co-directeur de thèse) d'avoir accepté ma candidature pour ce doctorat et de m'avoir fait confiance au cours de ces années. Je remercie également Philippe Champagne (LMCPA) et Samuel Bernard (IEM) qui m'ont encadrée au cours de ces travaux. Merci pour votre aide, vos conseils et votre temps.

Je remercie également les membres du LCMCP, notamment Christel Gervais et Chrystelle Salameh d'avoir réalisé pour nous les analyses RMN solide. Je remercie également Andreja Gajović de l'Institut Ruđer Bošković (Croatie) pour les analyses Raman.

J'exprime également ma gratitude aux membres de l'IEM : Abdeslam El Mansouri, Nathalie Masquelez, Didier Cot, Bertrand Rebiere, Eddy Petit, Arie Van Der Lee, Umit Demirci, Antoine Viard, Abhijeet Lale, Diane Fonblanc, Charlotte Durif ainsi qu'au personnel de l'atelier pour m'avoir formée sur les appareils de caractérisation, les techniques de synthèse ainsi que toute autre aide qu'ils ont pu m'apporter. Enfin, j'adresse un grand merci à Gérard Moreau, Hugues Joire, Yannick Lorgouilloux, Rudy Dubois, Benoît Jorgowski, Ghailen Ben Gorbal et Kurt Hermange pour leur aide et les formations sur les appareils de caractérisation du LMCPA.

Je souhaite également remercier Lotfi Bentahar (stagiaire) et Matthieu Boudriaux (ATER) pour leur contribution à ces travaux.

Enfin, je m'adresse à tous les autres membres de ces laboratoires sans qui cette aventure n'aurait pas été la même.

Du côté de Montpellier, je remercie particulièrement Christelle ainsi que les membres de l'équipe d'administration pour leur aide, leur accueil chaleureux et les pauses café dans la bonne humeur. Je remercie également les anciens combattants : Vanessa, Renaud, Jean-Fabien, Matthias et Anthony avec lesquels j'ai passé de très bonnes soirées ! Mais également la relève (et leurs amis) : Marion, Diane, Charlotte, Antoine, Abhijeet, Lam, Emmanoelle, Sandy, Benoît et Coralie, Mathilde, Istvan, Joffrey et Manon, Céline et Jérôme, Camille, Nicolas, Clara, Hervé, Pierre et Antonin, merci à tous pour ces très bons moments, pleins d'humour mais également de science, à et hors de l'IEM, ainsi

que l'aisance avec laquelle vous m'avez intégrée dans vos rangs ! J'ai également une pensée pour tous ceux que je n'ai pas cités.

Pour ce qui est du LMCPA, je remercie bien sûr toute l'équipe pour son aide, l'intégration à laquelle j'ai eu droit et les pauses café pleines d'humour, animées notamment par Hugues, Gérard, Yannick, Benoît et Rudy. J'ai une pensée particulière pour Mimi, Hilda et Carole, merci pour votre aide, à de nombreuses reprises, mais surtout pour nos conversations et votre soutien. Merci également au personnel de l'ISTV, notamment, Mélanie, Valérie et Corinne avec qui j'ai passé des pauses (entres autres) très agréables. Je remercie également Christian pour ses histoires passionnantes, Anne pour le récit de ses aventures et Philippe pour son soutien. J'exprime également ma gratitude envers Philippe et Mohammed qui m'ont permis d'effectuer des vacations à l'UVHC.

Pour finir, j'adresse un grand merci à mes copains de galère : Kurt, Julien, Ghailen, Rudy et Shaan, je n'aurais jamais tenu sans vous les gars !! Merci pour ces amitiés, ces soirées et ces délires ! Merci également d'avoir écouté mes plaintes et de m'avoir soutenue dans mes moments de détresse !! J'ai également une pensée pour la relève : Ahmed, Kelly, Saliou, Hugo, Hélène, Ridvan, Houda, Mohamed et William, bon courage à tous.

Enfin, je remercie de tout cœur mon conjoint, Mathieu sans qui rien n'aurait été possible, merci de m'avoir bichonnée durant ces années, et particulièrement durant ma rédaction, en me faisant de bons repas, en prenant en charge le ménage, en supportant mes sautes d'humeur causées par le stress et en me fournissant ton courage pour avancer. Je remercie également ma mère qui, faute de ne pouvoir me soutenir au jour le jour, du fait de la distance, a participé comme elle a pu à la conservation de mon bienêtre durant ces mois difficiles, notamment en étant toujours à mon écoute, en me transmettant de la force et en m'envoyant des colis surprise très appréciés. Pour terminer, j'ai une pensée pour mon père qui m'a transmis l'amour de la chimie et des sciences ainsi qu'une curiosité insatiable.

Merci à tous.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

PARTIE A. LE PHOTO-CATALYSEUR : DIOXYDE DE TITANE (TiO_2) 5

SOMMAIRE DE LA PARTIE A 7

Chapitre I. État de l'art sur le dioxyde de titane 13

A. Structures cristallines et propriétés du TiO_2 13

B. Synthèse du TiO_2 14

C. Conclusion 23

Chapitre II. État de l'art sur la photo-catalyse hétérogène 27

A. Généralités 27

B. La photo-catalyse hétérogène sur un semi-conducteur (TiO_2) 28

C. Paramètres influençant la photo-catalyse 39

D. Photo-catalyseurs mixtes et le catalyseur de référence : le TiO_2 P25 de Degussa 48

E. Conclusion 52

Chapitre III. Synthèse de la phase photo-catalytique : le dioxyde de titane (TiO_2) 55

A. Protocole de synthèse 56

B. Étude de l'impact de la quantité d'eau distillée 62

C. Étude de l'impact de la quantité d'isopropoxyde de titane 78

D. Étude de l'impact de la quantité d'éthanol 85

E. Étude de l'impact de la quantité d'ions hydroxydes (HO^-) 92

F. Étude de l'impact de la modification du rapport molaire des minéralisateurs (TMAOH/NaOH) 100

G. Étude de l'impact de la température de traitement hydrothermal 107

H. Étude de l'impact de la durée du traitement hydrothermal 114

I. Pour aller un peu plus loin 120
J. Étude comparative des propriétés photo-catalytiques des diverses séries de poudres 129
K. Conclusion 145
BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE A 153

PARTIE B. LE SUPPORT CERAMIQUE : MOUSSES MACRO-CELLULAIRES EN Si-B-C, Si-B-C-N OU Si-Al-C-N 165
SOMMAIRE DE LA PARTIE B 167
Chapitre IV. État de l'art sur les céramiques par la voie des polymères précéramiques 171
A. Généralités 171
B. Le système Si-B-C 181
C. Le système Si-B-C-N 181
D. Le système Si-Al-C-N 187
E. Élaboration de structures poreuses par la voie PDC 189
F. Conclusion 193
Chapitre V. Production de céramiques macro-poreuses par la voie PDC . 195
A. Les polymères précéramiques : De leur structure à leur comportement en pyrolyse et haute température 195
B. Élaboration de mousses céramiques macroporeuses 206
C. Conclusion 229
BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE B 235

PARTIE C. LES PHOTO-CATALYSEURS SUPPORTÉS 251
SOMMAIRE DE LA PARTIE C 253
Chapitre VI. État de l'art sur les photo-catalyseurs supportés 257
A. Généralités 257
B. Les supports macroscopiques 258

C. Méthodes d'intégration du photo-catalyseur dans un support monolithique structuré 261
D. Mousses de TiO_2 262
E. Conclusion 263
Chapitre VII. Élaboration de photo-catalyseurs supportés 267
A. Réalisation des essais 267
B. Description de quelques photo-catalyseurs supportés 269
C. Nature de la poudre intégrée 279
D. Essais de dépôt par enduction 289
E. Conclusion 298
BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE C 301

CONCLUSION GÉNÉRALE 307
ANNEXE. Matériel, méthodes et techniques de caractérisation 313

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution de l'eau et de l'air (colorants, pesticides, solvants…) est un enjeu majeur dans nos sociétés industrialisées. Parmi les diverses techniques de traitement des fluides contaminés, la photo-catalyse hétérogène est une méthode de choix car elle permet de dégrader complètement et de façon non sélective de très nombreux composés organiques ou inorganiques. Elle est également très efficace (mais non limitée) à température et pression ambiantes ainsi qu'en présence de faibles concentrations de polluants. De plus, aucune adjonction d'agents d'oxydation ou d'autres produits chimiques n'est nécessaire au bon fonctionnement du processus de photo-dégradation et le rayonnement solaire peut être employé, seul, pour activer ce mécanisme. La photo-catalyse est donc une voie très économique, simple et écologique, d'ores et déjà employée dans des systèmes de purification d'eau et d'air ou encore dans des systèmes de désodorisation ou de désinfection.

Cette technique repose sur l'activation, par un rayonnement lumineux, d'un semi-conducteur (photo-catalyseur) habituellement le dioxyde de titane, en raison de sa stabilité chimique et de sa non toxicité. L'étude des performances des photo-catalyseurs se déroule généralement à partir de suspensions ; cependant, dans la pratique, l'intégration du photo-catalyseur sur un support est incontournable. En effet, même si cette immobilisation diminue l'efficacité du photo-catalyseur, elle facilite grandement et réduit considérablement les coûts des opérations de maintenance (extraction de la phase photo-catalytique du réacteur, régénération par traitement thermique…). Enfin, cela permet l'emploi d'un réacteur continu, reconnu comme étant un des systèmes les plus économiques et rapides, ainsi que le traitement de gaz. Quelques travaux d'étude de photo-catalyseurs supportés (supports généralement plans) sont cependant reportés. Le support doit être inerte dans les conditions de réaction photo-catalytiques (pH, espèces oxydantes…) et résister aux opérations de régénération à haute température ; c'est pourquoi les matériaux céramiques représentent une option de choix. Parmi les différents types de supports qui peuvent être employés, les supports macro-poreux monolithiques suscitent l'intérêt des chercheurs. En effet, ils sont aisément manipulables, leur géométrie peut être facilement modulée afin d'occuper tout le volume du réacteur et ils offrent une grande surface d'accroche à la phase photo-catalytique.

L'objectif de cette thèse est de préparer un photo-catalyseur supporté à base de TiO_2 et d'un support macro-poreux en céramique des systèmes Si-B-C-N, Si-Al-C-N ou Si-B-C. Nous souhaitons également investiguer une méthode originale pour l'intégration de la phase photo-catalytique dans le support, à savoir : la voie hydrothermale qui permet de réaliser la synthèse de la phase photo-catalytique et son intégration au sein des mousses en une seule étape.

Ce travail de thèse est une collaboration entre le Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA), à Maubeuge (59) et l'Institut Européen des Membranes (IEM), à

Montpellier (34), associant le savoir-faire de ces deux entités : la synthèse de poudres céramiques par voie hydrothermale, pour le LMCPA, et la synthèse de supports catalytiques poreux, *via* la voie des polymères précéramiques (ou PDC pour Polymer-Derived Ceramics), pour l'IEM. En effet, grâce à ces travaux de recherche, nous pouvons développer un savoir-faire dans le domaine du développement durable et de la photo-catalyse au LMCPA, étendre le savoir-faire en matière de céramiques poreuses aux matériaux macro-poreux à l'IEM et tirer profit de ce partenariat en associant ces deux matériaux, pour former un photo-catalyseur supporté, tout en investiguant la faisabilité d'une voie d'intégration plus rapide et économique.

Nous avons opté pour une synthèse par voie hydrothermale car cette méthode de chimie douce présente de nombreux avantages. D'une part, la faible température de traitement implique un gain de coût conséquent comparé à d'autres modes de synthèse comme la calcination d'une solution sol-gel. D'autre part, de légères modifications de composition de la solution précurseur ou des paramètres de traitement permettent de faire varier la nature de la poudre obtenue. Cette voie hydrothermale permet également l'obtention aisée de phases métastables ainsi que de poudres polyphasiques. Enfin, les poudres peuvent être obtenues avec un haut degré de cristallinité, une taille nanométrique et une surface spécifique supérieure à celles obtenues par un procédé sol-gel, ce qui est très avantageux pour l'efficacité photo-catalytique.

Nous avons choisi d'étudier un support appartenant aux systèmes Si-B-C-N Si-Al-C-N ou Si-B-C pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ces céramiques peuvent être obtenues, à partir de précurseurs précéramiques, à l'état amorphe ce qui assure une faible densité et de très bonnes propriétés thermiques (résistances aux chocs thermiques, faible conduction…). Ces excellentes propriétés thermiques assurent un maintien de l'intégrité et de la porosité du support durant la production du photo-catalyseur supporté, durant le fonctionnement du réacteur et particulièrement lors des opérations de régénération du photo-catalyseur. Cela peut également apporter une protection du photo-catalyseur en cas de choc thermique. Ensuite, ces céramiques sont très stables chimiquement ; cela est crucial pour la conservation de leur intégrité, que ce soit lors des réactions photo-catalytiques, qui peuvent se dérouler dans un milieu extrême (pH, espèces oxydantes, radicaux libres…), mais également, dans notre cas, lors de l'étape d'intégration du photo-catalyseur *via* un traitement hydrothermal (pH, corrosion hydrothermale, pression…). Par ailleurs, l'obtention de pièces céramiques, par la voie PDC, s'effectue généralement à une température inférieure aux méthodes classiques de mise en forme comme le frittage de poudres. Cette voie permet également de facilement varier la composition de la céramique en vue de l'adapter à une application particulière. En outre, les propriétés physico-chimiques des précurseurs polymériques employés peuvent également être aisément modifiées afin de les adapter au procédé de mise en forme choisi. Enfin les propriétés de ces systèmes céramiques (faible densité, résistance mécanique et stabilité thermique notamment) permettent de viser des applications dans le domaine du transport.

En ce qui concerne la mise en forme de nos supports, nous avons opté pour la stratégie des charges sacrificielles. D'une part, cette stratégie est maîtrisée à l'IEM pour l'élaboration de mousses micro-cellulaires. D'autre part, cette méthode simple est très reproductible et très contrôlable en termes de tailles de pores et de taux de porosité atteignables. Enfin, c'est une des seules techniques permettant de varier et de contrôler indépendamment de nombreuses propriétés de la structure poreuse.

Pour terminer, le choix d'investiguer une intégration des particules de photo-catalyseur dans le support macro-poreux par la voie hydrothermale a été suivi pour plusieurs raisons. D'une part, cela représente un gain de temps car la synthèse des particules de TiO_2 et leur dépôt dans la mousse sont effectués en une seule opération. D'autre part, nous échappons ainsi aux effets néfastes de la calcination, qui, bien que facilitant l'accroche des particules d'oxyde sur le support, modifie la nature des sites surfacique des particules, cause une croissance des grains et modifie leur surface spécifique ; facteurs ayant un impact négatif sur les propriétés photo-catalytiques.

Ce manuscrit s'articule donc autour de trois parties concernant : la phase photo-catalytique, le support en céramique macro-cellulaire et le photo-catalyseur supporté. L'état de l'art concernant chaque domaine traité est positionné en début de chaque partie. En ce qui concerne les matériaux, les méthodes et les techniques de caractérisation, ils sont décrits en **Annexe**.

La première partie (**Partie A**) concernera la phase photo-catalytique. Nous commencerons par présenter l'état de l'art sur le dioxyde de titane (**Ch.I**) et la photo-catalyse hétérogène **(Ch.II**). Le dernier chapitre de cette partie (**Ch.III**) portera sur les résultats de notre étude sur l'influence des différents paramètres de la synthèse hydrothermale (concentration des différents réactifs, temps et température de traitement) sur les caractéristiques des poudres obtenues. L'activité photo-catalytique de celles-ci sera également évaluée *via* un test qualitatif. Enfin, certaines poudres feront également l'objet d'une étude de photo-dégradation quantitative, suivie par spectrophotométrie UV.

La seconde partie (**Partie B**) traitera du support céramique. Après la présentation de l'état de l'art concernant la voie des PDC, les systèmes céramiques envisagés et les structures poreuses en céramique (**Ch.IV**), l'élaboration de mousses *via* la stratégie des charges sacrificielles sera traitée (**Ch.V**). Tout d'abord, les différents précurseurs envisagés seront décrits ; le protocole de production des mousses macro-cellulaires *via* la voie des charges sacrificielles sera présenté, à la suite, ainsi que les résultats concernant les mousses macro-poreuses et à porosité « mixte » obtenues.

La dernière partie (**Partie C**) traitera de l'élaboration de photo-catalyseurs supportés. A la suite de l'état de l'art sur ce domaine (**Ch.VI**), le protocole et les résultats des essais d'intégration par la voie hydrothermale ainsi que par la voie classique d'enduction, à titre comparatif, seront présentés (**Ch.VII**).

Une conclusion générale englobant les perspectives de ces travaux finalisera ce manuscrit.

PARTIE A

LE PHOTO-CATALYSEUR : DIOXYDE DE TITANE (TiO_2)

Chapitre I. État de l'art sur le dioxyde de titane

Chapitre II. État de l'art sur la photo-catalyse hétérogène

Chapitre III. Synthèse de la phase photo-catalytique : le dioxyde de titane (TiO_2)

SOMMAIRE DE LA PARTIE A

Chapitre I. État de l'art sur le dioxyde de titane 13

A. Structures cristallines et propriétés du TiO_2 13

B. Synthèse du TiO_2 14

B-1. Mécanismes : sol-gel / hydrothermal 14

B-1-1. Formation du polymère inorganique 14

B-1-2. Cristallisation 16

Calcination 16

Traitement hydrothermal 17

B-1-3. Catalyseurs et minéralisateurs 19

Conditions acides ou basiques 19

Ions 20

B-2. Exemples de synthèses de dioxyde de titane 21

Remarques sur l'oxyde de titane hydraté 23

C. Conclusion 23

Chapitre II. État de l'art sur la photo-catalyse hétérogène 27

A. Généralités 27

B. La photo-catalyse hétérogène sur un semi-conducteur (TiO_2) 28

B-1. Les semi-conducteurs 28

B-2. Principe et mécanismes de la photo-catalyse hétérogène sur le dioxyde de titane . 30

B-2-1. Transfert et adsorption des réactifs 31

B-2-2. Réactions de photo-dégradation 33

C. Paramètres influençant la photo-catalyse 39

C-1. Caractéristiques du photo-catalyseur 39

C-1-1. Nature chimique et phase cristalline 39

C-1-2. Taux de cristallinité 40

C-1-3. Taille des particules 40

C-2. Conditions expérimentales 42

C-2-1. Masse de catalyseur 42

C-2-2. Concentration initiale en polluant et modèle de Langmuir-Hinshelwood 42

C-2-3. Température 44
C-2-4. Longueur d'onde d'excitation 44
C-2-5. Le pH 45
C-2-6. Taux d'humidité relative et pression partielle d'oxygène 46
C-2-7. Nature du polluant et ions en solution 46
D. Photo-catalyseurs mixtes et le catalyseur de référence : le TiO_2 P25 de Degussa 48
D-1. Production 48
D-2. Propriétés 49
D-3. Origine de l'activité photo-catalytique supérieure du P25 50
E. Conclusion 52

Chapitre III. Synthèse de la phase photo-catalytique : le dioxyde de titane (TiO_2) 55
A. Protocole de synthèse 56
A-1. Choix de la méthode de synthèse 56
A-2. Protocole opératoire général 58
A-3. Mécanismes réactionnels mis en jeu 59
A-3-1. Hydrolyse-condensation en milieu basique : construction d'un réseau de titane hydroxylé 59
A-3-2. Traitement hydrothermal 60
A-4. Plan d'expérimentations 61
B. Étude de l'impact de la quantité d'eau distillée 62
B-1. Description des essais de la série H 62
B-2. Diffraction des rayons X de la série H - Détermination des phases cristallines 63
B-3. Analyses morphologiques des poudres de la série H 66
B-4. Mesure de la masse volumique de la série H - Détermination du taux de cristallinité 68
B-5. Détermination de la surface spécifique B.E.T. de la série H 69
B-6. Granulométrie de la série H 71
B-7. Analyses thermiques de la série H 73
B-8. Conclusions sur la série H 76
C. Étude de l'impact de la quantité d'isopropoxyde de titane 78

C-1. Description des essais de la série P 78
C-2. Diffraction des Rayons X de la série P - Détermination de la phase cristalline 79
C-3. Analyses morphologiques des poudres de la série P 80
C-4. Mesure de la masse volumique de la série P - Détermination du taux de cristallinité 82
C-5. Détermination de la surface spécifique B.E.T. de la série P 83
C-6. Analyses thermiques de la série P 84
C-7. Conclusions sur la série P 84
D. Étude de l'impact de la quantité d'éthanol 85
D-1. Description des essais de la série E 85
D-2. Phases cristallines et morphologie de la série E 86
D-3. Taux de cristallinité et surface spécifique B.E.T. de la série E 90
D-4. Analyses thermiques de la série E 91
D-5. Conclusions sur la série E 91
E. Étude de l'impact de la quantité d'ions hydroxydes (HO^-) 92
E-1. Description des essais de la série HO 92
E-2. Diffraction des rayons X de la série HO - Détermination des phases cristallines 93
E-3. Morphologie des poudres de la série HO 94
E-4. Taux de cristallinité et surface spécifique B.E.T. de la série HO 97
E-5. Conclusions sur la série HO 98
F. Étude de l'impact de la modification du rapport molaire des minéralisateurs (TMAOH/NaOH) 100
F-1. Description des essais de la série TN 100
F-2. Diffraction des rayons X de la série TN - Détermination de la phase cristalline 100
F-3. Analyses morphologiques des poudres de la série TN 102
F-4. Mesure de la masse volumique de la série TN - Détermination du taux de cristallinité 104
F-5. Détermination de la surface spécifique B.E.T. de la série TN 105
F-6. Conclusions sur la série TN 106
G. Étude de l'impact de la température de traitement hydrothermal 107
G-1. Description des essais de la série T 107
G-2. Diffraction des Rayons X de la série T - Détermination de la phase cristalline 107
G-3. Morphologie des poudres de la série T 109

G-4. Mesure de la masse volumique de la série T - Détermination du taux de cristallinité 111
G-5. Détermination de la surface spécifique B.E.T. de la série T 112
G-6. Analyses thermiques de la série T 112
G-7. Conclusions sur la série T 113
H. Étude de l'impact de la durée du traitement hydrothermal 114
H-1. Description des essais de la série t 114
H-2. Diffraction des Rayons X de la série t - Détermination de la phase cristalline 115
H-3. Analyses morphologiques des poudres de la série t 116
H-4. Mesure de la masse volumique de la série t - Détermination du taux de cristallinité 117
H-5. Détermination de la surface spécifique B.E.T. de la série t 118
H-6. Conclusions sur la série t 119
I. Pour aller un peu plus loin 120
I-1. Milieu acide 120
I-2. Nature du cation 125
J. Étude comparative des propriétés photo-catalytiques des diverses séries de poudres 129
J-1. Approche qualitative de l'efficacité des poudres 129
J-1-1. Protocole général 129
J-1-2. Résultats d'EPR 130
J-1-3. Comparaison avec un autre colorant : le bleu de méthylène 134
J-2. Approche cinétique de l'efficacité des poudres 138
J-2-1. Cinétique de décoloration de solutions de bleu de méthylène par le TiO_2 138
J-2-2. Étude comparative des EPR pour trois catalyseurs choisis 142
J-3. Conclusions sur l'efficacité photo-catalytique des poudres 144
K. Conclusion 145
K-1. Bilan sur les poudres issues du protocole standard 145
K-2. Mécanisme de formation des phases cristallines d'oxyde de titane 148
K-3. Synthèses avec différents minéralisateurs 150
K-4. Activité photo-catalytique 151

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE A 153

Chapitre I. État de l'art sur le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO_2) appartient à la classe des oxydes de métaux de transition [1]. Il est communément employé en tant que pigment dans les peintures, plastiques, papiers…, comme barrière aux rayons ultra-violets dans les crèmes solaires, comme additif alimentaire, comme agent d'enrobage pharmaceutique, comme phase sensible dans des capteurs, comme revêtement protecteur ainsi que comme photo-catalyseur (voir **Ch.II**) [1]–[6]. Le TiO_2 est un semi-conducteur qui présente un indice de réfraction élevé ainsi qu'une excellente stabilité chimique. Il est, de plus, non toxique et peu cher ce qui explique son emploi dans de nombreux domaines [1], [4], [5].

Cette partie décrit les principales propriétés de cet oxyde ainsi que sa synthèse en voie liquide.

A. Structures cristallines et propriétés du TiO_2

Le dioxyde de titane présente trois formes polymorphiques naturelles : l'anatase et la brookite, phases métastables, ainsi que le rutile, phase stable [1], [2], [4]–[8]. L'anatase et la brookite cristallisent donc en rutile lors d'un traitement thermique suffisant (entre 300 et 900°C selon la poudre et donc selon ses conditions de synthèse et ses éventuels traitements ultérieurs) [9]–[22].

Ces trois phases sont constituées d'octaèdres de TiO_6 (atome de titane central entouré de 6 atomes d'oxygène) ; elles ne diffèrent que par l'arrangement et la longueur des liaisons Ti-O de ces octaèdres. En effet, le rutile est constitué d'octaèdres principalement reliés par leurs sommets (deux liaisons *via* les arêtes par octaèdre), l'anatase présente des octaèdres principalement reliés par leurs arêtes (quatre liaisons par octaèdre) et la brookite présente une combinaison de ces deux arrangements d'octaèdre (trois liaisons par les arêtes) [1], [4]–[6], [8]. La liaison d'octaèdres isolés s'effectue par déshydratation [23], [24]. Les structures cristallographiques de ces phases sont représentées sur la **figure I.1** et le **tableau I.1** regroupe leurs propriétés.

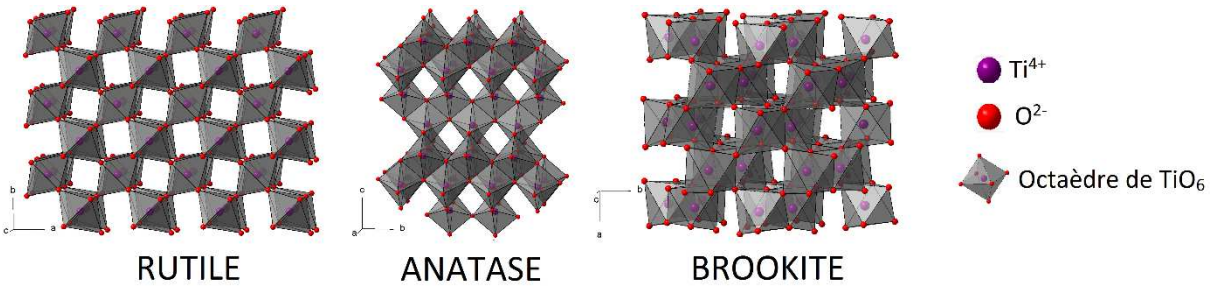


Figure I.1 : Structures cristallines du rutile, de l'anatase et de la brookite.

Phase cristalline		Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin		Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe d'espace		$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	$Pbca$
Paramètres de maille (Å)	a	4,587	3,782	9,184
	b	4,587	3,782	5,447
	c	2,954	9,502	5,145
Indice de réfraction (minimal / maximal)		2,605 / 2,903	2,561 / 2,488	2,583 / 2,7
Densité		4,27	3,89	4,12
Énergie de la bande interdite (eV)		3,0	3,2	3,14

Tableau I.1 : Propriétés du rutile, de l'anatase et de la brookite [1], [2], [5]–[7], [25]–[30].

B. Synthèse du TiO_2

De nombreuses voies de synthèses sont employées pour la production de poudres ou de couches de TiO_2 telles que la CVD (déposition chimique en phase vapeur), l'anodisation, la pyrolyse d'aérosol, la microémulsion ou l'électrodéposition [1], [5], [6].

Cependant, les synthèses de type sol-gel et par traitement hydrothermal sont les plus courantes [2], [4], [8], [9], [14], [15], [21], [23], [25], [26], [31]–[74] ; ce sont des méthodes de chimie douce en voie liquide. Elles sont très similaires : elles consistent toutes deux à hydrolyser, en solution, un précurseur (métallo-organique ou inorganique - voir plus bas) comportant du titane, à l'aide de différents catalyseurs, surfactants et/ou minéralisateurs. La différence réside dans la méthode de cristallisation qui est une calcination dans le cas de la voie sol-gel et un traitement hydrothermal dans le cas de la voie hydrothermale.

Ce sont ces types de synthèse, par voie liquide, qui seront détaillées ici. Nous présenterons d'abord les mécanismes en jeu dans ces synthèses puis quelques exemples issus de la littérature.

B-1. Mécanismes : sol-gel / hydrothermal

B-1-1. Formation du polymère inorganique

La première étape de ces synthèses consiste à former un polymère inorganique par hydrolyse et condensation d'un précurseur inorganique (sels, halogénures…) ou métallo-organique (alcoxydes). Les précurseur les plus employés sont les chlorures [34], [35], [37], [40], [43]–[47], [50], [52]–[54], [58]–[61] ainsi que différents alcoxydes [31], [33], [36]–[39], [41], [42], [47]–[49], [51], [55], [57]–[59], [62]–[67], [69], [70] de titane. Les mécanismes de formation de l'oxyde sont similaires pour ces deux types de précurseurs, mais l'accent sera porté sur les réactions impliquant les alcoxydes, employés dans cette étude [75], [76].

Les alcoxydes métalliques sont très réactifs : les groupements alcoxy (-OR), très électronégatifs, rendent ces molécules très sensibles aux attaques nucléophiles. La formation du polymère inorganique débute donc par l'hydrolyse du précurseur, selon la réaction présentée à la **figure I.2**.

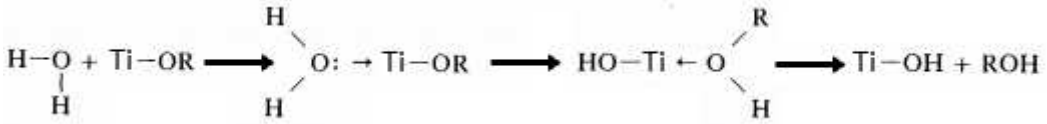


Figure I.2 : Réaction d'hydrolyse d'un alcoxyde de titane.

Lorsqu'au moins un groupement alcoxy a été hydrolysé, des réactions de condensation peuvent avoir lieu. Il peut s'agir de réactions d'alcoxolation, d'oxolation et d'olation, présentées à la **figure I.3**.

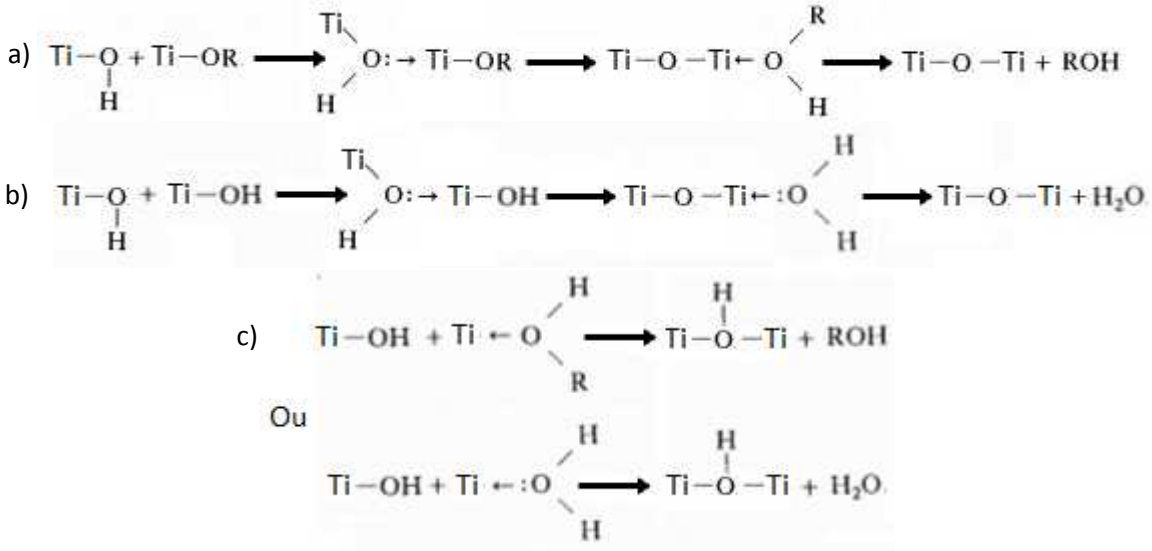


Figure I.3 : Réactions de condensation : a) Alcoxolation, b) Oxolation et c) Olation.

Ces réactions d'hydrolyse et condensation, en l'absence de catalyseurs (voir **partie I.B-1-3**) s'effectuent par substitution nucléophile : il s'agit d'une addition nucléophile suivie par un transfert de proton et l'élimination du groupement ainsi formé.

L'occurrence et la vitesse de ces réactions sont grandement déterminées par la nucléophilie du groupement entrant, l'électrophilie du métal et la charge partielle des différents groupements.

Ainsi, selon les conditions de réaction (nature du solvant, nature du groupement alcoxy, quantité d'eau…) et de son avancement (nature du polymère formé), l'hydrolyse, l'alcoxolation, l'oxolation ou l'olation sera favorisée et les vitesses relatives des différentes réactions seront modifiées.

Par exemple, la vitesse d'hydrolyse dépend fortement de la quantité d'eau en solution ; elle augmente avec cette dernière. En effet, pour une faible quantité, la vitesse d'hydrolyse est faible et l'excès de $Ti(OR)_4$ dans le solvant favorise l'alcoxolation ce qui forme un réseau 3D serré. Une quantité moyenne d'eau entraine une vitesse d'hydrolyse élevée favorisant la formation de $Ti(OH)_4$ et diminuant la contribution des réactions de condensation (l'équilibre chimique favorise la création de Ti-OH) ce qui crée un réseau 3D peu développé et lâche. Enfin, pour une quantité d'eau élevée, l'excès d'eau favorise la formation de $Ti(OH)_4H_2O^+$ par coordination des molécules d'eau avec celles de $Ti(OH)_4$ (phénomène de solvatation). Cela mène aux espèces réactives $Ti\text{-}OH^+\text{-}Ti$ qui peuvent contribuer au développement de chaines Ti-O-Ti par olation, créant un réseau 3D serré [59].

Il en résulte différentes structures physiques (taille et teneur en ramifications, cycles, portions linéaires…) et compositions chimiques pour le polymère. La structure physique est impactée par la présence de différents degrés de pontage (un atome de titane peut être relié à un nombre variable d'autres atomes de titane *via* des oxygènes pontants). La structure chimique est impactée par les teneurs respectives des différentes unités du type $Ti(OR)_a(OH)_b("O\text{-}Ti")_c(OH_2)_d$ présentes dans le polymère considéré. En effet, la condensation d'un groupement OH peut ne pas avoir lieu (encombrement stérique ou conditions de synthèses et propriétés du polymère non propices à la condensation) et quelques groupements alcoxy peuvent demeurer piégés dans le réseau polymérique, pour les mêmes raisons [77]. De plus, de l'eau (généralement en excès) peut se lier au centre métallique [59]. Généralement, a + b + c + d = 4 ou 6, cependant le degré de coordination du titane peut varier (de 4 à 8), notamment en présence d'agents complexants, tels que des anions par exemple (voir **parties I.B-1-3 et III.I-1**) [78], [79]. Cela modifie la disposition des atomes de titane et d'oxygène, les uns par rapport aux autres, menant à une structure plus ou moins propice à la cristallisation en TiO_2 (octaèdres de TiO_6).

Par abus de langage, l'ensemble de ces étapes d'hydrolyse/condensation est généralement nommé « réaction sol-gel » [78].

B-1-2. Cristallisation

Calcination

La calcination est le mode de cristallisation employé dans la synthèse classique par voie sol-gel [33], [37], [39], [41], [47], [51], [53], [55], [57], [59], [62]. Le sol (ou le gel) est d'abord séché (élimination du solvant) après un éventuel vieillissement à basse température (température ambiante à 110°C environ) pour assurer une hydrolyse/condensation complète du précurseur [41], [46], [47], [50], [53], [55], [58], [59], [62]. La poudre sèche de polymère inorganique « TiO_2 amorphe » est ensuite calcinée de 300 à 800°C afin de la cristalliser.

La température de calcination (ainsi que la durée du traitement) va impacter le taux de cristallinité et la nature cristalline de la poudre finale (transition des phases métastables vers le rutile, stable, avec l'élévation de la température) [44], [49], [53], [80]–[82]. Une augmentation de la température et, dans une moindre mesure, de la durée de calcination va engendrer une diminution de la surface spécifique de la poudre, une diminution du volume poreux et un accroissement de la taille des particules ainsi qu'une modification de la surface des grains (diminution du nombre de groupements hydroxyles terminaux, notamment) [44], [49], [53], [55], [59], [80]–[82].

Globalement, pour un même précurseur, les basses températures de calcination mènent à une majorité d'anatase ou de brookite et le rutile est prédominant lorsque la température finale est supérieure.

Traitement hydrothermal

Pour un traitement hydrothermal, la solution obtenue est transférée dans une enceinte fermée (autoclave) pouvant supporter une pression conséquente (généralement jusqu'à 250 bars). L'enceinte est ensuite placée dans une étuve pour un traitement entre 80 et 250 °C durant quelques minutes à 72h, généralement [32], [34]–[36], [38], [40]–[42], [45], [48], [49], [52], [54], [56], [58], [60], [61], [63]. L'augmentation de la température de traitement hydrothermal ou du temps de traitement va provoquer la croissance des particules formées, l'augmentation de leur cristallinité, ainsi que, parfois, une modification de leur taille, morphologie et surface spécifique [34], [43], [44], [59], [60].

La dénomination « hydrothermal » décrit à l'origine des réactions chimiques hétérogènes en milieu aqueux (avec la présence éventuelle de minéralisateurs, voir plus bas), à haute pression et haute température, permettant la dissolution et la recristallisation de matériaux relativement insolubles dans les conditions ambiantes. Le mot « solvothermal » est parfois employé lorsque l'eau n'est pas ou peu présente, mais le terme hydrothermal a été généralisé à tout type de réaction, en voie liquide, dans un système fermé, soumis à une température et une pression supérieures aux conditions ambiantes [8].

La spécificité de ce mode de synthèse est que la pression autogène (due au chauffage du solvant en autoclave) apporte à elle seule de nombreux avantages reconnus : elle favorise la formation de particules denses, elle accroît la réactivité (à l'interface solide/liquide ou entre les espèces solvatées) et elle module les interactions solide/solvant, en particulier la solubilité, conduisant à la maîtrise, à moyenne et basse température, des mécanismes de nucléation/croissance.

L'eau dans les conditions hydrothermales a de multiples actions [8], [76], elle est tout d'abord un solvant plus efficace, du fait de la modification de ses propriétés : notamment une diminution de sa constante diélectrique et de sa viscosité ainsi qu'une augmentation de son produit ionique. Outre une dissolution plus efficace, cela favorise les interactions électrostatiques et donc la formation de paires d'ions ou de complexes à faible charge électrostatique ainsi que la formation de liaisons hydrogène. De plus, cela mène à une mobilité supérieure des espèces dissoutes et modifie la force des acides et des bases en solution. L'eau présente durant le traitement hydrothermal, peut également hydrolyser les particules amorphes comportant encore des groupements alcoxy. Enfin, en s'adsorbant à la surface des particules, elle agit comme catalyseur de cristallisation.

Les réactifs, difficilement solubles dans les conditions normales vont ainsi se dissoudre plus facilement, grâce à l'action des solvants et/ou minéralisateurs, formant parfois des complexes en solution et menant aisément à la production de phases métastables ou stables ou encore à la formation de nouveaux complexes [8].

Dans la pratique, la formation des poudres sous conditions hydrothermales peut avoir lieu selon deux modes : la *« dissolution-précipitation »* [30], [72], [74], [83]–[87] ou la cristallisation *« in-situ »* [30], [70], [84]–[86], [88].

Lors d'une dissolution-précipitation, les précurseurs présents dans l'autoclave (colloïdes polymériques) sont dissous, par l'action des solvants (eau, alcool…) et des minéralisateurs, formant des monomères solvatés tels que des octaèdres « TiO_6 » du type $[Ti(OH)_x(OH_2)_{6-x}]^0$ (x = 0 à 6) ou de courtes chaînes de ces derniers [30], [72], [86]. Lorsque la saturation de la solution est atteinte, ces unités se condensent alors par oxolation, ou olation (déshydratation) : c'est la nucléation homogène. Ces germes croissent ensuite, par précipitation, pour former un produit dont chaque particule est homogène (soit entièrement cristallisée soit entièrement amorphe) [72], [83]–[85].

La cristallisation *in-situ*, a généralement lieu lorsque les précurseurs sont peu solubles dans les conditions expérimentales [84], [85]. La nucléation est hétérogène et débute au sein (ou à la surface) des particules de réactif, par la diffusion d'ions hétérogènes dans ces dernières, par leur déshydratation ou par de légers réarrangements atomiques (lorsque la structure du réactif amorphe est proche de celle du produit). On peut donc obtenir des particules de produit partiellement cristallisées (présentant généralement une couche externe de phase amorphe dans le cas du TiO_2) si la cinétique est trop lente (temps et/ou température trop faibles) [30], [70], [84]–[86], [88]. Il y a, dans ce cas, un lien direct entre la taille des particules de réactif et des particules de produit, contrairement à la dissolution précipitation [83]. Des particules issues de ces deux mécanismes peuvent être observées au sein d'une même synthèse [84], [85].

Il est à noter que la solubilité d'un précurseur donné dépend de la composition de la solution (solvant(s) et minéralisateurs) qui impacte donc le mécanisme de cristallisation ainsi que l'homogénéité, le nombre et la taille des particules [8], [30], [72], [83], [85], [86]. En outre, une faible vitesse de dissolution implique une nucléation des cristallites lente, menant à une forte dispersion en taille des particules qui présentent une surface irrégulière (*in-situ*) contrairement à une nucléation rapide qui produit des particules de taille uniforme (dissolution-précipitation) [30].

Cette voie hydrothermale peut donc permettre la production de particules très fines (de l'ordre du micromètre ou du nanomètre) avec une faible dispersion en taille ainsi qu'un faible degré d'agglomération et dont la morphologie et la stœchiométrie peuvent être maîtrisées. Les particules obtenues sont également denses, uniformes et présentent une excellente pureté. Enfin, une qualité et un taux de cristallinité élevés sont ainsi atteints à moindre coût (et avec une excellente reproductibilité), comparé à d'autres méthodes, puisque la température (et le temps) nécessaire à la cristallisation est abaissée grâce à l'action de la pression autogène (comme on peut le voir sur la **figure I.4**) [8].

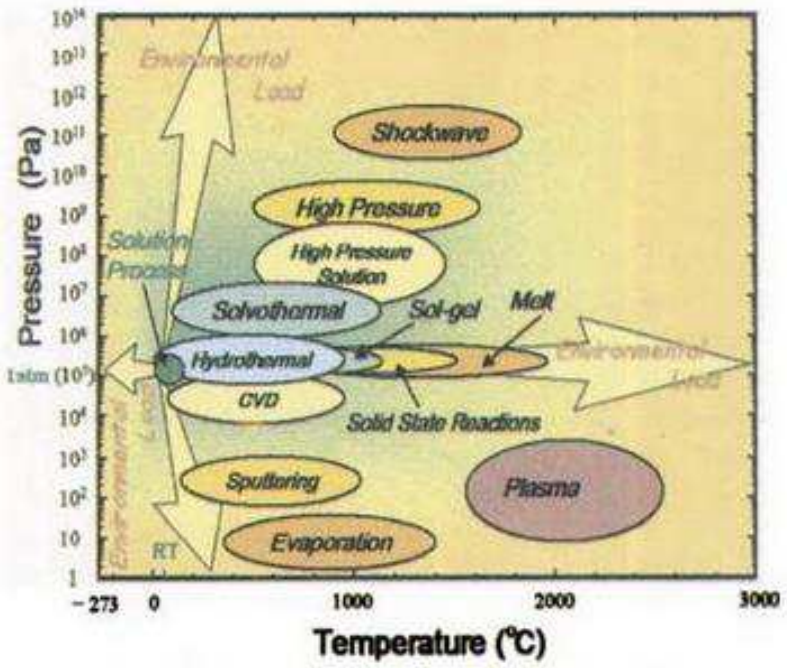


Figure I.4 : Plages de pression et de température des différentes techniques de production de céramiques cristallines.

Ces deux techniques de cristallisation de précurseurs « sol-gels » sont parfois couplées (traitement hydrothermal suivi d'une calcination) pour augmenter le taux de cristallinité de la poudre formée [36], [40], [43], [44], [55].

B-1-3. Catalyseurs et minéralisateurs

La présence d'ions en solution va modifier les mécanismes et la cinétique des réactions d'hydrolyse/condensation ainsi que ceux de la cristallisation par voie hydrothermale.

Conditions acides ou basiques

Lors de l'étape « sol-gel », la présence de bases ou d'acide va modifier la structure du polymère inorganique formé qui dépend des vitesses relatives des réactions d'hydrolyse et de condensation [1], [75], [89].

Ainsi, en présence d'acide (H^+ ; catalyse acide), l'hydrolyse est favorisée car les ions H^+ se lient aux groupements alcoxy, électronégatifs, facilitant leur élimination. La position des groupements alcoxy dans la chaine impacte leur affinité pour le proton : ainsi l'hydrolyse (et donc la condensation) des groupements en bout de chaîne est favorisée. Cela mène à des polymères peu ramifiés et dont les chaînes sont plus longues. De plus, dans un milieu hautement acide, la formation de ligands aqua ($Ti\text{-}OH_2^+$) par l'ajout d'un proton sur un groupement hydroxo (Ti-OH) freine les réactions de condensation.

Une catalyse basique (HO^-), en revanche, favorise les réactions de condensation par la création de ligands oxo ($Ti\text{-}O^-$) qui sont des nucléophiles forts. Ces ligands oxo se forment principalement en milieu de chaine ce qui produit des polymères hautement ramifiés, plus compacts. De plus, ces ions

hydroxydes, plus nucléophiles que l'eau, sont plus efficaces pour remplacer les groupements alcoxy du précurseur (réaction d'hydrolyse).

Lors du traitement hydrothermal, les ions hydroxydes permettent d'augmenter la solubilité du réactif (polymère inorganique). De plus, lors d'une cristallisation par dissolution-précipitation, un milieu acide ou basique va modifier la structure des monomères TiO_6 formés par dissolution du précurseur amorphe. Ces monomères de type $[Ti(OH)_x(OH_2)_{6-x}]^0$ en conditions neutres, présenteront alors des groupements $Ti\text{-}OH_2^+$ (présence d'acides) ou $Ti\text{-}O^-$ (présence de bases) dont la teneur est fonction de l'acidité ou la basicité de la solution. Ils ne seront alors plus électroniquement neutres et les mécanismes de condensation en seront modifiés.

Ions

En ce qui concerne les ions (atomiques ou moléculaires) présents en solution (autres que HO^- et H^+), ils vont également impacter les réactions de l'étape sol-gel [75], [76], [78] ainsi que le mécanisme hydrothermal [2], [9], [12], [15], [21], [23], [25], [26], [30], [31], [67], [70]–[76], [86].

Les anions peuvent se lier au cation métallique (le titane, comme on l'a vu, peut avoir un degré de coordination supérieur à 4) ce qui va modifier les mécanismes d'hydrolyse et de condensation. Ces modifications peuvent provenir de l'encombrement stérique, d'interactions électrostatiques et/ou de variations de la charge partielle des différentes unités, induits par cette complexation. La structure du polymère formé à l'issue de la condensation en sera donc modifiée. Les anions oxygénés peuvent également s'adsorber sur les cristallites en formation par substitution de groupements oxygénés présents à la surface de l'oxyde. Il en résulte une modification de la morphologie et de la nature cristalline de la poudre formée.

De la même manière, les cations vont s'adsorber au niveau des atomes d'oxygène de la structure masquant certains sites pour les réactions de condensation. L'adsorption préférentielle sur ces sites (oxygène à la base ou aux sommets de l'octaèdre) empêche certaines coordinations spatiales des octaèdres car ces sites ne sont alors plus accessibles, ce qui a pour effet d'orienter la structure cristalline. Ces ions peuvent aussi s'adsorber préférentiellement sur certaines faces des cristallites en formation (faces où les ions O^{2-} sont le plus exposés) façonnant la morphologie des particules.

La nature des sites complexés, la quantité d'ions liés et la stabilité de cette complexation dépendent de la nature de ces ions (degrés plus ou moins élevé d'électrophilicité ou de nucléophilicité, taille) et de leur concentration dans la solution. Ainsi, différentes natures (même d'une taille proche) et concentrations des ions mènent à différents produits [9], [21], [23], [25], [26], [30], [69]–[74], [86]. La quantité d'ions adsorbés dépend également du pH de la solution qui détermine non seulement le taux de solvatation des ions en solution mais également la charge de surface de l'oxyde en formation.

Pour résumer, ces interactions et la modification des vitesses d'hydrolyse et de condensation engendrent de nombreuses divergences de structure et de composition des polymères de titane ainsi formés. Leur nature est grandement impactée par la concentration en bases ou en acides ainsi que par la présence éventuelle (et bien sûr la teneur) de certains ions [2], [4], [8], [9], [12], [14], [15], [21], [23], [25], [26], [31], [36], [50], [52], [67]–[74], [76]. Cela produit des différences notables en termes de température et de cinétique de cristallisation en oxydes des précurseurs amorphes. De plus, la modification de la nature des précurseurs polymères ainsi qu'une éventuelle interaction des ions en solution avec la surface des cristallites en formation induisent d'énormes divergences concernant la nature des poudres formées (composition phasique, taille des cristallites, morphologie, surface spécifique, température de transition de phase, taux de cristallinité…).

Ces ions (H^+, HO^-, cations, anions) qui participent activement à la formation de la phase cristalline lors d'un traitement hydrothermal sont nommés minéralisateurs.

B-2. Exemples de synthèses de dioxyde de titane

Les synthèses en solution permettent d'obtenir aisément une pléiade de morphologies, tailles et textures de particules de TiO_2 dans les trois structures cristallines définies plus haut, en fonction des réactifs employés (acides, bases, surfactants, nature du (des) minéralisateur(s) et du précurseur,...), des rapports molaires de ces derniers ainsi que des conditions de cristallisation (durée, température, pH,…) [76].

Cependant, il est difficile de déduire la nature cristallographique ainsi que la morphologie et la texture des particules synthétisées. Par exemple, il est généralement indiqué que le rutile est obtenu *via* une solution très acide et que sa formation serait favorisée par la présence d'ions Cl^- [32], [34], [43], [46], [48], [58], [76] mais cette phase a également pu être synthétisée en conditions basique, neutre ou faiblement acide [23], [50], [54], [58], [59]. L'anatase est la phase la plus communément obtenue *via* ces méthodes, sur une grande gamme de pH et avec l'emploi de divers minéralisateurs [32], [34], [36]–[38], [41]–[43], [47]–[52], [56]–[58], [62], [76], [90], [91]. Enfin, certains auteurs observent que la formation de la brookite nécessite un milieu acide et serait également favorisée par la présence d'ions Cl^- [12], [14], [17], [46], [58], [68] alors que d'autres insistent sur la présence d'ions Na^+ ou K^+ et un milieu plutôt basique [43], [46], [63]. Du fait de ces difficultés de généralisation, un exemple de chaque type de synthèse est décrit ici, à titre indicatif.

Morales et al. [12] ont préparé diverses poudres de TiO_2 par voie sol-gel. Typiquement, de l'isopropoxyde de titane est dilué dans de l'isopropanol et porté à reflux à 70°C. De l'eau, parfois couplée à divers catalyseurs, est ensuite ajoutée pour hydrolyser le précurseur. Les catalyseurs employés sont : l'acide chlorhydrique, l'acide oxalique, l'acide acétique et l'ammoniaque variant ainsi le pH de la solution de 3 à 9. Les poudres sont ensuite séchées et calcinées à 300, 600 et 900°C. Selon les conditions

de synthèses des poudres d'anatase, de rutile ou des mélanges d'anatase et de brookite ou d'anatase et de rutile, en différentes proportions, sont obtenues. La proportion de brookite (qui n'apparait qu'avec l'emploi d'acide chlorhydrique ou sans catalyseur) est toujours faible (moins de 15 %m) et l'anatase est la phase majoritaire aux basses températures de calcination. Les poudres non calcinées présentent déjà quelques cristallites de TiO_2 mais elles sont très faiblement cristallisées. Une calcination à 900°C mène à des poudres principalement constituées de rutile, mis à part lorsque l'acide oxalique est employé comme catalyseur ; dans ce cas l'anatase demeure la phase majoritaire.

Chen et al. [31] ont synthétisé, par voie hydrothermale, des poudres de différentes phases et morphologies en modifiant le minéralisateur employé. Typiquement, de l'isopropoxyde de titane est dilué dans de l'éthanol. Parallèlement, une solution contenant de la soude, de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) ou un mélange de ces deux bases, dans de l'eau distillée, est préparée. La solution d'isopropoxyde de titane est ensuite ajoutée, goutte à goutte, dans la solution basique sous agitation. A l'issue du mélange et de l'hydrolyse/condensation du précurseur, la solution est transférée dans un autoclave pour un traitement hydrothermal à 160°C pendant 48h. De l'anatase, d'une morphologie particulière, se forme lorsque le TMAOH est employé seul ; il s'agit de particules allongées reliées en bouquet, d'une dimension d'environ 300 x 900 nm. Lorsque la soude est présente, la phase obtenue est un oxyde hydraté de titane ($H_2Ti_2O_5 \bullet xH_2O$, voir plus bas), cependant, la morphologie de cette phase est modifiée en présence de TMAOH. En effet, avec la soude seule, ces particules se trouvent sous la forme de nano-feuillets de 100 x 300 nm alors qu'avec du TMAOH il se forme des nanotubes de 60 à 200 nm de long. Ces morphologies sont présentées à la **figure I.5**.

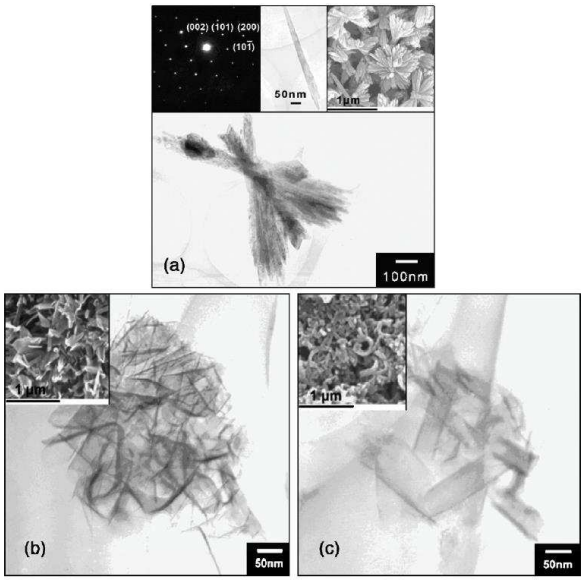


Figure I.5 : Clichés MET (Microscope Électronique à Transmission) et MEB (Microscope Électronique à Balayage) des poudres synthétisées : a) TMAOH seul, b) NaOH seul, c) TMAOH + NaOH [31].

Remarques sur l'oxyde de titane hydraté :

Des oxydes de titane hydratés, du type $A_2Ti_nO_{2n+1}•xH_2O$ et $A_4Ti_nO_{2n+2}•xH_2O$ (où A = H, Na, K, Li,…), ont été synthétisés mais font l'objet de relativement peu d'études [9], [10], [15], [16], [68], [72], [92]–[96]. Ils sont généralement obtenus *via* un traitement hydrothermal de TiO_2 amorphe ou cristallisé dans une base forte hautement concentrée (≈ 10 M) [10], [15], [16], [68], [72], [88], [96], [97].

Ces hydrates sont constitués d'un empilement de strates, formées d'octaèdres TiO_6 (**figure I.6**), entre lesquelles se trouvent des molécules d'eau (en plus ou moins grande quantité), à la manière des argiles [8]–[10], [16], [68], [69], [72], [92]–[97]. Des cations, comme Na^+, Li^+ et NH_4^+ ou même des molécules beaucoup plus volumineuses, peuvent également s'intercaler entre les strates [8]–[10], [15], [69], [70], [92], [94], [98].

Lors de la synthèse de ces hydrates, plus la concentration en cations est élevée dans la solution, plus leur teneur, entre les strates, est importante [9], [70]. La quantité d'ions adsorbés et la stabilité de cette adsorption dépendent de la nature du cation (degré d'électrophilie) [70] et de la température de traitement hydrothermal [70], [92].

Il a également été observé que, l'élimination par séchage, de l'eau intercalée, est réversible ; ces oxydes séchés peuvent donc en réadsorber une grande quantité [10], [92], [95]. De ce fait, l'organisation des strates est impactée par la méthode de séchage car cela modifie la quantité d'eau restante [95]. En revanche, un traitement à plus de 300°C environ, rend ce séchage irréversible du fait d'une modification trop importante de la structure cristalline (cristallisation en TiO_2) ; cela élimine également les cations potentiellement adsorbés [9], [10], [12].

Cette structuration en strates favorise l'obtention de particules dont les morphologies présentent un haut facteur de forme. En effet, leur déshydratation mène généralement à des nanotubes, des nano-fils, des nano-barres, des nano-rubans ou encore des nano-feuilles [16], [68], [69], [72], [92]–[97].

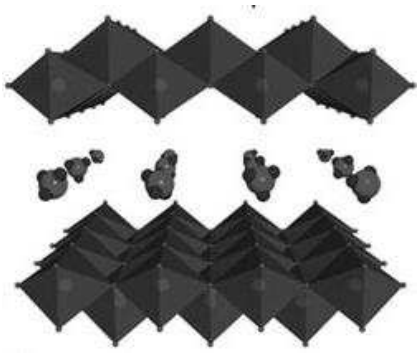


Figure I.6 : Représentation schématique de l'oxyde de titane hydraté $H_2Ti_2O_5.xH_2O$ [69].

C. Conclusion

De nombreuses formulations sont possibles pour la synthèse des trois phases communes de TiO_2 (anatase, brookite et rutile) *via* la méthode sol-gel ou la voie hydrothermale. Cependant, il est très difficile de déterminer avec certitude les paramètres nécessaires à l'obtention de l'une ou l'autre de ces

phases du fait de la complexité des mécanismes réactionnels en jeu. L'anatase est la phase la plus facile à obtenir. Le rutile, phase stable, est également aisément obtenu *via* un traitement thermique adéquat. En revanche, la brookite pure est rarement obtenue.

Nos recherches bibliographiques se sont principalement portées sur une synthèse par voie hydrothermale car elle présente de nombreux avantages. Elle permet notamment d'obtenir une poudre cristalline à une température bien inférieure à une calcination, ce qui réduit considérablement le coût énergétique. De plus, les poudres ainsi produites ne souffrent pas d'une augmentation conséquente de la taille de leurs particules ou de leur degré d'agglomération, assurant une valeur de surface spécifique supérieure [80], [82], [91].

Nous avons décidé, dans ces travaux, de nous inspirer des travaux de Wei Chen [31] car, d'une part, l'emploi de ces deux minéralisateurs (TMAOH et NaOH) semble grandement impacter la morphologie et la nature cristalline des poudres obtenues. D'autre part, la température de traitement hydrothermal appliquée est relativement faible. Nous espérons ainsi obtenir des poudres présentant des morphologies originales et des compositions phasiques variées.

Chapitre II. État de l'art sur la photo-catalyse hétérogène

Ce chapitre concernant la photo-catalyse hétérogène est orienté en mettant l'accent sur le dioxyde de titane, utilisé dans notre étude et qui constitue le photo-catalyseur le plus employé.

La première partie introduit la photo-catalyse, en présentant quelques définitions, suivies des applications courantes de ce phénomène et des avantages de la photo-catalyse pour la dépollution. Les deuxième et troisième parties présentent respectivement les mécanismes associés à la photo-catalyse hétérogène sur un semi-conducteur ainsi que les paramètres influençant ce processus. Enfin, la quatrième partie présente la référence commerciale dans le domaine de la photo-catalyse : le TiO_2 P25 de Degussa, ainsi que les particularités d'un système multiphasique de TiO_2.

A. Généralités

Le phénomène de photo-catalyse se produit par l'activation d'un photo-catalyseur, grâce à un photon d'énergie suffisante. Il se forme alors des paires électron-trou, au sein du photo-catalyseur, qui participent à des réactions d'oxydo-réduction [99] ; par abus de langage, ce terme s'étend à la dégradation de polluants (photo-dégradation). Les procédés d'oxydation avancée (dont la photo-catalyse fait partie) impliquent la génération de radicaux très réactifs (principalement $HO^{\bullet}$ - radical hydroxyle) dont le fort pouvoir oxydant permet de dégrader une large gamme d'espèces chimiques, sans sélectivité, dans un environnement aqueux ou gazeux [100].

Lorsque la substance photo-activée et le fluide à traiter (eau/gaz) constituent deux phases différentes on parle de photo-catalyse hétérogène, le photo-catalyseur est alors un semi-conducteur. Les photo-réactions se déroulent à la surface ou au voisinage de la surface du semi-conducteur ; elles peuvent être sélectives ou non et la dégradation est totale ou partielle, en fonction du système mis en jeu [101].

Les photo-réactions hétérogènes catalysées par un semi-conducteur peuvent donc être employées pour dégrader des espèces chimiques (photo-catalyse ou photo-dégradation) ou au contraire les synthétiser sélectivement (photo-synthèse) [102]–[104]. Outre cela, de nombreuses autres applications, basées sur ces processus photo-induits, à partir de dioxyde de titane, ont également vu le jour. Elles sont brièvement présentées ci-dessous, plus de détails peuvent être trouvés dans diverses revues de la littérature scientifique [1], [3], [5], [105]–[108].

La photo-synthèse est peu étudiée mais c'est une méthode efficace pour former sélectivement toute une variété de composés organiques. Les réactions mises en jeu peuvent être des réactions d'oxydation, de réduction, de clivage oxydatif, d'isomérisation, de substitution et/ou de polymérisation.

La photo-dégradation est employée dans des systèmes de purification d'eau ou d'air et de désodorisation, afin d'en éliminer une large gamme de polluants organiques et inorganiques (colorants, acides, phénols, composés chlorés, soufrés ou azotés, pesticides, hydrocarbures et dérivés du pétrole, composés organiques volatils, ions métalliques, anions inorganiques…). Cette application est de loin la

plus étudiée. De plus, la photo-dégradation est également efficace pour éliminer les microorganismes (bactéries, pollens, algues, moisissures ainsi que certains virus) permettant la production d'ustensiles et de surface auto-désinfectants, notamment employés dans le milieu hospitalier.

Des cellules photovoltaïques (DSSC - Dye-Sensitized Solar Cell) sont également conçues à partir de semi-conducteurs à large gap tirant parti de la génération de charges sous irradiation solaire (voir **partie II.B-1**). Elles nécessitent l'ajout de molécules organiques chromophores qui permettent d'étendre la plage du rayonnement solaire utilisée au visible par sensibilisation du semi-conducteur.

Enfin, le dioxyde de titane soumis aux UV présente une super-hydrophilicité : sa surface devient amphiphile c'est-à-dire qu'il y a une alternance entre des zones hydrophiles et oléophiles à l'échelle nanométrique (voir **figure II.1**) ; l'eau forme alors un film fin à la surface de l'oxyde permettant d'emporter les saletés qui y sont déposées (surface autonettoyante) et inhibe la formation de buée.

De ce fait, de nombreux matériaux de construction tels que des bétons ou des vitrages (ou autres surfaces) profitant des différentes propriétés apportées par l'ajout d'un photo-catalyseur (dépollution, bactéricide, auto-nettoyage et antibuée) sont donc progressivement introduits sur le marché.

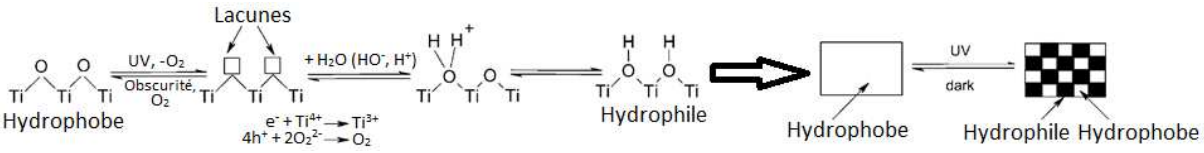


Figure II.1 : Mécanisme de la super-hydrophilicité photo-induite du TiO_2 [1].

La dépollution par photo-catalyse présente des avantages certains par rapport aux autres méthodes de dépollution [1], [101], [105], [109]. Premièrement, de très nombreux composés, organiques et inorganiques, peuvent être dégradés de façon non sélective et sans laisser d'intermédiaires toxiques. Ce procédé est également très efficace (mais non limité) à température et pression ambiantes ainsi qu'en présence de faibles concentrations en polluant, et ce sans ajout d'agents d'oxydation ou d'autres produits chimiques ; cela la rend donc plus sûre d'un point de vue sanitaire. Enfin, le rayonnement solaire peut être employé seul pour activer ce mécanisme. De ce fait, cette voie est très économique, simple et écologique ; elle présente donc une très bonne alternative aux technologies classiques [109]. Cependant, des recherches doivent encore être menées pour concevoir des installations totalement efficaces (notamment pour des concentrations ou des débits élevés), peu coûteuses et stables (pas de désactivation du catalyseur - voir **partie II.C-2-7**).

B. La photo-catalyse hétérogène sur un semi-conducteur (TiO_2)

B-1. Les semi-conducteurs

Les matériaux sont divisés en trois types, en fonction de leur conduction électrique : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants. Cette distinction est issue des positions respectives

de la bande de valence (bande de plus haute énergie entièrement remplie d'électrons) et de la bande de conduction (bande suivante). Ce sont les électrons de la bande de conduction qui participent au phénomène de conduction électronique dans les solides car ils sont délocalisés. Les électrons de la bande de valence participent à la cohésion locale du solide (liaisons chimiques) et sont donc localisés. Un matériau qui présente une bande de valence partiellement remplie à 0°K ou des bandes de valence et de conduction qui se chevauchent est conducteur ; il s'agit des métaux. Cependant, ces bandes peuvent être séparées par un domaine énergétique interdit pour l'électron ; l'amplitude énergétique de cette bande interdite est appelée énergie de gap (E_g) ; elle est propre à chaque matériau (**figure II.2**). Lorsque cette amplitude de gap est grande (typiquement $E_g \approx 5$ eV), le matériau est isolant. En revanche, si elle est plus faible, les électrons vont pouvoir traverser le gap (grâce à un apport énergétique lumineux ou thermique) et passer dans la bande de conduction ; il s'agit des semi-conducteurs. Le niveau de Fermi (E_F), représente le niveau énergétique jusqu'auquel il est possible de trouver des électrons à 0°K ; il s'agit également du potentiel chimique des électrons à 0°K.

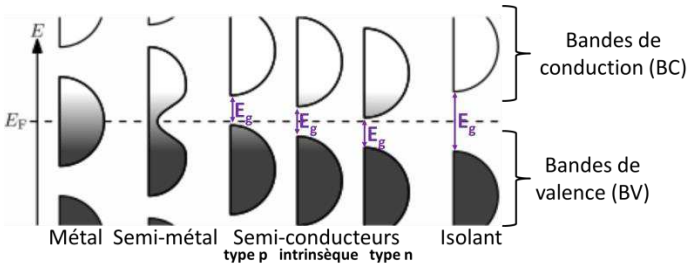


Figure II.2 : Position des bandes et énergies de gap de différents matériaux [110].

Un semi-conducteur est dit de type n si la conduction est principalement gérée par les électrons (charge majoritaire) et de type p si la conduction est effectuée par les trous. Par ailleurs, le gap d'un semi-conducteur peut être qualifié de direct ou indirect. En présence d'un gap indirect, un électron doit modifier sa quantité de mouvement, en plus de son énergie (par absorption d'un photon, par exemple), pour passer dans la bande de conduction (laissant un trou dans la bande de valence) ou retourner dans la bande de valence (par recombinaison avec un trou). La modification de la quantité de mouvement se fait à l'aide d'un phonon (quantum d'énergie issu des vibrations thermiques du réseau cristallin) ; un défaut du réseau cristallin peut également tenir le rôle du phonon.

Les transitions sont dès lors plus délicates que dans les cas des semi-conducteurs à gap direct ; elles ont donc une probabilité d'occurrence plus faible (que ce soit pour la génération ou la recombinaison). De plus, un photon qui a une énergie proche de celle du gap pourra pénétrer la particule plus en profondeur avant d'être absorbé par le matériau à gap indirect. Comme le nombre de phonons augmente grâce à l'agitation thermique, une élévation de la température va augmenter la probabilité d'avoir un photon et un phonon simultanément disponibles et donc la probabilité de transition dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect [81].

En photo-catalyse hétérogène, le semi-conducteur solide peut être au contact d'une phase liquide ou gazeuse (généralement l'eau ou l'air). Lorsque le potentiel électrochimique du fluide en contact se trouve au niveau de la bande interdite du semi-conducteur, il y a égalisation entre les potentiels électrochimiques des deux milieux (potentiel redox et niveau de Fermi respectivement). Une interface se forme alors, permettant les transferts de charges du solide aux espèces à proximité de la surface ; des ions de charge opposée à la charge surfacique locale du solide viennent s'y adsorber (voir **partie II.B-2-1**). Cela engendre une redistribution des charges électriques au voisinage de l'interface du côté du semi-conducteur mais aussi de celui de l'électrolyte afin de rétablir la neutralité électronique. Une zone de charge d'espace apparait à la surface du semi-conducteur, modifiant la densité de porteurs de charges ainsi que le niveau de Fermi dans cette zone. La concentration en ions étant généralement plus importante dans un liquide, il se forme également, dans ce cas, une double couche électronique (selon le modèle de Stern), du côté du liquide, due aux interactions électrostatiques entre les espèces adsorbées et les autres ions dans le fluide [106], [111]. De ces interactions interfaciales, résulte un champ électrique qui va avoir pour effet d'incurver les bandes d'énergie du semi-conducteur déplaçant ainsi les niveaux énergétiques des bandes de conduction et de valence à proximité de la surface de la particule [106], [112], [113]. Le degré de courbure des bandes et la position du niveau de Fermi sont donc fonction de la nature des espèces chimisorbées ainsi que du taux de recouvrement de la surface du semi-conducteur (quantité adsorbée - voir **parties II.B-2-1 et II.C-2-2**) [113], [114]. Ce phénomène joue un rôle important dans les applications en photo-catalyse car le champ électrostatique local créé permet de séparer plus efficacement les paires électron-trou générées dans cette zone et modifie également le pouvoir redox des photo-charges [113].

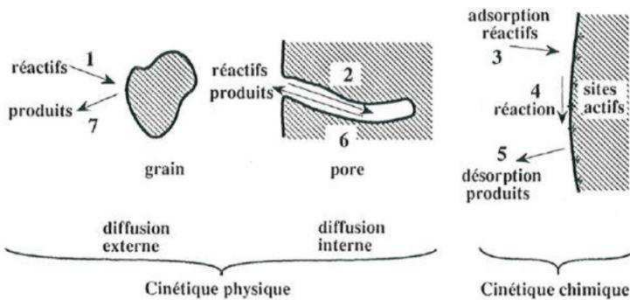
Le potentiel zêta représente la charge électrique de la particule entourée d'ions, en solution. Cette charge surfacique est déterminée par les charges permanentes du solide (dues à sa structure interne) ainsi que par les charges en surface (variables). Si le potentiel zêta est positif, l'adsorption d'espèces négativement chargées à sa surface sera favorisé et inversement s'il est négatif [87].

B-2. Principe et mécanismes de la photo-catalyse hétérogène sur le dioxyde de titane

L'**équation II.1**, représente l'équation générale d'une réaction de photo-dégradation (ou de photo-synthèse) où *A* représente un accepteur d'électrons (c'est un oxydant), *D* un donneur d'électrons (c'est un réducteur), E_g l'énergie de gap du semi-conducteur (TiO_2) et *hν* l'énergie du photon incident [99], [108].

$$A + D \xrightarrow[h\nu \geq E_g]{TiO_2} A^- + D^+ \qquad \text{(II.1)}$$

Les réactions de photo-dégradation se déroulent en plusieurs étapes, résumées à la **figure II.3**.



1. Diffusion externe des réactifs du fluide vers la surface du solide
2. Diffusion interne des réactifs dans le solide poreux
3. Adsorption des réactifs sur les sites actifs du catalyseur
4. Réaction chimique en phase adsorbée
5. Désorption des produits de réaction
6. Diffusion interne des produits dans les pores du solide
7. Diffusion externe des produits dans le fluide

Figure II.3 : Schématisation d'un processus catalytique [115].

La cinétique des réactions de photo-dégradation a deux composantes : la cinétique physique déterminée par les transferts de matière par diffusion et la cinétique chimique régie par les étapes d'adsorption/désorption et les réactions chimiques en jeu. Les étapes de diffusion et d'adsorption (étapes 1 à 3 et 5 à 6 de la **figure II.3**) sont traitées dans la **partie II.B-2-1** et l'étape de réaction chimique (étape 4 de la **figure II.3**) est décrite, à la suite, dans la **partie II.B-2-2**.

B-2-1. Transfert et adsorption des réactifs

Le transfert des réactifs et des produits impliqués par la photo-dégradation, se produit par diffusion : les réactifs doivent diffuser vers la surface (diffusion externe) et dans les porosités (diffusion interne) des particules de semi-conducteur ; les produits de réaction s'éloignent également par diffusion. Pour que ces transferts ne soient pas une étape limitante, il est nécessaire d'avoir une agitation suffisante dans le système de photo-catalyse [77].

L'adsorption est un processus où un adsorbat (les réactifs et produits dans notre cas) se fixe à la surface d'un adsorbant (les particules de photo-catalyseur). Deux types d'adsorption existent : la physisorption et la chimisorption [116].

La physisorption implique des liaisons faibles entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce processus est rapide et facilement réversible, il ne se produit généralement qu'à basse température.

La chimisorption résulte, quant à elle, d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant ; ce sont des liaisons fortes (liaison ionique ou covalente) qui se créent entre un site spécifique qui doit être présent sur l'adsorbat (appelé site actif), et la molécule adsorbée. Cette adsorption est donc plus lente, sélective et peut être irréversible.

Une molécule donnée peut se lier plus d'une fois sur un même site ou sur plusieurs sites distincts, par exemple la **figure II.4a** présente les différentes formes sous lesquelles le CO_2 peut s'adsorber sur une surface [116], [117]. Une molécule chimisorbée peut subir une scission, on parle alors de chimisorption dissociative [116]–[120] ; la **figure II.4b** présente l'adsorption dissociative de l'eau sur le TiO_2 [119]. De la même manière, des molécules peuvent se former par réaction entre deux adsorbats [116]. Une fois fixées sur des sites actifs, les molécules peuvent également, diffuser sur la surface de l'adsorbant (d'autant plus

que la température est élevée) en passant de sites en sites [116]–[119]. Lorsqu'un atome seul est adsorbé on parle d'adatome. Enfin, il peut y avoir des mécanismes de compétition entre différentes molécules pouvant s'adsorber sur un même site vierge (voir les exemples concernant le TiO_2) ainsi qu'entre une molécule adsorbée et une molécule encore en phase aqueuse ou gazeuse. Le degré d'adsorption des différents adsorbats présents dépend grandement de l'état de surface du semi-conducteur (notamment des propriétés acido-basiques de sa surface, impactées par sa teneur en groupements hydroxyle) et donc de son histoire (méthode de synthèse, traitements thermiques…), ainsi que de son niveau de Fermi [116], [121].

C'est la chimisorption qui doit avoir lieu entre les réactifs impliqués et le photo-catalyseur pour permettre le bon déroulement des réactions de dégradation. En effet, elle permet les échanges électroniques entre le semi-conducteur et les molécules adsorbées, nécessaires aux réactions d'oxydoréduction ; ces molécules chimisorbées se comportent alors comme des donneurs ou des accepteurs d'électrons [116]. Il est également nécessaire que les produits de dégradation se désorbent du photo-catalyseur afin de libérer les sites actifs pour permettre à d'autres réactifs de s'y fixer.

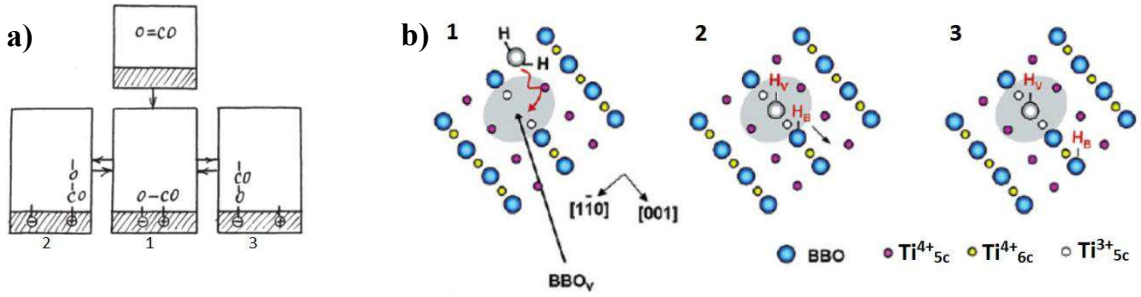


Figure II.4 : La chimisorption : a) Différentes formes en équilibre, sous lesquelles le CO_2 peut s'adsorber sur un semi-conducteur [116] et b) Schématisation de l'adsorption et de la dissociation de l'eau sur une lacune d'oxygène (BBOv) à la surface du TiO_2 (1-2) suivies de la diffusion d'un des protons des groupes hydroxyles formés (H_B) via les ponts oxygène (3) [119].

Ainsi, pour le TiO_2, les principaux sites d'adsorption sont [117]–[120], [122] : les atomes de titane en surface qui présentent alors une coordination de 5, notés 5c-Ti (ce sont des cations Ti^{4+} ou Ti^{3+} dans le cas où l'atome est voisin d'une lacune d'oxygène), les atomes d'oxygène en surface et les lacunes d'oxygène à la surface. Les mécanismes d'adsorption des molécules les plus classiques : H_2O, HO^- et O_2, sont décrits ci-dessous [116], [118]–[120], [122], [123]. D'autres molécules peuvent, bien sûr, s'adsorber sur le TiO_2 (polluants) et le degré de couverture des différents adsorbants varie en fonction de la molécule considérée, du catalyseur et du milieu.

L'eau et les ions hydroxyde s'adsorbent généralement sur les lacunes d'oxygène ou sur des atomes de titane en surface (5c-Ti) afin de combler la sphère de coordination du cation. L'oxygène moléculaire (O_2), quant à lui, s'adsorbe généralement sur les 5c-Ti formant deux liaisons (une par atome d'oxygène) avec un même site ou avec deux sites voisins.

Les atomes d'hydrogène provenant de l'eau ou des ions hydroxydes peuvent diffuser *via* les atomes d'oxygène en surface, les ions hydroxyde diffusent *via* les atomes de titane ou les lacunes d'oxygène et l'oxygène (ou ses anions) diffuse sur les 5c-Ti.

Des réactions de dissociation et de reformation peuvent avoir lieu, comme discuté plus haut. L'eau peut se dissocier en deux ions hydroxydes, adsorbés. Lors d'une dissociation sur une lacune d'oxygène, un des atomes d'oxygène provient du réseau cristallin (un atome d'hydrogène de l'eau s'y lie afin de rétablir la neutralité électronique). Lors d'une adsorption sur un atome de titane, la dissociation se produit par la capture d'un atome d'hydrogène de l'eau adsorbée par un atome d'oxygène voisin.

Les ions hydroxyde formés, adsorbés sur les atomes de 5c-Ti, peuvent également récupérer un atome d'hydrogène, provenant d'un groupement hydroxyde voisin, formant de l'eau. Il peut également s'agir d'ions hydroxydes déjà présents en surface. En effet, il est considéré que la surface du TiO_2 contient environ 5 groupes OH^-/nm^2, soit environ 40 % de sa surface ; cette teneur varie en fonction du plan cristallin exposé [123]. Les molécules d'eau formées peuvent alors diffuser et reformer des ions hydroxydes par dissociation, à un autre endroit de la surface.

En ce qui concerne l'oxygène, il peut se dissocier et former des groupements OH en récupérant un adatome d'hydrogène, voisin. Il peut également former un dimère d'H_2O en récupérant deux adatomes par atome d'oxygène, ou encore, des anions d'oxygène par dissociation.

La **figure II.5** décrit quelques mécanismes de l'adsorption de l'eau à la surface du TiO_2 et la dissociation et la diffusion de l'eau est présentée à la **figure II.4b**.

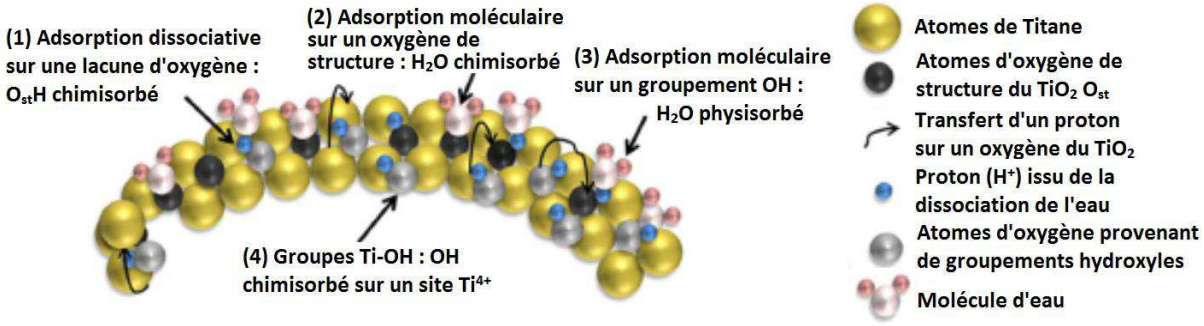


Figure II.5 : Représentation de mécanismes d'adsorption de l'eau à la surface du TiO_2 [120].

B-2-2. Réactions de photo-dégradation

Le processus des réactions de photo-dégradation présente plusieurs étapes qui vont être décrites ci-après. Elles sont résumées par la **figure II.10** située à la fin de cette **partie II.B**.

Tout d'abord, des porteurs de charges sont générés au sein du matériau semi-conducteur par irradiation lumineuse. En effet, l'absorption d'un photon d'une énergie supérieure ou égale à son énergie de gap permet de générer une paire électron-trou au sein du matériau : un électron (e^-) est propulsé de la

bande de valence à la bande de conduction, laissant un trou (h^+) dans la bande de valence ; le semi-conducteur est alors activé [3], [99], [101], [121].

Ces paires e^-/h^+ photo-générées vont ensuite évoluer au sein du matériau et plusieurs phénomènes peuvent se produire [3].

Le phénomène prépondérant est la recombinaison (accompagnée d'un dégagement thermique) des charges photo-générées [3], [81], [101], [121]. Elle peut avoir lieu juste après leur génération ou indirectement, par le biais de porteurs de charges piégés dans des défauts cristallins (centres de recombinaison dont le niveau énergétique se situe dans la bande interdite, voir plus bas). Les **équations II.2 et II.3** présentent, respectivement, la recombinaison d'un électron et d'un trou piégés sur des défauts de surface du TiO_2 (voir plus bas).

$$h_{BV}^+ + \{> Ti^{3+}OH\} \rightarrow > Ti^{4+}OH \qquad \text{(II.2)}$$

$$e_{BC}^- + \{> Ti^{4+}OH^\bullet\}^+ \rightarrow > Ti^{4+}OH \qquad \text{(II.3)}$$

Cependant, lorsque la bande interdite est assez large comme dans le cas des semi-conducteurs, la durée d'existence des charges est augmentée et une fraction d'entre elles ne se recombine pas (en surface ou dans la masse). Elles migrent alors, par diffusion, dans la masse et à la surface du matériau [109]. Durant leur migration, ces porteurs de charges peuvent être piégés par les défauts du réseau (dans la masse ou en surface). Ce sont les charges qui atteignent la surface qui sont impliquées dans les réactions de photo-dégradation. Sur le TiO_2, les sites de piégeage sont principalement des groupements terminaux hydroxyles (les plus abondants), présents à la surface des particules [124], [125]. Les **équations II.4 et II.5** présentent respectivement le piégeage, en surface, d'un trou et d'un électron [1], [3], [100], [106], [108], [124], [126], [127] ; $> Ti^{4+}OH$ représente la fonctionnalité de surface hydratée (hydroxylée) du TiO_2, $\{> Ti^{4+}OH^\bullet\}^+$ représente un trou et $\{> Ti^{3+}OH\}$ un électron, piégés en surface (h_{TR}^+ et e_{TR}^-). Le groupement $\{> Ti^{4+}OH^\bullet\}^+$ est assimilable à un radical hydroxyle ($HO^\bullet$) chimisorbé à la surface (voir plus bas). C'est, entre autres, pour cela qu'il est couramment observé que l'activité photo-catalytique dépend de la teneur du photo-catalyseur en groupements terminaux hydroxyles [128] et que le radical hydroxyle est considéré comme l'espèce jouant le plus grand rôle en photo-catalyse [108], [129]. Cependant, d'autres sites surfaciques peuvent piéger les charges tels que les lacunes d'oxygène ou d'autres défauts cristallins [109]. La **figure II.6** présente les niveaux énergétiques des sites de piégeage des charges ; le potentiel des sites de piégeage des électrons a été mesuré à environ 0,8 eV en dessous de la bande de conduction [106], [130], [131].

$$h_{BV}^+ + > Ti^{4+}OH \rightarrow \{> Ti^{4+}OH^\bullet\}^+ (= h_{TR}^+) \qquad \text{(II.4)}$$

$$e_{BC}^- + > Ti^{4+}OH \leftrightarrow \{> Ti^{3+}OH\} (= e_{TR}^-) \qquad \text{(II.5)}$$

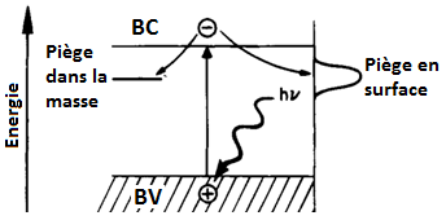


Figure II.6 : Représentation des niveaux énergétiques des pièges à électrons, dans la masse et à la surface du TiO_2 [106].

La recombinaison est donc un des principaux freins aux réactions de photo-catalyse car ces charges ne pourront pas participer aux réactions. La présence de donneurs ou d'accepteurs d'électrons (molécules adsorbées : H_2O, O_2, polluant…) ou de défauts structuraux (sites Ti^{3+}, lacunes d'oxygène…) qui constituent les sites de piégeage des charges permettent de diminuer le taux et/ou la vitesse de recombinaison en limitant la mobilité des charges et en assurant leur séparation spatiale [101], [132]. Le taux de recombinaison et les durées de vie des charges varient selon le dioxyde de titane employé (nature de la phase cristalline, protocole de synthèse…) car les teneurs en défauts diffèrent.

L'alignement des potentiels électrochimiques issu des interactions interfaciales permet le transfert des charges vers des molécules qui sont chimisorbées à la surface du semi-conducteur ; ce qui équivaut à des réactions d'oxydo-réduction [101], [116], [126]. Les **équations II.6 et II.7** représentent respectivement la réaction de réduction (gain d'électrons) d'un accepteur (A) et la réaction d'oxydation (perte d'électrons) d'un donneur (D), à la surface du TiO_2 (en réalité, le donneur fournit un électron au semi-conducteur le réduisant).

$$A_{ads} + \{> Ti^{3+}OH\}(= e_{TR}^{-}) \rightarrow A_{ads}^{\bullet -} + > Ti^{4+}OH \qquad \text{(II.6)}$$

$$D_{ads} + \{> Ti^{4+}OH^{\bullet}\}^{+}(= h_{TR}^{+}) \rightarrow D_{ads}^{\bullet +} + > Ti^{4+}OH \qquad \text{(II.7)}$$

La force motrice de ces transferts électroniques est la différence d'énergie entre les potentiels de bande du semi-conducteur et le potentiel redox des espèces adsorbées. De ce fait, pour que ces transferts puissent avoir lieu, il faut que [106], [108], [109] :

- Le donneur ait un potentiel supérieur (plus négatif selon le potentiel déterminé avec l'électrode normale à hydrogène : NHE) que le haut de la bande de valence du semi-conducteur (qui correspond au potentiel d'oxydation du photo-trou).

- L'accepteur ait un potentiel inférieur (plus positif selon NHE) que le bas de la bande de conduction du semi-conducteur (qui correspond au potentiel de réduction du photoélectron).

Les positions des bandes d'énergie de différents semi-conducteurs ainsi que les positions des potentiels redox de divers couples communément présents dans l'eau ou l'air ainsi que celles de différents composés chimiques sont données à la **figure II.7.** On peut y voir que seuls le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc ont des positions de bandes permettant d'oxyder ou de réduire les différents composés organiques présentés ainsi que l'eau et l'oxygène. Il est à noter que ces positions de bandes

plates (on néglige une éventuelle courbure de bande à proximité de la surface du solide, due à l'influence de l'environnement - voir **partie II.B-1**), mesurées à pH 1, varient en fonction du pH du milieu (voir **partie II.C-2-5**) ; modifiant sensiblement ces niveaux d'énergie en conditions réelles [106], [109].

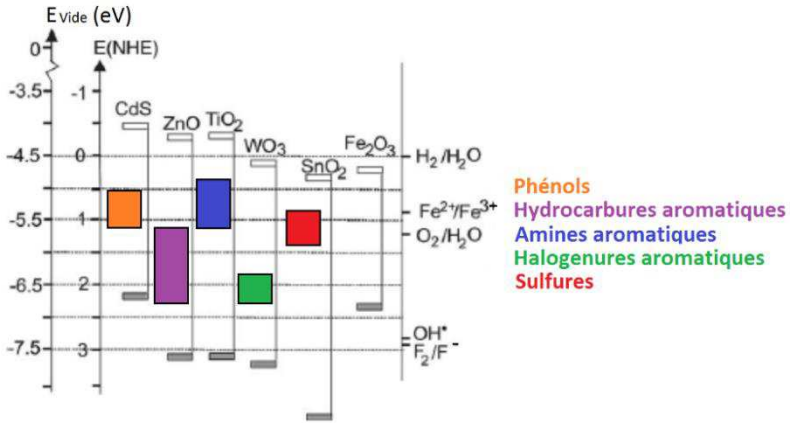


Figure II.7 : Positions des bandes de valence et de conduction de divers semi-conducteurs et potentiels redox de composés courants, à pH 1 [1], [99], [106].

Selon le degré d'adsorption des molécules à dégrader (et donc selon leur nature), les accepteurs ou donneurs d'électrons peuvent directement être ces polluants et leurs intermédiaires réactionnels [108], [133]–[135]. Une autre voie passe par la formation préalable d'espèces très réactives (oxydantes ou réductrices), suite à des réactions redox entre le TiO_2 et des molécules d'eau ou d'oxygène. Ces espèces peuvent ensuite dégrader des molécules de polluant qui sont également adsorbées sur le solide, ou à proximité, dans le fluide ; elles peuvent aussi diffuser dans le fluide à traiter et réagir avec des polluants plus distants de la surface [108], [133]–[136]. Ces deux voies peuvent se produire simultanément et des études au cas par cas sont nécessaires pour savoir quelles réactions se déroulent effectivement dans un système donné. De plus, le détail du rôle de H_2O et O_2 et des espèces réactives qu'ils forment, dans les processus de photo-dégradation, n'est pas totalement compris, d'où les vives discussions à ce sujet ; d'autant plus que cela peut énormément varier d'un système à un autre [106], [118], [119], [133], [134], [137]–[139].

Cela dit, voici les espèces réactives qui peuvent se former lors des processus de photo-dégradation.

L'eau ou les ions hydroxydes (issus de la dissociation de l'eau ou des groupements terminaux déjà présents), adsorbés à la surface du TiO_2, peuvent être oxydés par les trous du semi-conducteur selon les **équations II.8 et II.9** (l'**équation II.9** correspond à l'**équation II.4** de piégeage de charges ; les autres équations correspondent également à un piégeage de charges en surface du TiO_2) [3], [101], [121], [139]. Cela libère dans le fluide (ou crée à la surface du photo-catalyseur) des radicaux hydroxyles qui ont un très grand pouvoir oxydant [101], [121], [127].

Les réactions entre le dioxygène et les charges photo-générées du TiO_2 peuvent former diverses espèces, les plus courantes sont [3], [77], [101], [121], [139]–[141] : les ions peroxydes (O_2^{2-}) (**équation II.10**) ainsi que les anions radicalaires superoxydes ($O_2^{\bullet-}$) ou les radicaux perhydroxyles ($HO_2^{\cdot}$), en fonction du pH

(**équations II.11 et II.12**). La **figure II.8** schématise la formation d'anions radicalaires superoxydes et de radicaux hydroxyles à la surface du TiO_2.

pH acide : $$H_2O_{ads} + h^+ \rightarrow OH^{\bullet}_{ads} + H^+_{ads} \quad \text{(II.8)}$$

pH basique : $$OH^-_{ads} + h^+ \rightarrow OH^{\bullet}_{ads} \quad \text{(II.9)}$$

$$O_{2\,ads} + 2e^- \rightarrow O^{2-}_{2\,ads} \quad \text{(II.10)}$$

pH basique : $$O_{2\,ads} + e^- \rightarrow O^{\bullet -}_{2\,ads} \quad \text{(II.11)}$$

pH acide : $$O_{2\,ads} + e^- + H^+ \rightarrow HO^{\bullet}_{2\,ads} \quad \text{(II.12)}$$

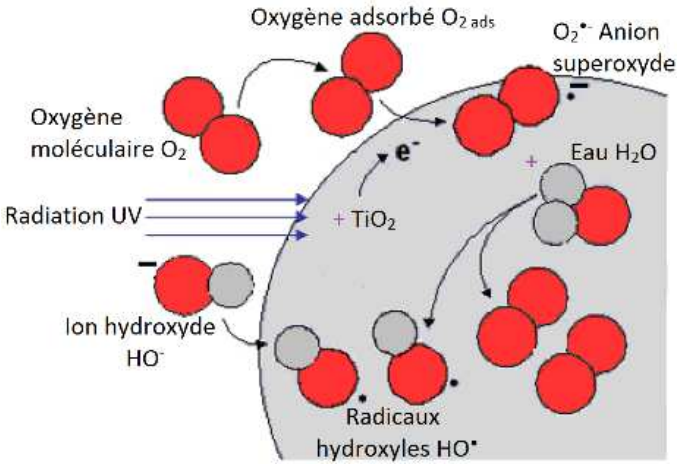


Figure II.8 : Schéma de la formation d'anions radicalaires superoxydes et de radicaux hydroxyles à la surface du TiO_2 [142].

Ces espèces très réactives peuvent ensuite réagir à la surface du photo-catalyseur (ou à proximité de celle-ci) pour former d'autres espèces réactives (H_2O_2, $HO^{\bullet}_2$, OH^-,… - réactifs secondaires) ou directement dégrader les polluants ; cela est présenté à la **figure II.9** [3], [121], [124], [127], [138], [139], [141], [143].

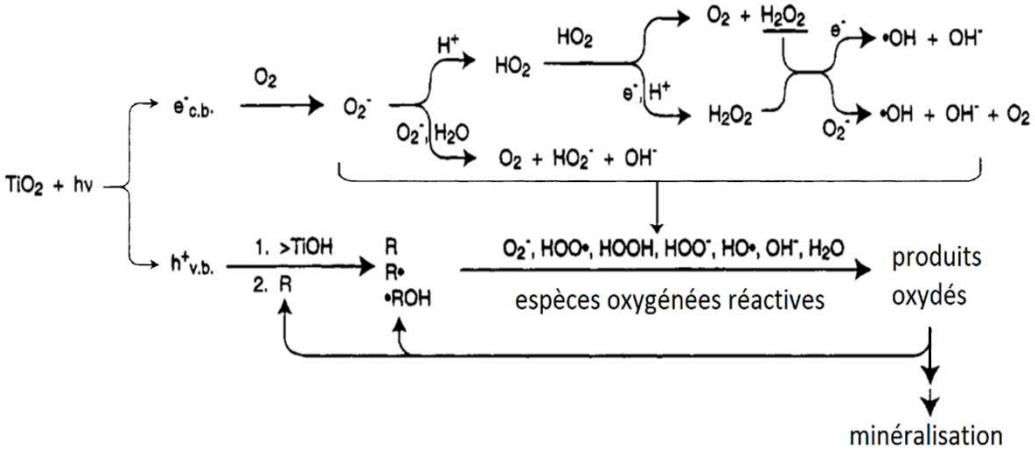


Figure II.9 : Schéma des réactions de formation des réactifs secondaires et de la dégradation d'un polluant organique (R) à la surface du TiO_2 [1], [3].

Tout type de polluant peut ainsi être totalement dégradé, plus ou moins rapidement, selon la nature chimique de ce dernier et les conditions de réaction [1], [3], [99], [100], [108], [144], [145]. Les espèces organiques sont dégradées en eau, dioxyde de carbone ainsi qu'éventuellement en acides minéraux (ou leur forme basique ou ionique), en particules métalliques (ions métalliques qui sont réduits et qui se déposent, éventuellement, sur le semi-conducteur) et en ions halogénures [1], [3], [101], [108]. En ce qui concerne les molécules inorganiques, les ions inorganiques toxiques à base de soufre tels que SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, HS^- sont oxydés en sulfate inoffensif (SO_4^{2-}), les nitrites (NO_2^-) en nitrate (NO_3^-) et les ions cyanure (CN^-) en isocyanate (OCN^-) puis en nitrate et CO_2, par exemple (les hétéroatomes présents dans des molécules organiques peuvent également être dégradés en ces ions inoffensifs) [105], [144].

Il est à noter qu'afin d'évaluer l'activité photo-catalytique d'un semi-conducteur et de pouvoir le comparer à d'autres, le rendement quantique a été défini. Le rendement quantique global du transfert interfacial des charges est déterminé par deux processus critiques : la compétition entre la recombinaison des charges dans la masse et leur piégeage en surface puis la compétition entre la recombinaison des charges piégées en surface et le transfert interfacial de ces dernières [140]. Le rendement quantique représente le rapport entre la vitesse de réaction (voir **partie II.C-2-2**) et le flux photonique absorbé (en photon.s^{-1} ou Einstein.s^{-1}) [21], [77], [101], [105], [140]. La valeur théorique maximale est de 1 (100%) mais ce rendement est très affecté par les conditions expérimentales, le semi-conducteur employé et les molécules à dépolluer ; il se situe généralement entre 0,001 % et 70 % [77], [105], [146]. Il est cependant difficile de comparer précisément des rendements quantiques obtenus par les divers auteurs car il peut varier en fonction du dispositif expérimental (source lumineuse, géométrie du réacteur…) [109]. De plus, il est très délicat de mesurer le flux photonique réellement absorbé par les particules (diffusion lumineuse importante) ; de ce fait, le rendement quantique est couramment exprimé en fonction du flux lumineux arrivant sur le réacteur (sans pour autant que ce soit précisé) [109]. Quoi qu'il en soit, le dioxyde de titane (tout particulièrement l'anatase) est généralement le photo-catalyseur qui présente le meilleur rendement quantique [105].

Ce sous chapitre a donc présenté une description des mécanismes en jeu dans les processus photo-catalytiques ; la **figure II.10** résume ces étapes de génération et d'évolution des charges, dans un semi-conducteur, et de réactions photo-catalytiques à la surface du TiO_2. La partie suivante va introduire les paramètres qui influencent ces réactions photo-catalytiques.

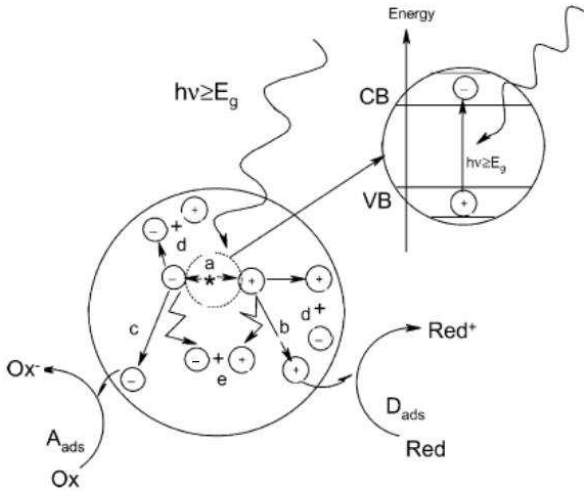


Figure II.10 : Schématisation du processus photo-catalytique : a) Génération d'une paire électron-trou par absorption d'un rayon lumineux, b) Oxydation d'un donneur (D), c) Réduction d'un accepteur (A), d) Recombinaison en surface, e) Recombinaison en masse [1], [3], [99], [100], [106], [146].

C. Paramètres influençant la photo-catalyse

L'efficacité de réactions photo-catalytiques est impactée par deux grandes classes de paramètres : les caractéristiques propres au photo-catalyseur employé et les conditions expérimentales.

C-1. Caractéristiques du photo-catalyseur

Comme nous allons le voir, les propriétés et caractéristiques du semi-conducteur employé en photo-catalyse ont un énorme impact sur la cinétique et la nature des réactions possibles (nature des composés dégradables, désactivation du catalyseur,…). En plus des caractéristiques décrites ci-dessous, un bon photo-catalyseur devrait présenter les propriétés suivantes : il doit pouvoir être photo-activé grâce à des rayons UV ou visibles, il doit être chimiquement inerte et non toxique, photo-stable (insensible à la corrosion photo-anodique) et peu cher. Enfin, la position de ses bandes d'énergie doit permettre un transfert électronique avec les molécules ciblées [3], [4], [108].

C-1-1. Nature chimique et phase cristalline

La nature chimique et la structure cristalline du semi-conducteur vont impacter la nature de la surface, la mobilité et le taux de recombinaison des charges ainsi que la position des bandes d'énergie et du niveau de Fermi, et donc le potentiel redox des photo-électrons et des photo-trous ainsi que l'énergie de gap (comme on a pu le voir sur la **figure II.7**). La variation de ces propriétés altère la vitesse des réactions de photo-catalyse ainsi que leur mécanisme. En effet, la nature et l'énergie des sites d'adsorption disponibles varient d'une phase cristallographique à l'autre modifiant ainsi la nature des espèces adsorbées/adsorbables à sa surface (modification des quantités respectives des différents adsorbats, modification des processus d'adsorption et de désorption…).

Par exemple, en ce qui concerne le TiO_2, qui est de loin le semi-conducteur le plus employé en photo-catalyse [24], [87], [121], [143], [147], [148], il a été observé que la phase rutile n'avait qu'une faible capacité à photo-adsorber l'oxygène moléculaire et à désorber les espèces réactives oxygénées formées par le transfert de charges [121], [147]. Cela est dû au fait que sa surface est très peu hydroxylée (les groupements hydroxyles favorisant l'adsorption de l'oxygène), contrairement à l'anatase [101], [121], [149]. De ce fait, il a été observé que le rutile était bien moins apte à former et libérer des radicaux $HO^{\bullet}$ [140]. Il a également été montré que le rutile présente un taux de recombinaison supérieur à la phase anatase [121], [140]. Cela résulterait du fait que ce dernier possède un gap direct alors qu'il est indirect dans le cas de l'anatase qui, de surcroît, présente une mobilité des charges supérieure [4], [7]. De plus, il semblerait que l'anatase présente beaucoup plus de lacunes d'oxygènes en surface (favorisant l'adsorption et le transfert de charges - voir **partie II.B-2-2**) que le rutile [121], [150]. La phase brookite (même si cette dernière est très peu étudiée car elle est délicate à synthétiser [2]) possède également un gap direct et une mobilité inférieure à l'anatase [4], [7]. Enfin, la position des bandes de valence et de conduction de ces trois polymorphes du TiO_2 sont différentes [21], [25]. Il en résulte que l'anatase présente généralement une bien meilleure activité photo-catalytique que le rutile ou la brookite [25], [26], [30], [70], [81], [101], [121], [149], [151]. Cela dit, ces tendances sont parfois inversées [21], [23], [25], [74], [87], [143], [149] car les réactions photo-catalytiques (et donc les performances d'une phase vis-à-vis d'une autre) sont également grandement impactées par d'autres propriétés du photo-catalyseur (notamment son taux de cristallinité, sa surface spécifique et la composition de la surface de ses particules) ainsi que par la nature du polluant (et donc les mécanismes réactionnels) et les conditions expérimentales, comme nous allons le voir. Le rutile et la brookite semblent notamment présenter de bonnes performances dans le cas de photo-catalyses impliquant une réduction [21], [25], [149], [151].

C-1-2. Taux de cristallinité

Un taux de cristallinité élevé est recherché car cela limite la présence de défauts dans la masse assurant une meilleure mobilité des porteurs de charges ce qui permet de retrouver plus de charges en surface. En effet, il a été montré que l'activité photo-catalytique de TiO_2 amorphe est négligeable [70], [81], [152] et que, plus le TiO_2 est cristallisé, plus son activité photo-catalytique augmente [21], [26], [81], [82], [153]. Malheureusement, ce paramètre, qui a un fort impact sur l'activité photo-catalytique [81], [149], est rarement déterminé dans les articles concernant la photo-catalyse [4], [21], [23], [25], [26], [74], [87], [133], [143], [151], [154] ; dans ce cas, les comparaisons entre différents photo-catalyseurs sont très peu fiables [153].

C-1-3. Taille des particules

Une faible taille de particule est généralement recherchée car cela permet d'augmenter la surface spécifique et d'assurer une meilleure dispersion du catalyseur (en phase aqueuse), bénéfique pour ses interactions avec les photons et les molécules de polluant [101].

Une surface spécifique élevée implique plus de sites actifs accessibles et donc une amélioration du rendement des réactions de décomposition [25], [26], [70], [101], [121]. Cependant, dans les faits, ce paramètre semble très souvent n'avoir que peu d'impact sur l'activité photo-catalytique du TiO_2, par rapport au taux de cristallinité ou à la nature du polymorphe, par exemple [21], [23], [25], [74], [87], [140], [143], [147], [151].

Par ailleurs, une faible taille de particule implique également un haut rapport surface sur volume. De ce fait, une plus grande partie de la masse de catalyseur employée est « active » dans le processus de dégradation [116], [121], [155]. Cela implique aussi la présence de nombreux défauts de surface (lacunes, cations interstitiels, marches… - **figure II.11**) et de groupements hydroxyles terminaux, constituant de potentiels sites actifs (sites de piégeage de charges et sites d'adsorption) qui, comme nous en avons discuté, ont un rôle important dans les processus de photo-catalyse [26], [108], [147]. En effet, il a notamment été montré que la force des liaisons d'adsorption est supérieure lorsqu'elle se fait sur un site défectueux comparé à une surface idéale [116].

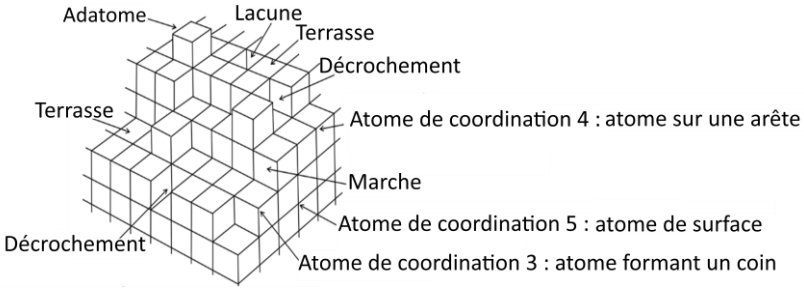


Figure II.11 : Schématisation de quelques types de défauts de surface pouvant apparaitre sur des particules de TiO_2 ainsi que la coordination des atomes de titane selon leur position (la coordination des atomes dans la masse vaut 6).

Un dernier point en faveur d'une faible taille de particule est qu'une dimension de l'ordre de 5 à 25 nm s'approche de la longueur d'onde de De Broglie des porteurs de charge (caractérisant l'étalement spatial des porteurs de charges). De ce fait, dans une particule nanométrique, le porteur de charge n'aurait pas (ou moins) besoin de diffuser vers la surface pour participer aux réactions de photo-dégradation ; ce phénomène permet d'augmenter le rendement quantique en diminuant le risque de recombinaison [1], [4], [21], [116], [156]. Un autre effet de cette diminution de taille est l'augmentation de la largeur du gap menant à une modification du pouvoir redox des photo-électrons et des photo-trous ainsi qu'une variation de la capacité d'absorption lumineuse des particules [1], [3], [11], [37], [106], [140], [157]. Enfin, le niveau de Fermi en surface est également impacté par une modification de la taille des particules, impactant également le processus d'adsorption [116]. Par contre, cette miniaturisation des particules présente quelques effets négatifs : l'augmentation de la largeur du gap va décaler le seuil d'absorption vers les UV et le taux de recombinaison des porteurs de charge peut être supérieur (présence de plus de défauts à la surface de la particule) [1], [11], [156].

Dans le cas de catalyseurs supportés (voir **Ch.VI et Ch.VII**), l'épaisseur du dépôt va impacter l'activité photo-catalytique car cela va modifier la portion du flux photonique apporté qui est effectivement utilisé ainsi que l'efficacité de la migration des charges en surface et le taux de

recombinaison [116], [152], [158], [159]. Il existe donc une épaisseur optimale du dépôt [77], [143] car une épaisseur trop importante va inhiber les réactions de photo-dégradation. En effet, le transfert des polluants au sein de la couche ainsi que l'absorption des photons par les particules plus en profondeur et le transfert des charges vers la surface sera plus difficile (cela augmente également la probabilité de recombinaison des porteurs de charge) [1], [77].

C-2. Conditions expérimentales

C-2-1. Masse de catalyseur

La vitesse de dégradation photo-catalytique augmente linéairement avec la quantité de photo-catalyseur par l'augmentation de la surface disponible pour les réactions de dégradation [87], [105], [158]–[161]. Cette augmentation est limitée par le phénomène d'écrantage partiel ou total (lorsque le photo-catalyseur est en suspension) qui apparaît quand les particules de semi-conducteur ne sont plus toutes irradiées par les photons UV dû à une concentration trop importante, rendant la solution turbide [87], [105], [135], [145], [146], [159], [160], [162]. La vitesse de réaction est également limitée, lors d'une teneur trop élevée en photo-catalyseur, du fait de son agglomération qui masque alors des sites actifs [135]. Lors d'essais en laboratoire où le catalyseur se trouve en suspension la teneur en catalyseur est généralement comprise entre 0,1 $g.L^{-1}$ et 10 $g.L^{-1}$ [4], [7], [21], [23]–[25], [74], [87], [105], [121], [135], [139], [140], [147], [149], [151], [158], [160], [161].

C-2-2. Concentration initiale en polluant et modèle de Langmuir-Hinshelwood

Nous profitons de cette partie pour introduire le modèle de Langmuir-Hinshelwood qui est généralement employé pour décrire la cinétique des réactions de photo-catalyse hétérogène. Ce modèle, centré sur l'adsorption des réactifs, s'appuie sur les hypothèses suivantes : l'adsorption est monocouche, l'énergie d'adsorption est la même quel que soit le site d'adsorption et ne dépend pas du taux de recouvrement, la vitesse d'adsorption est grande par rapport aux autres réactions impliquées, seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent, l'adsorption des produits intermédiaires est négligée et le nombre de sites d'adsorption du catalyseur ne varie pas (à l'équilibre) [115], [163].

Dans ce cadre, la vitesse de réaction varie proportionnellement avec le taux de recouvrement, qui est fonction de la concentration initiale en polluant ; cela est présenté par l'**équation II.13** où r ($mol.L^{-1}.min^{-1}$, par exemple) est la vitesse de réaction, θ le taux de recouvrement, C ($mol.L^{-1}$) la concentration en polluants, k ($mol.L^{-1}.min^{-1}$) la constante cinétique de dégradation et K ($L.mol^{-1}$) la constante d'adsorption (traduit l'affinité chimique du polluant vis-à-vis du photo-catalyseur) [1], [3], [74], [77], [105], [108], [115], [133], [135], [136], [146], [158], [160], [161], [163].

$$r = k\theta = k\left(\frac{KC}{1+KC}\right) \qquad \text{(II.13)}$$

Pour de hautes concentrations (typiquement $C > 5.\ 10^{-3}$ mol.L^{-1} et $KC >> 1$), tous les sites du photo-catalyseur sont occupés par une molécule de polluant et la vitesse de réaction est maximale ; la réaction est d'ordre 0. L'étape limitante est, dans ce cas, la formation des paires électron-trou et/ou la désorption des produits. La vitesse n'augmente que très peu, voire pas du tout, avec la concentration [152], [158], [164]. Si l'ordre 0 est observé pour de faibles concentrations, cela implique généralement une chimisorption forte du polluant sur le catalyseur [98], [101], [165], [166]. Lorsque l'ordre de la réaction est de 0,5, cela indique que la réaction se fait après une adsorption dissociative [77]. Enfin, lorsque la concentration en polluant est faible ($C < 10^{-3}$ mol.L^{-1}), KC est très inférieur à 1 et la réaction a généralement un ordre apparent de 1 (voir **équation II.14**). Dans ce cas de figure, l'étape limitante est le transfert électronique avec le polluant et donc la vitesse d'adsorption du polluant (faible couverture du photo-catalyseur). De ce fait, la vitesse de réaction augmente linéairement avec la concentration initiale ($KC << 1$: $\theta = KC$ et $r = k\theta$) [1], [3], [4], [23], [25], [26], [74], [77], [87], [101], [128], [133], [135], [143], [148], [149], [160], [161], [164], [167]–[169]. La concentration en polluant au cours du temps peut alors être exprimée selon l'**équation II.15** et la pente de la droite obtenue par l'**équation II.16** correspond à la constante de vitesse de cette réaction [4], [26], [74], [128], [167]. Dans les **équations II.14 à II.16**, C et C_0 correspondent, respectivement à la concentration en polluant au temps t et à sa concentration initiale, t est le temps de réaction et k' la constante de vitesse apparente en min^{-1}.

$$r = k'C \quad (KC << 1) \qquad \text{(II.14)}$$

$$C = C_0 e^{-k't} \qquad \text{(II.15)}$$

$$\ln(C/C_0) = k't \qquad \text{(II.16)}$$

La **figure II.12** représente ces trois cas de figure.

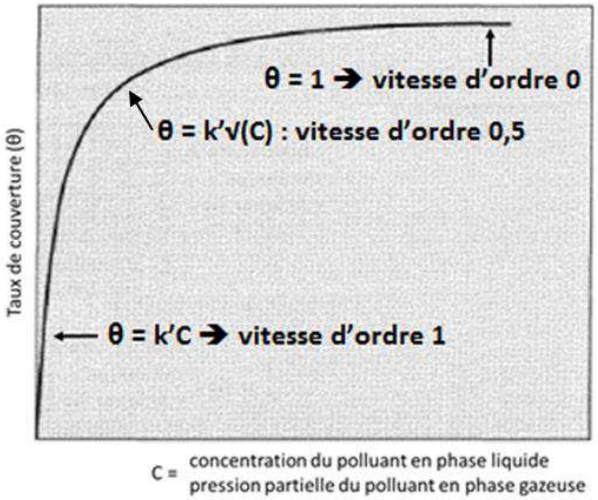


Figure II.12 : Courbe d'adsorption de Langmuir - taux de couverture θ en fonction de la teneur en réactif.

Pour de très hautes concentrations en polluant, la vitesse de réaction est généralement plus faible car la formation d'espèces réactives (radicaux, eau oxygénée…) est diminuée à cause d'une trop forte couverture du photo-catalyseur par le polluant ou ses intermédiaires [87], [101], [145], [162]. Cette diminution peut également provenir du phénomène d'écrantage, dans le cas d'une solution aqueuse, lors de la dégradation d'un colorant, par exemple [101], [146]. Lors d'essais en laboratoire, la concentration en polluants est généralement faible afin d'éviter ces problèmes mais elle peut être relativement importante, selon le réactif étudié : de 1.10^{-5} mol.L^{-1} à 0,5 mol.L^{-1} [4], [7], [21], [23]–[25], [28], [74], [77], [87], [121], [133], [135], [147], [149], [151], [155].

C-2-3. Température

La température impacte les propriétés électroniques du semi-conducteur en augmentant le nombre de paires électron-trou générées par activation thermique mais aussi le nombre de phonons disponibles (agitation thermique). Une haute température entraine une augmentation du taux de recombinaison mais également une diminution de la mobilité des porteurs de charges [81], [116]. De plus, la température agit sur les processus d'adsorption et de désorption à la surface du photo-catalyseur ; en effet, une température élevée limite l'adsorption et promeut la désorption [11], [116]. Un dernier effet de la température est l'augmentation de la probabilité de rencontre entre les espèces actives générées et le polluant due à l'agitation thermique qui augmente le nombre de collisions entre les molécules *via* une augmentation des vitesses de diffusion [11], [162]. L'optimum de température, en solution aqueuse, se situe généralement entre 20°C et 80°C [105], [146], [170]. Au-delà de 100°C, la photo-catalyse en solution aqueuse n'est plus possible et de ce fait, très peu d'études (en phase gazeuse) concernent ces plages de températures [81], [171]. Cependant, il a été observé que les réactions de photo-catalyse se produisaient toujours jusqu'à 400°C ; comme en phase liquide, les efficacités et la température optimum de ces réactions dépendent du polluant car son adsorption sur le photo-catalyseur peut être inhibée par l'élévation de la température.

C-2-4. Longueur d'onde d'excitation

La génération des paires électron-trou étant issue d'une excitation lumineuse, le seuil d'absorption du semi-conducteur est la longueur d'onde minimale, à partir de laquelle, la réaction peut avoir lieu et une augmentation de l'énergie des photons n'impacte pas la vitesse de réaction [105], [146].

Le seuil d'absorption du matériau peut être calculé par la relation de Planck-Einstein (**équation II.17**) où E représente l'énergie du photon (J) qui doit donc être supérieure ou égale à celle du gap du matériau considéré, h est la constante de Planck ($h \approx 6{,}63.10^{-34}$ J.s), ν est la fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon considéré (Hz), c est la célérité de la lumière ($c \approx 3{,}0.10^{8}$ m.s^{-1}) et λ la longueur d'onde du photon (m). Les énergies de gap de l'anatase, du rutile et de la brookite, se

situent respectivement autour de 3,2, 3,0 et 3,14 eV [5], [7], [25]–[29], [86] ce qui mène à des longueurs d'onde seuil de 388, 414 et 395 nm respectivement. Ce calcul confirme que ces semi-conducteurs absorbent principalement dans l'UV.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad \text{(II.17)}$$

C-2-5. Le pH

La surface d'un oxyde peut interagir avec l'eau en adsorbant ou libérant des protons ; en effet, les ions du réseau en surface d'un oxyde sont insaturés, de ce fait, les anions O^{2-} peuvent donner des électrons (sites basiques au sens de Lewis) et les cations métalliques peuvent les accepter (sites acides), schématisés à la **figure II.13**.

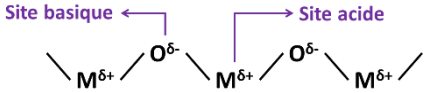


Figure II.13 : Sites acides et basiques en surface d'un oxyde métallique.

Les équilibres acido-basiques se déroulent au niveau des groupements Ti-OH en surface (fonction amphotère) ; ils sont représentés par les **équations II.18 et II.19** [3], [101], [133].

$$\text{pH} < \text{PCN} \qquad Ti - OH + H^+ \leftrightarrow Ti - OH_2^+ \qquad \text{(II.18)}$$

$$\text{pH} > \text{PCN} \qquad Ti - OH + HO^- \leftrightarrow Ti - O^- + H_2O \qquad \text{(II.19)}$$

Le PCN, point (ou pH) de charge nulle représente le pH d'une solution dans laquelle la surface de l'oxyde possède autant de sites chargés positivement et négativement, ce qui correspond au caractère amphotère de TiOH. Lorsque ce pH est basique, la surface de l'oxyde est dite acide et *vice versa*. Si ce solide est placé dans une solution dont le pH est inférieur au PCN la surface possède une charge globale positive et inversement. Le PCN du TiO_2 est d'environ 6,0 ± 0,5 [101] ; il peut varier d'un échantillon à l'autre en fonction des groupements initialement présents à sa surface, qui dépendent de la méthode de synthèse [87], [133].

Ces modifications de la charge surfacique de l'oxyde en fonction du pH, vont impacter les mécanismes d'adsorption, la nature et la concentration des espèces adsorbées ainsi que la position de ses bandes de valence et de conduction [101], [126], [172], [173]. Le pH peut donc grandement impacter l'efficacité et la vitesse des transferts de charges vers une espèce adsorbée (notamment lorsque le potentiel redox de cette dernière n'est pas impacté par le pH) et donc l'activité photo-catalytique [87], [126], [160], [165]. De plus, les interactions (adsorption) avec des donneurs et accepteurs cationiques seront favorisées à des pH supérieurs au PCN (et il y aura des interactions répulsives pour des pH inférieurs) alors que les interactions avec les anions seront favorisées à des pH inferieurs au PCN [101], [133], [165].

Enfin, un pH proche du PCN va mener à l'agglomération des particules d'oxyde limitant l'accès aux sites actifs [101], [140], [145].

Le pH peut également modifier la structure du polluant à dégrader (forme acide ou basique qui ne présente alors plus la même charge ionique) impactant d'autant plus le processus et la vitesse de dégradation, en modifiant l'affinité du polluant vis-à-vis du photo-catalyseur et donc son adsorption [24], [87], [101], [145], [165], [170], [174]. De ce fait, certaines réactions photo-catalytiques sont effectuées à un certain pH pour en augmenter l'efficacité [87], [170], [174]. Cependant, le pH doit se situer autour du PCN du semi-conducteur, lorsqu'on ignore la nature des polluants à dégrader ; une étude d'optimisation du pH est envisageable lorsqu'une réaction particulière est ciblée [24], [25], [77], [87], [101], [140].

C-2-6. Taux d'humidité relative et pression partielle d'oxygène

Comme nous avons pu le voir, l'eau et l'oxygène sont des espèces cruciales pour les processus de photo-catalyse permettant de nettement améliorer l'efficacité photo-catalytique et d'élargir la gamme de molécules pouvant être dégradées par un oxyde métallique *via* la formation d'espèces très oxydantes [138], [139].

L'absence d'eau (en phase gazeuse ou liquide) mène généralement à l'oxydation sélective ou la dégradation incomplète des réactifs [1], [146]. A l'inverse, la présence d'eau inhibe généralement cette sélectivité menant à la dégradation totale des composés par la formation d'espèces très réactives (voir **partie II.B-2-2**) [1], [138], [146].

Une pression partielle d'oxygène suffisante (ou une quantité suffisante d'oxygène dissout dans un milieu aqueux) va entrainer une couverture importante du photo-catalyseur par l'oxygène, permettant une meilleure séparation des charges par piégeage des électrons. La formation des anions oxygénés et la meilleure séparation des paires électron-trou (libérant un trou pour l'oxydation) augmentent l'efficacité de la photo-dégradation [77], [101], [108], [158], [162], [170]. De ce fait, certains montages prévoient l'introduction d'oxygène [77], [105], [143], [147], [149], [170]. D'autres essais introduisent également du H_2O_2 ou du Fe^{3+} au milieu réactif, pour les mêmes raisons [87], [147].

C-2-7. Nature du polluant et ions en solution

Une pléiade de molécules ont été étudiées en photo-catalyse (colorants [4], [23], [74], [133], [149], [151], [159], [167], acides [25], [77], [87], [134], [143], [152], [158], [160], phénols [74], [109], [121], [134], [149], [155], [160], [161], [167], alcools [74], [147], [160]…). Une comparaison poussée serait fastidieuse mais de façon évidente, la nature du polluant va impacter la vitesse de réaction de dégradation, celui-ci possédant des liaisons plus ou moins faciles à rompre, présentant un potentiel redox dans la plage atteignable par le semi-conducteur ou non [1], [3]… De plus, les mécanismes réactionnels ainsi que le degré d'adsorption sur le photo-catalyseur seront également différents [3], [25], [108], [133]–[135], [146], [149], [151], [175]. Enfin, certains produits intermédiaires de décomposition du polluant peuvent également s'adsorber à la surface du photo-

catalyseur. De ce fait, la vitesse de dégradation du contaminant ciblé sera freinée le temps que ces intermédiaires soient eux-mêmes dégradés [87], [175].

En ce qui concerne les ions en solution (Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^-, Ag^+…), bien que ce ne soit pas toujours le cas, il est généralement montré que ces derniers sont nuisibles pour les réactions de photo-catalyse, du fait qu'ils s'adsorbent irréversiblement à la surface du photo-catalyseur (ou s'y déposent pour les ions métalliques) masquant ainsi des sites actifs [3], [4], [108], [129], [145], [146], [162]. Ces ions en solution peuvent également diminuer le degré d'adsorption du polluant à dégrader et réagir avec les ions hydroxyles limitant d'autant plus l'efficacité photo-catalytique.

Des molécules neutres, des ions moléculaires ou encore des intermédiaires réactionnels peuvent également masquer des sites d'adsorption en s'y adsorbant irréversiblement [3].

Il se produit alors un empoisonnement (une désactivation) du catalyseur dont tous les sites actifs sont ainsi occupés par des molécules inertes, empêchant la poursuite des réactions de photo-catalyse [1], [3], [4], [145], [146], [162], [165], [175], [176]. Un catalyseur désactivé doit subir un traitement thermique ou un lavage particulier (eau, acide, base, oxygène + UV,…), dépendant de la nature des molécules irrémédiablement fixées pour pouvoir être employé à nouveau [108], [118], [170], [176] ; cette étape est la régénération du photo-catalyseur. La désactivation peut se produire petit à petit, la performance du photo-catalyseur sera alors diminuée après chaque cycle d'utilisation [4], [170].

Nous avons donc présenté ici la plupart des facteurs impactant l'évaluation de l'activité photo-catalytique. Les propriétés concernant le photo-catalyseur dépendent grandement de sa méthode de synthèse. Il en découle qu'il est délicat de comparer des semi-conducteurs (même de nature identique), produits différemment car cela mène à des photo-catalyseurs ayant des compositions de surface, une cristallinité et une surface spécifique différentes. Cela modifie la quantité et la nature des espèces pouvant s'y adsorber, les taux de recombinaisons et de piégeage des charges ainsi que la teneur en défaut de surface et l'énergie des photo-électrons et photo-trous. Ces différences impactent donc le rendement global de la réaction de photo-dégradation. Cette comparaison est d'autant plus difficile que les résultats de caractérisation essentiels à une éventuelle comparaison sont rarement tous indiquées (notamment le taux de cristallinité). En ce qui concerne les procédés expérimentaux, ils varient également grandement d'une étude à l'autre, particulièrement au niveau du polluant étudié ainsi que de sa concentration et de celle du photo-catalyseur. Ces variations, couplées au manque de caractérisation des photo-catalyseurs et à la complexité des réactions en jeu (adsorption du polluant ou non, formation d'espèces réactives…), rendent très difficile la comparaison des divers photo-catalyseurs ainsi que la mise en évidence de tendances claires concernant la photo-catalyse.

D. Photo-catalyseurs mixtes et le catalyseur de référence : le TiO_2 P25 de Degussa

Le TiO_2 AEROXIDE® P25 d'Evonik Industries (anciennement Degussa) est de loin le photo-catalyseur le plus employé car il est plus performant (globalement) que la majorité des autres dioxydes de titane (commerciaux ou synthétisés, surtout lorsqu'ils sont non modifiés), et ce, pour un grand nombre de réactions photo-catalytiques. De ce fait, il est énormément employé comme référence dans les études de photo-catalyse [4], [21], [23], [25], [74], [81], [82], [87], [89], [99], [109], [121], [133], [135], [140], [147], [149], [151], [157]–[161], [165], [170], [174], [175], [177]–[182]. Cette partie concernera donc sa production, sa caractérisation ainsi que les causes envisagées pour expliquer son extraordinaire activité (ainsi que celles d'autres poudres polyphasiques de TiO_2).

D-1. Production

Le TiO_2 P25 est produit selon le procédé AEROSIL® (1942) par hydrolyse à la flamme du tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) [183], [184].

Le $TiCl_4$, liquide, est vaporisé puis introduit dans une chambre de mélange avec un apport d'air, afin d'amener le dioxygène. La flamme du brûleur, alimentée par du dihydrogène, est à une température de 1000°C à 2400°C. Sous l'effet de la flamme, le dihydrogène et l'oxygène réagissent pour former de l'eau qui va alors pouvoir hydrolyser le $TiCl_4$ produisant du chlorure d'hydrogène et du dioxyde de titane, cristallisé en un mélange de phases anatase et rutile. L'**équation II.20** présente l'équation bilan de cette synthèse.

$$TiCl_4 + 2H_2 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 4HCl \qquad \text{(II.20)}$$

A la sortie du brûleur l'aérosol est composé de gaz chauds, de particules de TiO_2 solides et de chlorure d'hydrogène ; le mélange est ensuite refroidi et séparé. Comme le TiO_2 présente encore une grande quantité de chlorure d'hydrogène adsorbé à sa surface, une étape de désacidification (grâce à de la vapeur d'eau [99]) est nécessaire.

Le passage des précurseurs dans la flamme impose une augmentation suivie d'une diminution, rapides, de la température. A la base de la flamme (début de la réaction), de fines gouttelettes de TiO_2 (nucléides) sont formées par hydrolyse du $TiCl_4$. Suite à des collisions aléatoires dans la zone chaude de la flamme, ces nucléides encore liquides vont former, par coalescence, des gouttes plus grosses. Lorsque la température de la flamme diminue, ces gouttelettes se solidifient partiellement formant les particules primaires qui lorsqu'elles entrent en collision fusionnent partiellement formant des agrégats de particules fortement liées entre-elles. Enfin, la collision de ces agrégats solides va former des agglomérats *via* des liaisons faibles.

Les propriétés de l'oxyde (surface spécifique, fonctionnalité de surface, taille et distribution des particules, proportion des phases anatase et rutile) sont déterminées dans le brûleur en fonction de la concentration des réactifs, de la température de la flamme et du temps de séjour des gaz. Par exemple, une flamme plus chaude va produire des particules primaires plus grosses ayant donc une surface spécifique plus faible. A l'inverse, une flamme plus froide produira des particules plus fines ayant une grande surface spécifique. En effet, la zone de coalescence est plus grande dans une flamme chaude que dans une froide menant à des particules plus grosses.

D-2. Propriétés

Le TiO_2 P25 formé par hydrolyse à la flamme est très hydrophile car ces particules possèdent beaucoup de groupements hydroxyles en surface [122], [128], [140]. Cela permet, outre un impact positif sur les réactions de photo-catalyse (voir **parties II.B et II.C**), une très bonne dispersion des agrégats/agglomérats dans l'eau.

Les propriétés du P25, selon le fournisseur [185], sont résumées dans le **tableau II.1**.

Propriété (unités)	Valeur
Densité	≈ 4
Diamètre moyen des particules primaires (nm)	≈ 21
Surface spécifique - méthode B.E.T. ($m^2.g^{-1}$)	50 ± 15
pH - dispersion à 4%	4 ± 0,5
Pureté (%)	≥ 99,50
Rapport massique anatase/rutile	≈ 80/20

Tableau II.1 : Propriétés du TiO_2 AEROXIDE P25 [185].

Ces valeurs sont données à titre indicatif car de nombreuses études [153], [157], [177], [178] ont montré des variations en fonction des lots produits. En effet, de légères variations dans les conditions d'hydrolyse à la flamme semblent grandement modifier les caractéristiques de la poudre comme la composition cristalline [128], [140], [153], [157], [165], [174], [177], [178], [181], [182]. Des valeurs très éparses en termes de quantité d'anatase, de rutile et de TiO_2 amorphe ont été observées allant de 60 à 92 %m pour l'anatase, 8 à 32 %m pour le rutile et de 0 à 13 %m pour la portion amorphe (la quantité respective de chaque phase varie indépendamment des autres). Un autre paramètre soumis à des variations importantes est la taille des cristallites qui s'étend de 15 à 50 nm avec, généralement, une taille supérieure pour les cristallites de rutile comparé à ceux d'anatase [89], [128], [140], [153], [157], [174], [177], [182], [186].

Ces particules sont non poreuses et de morphologie cubique avec des bords arrondis (voir **figure II.14**). Comme nous l'avons vu, les particules primaires ne sont pas isolées, le P25 se structure en agrégats qui ont un diamètre d'environ 1 µm [99]. L'agencement des différentes phases du TiO_2 P25 est controversé [89], [147], [177], [179], [186]. Il ressort que chaque particule est constituée d'une unique phase

cristalline et que les particules sont très agglomérées (agglomérats de l'ordre de 1 à 15 µm [147], [179], [182], [186].

Enfin, d'après le fournisseur [183], l'anatase (étant une phase métastable du dioxyde de titane - voir **partie I.A**) se convertit lentement en rutile dès 300°C. Cette conversion s'accélère au-delà de 600°C et s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique. Contrairement à ce qui est annoncé par le fournisseur, il semblerait que la phase anatase soit encore stable à des températures de 400°C à 500°C, mais effectivement la transformation est rapide au-delà [157], [182], [186].

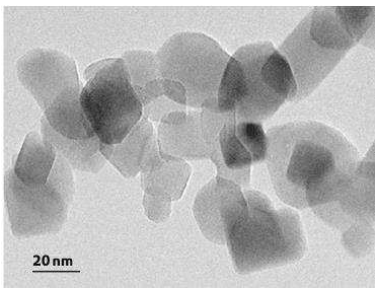


Figure II.14 : Cliché MET du P25 [183].

D-3. Origine de l'activité photo-catalytique supérieure du P25

Bien que les raisons exactes de l'activité supérieure du P25 (et d'autres mélanges de TiO_2 - voir plus bas) ne sont pas encore totalement élucidées et sont encore grandement controversées, de nombreux auteurs soutiennent qu'elle serait en grande partie due à une synergie entre les phases anatase et rutile, le composant. Cette synergie serait issue d'un transfert électronique entre les deux phases cristallines menant à une séparation des charges photo-générées très efficace et donc, une diminution drastique du taux de recombinaison, qui est le principal frein concernant l'efficacité des réactions photo-catalytiques. Cela laisserait donc plus de porteurs de charges disponibles pour les réactions de photo-catalyse [2], [4], [21], [23], [25]–[28], [74], [80], [149], [151], [155], [179], [187], [188].

Les débats sont encore vifs concernant le sens du transfert électronique (de l'anatase au rutile ou *vice versa*) et la nature des charges impactées par ce transfert (électrons et/ou trous) du fait de la difficulté de connaitre [25], [27], [28], [80], [132], [148], [155], [174], [177], [179], [187]–[190] :

- la position exacte des bandes de valence et de conduction des différents polymorphes du TiO_2,

- le sens et le degré des courbures de bandes apparaissant à la jonction de ces poudres mixtes (dues à l'alignement des niveaux de Fermi, de façon analogue aux phénomènes apparaissant à la surface d'un semi-conducteur au contact d'un électrolyte - voir **partie II.B-1**),

-la position des niveaux d'énergie permis au sein du gap (correspondant aux sites de piégeage) ainsi que la nature des interfaces.

Cependant, il est évident que les bandes de valence et de conduction de ces phases sont décalées du fait des variations concernant les énergies de gap de ces divers polymorphes (voir **partie II.C.-2-4**).

Généralement le transfert des électrons du rutile à l'anatase est observé mais il semble que la direction des transferts pourrait varier selon l'environnement et la taille des cristaux (macro/nano) [150]. De plus, les sites interfaciaux Ti^{4+} de coordination 4 (4c-Ti), localisés à la jonction anatase/rutile (ou d'autres mélanges de TiO_2) et formés par les liaisons chimiques entre ces deux phases, ont été observés dans le P25 [23], [80], [132], [152], [155], [179], [191]. Ils favoriseraient les transferts interfaciaux car ils peuvent piéger les électrons (tout comme les 5c-Ti présentés dans la **partie II.B-2-1**). De plus, ces sites 4c-Ti pourraient constituer des sites de chimisorption plus adaptés à certaines molécules ; la formation de « hot spots » photo-catalytiques à la jonction des deux phases du P25 est alors suggérée comme facteur augmentant particulièrement son activité photo-catalytique [132], [155], [167]. Cependant, il semble nécessaire que des plans spécifiques, des cristaux d'anatase et de rutile, forment l'interface pour que les sites 4c-Ti formés puissent piéger les électrons et donc mener à ces « hot spots » [190], [191]. Enfin, ce transfert de charge a également pour conséquence d'activer le rutile, qui peut alors participer plus efficacement aux réactions de photo-catalyse augmentant l'efficacité du photo-catalyseur mixte. En effet, comme nous l'avons vu, le rutile seul se caractérise par un taux de recombinaison très élevé comparé à l'anatase (voir **partie II.C-1-4-1**) et présente une faible capacité à adsorber l'oxygène [121], [147].

Il a été observé qu'une taille de cristallites relativement faible favorisait les transferts de charges [132], [152], [155], [174], [179] par diminution de la proportion de charges piégées en masse ainsi que par l'augmentation des surfaces interfaciales. En effet, la surface de contact doit être élevée pour assurer un transfert électronique suffisant [89], [179], [186] mais il apparaît également nécessaire d'avoir un contact intime entre les deux phases (particules qui présentent un certain degré d'agglomération) pour que le transfert de charges soit efficace. Cela augmente également le nombre de sites défectueux, lorsque ces particules sont reliées chimiquement [4], [23], [80], [151], [155], [156]. Ces facteurs sont donc impactés par le rapport massique des différentes phases ainsi que la méthode de synthèse [80], [156].

Cette synergie est également observée pour d'autres photo-catalyseurs mixtes anatase/rutile [24], [81], [87], [143], [147], [149], [151], [167], [178] mais également pour toutes les autres combinaisons des trois phases du TiO_2 (brookite/rutile [13], [23], [151], anatase/brookite [2], [21], [25], [26], [70], [74] et anatase/brookite/rutile [2], [4]. Cependant, il en ressort qu'un rapport massique optimal des différentes phases existe généralement, présentant la meilleure activité photo-catalytique pour le polluant en question [2], [4], [21], [74], [81], [143], [151], [178], [186]. Cet optimum dépend du polluant ciblé ainsi que des conditions de synthèse du photo-catalyseur (qui modifie sa surface spécifique, son taux d'hydroxylation, son taux de cristallinité, la taille et le degré d'agglomération des cristallites ou particules…) ; il varie donc d'un essai à l'autre mais, généralement, 20 à 60 %m de brookite ou de rutile associé à de l'anatase produit les meilleurs résultats.

Il est parfois observé qu'un mélange de phases n'apporte pas d'effet synergétique (selon la nature de l'interface entre les deux structures cristallines, la taille des cristallites de chaque phase ainsi que le système étudié) [25], [80], [156]. En effet, certaines réactions sont avantagées par un mélange de phases [23],

[25], [26], [89], [149], [178], alors que d'autres réactions sont défavorisées par une concentration inferieure d'une phase ou l'autre [21], [25], [74], [87], [121], [151]. Cependant, la présence de plusieurs phases permet au moins, d'augmenter le nombre de réactions pouvant avoir lieu sur le photo-catalyseur et donc la gamme de réactifs pouvant être dégradés. De plus, la présence de rutile dans le photo-catalyseur permet, dans tous les cas, d'augmenter la plage des rayonnements lumineux absorbables (car il possède une énergie de gap plus faible - voir **partie II.C-2-4**) et donc d'utiliser une plus grande partie du rayonnement incident (s'il n'est pas monochromatique), par rapport à une phase unique, ce qui augmente le rendement quantique (d'autant plus si un transfert de charge peut avoir lieu) [89], [132], [147], [155], [156], [167].

On peut donc conclure de ces recherches que l'efficacité d'une phase ou d'une autre (ou d'un mélange) dépend du système chimique et donc des mécanismes de photo-dégradation et qu'il est très difficile de généraliser sur l'efficacité d'un type de photo-catalyseur (anatase, rutile, mixte...). Cependant, d'une manière générale, un système mixte (anatase/rutile, par exemple) aura plus de chances d'être efficace lorsque la nature des polluants est inconnue ou variable.

E. Conclusion

Comme nous avons pu le voir dans cette partie, les mécanismes de la photo-catalyse sont très complexes et l'efficacité d'un photo-catalyseur donné dépend de nombreux paramètres intrinsèques mais également des conditions expérimentales. Il est alors délicat de comparer les résultats de la littérature scientifique. Le LMCPA n'ayant pas une expérience poussée en matière de photo-catalyse, nous n'avons pas les moyens d'étudier les différentes poudres de TiO_2 synthétisées en conditions réelles (à l'aide d'un réacteur photo-catalytique). De plus, comme nous avons pu le deviner, une étude complète de la photo-dégradation d'un polluant avec un photo-catalyseur donné peut s'avérer relativement longue.

Nous allons donc employer un montage sommaire (voir Ch.III) afin de pouvoir comparer nos poudres entre elles, tout en prenant le TiO_2 P25 de Degussa comme référence. L'efficacité photo-catalytique des poudres sera tout d'abord testée en observant visuellement la décoloration d'une solution afin de distinguer les plus performantes. Certaines d'entre elles seront ensuite soumises à un nouveau test photo-catalytique mais pour lequel le suivi de la décoloration sera effectué via des mesures de spectrométrie UV. Deux colorants ont ainsi été employés : il s'agit du bleu de méthylène et du « Reactive Orange 13 » ; ces colorants sont de nature cationique et anionique, respectivement. De ce fait, on peut s'attendre à des différences d'adsorption sur nos particules de photo-catalyseurs qui se traduiront peut être par une différence dans la cinétique de la photo-dégradation. De plus, ces colorants présentent divers hétéroatomes (Na, Cl, S et N) ce qui peut permettre de révéler un éventuel empoisonnement du semi-conducteur.

Chapitre III. Synthèse de la phase photo-catalytique : le dioxyde de titane (TiO_2)

Les nano-poudres de dioxyde de titane sont étudiées et exploitées dans le domaine de la catalyse hétérogène depuis plusieurs décennies, leurs propriétés photo-catalytiques permettant, entre autres, la dégradation de nombreuses substances organiques ou de souches bactériennes. Des variétés commerciales sont mises à disposition (le P25 de Degussa, considéré comme une référence, par exemple) mais présentent l'inconvénient d'uniformiser les possibilités d'investigation d'applications innovantes.

Notre objectif initial a donc été d'entreprendre la synthèse de TiO_2 en laboratoire pour élargir le spectre des possibilités morphologiques des poudres obtenues et moduler leurs caractéristiques cristallographiques. Ce chapitre présente ainsi les protocoles expérimentaux mis au point et les campagnes d'essais associées, en vue d'obtenir divers échantillons de poudres de dioxyde de titane par voie hydrothermale. Cette étude vise aussi à détecter les conditions expérimentales idéales donnant accès aux poudres les plus efficaces en matière de photo-dégradation en milieu aqueux. Des études comparatives y sont présentées au regard des caractérisations physico-chimiques, cristallographiques et photo-catalytiques des poudres obtenues. En mettant en évidence les paramètres chimiques (concentration et nature des réactifs) les plus influents en vue d'orienter les propriétés générales des poudres synthétisées, cette étude doit permettre d'aborder des essais ultérieurs d'intégration de TiO_2 dans des supports macroscopiques poreux (« mousses ») en SiBCN et SiBC synthétisés et étudiés en parallèle (voir **Ch. V**).

Le protocole de synthèse des poudres, sera présenté, dans un premier temps, en justifiant les choix théoriques et expérimentaux qui ont permis sa validation. Dans un deuxième temps, l'impact des quantités de constituants chimiques, choisis initialement, fera l'objet d'études relatives à : l'influence de la quantité initiale en eau, en isopropoxyde de titane, en solvant alcoolique, en ions hydroxyde ainsi qu'à la nature des cations en solution (rapport molaire TMAOH/NaOH). Concernant le traitement hydrothermal, des études mettant en jeu les paramètres physiques seront également présentés, selon la température de travail et la durée du traitement. Des variantes du protocole initial (milieu acide ou modification du système basique) seront ensuite présentées. Enfin une partie sera consacrée à l'étude comparative des propriétés photo-catalytiques des divers échantillons obtenus.

Les indications concernant les produits, le protocole de synthèse, la description des conditions de mesure des propriétés physico-chimiques ainsi que les détails portant sur les appareils utilisés sont fournis en **Annexe**.

A. Protocole de synthèse

Notre étude bibliographique s'est orientée essentiellement sur les méthodes de synthèse en voie aqueuse de dioxyde de titane. En effet, sur la base de travaux développés au LMCPA [192]–[195] visant à faire croître des nano-aiguilles d'oxyde de zinc (ZnO - photo-catalyseur) à la surface de textiles polyesters, la voie hydrothermale offre des spécificités morphologiques selon la composition de la phase aqueuse initialement choisie. Dans ce cas, l'adjonction d'amines organiques (HMTA - hexaméthylène tétramine) peut assister la croissance des germes de ZnO (précurseurs de type nitrate et acétate de zinc) et générer une orientation cristalline préférentielle. Le protocole de synthèse des poudres de TiO_2, mis en place au cours de ces travaux de thèse, est également inspiré des travaux de Wei Chen et al. qui exploitent les sels d'ammonium quaternaires (TMAOH - hydroxyde de tétraméthylammonium), pour contrôler la morphologie des poudres sous conditions hydrothermales [31].

Ce paragraphe présente des discussions sur le choix de la méthode d'élaboration des poudres par un procédé de type sol-gel suivi d'un traitement hydrothermal ainsi qu'une présentation du protocole opératoire général avant d'aborder le plan d'expérimentations adopté au cours de la thèse, pour optimiser la synthèse du photo-catalyseur.

A-1. Choix de la méthode de synthèse

Objectif 1 : Éviter la précipitation brutale et l'agglomération des polymères inorganiques, au cours de l'addition de la solution basique dans la solution d'isopropoxyde de titane.

- *Solution : Addition lente de la solution basique dans la solution de précurseur.* L'utilisation d'une pompe péristaltique a permis de privilégier l'hydrolyse progressive du précurseur, à température ambiante et sous agitation magnétique, avec une bonne reproductibilité. Les polymères inorganiques formés se présentent alors sous la forme d'un gel translucide ou d'une solution colloïdale, d'un blanc laiteux, selon les quantités de réactifs initialement mises en jeu.

Objectif 2 : Minimiser les températures de travail.

- *Solution : Privilégier des temps de chauffage suffisamment long.* En système fermé, l'étape hydrothermale peut être menée à des températures inférieures à 200°C (plutôt que 265°C durant 2h, conditions habituellement pratiquées au LMCPA). Les étapes élémentaires de déshydratation des espèces hydrolysées (polymères inorganiques de titane) se poursuivent ainsi avec une vitesse de conversion en oxydes nettement ralentie. Un milieu basique et minéralisant favorise, dans ces conditions, la précipitation en oxydes cristallisés mais le temps de chauffage doit être suffisant (24h à 48h) pour permettre la conversion complète de la solution colloïdale.

Objectif 3 : Contrôler chimiquement les caractéristiques des poudres finales : cristallinité et nature cristallographique.

➢ *Solution : Adapter la quantité initiale en eau.* Comme nous l'avons vu (**partie I.B-1-1**), la vitesse d'hydrolyse du précurseur lors du mélange initial des réactifs dépend fortement de la concentration en eau. Ainsi, plus la quantité d'eau est élevée, plus la vitesse d'hydrolyse est importante. De plus, l'eau a de nombreux rôles dans les procédés de type hydrothermal (**partie I.B-1-2**). L'utilisation d'un large excès molaire d'eau permettra donc d'assurer l'hydrolyse complète du précurseur TTIP et de favoriser la cristallisation des polymères inorganiques (amorphes) ainsi formés.

➢ *Solution : Adapter la basicité de la solution aqueuse (à l'aide d'une base minérale).* Lors d'un traitement hydrothermal, une faible variation de la concentration en bases (HO^-, minéralisateurs) peut impacter les vitesses de transformation en oxydes ainsi que la nature des phases formées [4], [8], [12], [14], [25], [26], [68], [74] (**partie I.B-1-3**). En utilisant un milieu basique, dont la concentration en ions hydroxydes varie ($0 \leq [HO^-] < 3$ M), sous une température de travail minimale, nous pouvions donc espérer privilégier une thermolyse plus progressive (aspect cinétique favorisé) et moduler ainsi les caractéristiques cristallographiques des poudres d'oxyde finales.

➢ *Solution : Modifier la nature des cations des bases minérales.* Comme nous l'avons vu (**partie I.B-1-3**), les cations associés à la base utilisée peuvent orienter la morphologie des particules par interactions électrostatiques avec une face spécifique des cristaux en formation. Le cation de tétraméthylammonium ($N(CH_3)_4^+$) est réputé pour mener à des particules de morphologie allongée par le biais d'interactions électrostatiques avec les faces des cristaux de TiO_2, en formation, sur lesquelles l'oxygène (O^{2-}) est plus exposé (il s'agit des faces parallèles à l'axe c pour les structures quadratiques) [31], [67]. De plus, la nature et la quantité des ions présents en solution sont également connus pour influencer la nature des phases cristallographiques et le degré de cristallisation des poudres obtenues, en modifiant la cinétique et le mécanisme de cristallisation [9], [15], [21], [23], [25], [26], [70], [72]–[74]. En ce qui concerne le cation Na^+, sa présence favoriserait la formation de brookite [2], [9], [70], [71]. Nous avons donc choisi d'utiliser le TMAOH dans notre protocole pour orienter la cristallisation vers des morphologies originales de particules. En faisant varier le rapport molaire TMAOH/NaOH, nous pouvions ainsi espérer orienter la nature des phases cristallines et favoriser certaines morphologies.

Objectif 4 : Mettre au point un protocole reproductible.

La solution minéralisatrice est ici ajoutée à la solution précurseur et non l'inverse, comme dans les travaux de Chen et al [31], pris comme base de travail. Cette inversion du sens d'addition a été effectuée pour diverses raisons.

Raisons pratiques : l'isopropoxyde de titane, utilisé dans des conditions normales (température ambiante, atmosphère non contrôlée) et additionné très lentement, tend à s'hydrolyser partiellement au contact de l'air. L'obstruction des tubes de la pompe péristaltique (ou de l'ampoule d'addition employée lors d'essais préliminaires) au cours de l'addition du précurseur, empêchait le bon déroulement de l'addition en compromettant la reproductibilité du protocole de synthèse. De plus, l'addition du précurseur dans la solution basique entrainait une floculation importante de ce dernier dès son contact

avec l'eau et une agglomération incontournable des particules colloïdales, malgré une très forte agitation magnétique. Inverser le sens d'addition a permis d'obtenir un sol nettement plus homogène. Enfin, ajouter très progressivement la solution minéralisatrice (pH basique) à la solution de précurseur (pH légèrement acide) permet d'éviter les variations brutales de pH au cours de l'étape d'hydrolyse/condensation de l'alcoxyde.

Raisons théoriques: dans nos conditions, la variation du pH de la solution, dans laquelle le précurseur s'hydrolyse, varie lentement, au fur et à mesure des incréments de basicité (goutte après goutte). De même, la teneur en eau augmente lentement avec l'avancement de l'addition. Les chaînes de polymère inorganique formées au cours de l'addition auront donc surement une structure modifiée par rapport aux premiers chaînons polymériques formés. A l'échelle macromoléculaire, le traitement hydrothermal de ces réseaux, construits graduellement, peut conduire à une poudre oxyde de type polyphasique ou monophasique de différentes natures polymorphiques. Ce raisonnement laisse supposer que les propriétés photo-catalytiques générales des poudres finales en dépendent (voir **partie I.B-1**) et que ce type d'addition conduit à des possibilités cristallines inhabituelles.

Expérimentalement, et à titre d'exemple, pour une distribution stœchiométrique comparable à celle utilisée dans le protocole de W. Chen [31], nous avons pu synthétiser quasi-exclusivement la phase brookite au lieu de l'oxyde hydraté de titane, attendu (voir essai **P1 partie III.C-2**).

A-2. Protocole opératoire général

La synthèse des poudres d'oxyde de titane consiste, tout d'abord, à hydrolyser un alcoxyde de titane (précurseur). La suspension obtenue est ensuite engagée dans une étape de traitement hydrothermal en milieu basique en autoclave. Le schéma du protocole de synthèse est présenté à la **figure III.1a**. Nous détaillons sommairement ici ce protocole qui est présenté complètement en **Annexe**.

En premier lieu, le précurseur et le système basique sont mis en solution séparément, en respectant les rapports molaires fixés pour l'expérience considérée (voir **tableaux III.1, III.4, III.7, III.10, III.13, III.22 et III.25**). La solution de précurseur correspond dans notre cas à de l'isopropoxyde de titane (TTIP = $Ti(O^iPr)_4$ - **figure III.1b**) dilué dans de l'éthanol. La solution basique correspond à un rapport équimolaire de solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium (NaOH ; 2 $mol.L^{-1}$) et d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH = $(CH_3)_4N^+$, HO^- ; 10 %m - **figure III.1b**), dilués dans de l'eau distillée (le rapport TMAOH/NaOH varie parfois, selon les essais - voir **partie III.F**).

La solution basique est ensuite lentement ajoutée, goutte à goutte, à la solution de TTIP, sous agitation magnétique vigoureuse. La durée totale de l'addition varie d'un essai à l'autre (de 7 à 45 heures) selon la quantité de solution minéralisatrice à ajouter.

Le mélange obtenu est alors transvasé dans la chemise en PTFE (Polytétrafluoroéthène) d'un autoclave en acier avant fermeture étanche de ce dernier. L'autoclave est placé dans une étuve

préchauffée à la température désirée ; typiquement le traitement thermique appliqué est de 160°C durant 48h (excepté pour les synthèses des **parties III.G et III.H**).

Après refroidissement naturel au sein du réacteur fermé, les opérations suivantes permettent de récupérer les poudres formées : (a) Filtration de la solution (filtre 0,1 µm), (b) Rinçage de la poudre, sur filtre à l'eau distillée, jusqu'à neutralité du filtrat, (c) Séchage sur filtre, en étuve (3h à 60°C) et (d) Broyage manuel de la poudre si nécessaire.

Selon la formulation initiale et le volume de l'autoclave utilisé pour une expérience, entre 0,1 g et 5 g de poudre sont récupérés.

Le matériel d'addition utilisé pour réaliser les synthèses ainsi que l'autoclave sont présentés à la **figure III.1c**.

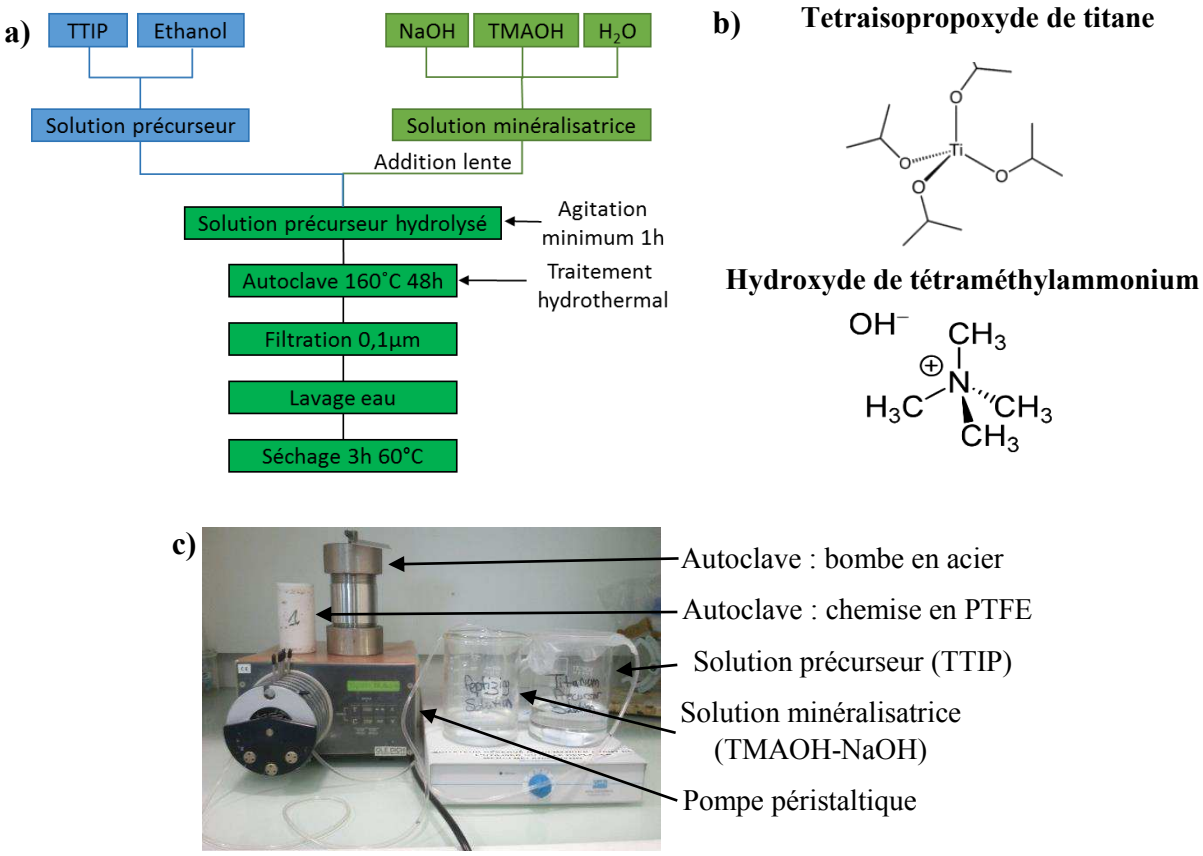


Figure III.1 : a) Protocole de synthèse, b) Formules de l'hydroxyde de tétraméthylammonium et de l'isopropoxyde de titane et c) Photographie du montage d'addition et de l'autoclave.

A-3. Mécanismes réactionnels mis en jeu

A-3-1. Hydrolyse-condensation en milieu basique : construction d'un réseau de titane hydroxylé

Au cours de l'addition de la solution basique, l'isopropoxyde de titane s'hydrolyse à température ambiante, en milieu alcoolique, et polycondense selon un mécanisme de type sol-gel, présenté à la **partie I.B**. Un gel ou une suspension colloïdale d'un blanc laiteux se forme, selon

les quantités respectives de chaque réactif. La solution de précurseur, alors dit hydrolysé, correspond à un polymère inorganique formé par un réseau tridimensionnel de ponts Ti-« O »-Ti. La nature du pont oxygène (« O ») : O, OH, OH_2, O^iPr…, et la proportion de chaque type de pontage dans le polymère, varient en fonction des conditions de synthèse (**figure III.2**). Cela implique la formation de polymère de différentes natures ainsi que, de ce fait, diverses propriétés du TiO_2 amorphe et hydraté, issu de cette étape. Comme nous l'avons vu, outre la nature et la teneur en solvant et précurseur de titane, la présence de groupements hydroxydes et de cations, provenant des bases minérales, va impacter les mécanismes réactionnels en jeu lors de l'étape sol-gel.

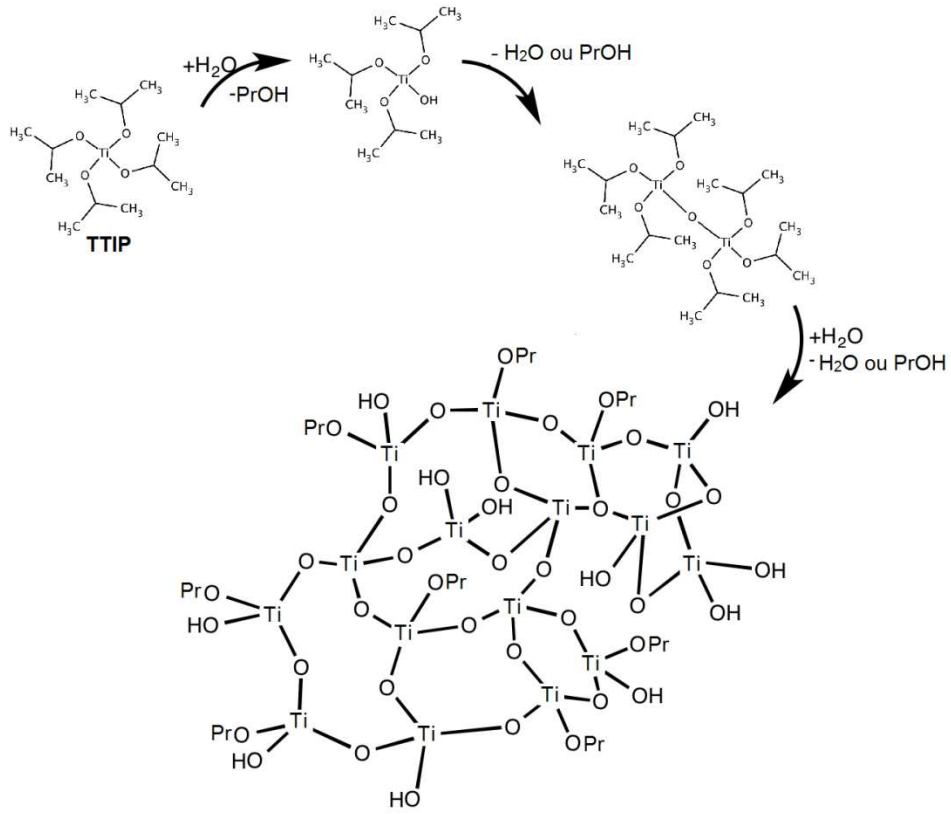


Figure III.2 : Schématisation de la formation du polymère inorganique par hydrolyse et condensation du TTIP.

Cette étape d'hydrolyse-condensation peut être incomplète, laissant en place des groupements isopropoxydes résiduels au sein du réseau en construction [77]. Ces groupements peuvent imposer certaines conformations spatiales à ces réseaux et modifier leurs propriétés chimiques, retardant ou empêchant leur minéralisation en dioxyde durant l'étape suivante (traitement hydrothermal).

A-3-2. Traitement hydrothermal

Cette étape thermique permet de déshydrater le réseau hydroxylé, formé durant l'étape « sol-gel », qui « s'effondre » progressivement en oxyde [8], [30], [83], [196]. Les atomes s'organisent pour cristalliser (par nucléation-croissance) plus ou moins rapidement en fonction de la

concentration locale en espèces minéralisatrices et du couple pression/température, selon les mécanismes présentés à la **partie I.B-1**.

La pression atteinte au sein de l'autoclave peut être estimée en calculant la pression de vapeur saturante de l'eau (composant généralement majoritaire) à la température du traitement hydrothermal.

L'équation d'Antoine (**équation III.1**, où p_{sat} est la pression de vapeur saturante en bar et T la température en °K), dérivée de la relation de Clausius-Clapeyron, permet de déterminer cette pression de vapeur saturante en fonction de la température. Les coefficients A, B et C varient en fonction du composé et de la température. Pour l'eau, A vaut 3,56 , B vaut 643, 75 et C vaut -198, entre 106 et 300°C [197]. On obtient ainsi une pression d'environ 6,6 bars pour un traitement à 160°C (température généralement employée).

$$log_{10}(p_{sat}) = A - (\frac{B}{T+C}) \qquad \text{(III.1)}$$

.

Comme discuté dans la **partie III.A-1**, la présence de minéralisateurs (OH^-, H^+, anions et cations) en solution va modifier les mécanismes et la cinétique de ce traitement hydrothermal [9], [30], [72], [73], [86]. Cela va donc influencer la nature cristallographique, la morphologie et la taille des particules obtenues.

A-4. Plan d'expérimentations

Afin de cibler les paramètres expérimentaux qui conduisent aux poudres les plus efficaces sur le plan photo-catalytique, plusieurs campagnes d'essais ont été menées en faisant varier un paramètre à la fois. L'objectif est d'évaluer l'impact de la stœchiométrie des réactifs engagés dans le protocole de synthèse, sur les propriétés des poudres obtenues, dans les mêmes conditions de traitement thermique. Des essais complémentaires ont été réalisés pour mesurer l'impact du temps et de la température de traitement thermique sur une solution de composition initiale donnée.

Les paramètres étudiés ainsi que la gamme de valeurs investiguées sont listés ci-dessous :

- La quantité d'eau : $Ti(O^iPr)_4$:H_2O de 1:4 à 1:3018.
- La quantité d'isopropoxyde de titane : de x0,1 à x10 par rapport à l'essai standard.
- La quantité de solvant (éthanol) : $Ti(O^iPr)_4$:EtOH de 1:0,5 à 1:100.
- La quantité d'ions hydroxydes (TMAOH:NaOH = 1:1) : $Ti(O^iPr)_4$:TMAOH:NaOH variant de 1:0:0 à 1:10:10.
- Le rapport molaire TMAOH/NaOH : $Ti(O^iPr)_4$:TMAOH:NaOH variant de 1:0:0,5 à 1:0,5:0.
- La durée du traitement hydrothermal : de 12h à 72h.
- La température de traitement hydrothermal : de 100°C à 250°C.

Dans chaque série, tous les paramètres, autres que celui qui est à étudier, sont maintenus constants. Le rapport molaire standard des réactifs est celui employé dans l'article de référence [31], à savoir, un

rapport molaire $Ti(O^iPr)_4$:TMAOH:NaOH:EtOH:H_2O_{Total} = 1:0,25:0,25:17:295 et un traitement hydrothermal de 48h à 160°C.

Des essais complémentaires ont été réalisés au cours de cette thèse, tels que la modification de la nature des cations (emploi de LiOH), la synthèse en milieu acide (emploi d'acide formique ou d'acide acétique) ou encore l'acidification préalable de la solution précurseur avant l'ajout de la solution minéralisatrice basique.

Nous aborderons, tout d'abord, l'impact de la teneur en eau sur la nature des phases obtenues (**partie III.B**). Les caractérisations physico-chimiques des poudres étudiées seront comparées pour dégager les premières conclusions. Ce paragraphe sera le plus exhaustif car les suivants reprennent la même démarche et présentent des observations similaires concernant les autres facteurs étudiés.

B. Étude de l'impact de la quantité d'eau distillée

B-1. Description des essais de la série H

Comme nous l'avons vu, la quantité d'eau est un facteur important dans le type de synthèse réalisé ici. Il est donc intéressant d'étudier en premier lieu l'impact de ce paramètre sur les propriétés générales des poudres formées. Divers échantillons de poudres d'oxyde de titane (série **H**) ont donc été synthétisés en faisant varier le rapport molaire $Ti(O^iPr)_4/H_2O$.

Les rapports molaires initiaux en réactifs sont présentés dans le **tableau III.1**. La codification des formulations est la suivante : la lettre H signifie que l'eau ($\mathbf{H}_2O$) est le paramètre étudié. Le nombre qui suit représente la quantité (équivalent molaire) d'eau totale en solution, par rapport à une mole de TTIP. La colonne «$H_2O_{Ajoutée}$» correspond à la quantité d'eau distillée utilisée pour ajuster la concentration de la solution minéralisatrice (NaOH-TMAOH) ; «H_2O_{Total}» tient compte de l'eau contenue dans les solutions mères de TMAOH et NaOH et représente ainsi la quantité totale d'eau au sein du milieu réactionnel, qui sera soumise au traitement hydrothermal.

A noter que la formulation **H4** correspond à la quantité d'eau minimale pour assurer l'hydrolyse des quatre groupements alcoxy, de chaque molécule de TTIP, en fonctions hydroxyles. A cette fin, la solution commerciale de TMAOH (25 %m) est directement employée, sans dilution, et la soude est ajoutée à celle-ci, sous forme de pastilles, avec un très faible apport d'eau, pour constituer la solution basique de cette formulation **H4**. Le mélange des deux solutions conduit à un gel ; c'est la seule formulation de cette étude qui ne conduit pas une suspension colloïdale. Cette nuance apporte des écarts de caractéristiques par rapport aux autres échantillons de la série ; de ce fait la formulation **H4** est particulière.

A partir de ces dix formulations (série **H**), différents échantillons ont pu être préparés et caractérisés pour évaluer l'influence de la quantité d'eau sur la nature des poudres finales.

Code Formulation	Quantités molaires (moles)						Rapport molaire $Ti(O^iPr)_4$:TMAOH:NaOH:EtOH:H_2O_{Total}
	$Ti(O^iPr)_4$	TMAOH	NaOH	EtOH	$H_2O_{Ajouté}$	H_2O_{Total}	
H4	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	$2,1.10^{-3}$	**0,04**	1:0,25:0,25:17:4
H22	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	0,04	**0,22**	1:0,25:0,25:17:22
H28	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	0,1	**0,28**	1:0,25:0,25:17:28
H48	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	0,3	**0,48**	1:0,25:0,25:17:48
H118	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	1	**1,18**	1:0,25:0,25:17:118
H318	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	3	**3,18**	1:0,25:0,25:17:318
H518	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	5	**5,18**	1:0,25:0,25:17:518
H1018	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	10	**10,18**	1:0,25:0,25:17:1018
H2018	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	20	**20,18**	1:0,25:0,25:17:2018
H3018	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	30	**30,18**	1:0,25:0,25:17:3018

Tableau III.1 : Codification et compositions des formulations fixées pour étudier l'influence de la quantité d'eau sur les propriétés des poudres formées.

B-2. Diffraction des rayons X de la série H - Détermination des phases cristallines

Les diffractogrammes de la série d'échantillons **H** sont présentés aux **figures III.3 et III.4**. La position des réflexions de chaque phase identifiée est indiquée sur l'axe des abscisses. Les diffractogrammes simulés pour ces phases se retrouvent en **Annexe**, ils sont également indexés.

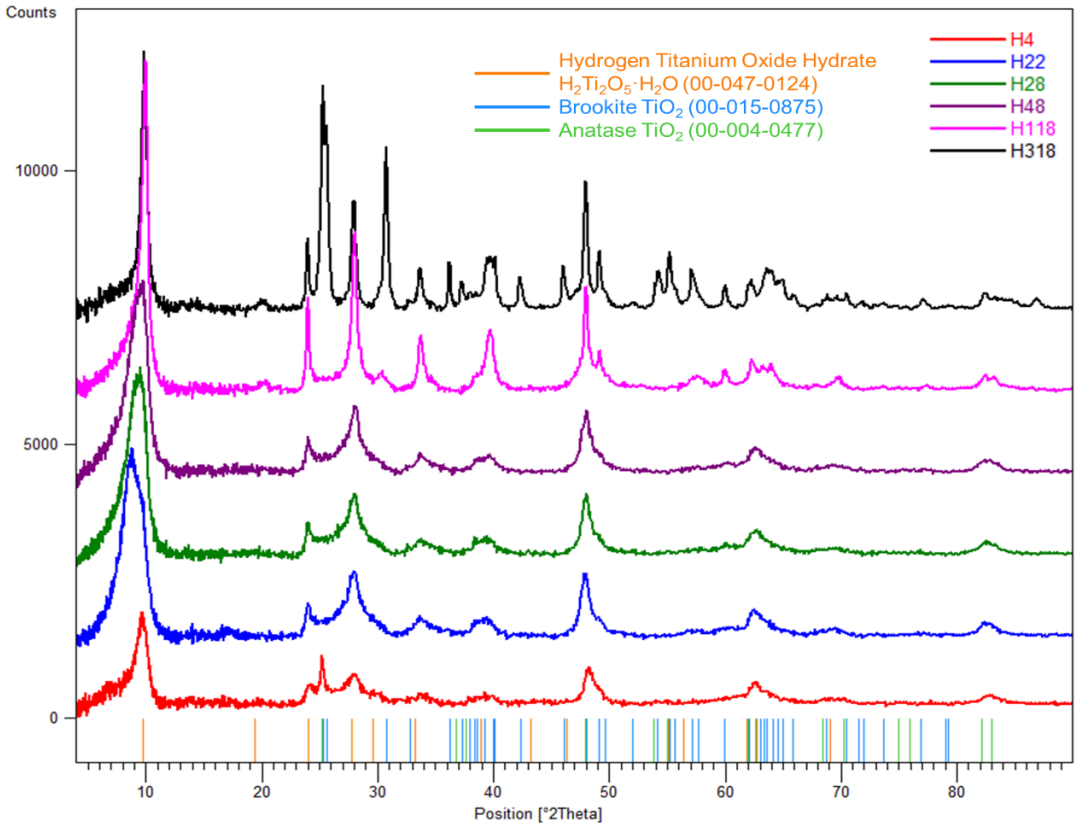


*Figure III.3 : Diffractogrammes des échantillons de la série **H** : de **H4** à **H318**.*

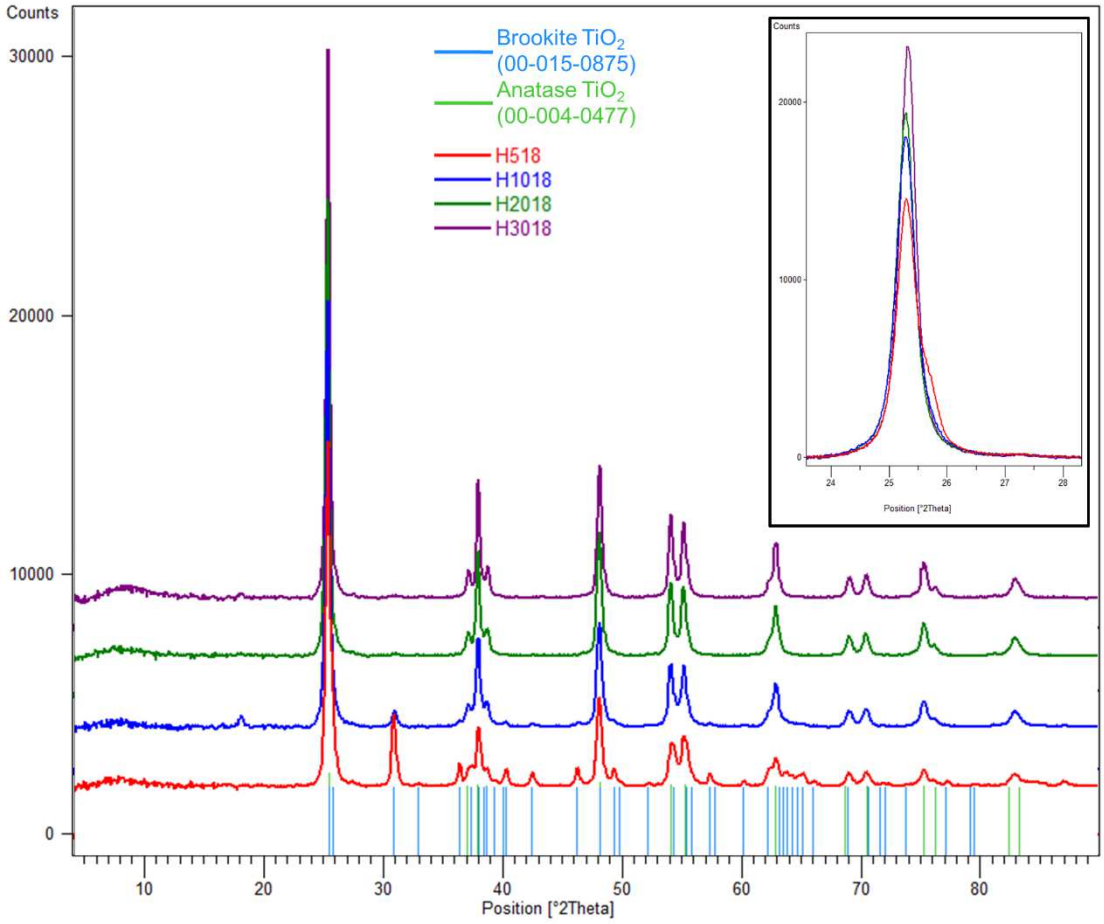


*Figure III.4 : Diffractogrammes des échantillons de la série **H** : de **H518** à **H3018**. L'insert correspond à un zoom au niveau du pic principal des phases anatase et brookite (vers 25,5°2θ) ; le décalage en intensité introduit pour plus de visibilité dans les diffractogrammes complets a ici été enlevé.*

Les diffractogrammes, rassemblés à la **figure III.3**, montrent que les échantillons **H22** à **H48** se composent systématiquement d'un oxyde hydraté de titane, du type $H_2Ti_2O_5 \bullet xH_2O$ (JCPDS n°00-047-0124), aisément identifiable par le pic caractéristique autour de 9,8°2θ, correspondant au plan (200).

Ce plan (200) correspond à la distance entre les strates de l'oxyde hydraté (voir **partie I.B-2**) qui est de l'ordre de 1 nm [9], [16], [69], [72], [92]. On observe un léger décalage en 2θ, aléatoire, des pics de ces échantillons, par rapport aux pics de la référence, provenant d'une légère différence de structure cristalline. Il peut être induit par une conformation différente des octaèdres formant les strates, mais, plus probablement, par une variation de la quantité et/ou la nature des espèces intercalées au sein des strates) [9], [16], [92], [95], [97]. En effet, le matériau à partir duquel a été créée la fiche JCPDS a une composition $H_2Ti_2O_5 \bullet xH_2O$, impliquant que seuls de l'eau et des protons sont intercalés, suite à un lavage de la poudre avec de l'acide [9] ; cela permet d'éliminer les cations intercalés lors de la synthèse [9], [10], [15], [92]. N'ayant pas effectué un tel lavage, nos poudres d'oxyde hydraté de titane contiennent très certainement des cations Na^+ et TMA^+, en plus d'eau, entre leurs strates. Il est également reconnu que la quantité de molécules intercalées, même de même nature, impacte la distance entre les strates [16], [95].

L'échantillon **H4**, issu d'une réelle transition sol-gel avant traitement hydrothermal, présente une composition cristalline à base d'oxyde hydraté (moins bien cristallisé que les autres échantillons), qui cohabite avec une faible proportion d'anatase (JCPDS n°00-004-0477).

Enfin, les échantillons **H118** et **H318**, obtenus avec des formulations initiales plus riches en eau, présentent un degré de cristallinité amélioré. Au sein de l'oxyde hydraté, mieux cristallisé, la brookite (JCPDS n°00-015-0875) apparaît. Elle est observée en très faible quantité dans l'échantillon **H118** (discernable *via* quelques réflexions autour des 57-60°2θ) mais elle est bien mise en évidence dans l'échantillon **H318**, par la présence de ses trois pics caractéristiques : le doublet à 25,31 et 25,64°2θ ainsi que le pic à 30,76°2θ, des plans (120), (111) et (121) respectivement.

Cependant, tous les échantillons présentés en **figure III.3** sont partiellement cristallisés. Il n'a donc pas été possible d'affiner ces diffractogrammes pour en extraire des informations complémentaires concernant ces échantillons.

La cristallinité des échantillons est nettement améliorée quand la formulation prévoit une quantité molaire en eau au moins 500 fois supérieure à celle du précurseur TTIP ; comme cela est mis en évidence par les diffractogrammes présentés à la figure III.4. En effet, on peut voir dans l'insert à droite de la figure, que l'intensité du pic principal (représentative de la cristallinité) augmente avec l'augmentation de la quantité d'eau de **H518** à **H3018**. Ces échantillons ne présentent plus d'oxyde de titane hydraté et l'anatase a cristallisé conjointement à la brookite dans l'échantillon **H518**. Cela est confirmé par la présence du pic de brookite à 30,77°2θ (plan (121)) et du triplet caractéristique de l'anatase centré autour de 37,84°2θ (plans (103), (004) et (112)). ***Le phénomène le plus remarquable est qu'avec l'augmentation de la quantité d'eau employée, la brookite disparaît progressivement menant à des poudres entièrement cristallisées en anatase à partir de H2018.***

Cette cristallinité supérieure conduit à des diffractogrammes suffisamment résolus pour pouvoir en tirer des informations sur la taille moyenne des cristallites de chaque phase ainsi que sur la composition phasique des échantillons mixtes. La masse volumique théorique des poudres synthétisées a ainsi pu être déterminée à partir des masses volumiques théoriques de l'anatase et de la brookite (3,89 et de 4,12 $g.cm^{-3}$ respectivement - voir **partie I.A**) et des compositions phasiques obtenues. Ces diffractogrammes ont donc été affinés par la méthode Rietveld (les détails de la méthode employée sont décrits en **Annexe**) ; les résultats obtenus sont répertoriés dans le **tableau III.2** ci-dessous.

Code Formulation	Composition (%m)		Diamètre moyen des cristallites (nm)		Masse volumique théorique ($g.cm^{-3}$)
	Anatase	Brookite	Anatase	Brookite	
H518	52	48	42	44	4,00
H1018	85	15	42	36	3,92
H2018	100	0	44	/	3,89
H3018	100	0	50	/	3,89

*Tableau III.2 : Composition et taille moyenne des cristallites des échantillons de la série **H** suffisamment cristallisés.*

La taille des cristallites reste globalement inférieure à 50 nm. Le **tableau III.2** permet d'apprécier l'évolution de la composition du duo de phases anatase/brookite, au sein des différents échantillons de poudres, selon la quantité d'eau initialement imposée.

B-3. Analyses morphologiques des poudres de la série H

Les clichés MEB les plus représentatifs des poudres synthétisées dans la série **H**, sont présentés à la **figure III.5**.

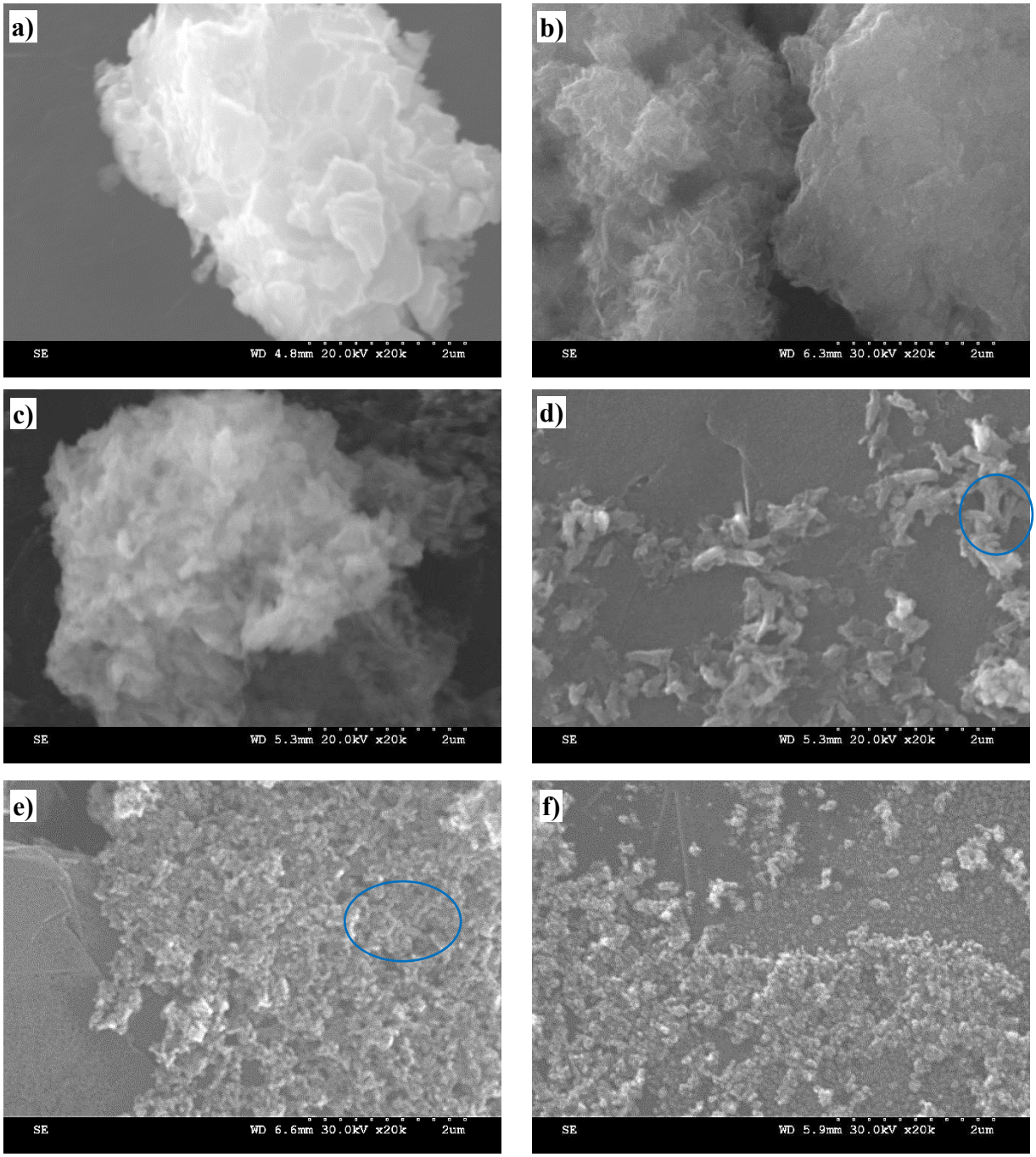


*Figure III.5 : Clichés MEB représentatifs des poudres de la série **H**, grossissement x20 000 : a) **H48**, représentatif des échantillons **H4** et **H22**, b) **H118**, c) et d) **H318**, e) **H518**, représentatif de l'échantillon **H1018** et f) **H3018**, représentatif de l'échantillon **H2018**.*

Description des clichés MEB :

Le cliché en **figure III.5a** (échantillon **H48**), représentatif des échantillons **H4**, **H22** et **H28**, est composé de grosses particules (> 1 µm, en général) et d'amas de ces dernières ; elles présentent une surface rugueuse. L'échantillon **H118** (**figure III.5b**) révèle l'existence d'une cohabitation de grosses particules dont la surface est soit rugueuse (similaires aux particules précédentes), soit couverte de structures plus fines assimilables à des nano-aiguilles voire des nano-feuillets. Les clichés en **figures III.5c et III.5d** correspondent à l'échantillon **H318**, présentant plusieurs populations : des agglomérats de nano-feuillets (comme pour **H118**), des agglomérats de particules oblongues ou aciculaires, des particules isolées (de morphologie allongée, elles aussi) et de petits « fagots » de ces mêmes particules (voir cercle bleu, **figure III.5d**). Les particules isolées ont une morphologie très irrégulière et mesurent de 60 à 140 nm de large et de 450 à 800 nm de long.

Pour une quantité d'eau initiale suffisante, les diversités de population se réduisent : l'échantillon **H518**, présenté en **figure III.5e**, est majoritairement composé de particules isolées de deux morphologies différentes : des nanoparticules allongées (cercle bleu sur la **figure III.5e**) et des nanoparticules quasi-sphériques. Il en est de même pour l'échantillon **H1018** qui ne se différencie que par de faibles variations concernant la taille des particules et la proportion de chaque type de particule. Enfin, les échantillons **H2018** et **H3018** sont très similaires et présentent des particules d'une morphologie quasi-sphérique uniquement, comme présenté à la **figure III.5f**.

Interprétations :

Au regard des diffractogrammes associés (**figures III.3 et III.4**), on peut tirer les conclusions suivantes :

- **H4** à **H48** (**figure III.5a**) : ***les grandes particules à surface rugueuse, d'aspect partiellement exfolié correspondent à de l'oxyde hydraté de titane très faiblement cristallisé.***

- **H118** et **H318** (**figures III.5b à III.5d**) : ces échantillons présentent également des particules d'oxyde hydraté peu cristallisé. ***Les particules présentant, en revanche, une surface couverte de feuillets ou de nano-aiguilles (de taille similaire aux particules sus-citées) correspondent à de l'oxyde hydraté de titane mieux cristallisé*** (l'intensité des pics de diffraction de cette phase est plus élevée). Appuyant cela, des particules de morphologie très similaire ont été observées dans divers travaux traitant de phases hydratées d'oxyde de titane [69], [73], [88], [93], [96]. Les agglomérats de particules oblongues (**H318**) pourraient être une transition vers la brookite ; en effet, les particules isolées de cet échantillon sont des particules de brookite (voir plus bas). Enfin, les « fagots » observés pourraient également provenir d'une étape intermédiaire de formation des particules de brookite à partir de l'oxyde de titane hydraté [69], [70], [198].

- **H518** à **H3018** (**figures III.5e et III.5f**) : ***les poudres monophasées sont constituées de particules quasi-sphériques, elles correspondent à l'anatase ; les poudres biphasées présentent également des particules allongées qui sont de ce fait constituées de brookite.***

Les poudres des échantillons cristallisés (**H518** à **H3018**), présentent des contours assez irréguliers et leurs dimensions varient quelque peu au sein d'un même échantillon. Les tailles de particules mesurées à partir des clichés MEB sont présentées dans le **tableau III.3**.

Code Formulation	Particules allongées				Particules quasi-sphériques			
	Tailles mesurées (nm)	Moyenne (nm)	Médiane (nm)	Mode (nm)	Tailles mesurées (nm)	Moyenne (nm)	Médiane (nm)	Mode (nm)
H518	130-230 x 40-70	190 x 50	190 x 50	≈ 170 x 50	50 - 120	80	80	≈ 70
H1018	130-250 x 40-90	180 x 55	180 x 50	≈ 160 x 50	50 - 140	70	70	≈ 80
H2018	/	/	/	/	50 - 170	75	70	≈ 70
H3018	/	/	/	/	40 - 190	85	80	≈ 80

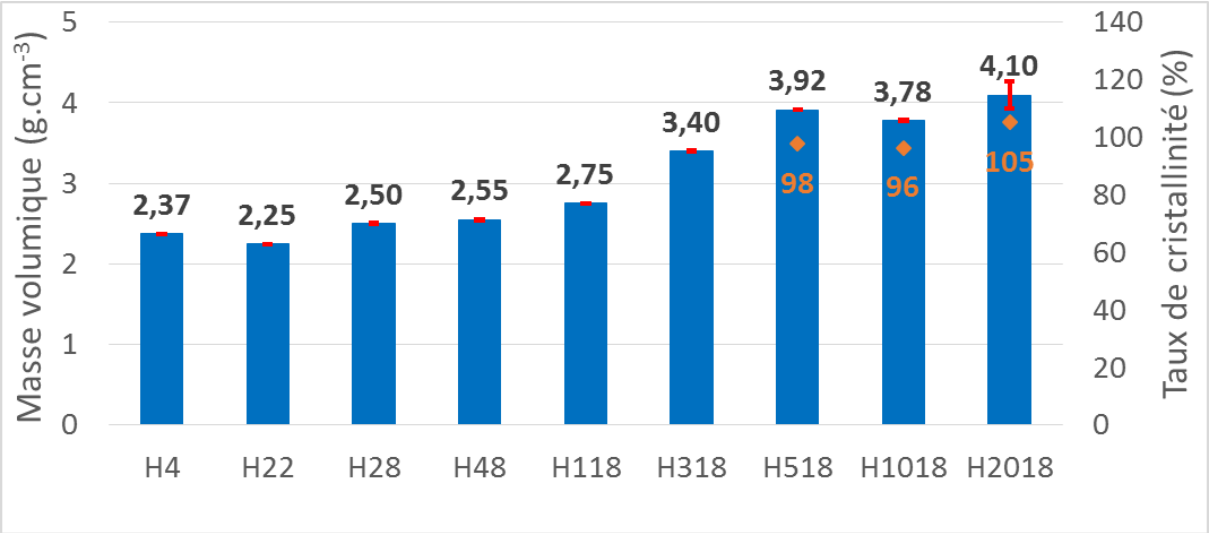
*Tableau III.3 : Taille des particules des échantillons **H518** à **H3018**, mesurées à partir des clichés MEB (20 mesures minimum).*

Globalement, les particules allongées mesurent autour de 185 x 50 nm et les particules quasi-sphériques environ 70-80 nm. Sachant que la taille de la plupart des particules mesurées est à la limite de résolution du MEB utilisé, ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Il est souvent difficile, en effet, de déterminer précisément le contour d'une particule. Toutefois, la taille des cristallites mesurée *via* les diffractogrammes des rayons X est d'environ 50 nm (voir **tableau III.2**), ce qui est proche des valeurs mesurées à partir des clichés MEB. Cependant, les incertitudes de mesures inhérentes aux deux méthodes ne nous permettent pas de clairement statuer sur la nature poly- ou monocristalline de ces particules.

B-4. Mesure de la masse volumique de la série H - Détermination du taux de cristallinité

La masse volumique des échantillons de la série **H** a été mesurée par pycnométrie hélium ; le taux de cristallinité des échantillons **H518** à **H2018** a été estimé à l'aide de leur masse volumique théorique, calculée dans la **partie III.B-2**. Les résultats sont reportés dans le **graphique III.1**.

Des difficultés de mesure sont apparues pour les échantillons allant de **H1018** à **H3018** en raison de la faible quantité de poudre synthétisée dans ces conditions expérimentales : dilution importante du précurseur et faible volume de l'autoclave. Il en découle une grande variabilité des mesures expérimentales car l'appareil employé (voir **Annexe**) est initialement conçu pour la mesure d'échantillons d'au moins 5 cm^3. L'échantillon **H3018** n'a notamment pu être mesuré correctement, pour ces raisons.



*Graphique III.1 : Les histogrammes bleus représentent les masses volumiques mesurées pour les échantillons de la série **H** ; les losanges oranges (ainsi que les chiffres de la même couleur) représentent les taux de cristallinité (en %) calculés pour les échantillons **H518** à **H2018**. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.*

D'après le **graphique III.1**, les échantillons **H4** à **H118** apparaissent peu cristallisés (masses volumiques variant de 2,25 à 2,75 $g.cm^{-3}$). Pour les échantillons **H22** à **H518**, on observe une augmentation de la masse volumique directement liée à l'augmentation de la quantité d'eau initialement introduite. Cela signifie qu'il y a une amélioration de la cristallinité de la phase d'oxyde hydraté de **H22** à **H118**. Pour des milieux réactionnels plus riches en eau, nous avons mis en évidence par DRX (Diffraction des Rayons X - **partie III.B-2**), la formation des phases cristallines du TiO_2 (**H318** et **H518**), ce qui explique la masse volumique supérieure.

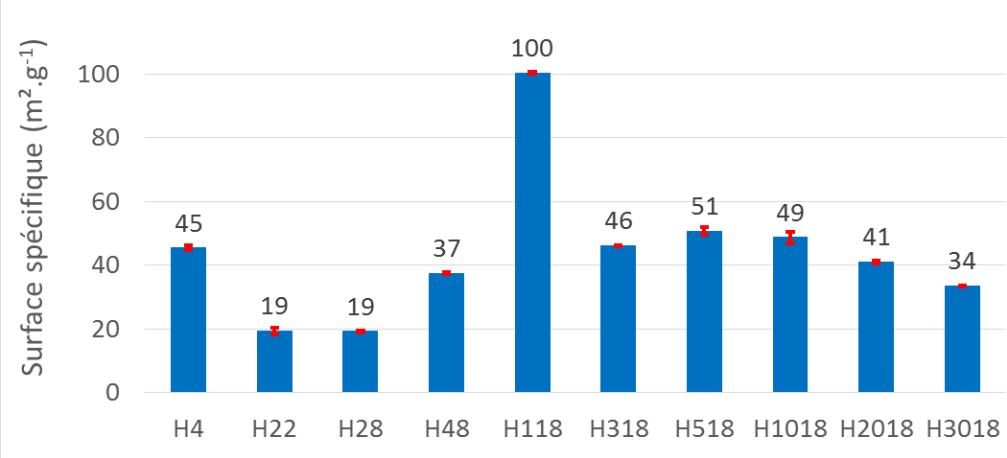
Pour les échantillons cristallisés (H518 à H2018), on observe globalement que la masse spécifique croît avec l'augmentation de la quantité d'eau en solution.

On calcule un taux de cristallinité légèrement supérieur à 100% pour **H2018** (constitué d'anatase, dont la masse volumique théorique est de 3,89 $g.cm^{-3}$) cela est attribué aux imprécisions de mesure susmentionnées ou éventuellement, à la possibilité d'avoir une poudre de densité légèrement supérieure à la densité théorique de l'anatase pure. Cependant, les résultats suivent bien les observations des diffractogrammes (mis à part pour **H1018**) indiquant une augmentation globale du taux de cristallinité avec l'augmentation de la quantité d'eau de la solution. ***De plus, les poudres de TiO_2 ainsi produites présentent toutes un très bon degré de cristallinité.*** A titre de remarque, le diffractogramme de l'échantillon **H3018** présente des pics d'intensité supérieure aux autres échantillons de la série, on est donc en mesure de supposer que son taux de cristallinité est également très élevé.

B-5. Détermination de la surface spécifique B.E.T. de la série H

La surface spécifique B.E.T. des poudres de la série **H** a été déterminée par des mesures d'adsorption-désorption de N_2 selon la méthode « un point ». Les valeurs des surfaces

spécifiques (moyennes d'au moins 3 mesures) pour les échantillons de cette série sont reportées dans le **graphique III.2**.



*Graphique III.2 : Résultats de mesure de la surface spécifique des échantillons de la série **H**. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.*

Les valeurs moyennes de surface spécifique peuvent être reliées à la morphologie et à la nature des poudres.

Les échantillons H22 à H118 correspondant aux oxydes hydratés voient leur surface spécifique évoluer de de 20 à 100 m².g⁻¹. Les échantillons **H22** à **H48** sont constitués de particules de grande taille, expliquant des valeurs de surface spécifique dans la plage basse. ***La nette augmentation de surface spécifique pour H118 (malgré une taille de particules similaire) est attribuée à la cristallisation de cette phase d'oxyde hydraté, qui présente alors une structuration en strates, augmentant sa surface d'adsorption.*** De plus, il a été observé que la surface spécifique des oxydes hydratés de titane augmentait lorsque la teneur en cations dans la formulation était plus faible [92]. C'est notre cas ici car une augmentation de la quantité d'eau dans la formulation implique forcément une diminution de la teneur en cations provenant des bases.

Lorsque les poudrent présente une cristallisation en TiO_2 (H318 à H3018), la surface spécifique se situe autour de 30 à 50 m².g⁻¹. De plus, la surface spécifique des poudres, entièrement cristallisées en TiO_2, diminue avec l'augmentation de la quantité d'eau et donc la diminution de leur teneur en brookite. Cela pourrait suggérer que les particules de brookite présentent une surface spécifique supérieure à celles d'anatase. Cependant, nous avons également observé une légère augmentation de la taille des particules d'anatase (voir **partie III.B-3**) de l'échantillon **H1018** à **H3018** (dans lesquels cette phase est majoritaire) ce qui contribue à la diminution de surface spécifique observée.

L'échantillon **H4** est composé d'une phase d'oxyde hydraté peu cristallisée ainsi que d'une faible portion d'anatase. Il présente toutefois une surface spécifique au moins deux fois supérieure à celles des échantillons proches en termes de composition (**H22** et **H28**). Cela peut provenir de la présence de particules d'oxyde hydraté d'une taille inférieure à celles composant **H22** et **H28**.

Les diamètres B.E.T. des particules de ces poudres ont été calculés mais étant donné que ce calcul considère des particules sphériques, seules les tailles de particules obtenues pour les poudres d'anatase (quasi-sphériques) sont pertinentes. Ces résultats ne seront donc pas présentés dans ce manuscrit.

B-6. Granulométrie de la série H

Afin d'affiner la mesure de la taille des particules des poudres de la série **H**, et de comparer les distributions en taille des divers échantillons, la technique de mesure par granulométrie laser (en suspension dans l'eau) a été menée. Les **figures III.6a et III.6b** représentent respectivement les distributions en volume et en nombre, des tailles des particules des échantillons de la série **H**.

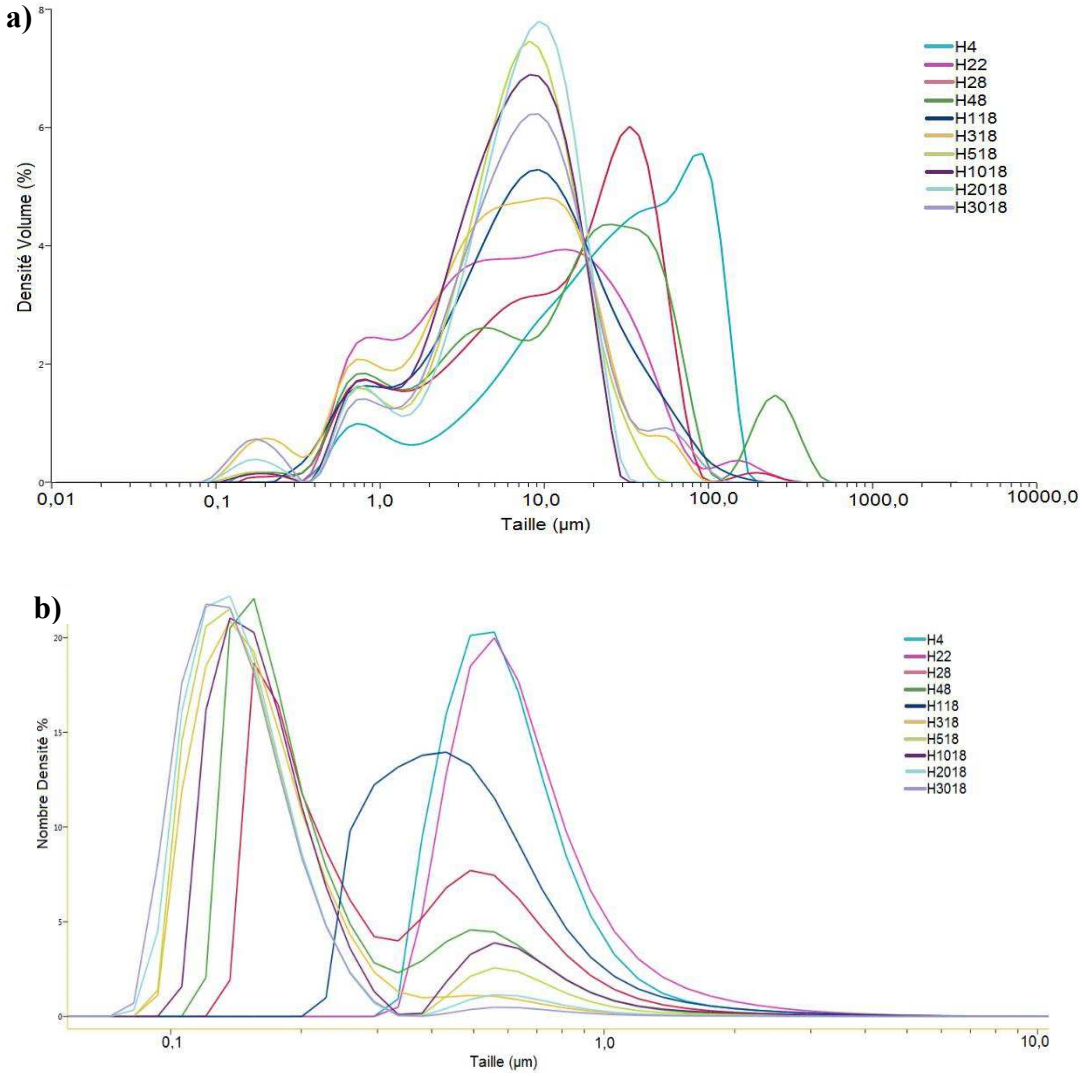


*Figure III.6 : Mesures de granulométrie laser des poudres de la série **H** : a) Résultats en volume et b) Résultats en nombre.*

La **figure III.6a** montre que les poudres se composent de particules de grande taille (> 10 µm) qui masquent les plus petites lors d'une représentation de la répartition de la taille en fonction du volume. La présence de ces particules dans tous les échantillons peut être liée à une agglomération engendrée

par l'absence d'agitation durant le traitement hydrothermal. Toutefois, d'après les observations MEB (voir **partie III.B-3**), de grosses particules étaient attendues pour les échantillons très amorphes et/ou partiellement cristallisés en oxyde hydraté. Dans ce cadre, de **H4** à **H318**, une large distribution de taille des particules est systématiquement observée, les particules (ou agglomérats) étant beaucoup plus grosses (> 100 µm) que dans les échantillons cristallisés. En revanche, les échantillons bien cristallisés (**H518** à **H3018**) présentent tous une distribution plus étroite centrée autour de 8 µm.

L'observation de la distribution en taille en fonction du nombre de particules (**figure III.6b**) permet de faire des constats complémentaires sur les plus petites particules, qui sont d'intérêt pour les réactions photo-catalytiques. Les échantillons issus des formulations les plus pauvres en eau (**H4** et **H22**) sont principalement constitués de particules fines de 500-600 nm et présentent une distribution en taille monomodale (en nombre).

On observe un enrichissement croissant en particules plus petites que 500 nm, qui va dans le sens d'une quantité croissante en eau initialement ajoutée. Ces échantillons (**H28**, **H48** et **H318** à **H3018**) ont une distribution en taille bimodale. Avec l'augmentation du rapport molaire eau/TTIP, la taille des particules prépondérantes tend à diminuer d'environ 150 nm pour **H28** à environ 110 nm pour **H3018**. Les particules des poudres cristallisées sont donc plus petites, ce qui confirme les observations MEB (**partie III.B-3**).

Cas particulier : A partir de **H28**, seul **H118** présente une distribution monomodale (en nombre), large et centrée autour de 400 nm. Une taille de particules plus grande couplée à une très haute surface spécifique (**partie III.B-5**) confirme la nature stratifiée de cet oxyde hydraté de titane bien cristallisé (**partie III.B-2**).

En bilan, les distributions en tailles (représentation en nombre), des échantillons cristallisés sont du même ordre de grandeur que ce qui a été estimé au MEB. Toutefois, les résultats de granulométrie laser sont le siège de plusieurs approximations impactant notamment les résultats dans le cas des nanoparticules. La détermination de la taille des particules (basée sur le volume) est effectuée selon la théorie de Mie qui nécessite de connaître avec exactitude la masse volumique et l'indice de réfraction de chaque poudre. Les valeurs théoriques employées peuvent être source d'erreur sur nos échantillons multiphasiques. De plus, cette méthode utilise la technique des sphères équivalentes (diamètre d'une sphère de même volume que la particule réelle). Ainsi, les valeurs déterminées pour des particules non sphériques (brookite notamment) sont incertaines. Par ailleurs, les domaines de taille des particules étudiées sont aux limites de la gamme mesurable par l'appareil. Enfin, la distribution en nombre est issue d'un calcul mathématique effectué à partir de la distribution en volume qui peut amplifier les erreurs de mesure dans le domaine des nanoparticules. Les mesures de granulométrie ne seront donc pas présentées pour les échantillons des séries suivantes car elles apportent peu.

B-7. Analyses thermiques de la série H

Une analyse ATG-ATD (Analyse ThermoGravimétrique - Analyse Thermique Différentielle) a été réalisée jusqu'à 950°C, sur les échantillons de la série **H**, dans le but d'observer leur comportement en température. La **figure III.7** présente les courbes de perte massique (TG) et de flux thermique (HF) des échantillons représentatifs de cette série.

Les résultats de mesure ATG-ATD de l'échantillons **H22** est présenté à la **figure III.7a**. Il est représentatif des échantillons principalement constitués d'oxyde hydraté (plus ou moins cristallisé) : **H4** à **H118**. Ces derniers présentent une perte massique d'environ 20 à 16 % entre 30°C et 950°C. Ces valeurs de perte massique sont classiques pour les oxydes hydratés de titane [10], [11], [16], [92]. Nous avons également observé que la perte de masse de ces hydrates diminuait avec l'augmentation de la quantité d'eau dans la formulation ; cela est attribué à la présence amoindrie de cations entre les strates (du fait de leur dilution dans le milieu réactionnel) comme cela a déjà été constaté [92].

La **figure III.7b** comprend les courbes de l'échantillon **H318**, moyennement cristallisé et composé d'oxyde hydraté et de brookite, sa perte de masse s'élève à 9 %.

Enfin, la **figure III.7c** correspond à l'échantillon **H1018**, représentatif des échantillons bien cristallisés en TiO_2 (**H518** à **H3018**) ; leurs pertes de masse demeurent inférieures à 4 %.

Tous les échantillons présentent une perte massique quasi-nulle au-delà de 500-550°C. Entre 30°C et 250°C, les échantillons cristallisés (**figure III.7c**) présentent un pic endothermique (courbe HF) de faible intensité ; en revanche, les échantillons constitués d'oxyde hydraté (**figures III.7a et III.7b**), en affichent deux, qui sont intenses. Cela correspond à la désorption de l'eau physisorbée à la surface des particules (jusqu'à 100°C environ) et à une déshydroxylation (élimination de l'eau structurelle) ainsi qu'à la libération de l'eau contenue dans les strates (pour les hydrates), aux températures supérieures [9]–[11], [17], [92], [93]. Il est donc logique que les hydrates présentent une intensité supérieure, pour ces pics de flux thermique, associée à une perte de masse plus franche. Ces phénomènes de déshydratation et de déshydroxylation se poursuivent ensuite, plus progressivement, jusqu'à 500°C environ (mis en évidence par les pertes massiques).

On observe également un pic exothermique peu intense entre 450°C et 600°C selon les échantillons. Aucune tendance particulière concernant la position de ce pic n'est observée que ce soit en fonction de la nature cristallographique des échantillons ou de la teneur en eau de leurs formulations. Ces pics correspondent vraisemblablement à une cristallisation en brookite ou en anatase (changement de phase métastable ou cristallisation plus poussée d'une phase déjà formée dans l'échantillon) [9], [10], [16].

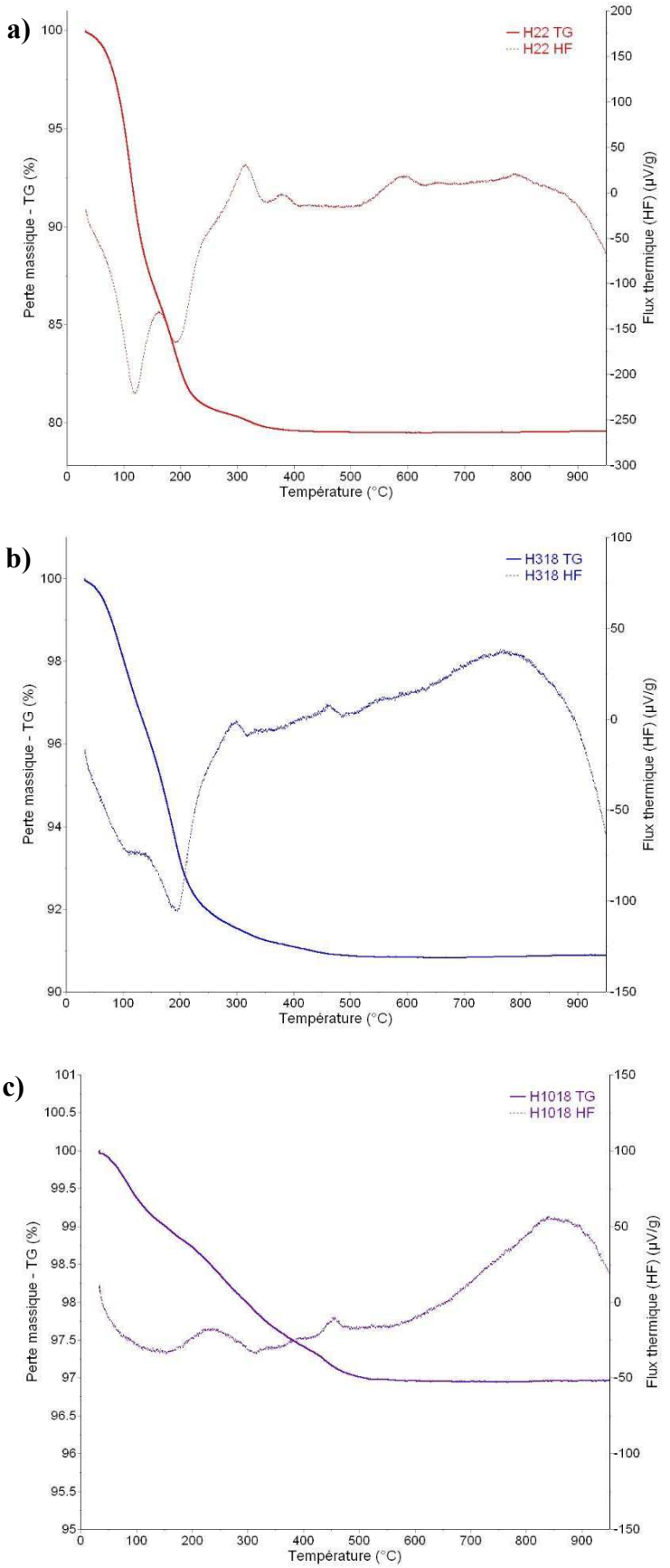


*Figure III.7 : Résultats ATG-ATD des échantillons représentatifs de la série **H**, mesurés de 30°C à 950°C, sous air, avec une vitesse de chauffe de 10°C.min^{-1} : a) **H22**, représentatif des échantillons **H4** à **H118**, b) **H318** et c) **H1018**, représentatif des échantillons **H518** à **H3018**.*

Un dernier large pic exothermique est observé, il est centré vers 750°C ou 800°C (débute vers 600°C), selon les échantillons. Ce pic doit correspondre à la cristallisation de la phase stable du TiO_2 : le rutile [9]–[12], [154]. Il est à noter que le maximum de ce pic de transformation en rutile, pour les échantillons cristallisés (**H518** à **H3018** - non montrés), se situe à des températures inférieures lorsque les échantillons sont uniquement constitués d'anatase contrairement à ce qui est observé pour les échantillons polyphasiques (anatase/brookite). Cela peut indiquer un frein à la cristallisation de la phase stable (rutile) dans le cas d'échantillons de composition mixte, dans nos conditions (l'inverse a également été observé [14]).

Les échantillons peu cristallisés (**H4** à **H118** - **figure III.7a**) présentent deux pics exothermiques supplémentaires, entre 250 et 450°C ; le premier est intense et centré vers 300°C, le second plus faible, est centré entre 375 et 400°C, selon les échantillons. Ces pics sont délicats à interpréter car il peut s'agir d'une cristallisation (cristallisation des portions amorphes en oxyde hydraté [9] ou en TiO_2 - anatase ou brookite [9], [10], [12], [16], [154]) mais également de l'élimination de groupements isopropoxy non hydrolysés (issus du précurseur TTIP) [17], [22], [199]. En effet, ces deux phénomènes peuvent avoir lieu sur la même plage de température. Cela dit, il semble plus probable que la cristallisation corresponde au deuxième pic exothermique car on observe une légère variation de la température à laquelle il apparait en fonction de l'échantillon (non montré ici). En effet, selon la nature de l'hydrate, sa cristallisation ne se produira pas à la même température [9]–[11], [16], [154]. Il a, en outre, été observé que la température de cristallisation en TiO_2, d'un oxyde hydraté de titane, dépendait de la teneur en cations présents dans les strates de ces phases : une teneur plus importante en cation stabilise ces phases d'oxyde hydraté qui ne cristallisent en TiO_2 qu'à plus haute température [16], [70], [92].

Il est délicat de savoir quelle phase est formée lors de la cristallisation des phases hydratées ou des poudres de TiO_2.

En ce qui concerne les oxydes hydratés, leur cristallisation (phase obtenue et température de la transition) dépend grandement de leur structure (différents arrangements possibles pour les octaèdres) ainsi que de la nature et de la quantité des cations présents entre ses strates [69], [70], [154]. En effet des poudres présentant certains oxydes hydratés cristallisent davantage dans cette phase avant de subir une transformation en TiO_2 [9]. D'autres, mènent en premier lieu à l'anatase [9], [11], [16]. Enfin, certains cristallisent d'abord en brookite [10]. Il est à noter que la cristallisation de ces phases hydratées d'oxyde de titane est une conséquence indirecte de leur déshydratation (et de l'élimination des cations). En effet, cela diminue progressivement la distance entre les strates et permet la condensation de groupements terminaux -OH, $-OH_2$ et/ou -OR des octaèdres, formant le TiO_2 (un léger réarrangement est également possible) [10], [16], [71], [72], [92], [95].

Pour ce qui est des poudres déjà cristallisées en anatase et/ou brookite et des cristallisations secondaires (à plus haute température) des phases hydratés, là encore le doute subsiste. En effet

différents cas de figure ont été reportés dans la littérature. On peut observer une transition directe de la phase métastable à la phase stable : anatase ➔ rutile [9], [11], [12], [14], [16], [17], [21], [22] ou brookite ➔ rutile [12]–[14], [17]–[19], [21]. Cependant, certains auteurs observent deux transitions cristallographiques avec l'élévation de la température : brookite ➔ anatase ➔ rutile [10], [14] ou anatase ➔ brookite ➔ rutile [20], [21]. Ces doubles transitions peuvent être simultanées ; par exemple, l'anatase se transforme lentement en brookite et rutile puis, à plus haute température, la brookite est également transformée en rutile [20].

La transition anatase ➔ rutile, se déroulerait selon un processus de nucléation-croissance au niveau de l'interface formée par l'agglomération de particules d'anatase [15], [20]. Il est alors suggéré que le mécanisme de transformation serait impacté par la taille des particules métastables (ou plus précisément par leur énergie de surface) ; plus elles sont petites, plus la transformation est rapide et a lieu à basse température [15], [20], [21]. Par ailleurs, Zhang et al. [20] ont déterminé que l'anatase serait la phase stable du TiO_2 si la taille de ses cristallites est inférieure ou égale à 11 nm, les cristallites de brookite seraient stables pour une taille comprise entre 11 et 35 nm ; au-delà, le rutile serait la phase la plus stable. La température de transformation ainsi que la vitesse de cette dernière dépend donc des propriétés de chaque phase et *a fortiori* des conditions de synthèse (nature du précurseur, méthode de synthèse, présence d'impuretés, taille des particules, degré d'agglomération…) [15], [20], [22], [186]. De ce fait, la température de disparition d'une phase cristalline donnée varie sur de grandes plages, selon les poudres : des températures de 500 à 800°C ont été observées pour la transformation de la brookite [10], [12], [17], [154] et de 300 à 900°C pour l'anatase [9]–[12], [16], [97].

En bilan, nous ne sommes pas parvenus à aller plus loin dans l'interprétation des transformations de phases car les mécanismes décrits par divers auteurs diffèrent grandement (température et nature des transformations). Le mécanisme suivi semble largement dépendre des caractéristiques de la poudre et donc du mode de synthèse [14], [17]. Des analyses complémentaires, telle qu'une mesure de DRX en température, seraient nécessaires pour déterminer le mécanisme suivi par nos poudres. Dans la suite de ce manuscrit, nous ne présenterons donc que les courbes de perte massique.

B-8. Conclusions sur la série H

Diverses analyses ont permis de cerner plus finement l'impact de la quantité d'eau, initialement imposée lors de la préparation des solutions, avant traitement hydrothermal, sur la nature des phases cristallines formées : oxydes de titane hydratés, anatase et/ou brookite.

- **Oxydes de titane hydratés (H4 à H318)**

- Pour de faibles quantités d'eau, on observe la formation d'oxydes de titane hydratés du type $A_2Ti_2O_5 \bullet xH_2O$ ($A = Na^+$, TMA^+). Ce sont des composés structurés en strates bidimensionnelles (composées d'octaèdres de TiO_6) entre lesquelles se trouvent des cations et de l'eau adsorbés.

- Les hydrates sont des particules irrégulières de taille variable (relativement importante), à l'aspect exfolié. Au MEB, elles se chargent sous l'effet du faisceau d'électrons et apparaissent plus claires que les particules de TiO_2.

- La masse volumique de ces hydrates augmente légèrement avec la quantité d'eau initialement utilisée, signe d'une cristallisation plus avancée de cette phase. Ces échantillons sont toutefois peu denses (du fait de la présence de molécules intercalées entre les strates) et peu cristallisés (cristallisation en 2D), ils présentent une masse volumique de l'ordre de 2.5 $g.cm^{-3}$.

- Ces oxydes hydratés de titane, comme l'indique leur nom, sont riches en eau physisorbée et en eau structurelle. Cela a été mis en évidence par les analyses thermiques qui montrent, pour ces poudres, une perte de masse de 14 à 20%, qui a majoritairement lieu avant 250°C. Ces échantillons pourraient encore contenir des groupements isopropoxy issus d'une hydrolyse incomplète qui ne se dégradent qu'entre 250°C et 400°C. La présence de ces groupements organiques résiduels pourrait expliquer une difficulté à cristalliser le réseau formé lors de l'étape sol-gel, durant le traitement hydrothermal. En effet, cela pourrait nuire à la dissolution de la phase amorphe dans l'éventualité d'un mécanisme de dissolution-précipitation. Dans le cas où la cristallisation *in-situ* serait favorisée, la présence de ces groupements serait également un frein du fait qu'ils induisent un éloignement structurel et compositionnel comparé au TiO_2. Pour l'échantillon d'hydrate partiellement cristallisé en brookite (**H318**), cette perte massique n'est que de 8% à 250°C et l'analyse thermique ne semble pas présenter une dégradation de groupements organiques.

- **TiO_2 anatase/brookite (H518 à H3018)**

- En augmentant la quantité d'eau, on privilégie la formation de brookite au détriment de la phase hydratée et à partir d'un certain seuil d'eau dans la formulation, l'anatase est synthétisée au détriment de la brookite. ***Varier la quantité d'eau totale initialement ajoutée permet donc l'accès à des rapports massiques anatase/brookite, sur mesure, du dioxyde de titane synthétisé.***

- En augmentant la quantité d'eau, la taille des cristallites de brookite diminue tandis que la taille des cristallites d'anatase tend à augmenter.

- Les taux de cristallinité de ces poudres cristallisées sont très élevés (> 90 %), malgré une température de traitement hydrothermal relativement faible [31], [69], [70]. Cette cristallinité semble augmenter avec la quantité d'eau introduite dans la solution.

- Les particules de brookite et d'anatase ont respectivement une forme allongée et quasi-sphérique, mesurant approximativement 185 x 50 nm et 70-80 nm ; leur surface est rugueuse. Cette rugosité offre une plus grande surface, bénéfique en catalyse hétérogène. La surface spécifique de ces poudres cristallisées se situe entre environ 30 à 50 $m^2.g^{-1}$, ce qui est du même ordre de grandeur pour le TiO_2 **P25**.

- Ces échantillons perdent moins de 4% en masse jusqu'à 950°C, signe d'une cristallisation avancée (peu d'eau structurelle ou adsorbée à leur surface). Tous les échantillons polyphasiques

synthétisés présentent une vitesse maximale de conversion en rutile retardée de 50°C vis-à-vis des échantillons constitués uniquement d'anatase (courbes non montrées) : un mélange de phases semble donc apporter une certaine résistance à la conversion naturelle en rutile, dans notre cas.

Il est à noter que la mesure des flux thermiques issus de tous les échantillons de cette série **H** met en évidence plusieurs pics exothermiques, signes de transitions phasiques. Il est cependant impossible de statuer s'il s'agit d'une transformation en anatase ou en brookite ; la transition en rutile (phase stable) est plus évidente.

La formation de phases cristallines, privilégiée pour une haute teneur en eau, peut être due à l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse du TTIP (lors du mélange des deux solutions et/ou au cours du traitement hydrothermal). Une augmentation du taux d'hydrolyse mène à un réseau précurseur (polymère inorganique) plus uniforme et homogène qui se déshydrate et condense plus facilement malgré nos conditions hydrothermales douces. Cela est également facilité par la dilution des ions hydroxydes, connus pour favoriser les réactions de condensation. L'augmentation de la cristallinité avec la teneur en eau de la formulation peut également provenir de l'obtention d'un mélange réactionnel plus apte à dissoudre le précurseur amorphe lors du traitement hydrothermal.

Parallèlement, la nature des phases cristallographiques formées est impactée par la concentration en cations (Na^+, TMA^+), comme discuté dans la **partie I.B-3**. Pour une concentration trop élevée, de nombreux cations s'intercalent entre les strates de l'oxyde hydraté de titane, stabilisant cette structure, ce qui freine les processus de réorganisation et de condensation de ces strates, pour former du dioxyde de titane [16], [69], [70], [92]. Cet effet est donc d'autant plus marqué que la quantité d'eau employée est faible car ces cations sont alors hautement concentrés dans la solution.

Enfin, divers auteurs ont constaté que la présence de cations de sodium favorisait la formation de brookite [2], [70], [71] cela explique le fait que ce soit la première phase à cristalliser puis qu'elle soit progressivement substituée par de l'anatase quand la quantité d'eau augmente (diluant les Na^+).

C. Étude de l'impact de la quantité d'isopropoxyde de titane

C-1. Description des essais de la série P

Nous avons initialement souhaité augmenter le rendement volumique de la synthèse du photo-catalyseur, en vue d'assurer correctement les différentes caractérisations d'un même échantillon. Pour cela, une campagne d'essais, dite série **P**, a permis d'observer l'impact d'une modification de la quantité d'isopropoxyde de titane sur la nature des poudres produites. Les rapports molaires des nouvelles formulations testées sont décrits dans le **tableau III.4**. La lettre P de la codification des échantillons indique que seule la quantité de **P**récurseur (TTIP) varie. Le chiffre associé indique le multiple choisi pour modifier la quantité molaire de TTIP ; par exemple **P0,1** indique que

l'on a divisé par 10 la quantité de TTIP par rapport à la formulation de référence, toute autre quantité molaire restant constante ; l'échantillon **P1** correspond à la formulation de l'article de référence [31].

Les caractérisations des échantillons de la série **P**, issus de ces six formulations, seront détaillées lorsqu'elles apportent des orientations spécifiques par rapport aux constats déjà évoqués pour la série **H** étudiée précédemment.

Code Formulation	Quantités molaires (mol)						Rapport molaire $Ti(O^iPr)_4$:TMAOH:NaOH:EtOH:H_2O_{Total}
	$Ti(O^iPr)_4$	TMAOH	NaOH	EtOH	$H_2O_{Ajouté}$	H_2O_{Total}	
P0,1	**0,001**	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	2,775	2,957	1:2,5:2,5:171:2957
P0,5	**0,005**	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	2,775	2,957	1:0,5:0,5:34:591
P1	**0,01**	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	2,775	2,957	1:0,25:0,25:17:296
P2,5	**0,025**	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	2,775	2,957	1:0,1:0,1:6,85:118
P5	**0,05**	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	2,775	2,957	1:0,05:0,05:3,42:59,2
P10	**0,1**	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,17	2,775	2,957	1:0,025:0,025:1,71:29,6

Tableau III.4 : Codification et compositions des formulations fixées pour étudier l'influence de la quantité de précurseur (isopropoxyde de titane) sur les propriétés des poudres formées.

C-2. Diffraction des Rayons X de la série P - Détermination de la phase cristalline

Les diffractogrammes des échantillons de la série **P** sont présentés à la **figure III.8**.

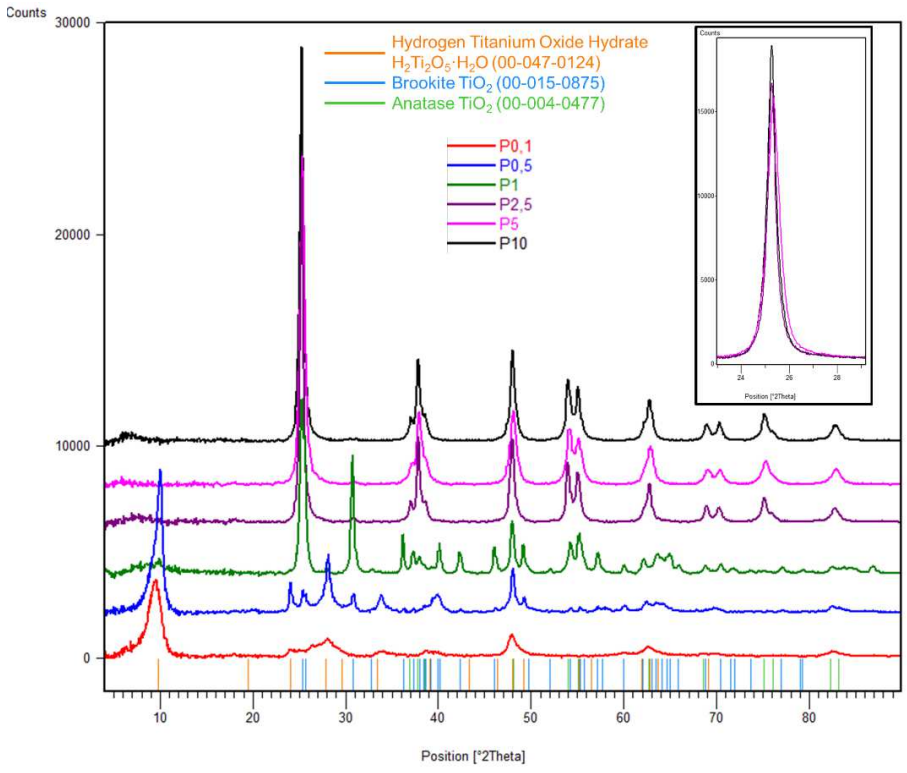


*Figure III.8 : Diffractogrammes des échantillons **P0,1** à **P10**. L'insert correspond à un zoom au niveau du pic principal des phases anatase et brookite (environ 25,5°2θ) de ces échantillons.*

Le protocole que nous avons mis en place (sens d'addition des réactifs inversé) a conduit à la formation de brookite bien cristallisée avec une très faible quantité d'oxyde hydraté pour la formulation de référence : échantillon **P1**. A titre de comparaison, Chen et al. [31] ont obtenu uniquement de l'oxyde hydraté avec cette formulation. Lorsque la formulation comporte dix fois moins de précurseur (**P0,1**), la poudre obtenue est très peu cristallisée et correspond à de l'oxyde de titane hydraté. Avec un peu plus de précurseur dans le milieu, **P0,5**, on améliore sensiblement la cristallisation de l'oxyde hydraté formé et une faible quantité de brookite cristallise conjointement (pics vers 25,5 et 30,7°2θ). Enfin, pour de grandes concentrations en précurseur (**P2,5** à **P10**), l'anatase se forme avec un haut taux de cristallinité (triplet caractéristique vers 37,8°2θ). **P2,5** comporte encore quelques traces de brookite (léger pic vers 30,7°2θ).

En résumé, selon les quantités initiales en TTIP, on forme de l'oxyde de titane hydraté (faible concentration en TTIP) puis la phase brookite apparait, enfin, pour des quantités élevées en TTIP, on obtient de l'anatase.

Les diffractogrammes des échantillons **P1** à **P10** ont permis de tirer des informations sur la taille des cristallites, voir **tableau III.5** ci-dessous, selon la même méthode que pour la série **H** (affinement Rietveld). La simulation de **P2,5** a été effectuée sans tenir compte de la brookite, présente en trop faible quantité.

Code Formulation	Composition (%m)		Diamètre moyen des cristallites (nm)		Masse volumique théorique ($g.cm^{-3}$)
	Anatase	Brookite	Anatase	Brookite	
P1	0	≈ 100	/	41	4,12
P2,5	≈ 100	traces	32	/	3,89
P5	100	0	22	/	3,89
P10	100	0	27	/	3,89

*Tableau III.5 : Composition et taille moyenne des cristallites des échantillons de la série **P** suffisamment cristallisés.*

Le diamètre moyen des cristallites reste inférieur à 50 nm, diamètres sensiblement inférieurs à ceux calculés pour la série **H** (**partie III.B-2**).

C-3. Analyses morphologiques des poudres de la série P

La **figure III.9** présente les clichés MEB des poudres représentatives de la série **P**.

Description des clichés MEB :

Les échantillons **P0,1** (**figure III.9a**) et **P0,5** (**figure III.9b**) sont constitués de grosses particules (> 1 µm) à l'aspect plus ou moins exfolié. L'échantillon **P0,5** (**figure III.9c**) présente également des agglomérats de nano-aiguilles. La **figure III.9d** est le cliché de l'échantillon **P1**, riche en particules allongées, parfois liées en fagots. L'échantillon **P2,5** (**figure III.9e**) est composé de particules quasi-

sphériques ainsi que d'agglomérats de ces dernières. La formulation **P5**, présentée à la **figure III.9f** (également représentative de l'échantillon **P10**) est riche en petites particules quasi-sphériques. A noter que pour l'échantillon **P10**, certaines particules quasi-sphériques paraissent légèrement plus allongées que celles de **P5**.

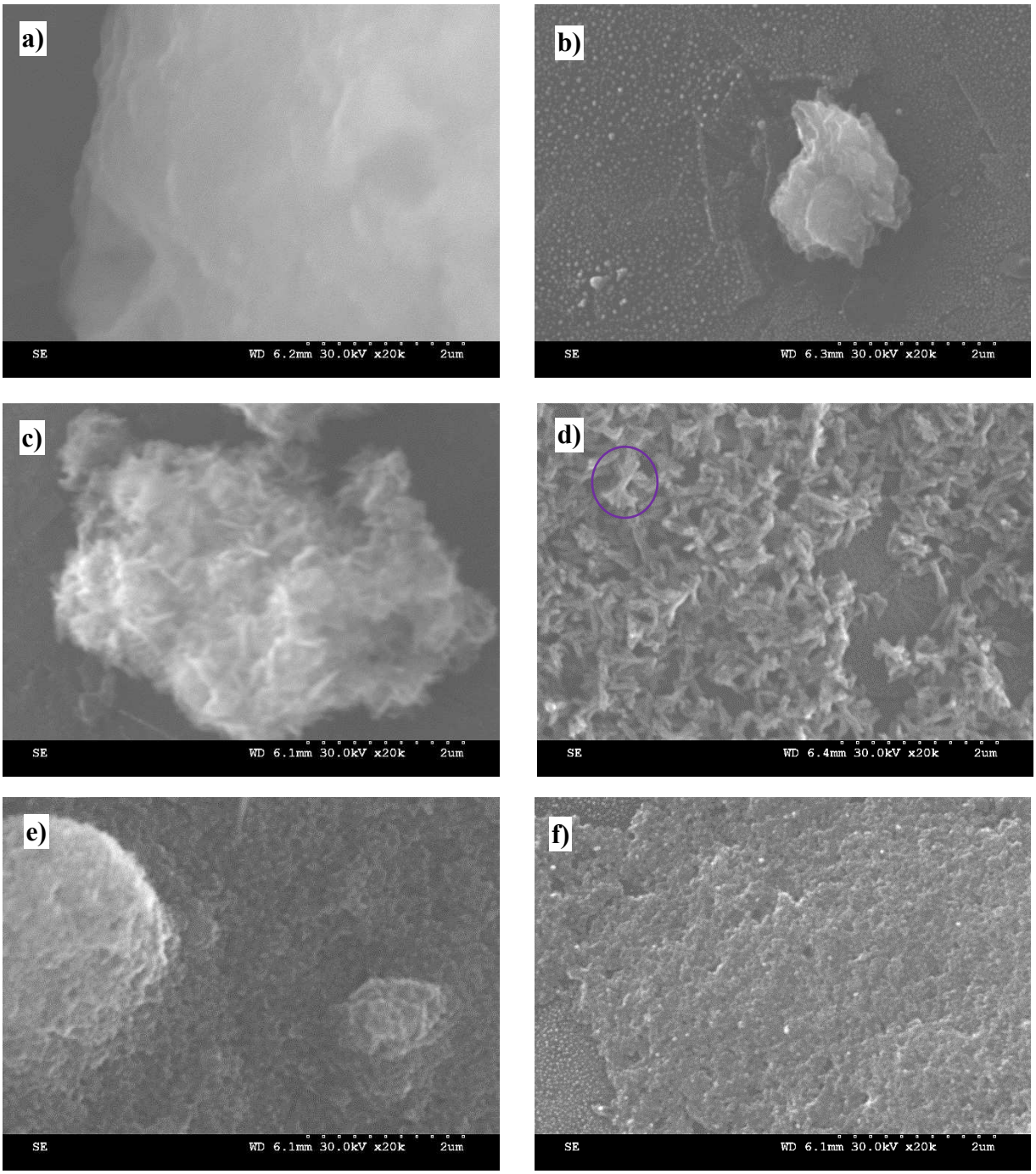


*Figure III.9 : Clichés MEB représentatifs des poudres de la série **P**, grossissement x20 000 : a) **P0,1**, b) et c) **P0,5**, d) **P1**, e) **P2,5** et f) **P5**, représentatif de **P10**.*

Interprétations :

Les hypothèses avancées lors de l'étude des clichés MEB de la série **H** (**partie III.B-3**) sont confortées avec cette série **P** : ***les grosses particules, très claires sur les clichés, correspondent à la phase d'oxyde hydraté dont l'avancement de la cristallisation accentue l'aspect exfolié (P0,1 et P0,5). Les agglomérats d'aiguilles seraient de l'oxyde hydraté bien cristallisé (P0,5), les particules allongées correspondent à la brookite (P1) et les particules quasi-sphériques à l'anatase (P2,5 à P10).***

Comparativement à la série **H**, les particules des échantillons de cette série **P** apparaissent plus homogènes en taille (clichés MEB) ; les tailles mesurées à partir des clichés de la série **P** sont reportées dans le **tableau III.6**.

Code Formulation	Tailles mesurées (nm)	Moyenne (nm)	Médiane (nm)	Mode (nm)	Morphologie
P1	180-650 x 40-110	350 x 65	330 x 60	≈ 415 x 50	Allongée
P2,5	40-115	65	60	≈ 50	Quasi-sphérique
P5	20-85	50	50	≈ 45	Quasi-sphérique
P10	30-120	55	55	≈ 50	Quasi-sphérique

Tableau III.6 : Résultats de mesure de la taille des particules des échantillons P1 à P10 à partir des clichés MEB (40 mesures minimum).

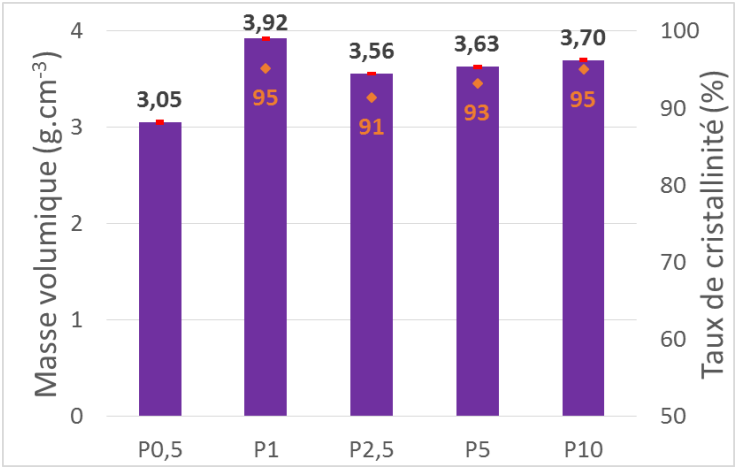
D'une manière générale, les particules d'anatase (quasi-sphériques) ont un diamètre inférieur à 60 nm. Il semble que l'échantillon **P5** possède les particules les plus fines et les moins dispersées en taille. Cela est en accord avec les tailles des cristallites issues des diffractogrammes (**tableau III.5**). ***L'échantillon P1 (brookite) est composé de particules allongées qui mesurent environ 350 x 65 nm.***

C-4. Mesure de la masse volumique de la série P - Détermination du taux de cristallinité

Le **graphique III.3** rassemble les mesures des masses volumiques (pycnométrie hélium) des échantillons de la série **P**, associées au taux de cristallinité de ces poudres (calculé à partir des masses volumiques théoriques définies dans la **partie III.C-2**). L'échantillon **P0,1** n'a pu être mesuré correctement, pour les mêmes raisons que celles évoquées pour la série **H** (**partie III.B-4**).

L'échantillon **P0,5**, constitué de brookite et d'oxyde hydraté, présente une masse volumique intermédiaire d'environ 3 $g.cm^{-3}$. L'échantillon **P1** est le plus dense, avec une masse volumique de 3,92. Nous avons pu vérifier qu'il est constitué de brookite très bien cristallisée, dont la masse volumique théorique (4,12 $g.cm^{-3}$) est supérieure à celle de l'anatase (3,89 $g.cm^{-3}$) ; il n'est donc pas étonnant d'observer que sa masse volumique est la plus haute. C'est, de plus, l'échantillon le mieux cristallisé de cette série **P**. ***La masse volumique des échantillons constitués d'anatase (P2,5 à P10) augmente avec***

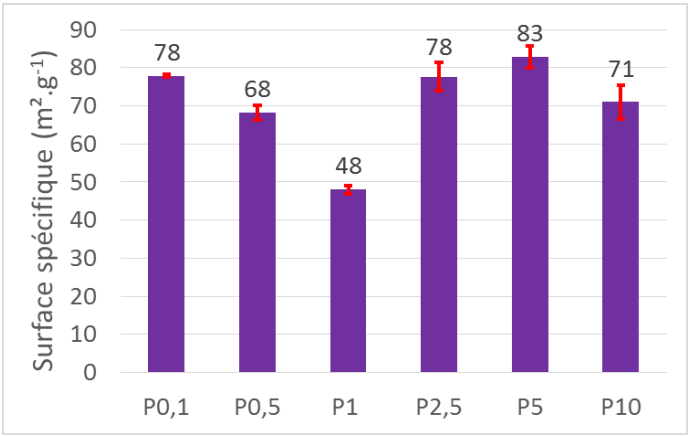
la quantité de précurseur employé dans la formulation ; ainsi ces échantillons présentent un taux de cristallinité croissant qui reste toujours supérieur à 90 %.



*Graphique III.3 : Masses volumiques mesurées pour les échantillons de la série **P** ; les losanges (et chiffres associés) oranges représentent les taux de cristallinité calculés pour les échantillons **P1** à **P10**. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.*

C-5. Détermination de la surface spécifique B.E.T. de la série P

Les valeurs de surface spécifique B.E.T. des échantillons de la série **P**, mesurées par la méthode d'adsorption « un point » sont données dans le **graphique III.4**.



*Graphique III.4 : Résultats de mesure de la surface spécifique des échantillons de la série **P**. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.*

Tous les échantillons de cette série présentent une surface spécifique très haute. Elle est de l'ordre de 70 à 80 $m^2.g^{-1}$, mis à part pour l'échantillon P1, qui est le plus cristallisé (brookite) et qui présentent une surface spécifique de 48 $m^2.g^{-1}$

Les hydrates (**P0,1** et **P0,5**) ont une grande surface spécifique, liée à la nature stratifiée de ces oxydes, ce qui a déjà été constaté dans l'étude précédente (série **H** - **partie III.B-5**). En revanche, comme la taille de leurs particules sont plus faibles, les échantillons **P2,5** à **P10** (S_{BET} = 70 à 80 $m^2.g^{-1}$), très bien

cristallisés en anatase, présentent des surfaces spécifiques supérieures à celles des échantillons d'anatase de la série **H** (S_{BET} = 34 à 41 $m^2.g^{-1}$).

C-6. Analyses thermiques de la série P

La **figure III.10**, ci-dessous, présente les résultats de mesure d'ATG des échantillons de la série **P**.

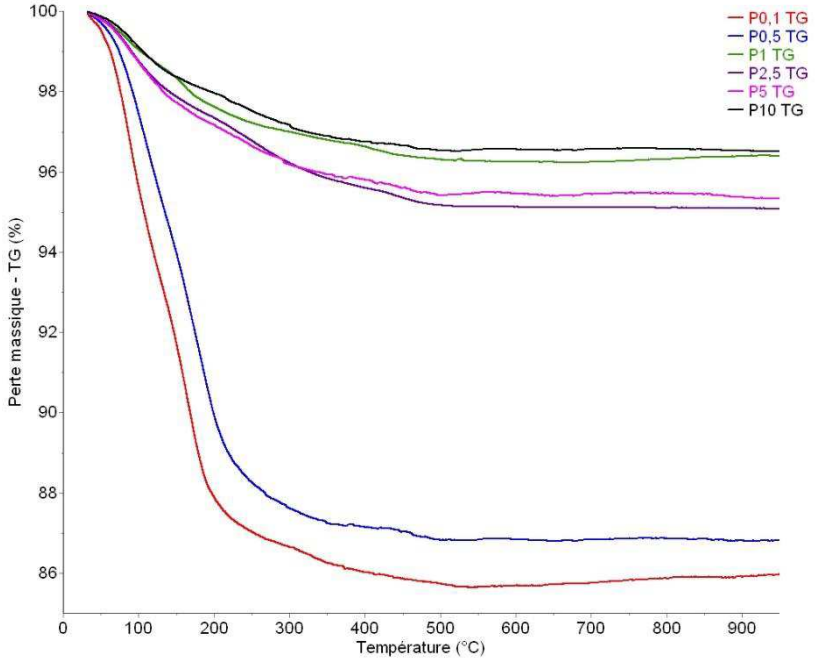


*Figure III.10 : Résultats ATG des échantillons de la série **P**, mesurés de 30°C à 950°C, sous air, avec une vitesse de chauffe de 10°C.min^{-1}.*

Comme pour la série **H** (**partie III.B-7**)**,** les échantillons constitués d'oxyde hydraté de titane (peu cristallisés), perdent beaucoup de masse (14 et 13% respectivement pour **P0,1** et **P0,5**). Les échantillons très bien cristallisés, **P1** à **P10**, conservent, en revanche, plus de 95% de leur masse à 950°C (perte de 5 à 3,5 %m). Enfin, la masse de tous les échantillons se stabilise vers 550°C.

C-7. Conclusions sur la série P

Cette étude (série P) montre qu'il est souhaitable de travailler avec des quantités de TTIP supérieures ou égales à celle de l'article de référence pour former les phases cristallines du TiO_2. Nous sommes parvenus à produire de plus grandes quantités de poudres, très bien cristallisées (> 90%), en anatase ou en brookite. ***L'évolution de l'oxyde obtenu en fonction de la quantité de précurseur en solution suit cet ordre : oxyde hydraté de titane puis brookite et enfin, anatase (dont la cristallinité et la densité augmentent avec la quantité de TTIP).***

Avec de faibles teneurs en TTIP dans la solution hydro-alcoolique, l'oxyde hydraté se forme majoritairement car la teneur en ions hydroxydes y est trop importante, ce qui provoque, sans doute, une

condensation hétérogène et trop rapide : des portions de polymère inorganique s'organisent en un réseau aléatoire, difficile à cristalliser durant le traitement hydrothermal modéré. Comme présenté dans les conclusions concernant la série **H** (**partie III.B-8**), la cristallisation de cette phase hydratée, et non de phase de TiO_2 peut également provenir d'une trop forte concentration en cations, stabilisant la structuration en strate des hydrates, dans les solutions élaborées avec peu de précurseur.

Sur le plan morphologique, cette série **P** a des points communs avec la série **H**. Les particules d'hydrates sont grosses et présentent un aspect exfolié (**P0,1**) qui s'accentue avec la cristallisation de cette phase, jusqu'à former des agglomérats de nano-aiguilles (**P0,5**). La brookite forme des particules allongées, lorsqu'elle est bien cristallisée (**P1**), et l'anatase forme des quasi-sphères (**P2,5** à **P10**).

Les poudres de TiO_2 formées dans cette série P offrent une surface spécifique quasi doublée et des tailles de particules inférieures à celles obtenues dans la série H. En effet, les particules constituant ces poudres ont une taille de l'ordre de 50-60 nm pour les particules d'anatase (**P2,5** à **P10**) et de 350 x 65 nm pour la brookite (**P1**) ce qui confère une surface spécifique élevée pour les poudres d'anatase (70 à 80 $m^2.g^{-1}$) et convenable pour la brookite (environ 50 $m^2.g^{-1}$, ce qui est du même ordre que le **P25** de Degussa).

Enfin, aucun pic exothermique n'a été observé sur les courbes ATD des échantillons **P5** et **P10** (non montrées) ce qui pourrait être le signe d'un retard à la transformation en rutile, apporté par la faible taille des cristallites de ces poudres.

D. Étude de l'impact de la quantité d'éthanol

D-1. Description des essais de la série E

Cette série d'essais (série **E**) vise à étudier l'impact de la quantité d'alcool sur les propriétés de la poudre obtenue. En effet, il est connu que les alcoxydes en solution avec un alcool, d'une autre nature, peuvent effectuer des échanges de ligands, menant à un composé du type $Ti(O^iPr)_x(OEt)_{4-x}$, dans notre cas. Ces échanges, modifiant la nature des ligands du titane, vont impacter les vitesses relatives des réactions d'hydrolyse et de condensation, lors de l'étape sol-gel [75]. En effet, l'électrophilicité et l'encombrement stérique de ces deux groupements alcoxy sont différents. Nous pouvons donc supposer que l'ampleur de cet échange peut être impacté par la quantité d'éthanol employé dans la formulation, d'où l'étude de cette série. Les formulations étudiées sont présentées dans le **tableau III.7**. La codification est la suivante : la lettre E désigne cette étude sur la quantité d'**E**thanol utilisée dans la solution initiale et le nombre qui suit représente la quantité molaire d'éthanol employée pour une mole de TTIP.

Les paragraphes suivants présentent les caractérisations des poudres obtenues en faisant varier la quantité d'éthanol.

Code Formulation	Quantités molaires (mol)						Rapport molaire $Ti(O^iPr)_4$:TMAOH:NaOH:EtOH:H_2O_{Total}
	$Ti(O^iPr)_4$	TMAOH	NaOH	EtOH	$H_2O_{Ajouté}$	H_2O_{Total}	
E0,5	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	**0,005**	2,775	2,96	1:0,25:0,25:0,5:296
E5	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	**0,05**	2,775	2,96	1:0,25:0,25:5: 296
E25	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	**0,25**	2,775	2,96	1:0,25:0,25:25: 296
E50	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	**0,5**	2,775	2,96	1:0,25:0,25:50: 296
E100	0,01	$2,5.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	**1**	2,775	2,96	1:0,25:0,25:100: 296

Tableau III.7 : Codification et compositions des formulations fixées pour étudier l'influence de la quantité d'éthanol sur les propriétés des poudres formées.

D-2. Phases cristallines et morphologie de la série E

La détermination des phases cristallines qui composent les échantillons de la série **E** a été réalisée par mesure de la diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont présentés à la **figure III.11**.

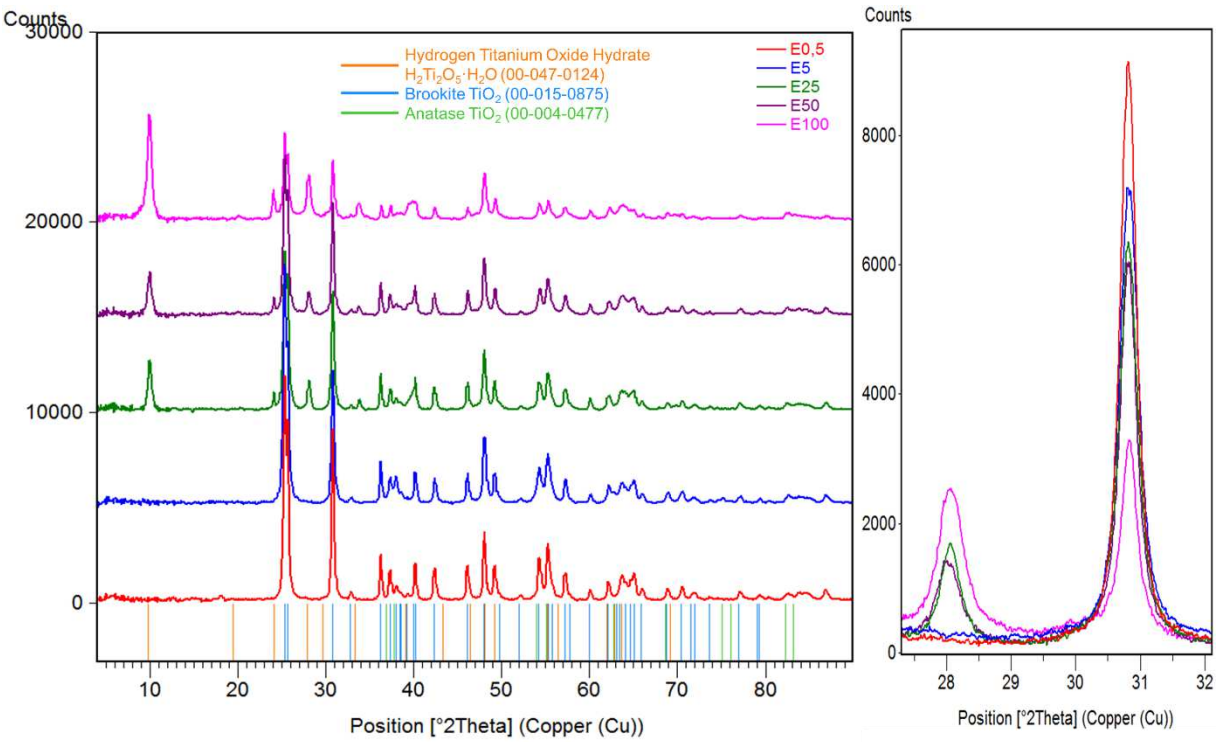


Figure III.11 : A gauche, diffractogrammes des échantillons de la série E. A droite, zoom au niveau d'un pic caractéristique de la brookite (environ 30,8°2θ) ainsi que d'un pic de la phase d'oxyde hydraté de titane (environ 28°2θ).

Les poudres issues de formulations pauvres en éthanol sont très bien cristallisées. **E0,5** cristallise sous forme de brookite et **E5** présente principalement de la brookite associée à une faible quantité d'anatase. La présence d'anatase est observable grâce à la modification des intensités respectives des pics entre 37 et 39°2θ (pour la brookite leur intensité diminue avec l'augmentation de l'angle de diffraction alors que pour l'anatase, le pic vers 38°2θ est le plus intense et les pics, de part et d'autre de ce dernier, le sont moins) ainsi que la présence d'une faible réflexion vers 75°2θ.

Avec l'augmentation de la quantité d'éthanol dans la formulation (E25 à E100), on forme une poudre mixte d'oxyde hydraté de titane (pic vers 9,8°2θ) et de brookite. La teneur en phase hydratée augmente, au détriment de la brookite, avec l'augmentation de la quantité d'éthanol dans la formulation ; ceci est observable sur la partie droite de la **figure III.11** où les pics vers 28°2θ (plan 310) et vers 30,8°2θ correspondent à la phase d'oxyde hydraté et à la brookite respectivement.

Les diffractogrammes des échantillons **E0,5** et **E5** ont été affinés, les résultats obtenus concernant leur composition et la taille des cristallites sont présentés dans le **tableau III.8**. Les résultats concernant la composition de **E5** peuvent être légèrement erronés du fait de la très faible quantité d'anatase présente dans cet échantillon et de la superposition des pics théoriques de l'anatase et de la brookite. La taille des cristallites de brookite y est supérieure à ceux de l'anatase.

Code Formulation	Composition (%m)		Diamètre moyen des cristallites (nm)		Masse volumique théorique ($g.cm^{-3}$)
	Anatase	Brookite	Anatase	Brookite	
E0,5	0	100	/	57	4,12
E5	≈ 20	≈ 80	37	50	4,07

Tableau III.8 : Composition et taille moyenne des cristallites des échantillons de la série E dont les diffractogrammes sont simulables.

Les clichés MEB, représentatifs des échantillons de la série **E** sont présentés à la **figure III.12** *(les points clairs visibles sur tous les clichés proviennent d'une pollution du support carboné).*

Description des clichés MEB :

L'échantillon **E100** (**figures III.12a et III.12b**) présente de grosses particules à l'aspect très exfolié, conjointement à d'autres, qui semblent composées de nano-feuillets ou de nano-aiguilles. Les échantillons **E50** et **E25** sont très similaires, ils sont composés de grosses particules qui ont l'air composées de feuillets (**figure III.12c**) ainsi que de particules isolées et de petits « fagots » de ces mêmes particules (voir cercles verts - **figures III.12d et III.12e**). Ces particules ont une morphologie très irrégulière pour **E50** (**figure III.12d**) mais s'affinent dans l'échantillon **E25**, dans lequel elles présentent une morphologie allongée (**figure III.12e**). Les échantillons **E5** et **E0,5** sont semblables (**figure III.12f**), ils présentent des particules de morphologie allongée ; certaines particules quasi-sphériques ont également été observées pour **E5** mais elles sont très difficilement distinguables des particules allongées.

Interprétations :

Les particules en apparence composées de feuillets (E50 et E25) correspondent à la forme hydrate et les particules isolées forment la brookite. L'observation de cette série **E**, semble confirmer que les « fagots» des **figures III.12d et III.12e** représentent une étape intermédiaire de la formation des

particules allongées composées de brookite (**E50** à **E0,5**). ***Les quelques particules quasi-sphériques observées dans l'échantillon E5 correspondent, par déduction, à l'anatase.*** Ces particules de dioxyde de titane cristallisé présentent toujours une surface et une morphologie quelque peu irrégulières.

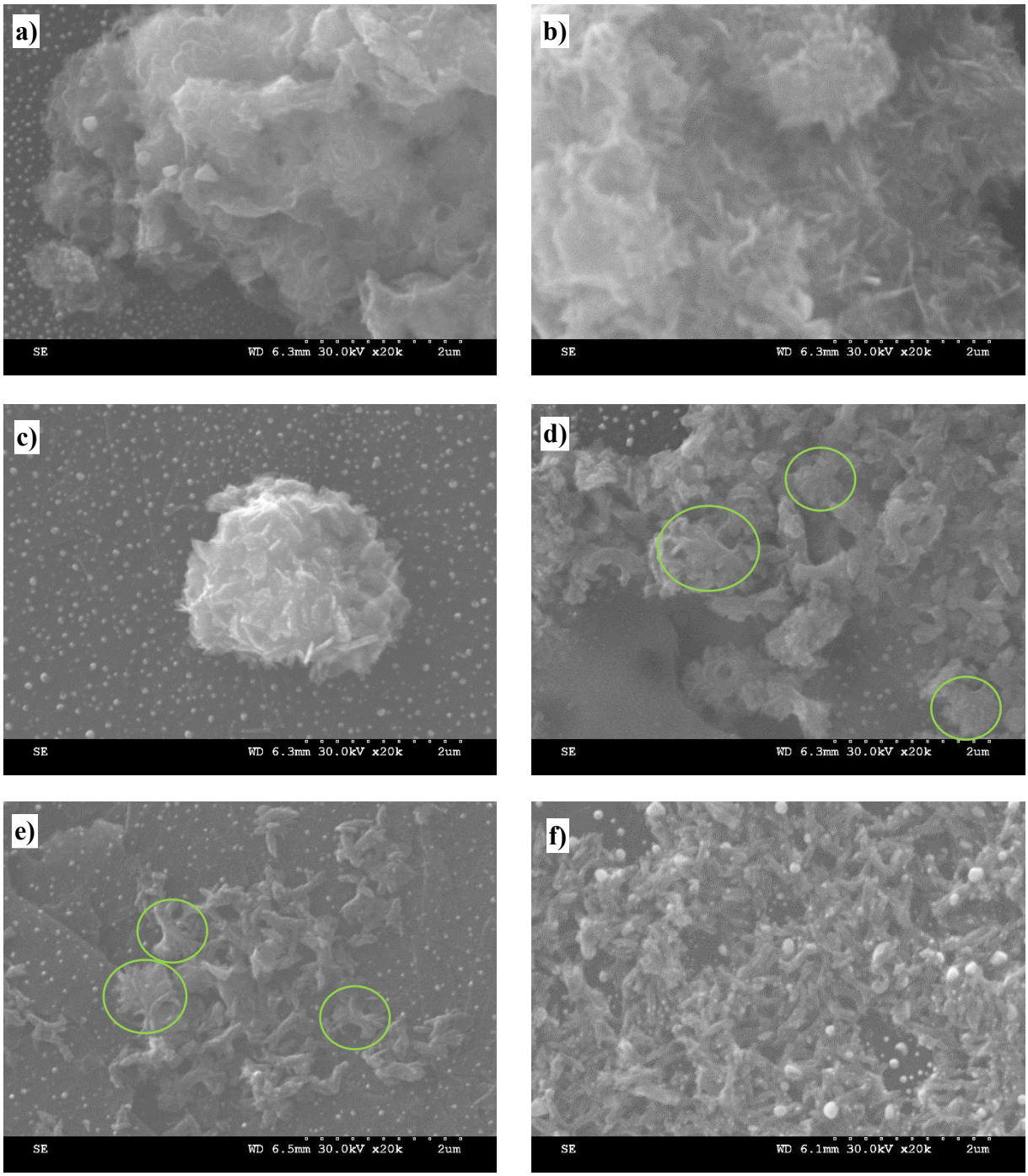


Figure III.12: Clichés MEB représentatifs des poudres de la série E, grossissement x20 000 : a) et b) E100, c) et d) E50, e) E25 et f) E0,5 représentatif de l'échantillon E5.

La **figure III.13**, ci-dessous, correspond à un cliché MEB de l'échantillon **E50**, deux catégories de « fagots » sont observables :

- Des « fagots » constitués de « branches épaisses », relativement linguiformes, reliés à leur centre (cercles verts - **figure III.13**), comme ceux qui sont visibles dans les clichés des **figures III.12d et III.12e**.

- Des « fagots » constitués de « branches fines » semblables à des oursins (cercle noirs- **figure III.13**).

Ces seconds types de fagots peuvent correspondre à une étape préliminaire aux premiers, ou à une morphologie particulière adoptée par l'oxyde hydraté de titane, dans cette formulation.

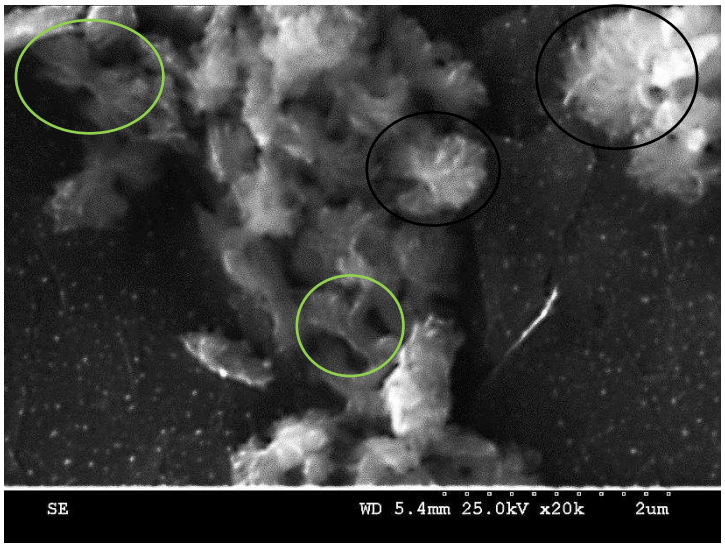


*Figure III.13 : Cliché MEB de l'échantillon **E50** (grossissement x20 000).*

Les clichés MEB des échantillons **E0,5** à **E25** ont été utilisés pour estimer la taille des particules de ces échantillons ; les résultats sont indiqués dans le **tableau III.9**. Très peu de particules quasi-sphériques ont été observées pour l'échantillon **E5** et ces dernières sont difficilement distinguables des particules allongées ; de ce fait, les résultats sont donnés à titre d'indication mais reposent sur peu de mesures.

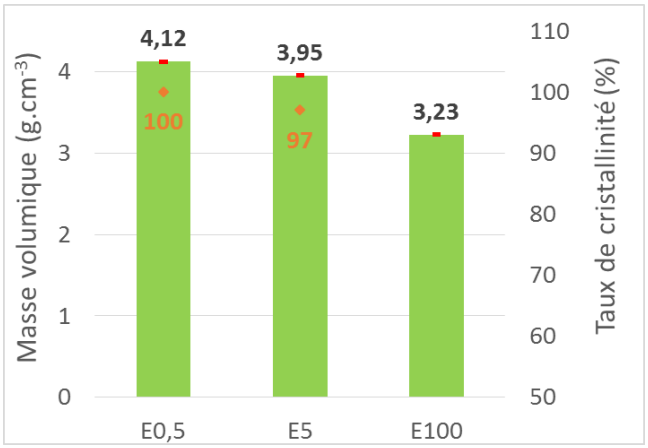
Code Formulation	Particules allongées				Particules quasi-sphériques		
	Tailles mesurées (nm)	Moyenne (nm)	Médiane (nm)	Mode (nm)	Tailles mesurées (nm)	Moyenne (nm)	Médiane (nm)
E0,5	200-650 x 30-185	350 x 90	350 x 85	≈ 340 x 80	/	/	/
E5	125-400 x 30-70	215 x 50	205 x 50	≈ 210 x 55	60 - 150	110	115
E25	300-650 x 60-220	460 x 125	425 x 125	≈ 420 x 130	/	/	/

*Tableau III.9 : Résultats de mesure de la taille des particules des échantillons **E0,5** à **E25**, à partir des clichés MEB : 40 mesures minimum, sauf pour les particules quasi-sphériques (17 mesures).*

Les tailles de particules de brookite mesurées suivent les tendances issues des diffractogrammes et sont légèrement plus grandes que ce qui a été observé pour les séries H et P (parties III.B-3 et III.C-3 respectivement).

D-3. Taux de cristallinité et surface spécifique B.E.T. de la série E

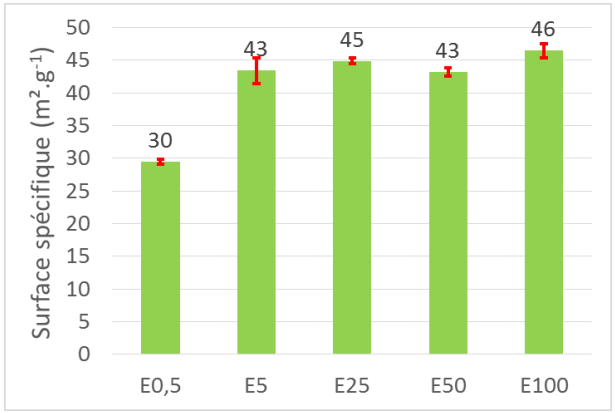
Le **graphique III.5** présente les masses volumiques, mesurées par pycnométrie hélium, des échantillons de la série E ainsi que le taux de cristallinité, calculé pour les échantillons E0,5 et E5. Les échantillons E25 et E50 n'ont pu être mesurées du fait d'une trop faible quantité de poudre.



Graphique III.5 : Les histogrammes verts représentent les masses volumiques mesurées pour les échantillons de la série E ; les losanges oranges (ainsi que les chiffres de la même couleur) représentent les taux de cristallinité calculés pour les échantillons E0,5 et E5. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.

Les masses volumiques mesurées diminuent (de E0,5 à E100) avec l'augmentation de la quantité d'éthanol, à cause des proportions croissantes d'oxyde hydraté dans ces échantillons. ***Les échantillons E0,5 et E5, ne présentant pas de phase hydratée, sont très bien cristallisés (100 et 97% respectivement).***

Les valeurs de surface spécifique des échantillons de la série E sont présentées dans le **graphique III.6**.



Graphique III.6 : Résultats de mesure de la surface spécifique des échantillons de la série E. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.

Quelle que soit la quantité d'éthanol employée, la valeur de surface spécifique de la poudre obtenue demeure autour de 45 $m^2.g^{-1}$ (sauf pour E0,5, entièrement cristallisé : 30 $m^2.g^{-1}$). Les poudres

de cette série, contrairement à celles des séries **H** et **P** (voir **parties III.B-5 et III.C-5**, respectivement), ne présentent pas une très haute surface spécifique quand ils sont composés d'oxyde hydraté de titane bien cristallisé (**E25** à **E100**).

D-4. Analyses thermiques de la série E

Le comportement des échantillons très bien cristallisés (**E0,5** et **E5**) ne diffère pas des autres séries étudiées : faible perte massique à 950°C (environ 2 %). Les échantillons moins bien cristallisés et/ou comprenant de l'oxyde hydraté de titane, perdent d'autant plus de masse que la quantité d'éthanol employée dans leur formulation est importante ; à savoir, 5,5, 6 et 9 % pour **E25**, **E50** et **E100** respectivement. Les pertes massiques se stabilisent vers 500-550°C et la majeure partie de la perte de masse s'effectue avant 250°C (perte de l'eau libre, de l'eau intercalée entre les strates des oxydes hydratés ainsi que l'élimination des groupements hydroxydes de surface).

D-5. Conclusions sur la série E

Cette série d'expérience, liée à la quantité d'éthanol en solution, a permis de mettre en avant qu'une quantité trop importante de solvant mène à des phases mixtes de brookite et d'oxyde hydraté de titane (E25 à E100). En revanche, une quantité moindre en éthanol est souhaitable pour obtenir des poudres finales bien cristallisées en brookite (E0,5), voire avec une faible proportion d'anatase (E5). Les poudres (**E0,5** et **E5**) sont alors denses, très bien cristallisées (≥ 97%) et présentent une surface spécifique convenable (du même ordre que le **P25** de Degussa). La raison de l'apparition de la phase anatase dans l'échantillon **E5** n'est pas claire. L'observation des diffractogrammes et les mesures de masse volumique permettent, en tout cas, de mettre en évidence que lorsque la quantité d'éthanol augmente, la proportion de brookite diminue au profit de la formation d'oxyde hydraté de titane.

Une dissolution trop forte des agents formateurs de réseau (eau et bases) par l'éthanol, lors de l'étape d'addition, semble influer sur la formation des polymères inorganiques et leur comportement vis-à-vis du traitement hydrothermal : si l'étape d'hydrolyse est incomplète, il reste des groupements alcoxydes autour du titane qui, comme discuté précédemment, rendent plus difficile la formation de l'oxyde de titane. De plus, l'augmentation de la quantité d'éthanol favorise les réactions d'échange de ligands (Ti-O^{i}Pr + EtOH ➔ Ti-OEt + ^{i}PrOH) ce qui modifie les mécanismes de l'étape sol-gel. Un autre aspect est que la forte augmentation de la proportion d'éthanol modifie grandement la composition de la solution hydrothermale, qui peut alors, ne plus présenter la même aptitude à dissoudre le précurseur amorphe, lors du traitement hydrothermal. Enfin, une autre différence concerne la pression autogène qui a été évaluée à environ 12 bars, en considérant l'autoclave uniquement remplie d'éthanol, au lieu de 6,6 bars pour la plupart de nos synthèses, pour lesquelles la solution est majoritairement constituée d'eau.

Les particules de brookite les plus fines sont observées pour l'échantillon E5. Les autres échantillons présentent des particules relativement grandes par rapport aux autres séries étudiées.

En ce qui concerne la morphologie, cette série confirme la forme allongée des particules de brookite (**E0,5** et **E5**). Il semblerait que la brookite se forme à partir de particules plus grandes, les « fagots » (particules allongées reliées par leur centre ou parfois par leur extrémité), qui se sépareraient pour former les particules de brookite cristallisées (**E0,5** à **E50**). Les particules qui semblent constituées de nano-feuillets ou de nano-aiguilles ainsi que les particules d'aspect très exfolié (**E100**) correspondent à l'oxyde hydraté plus ou moins cristallisé. Il subsiste, en revanche, un doute quant à la composition des « oursins » (**E50**). Aux vues de ces diverses populations intermédiaires, il est difficile de poser un mécanisme chronologique de formation et/ou d'identifier les « fagots » ou particules d'hydrate qui mènent réellement la formation des particules de brookite.

E. Étude de l'impact de la quantité d'ions hydroxydes (HO^-)

E-1. Description des essais de la série HO

Nous savons que la teneur en base a un effet sur les réactions sol-gel et hydrothermales. Lors des processus sol-gel, les conditions basiques favorisent la formation de chaînes polymériques plus courtes mais très réticulées [1]. Ce mécanisme est favorisé par la perte d'un proton des groupements hydroxydes liés au cation métallique, qui exalte leur nucléophilie (forme $M\text{-}O^-$ au lieu de M-O-H) et facilite les réactions de condensation en milieu de chaîne (parallèlement aux réactions d'hydrolyse basique). On obtient alors des particules amorphes qui peuvent encore contenir des ligands alcoxydes non hydrolysés, éliminés lors du traitement hydrothermal (porosités possibles des poudres finales), si ce dernier est adapté.

La série **HO** présentée ici concerne l'étude de l'impact de la quantité d'ions hydroxyde sur les poudres obtenues. Il est à noter que les bases employées amènent également des cations qui jouent un rôle, au cours du traitement hydrothermal, en termes d'orientation morphologique par adsorption sur certaines facettes des cristallites en formation [31], [67], entre autres. Ces deux paramètres (teneur en ions hydroxydes et en cations) sont ici modifiés simultanément.

Les différentes formulations étudiées dans la série **HO** sont présentées dans le **tableau III.10**, ci-dessous. Dans ces essais, seul le rapport molaire TTIP/(TMAOH+NaOH) varie, en conservant un rapport TMAOH/NaOH de 1. La codification est la suivante : HO désigne le paramètre étudié c'est-à-dire la quantité d'anions $\mathbf{HO^-}$ et les nombres (x/x) désignent la quantité molaire de TMAOH/NaOH pour une mole de TTIP.

Compte-tenu de la haute concentration en bases nécessaire pour les échantillons **HO5/5** et **HO10/10**, leur préparation est quelque peu différente. Ainsi, **HO5/5** et **HO10/10** ont été formulés en employant, d'une part, une solution commerciale non diluée de TMAOH (25%m) ; d'autre part, la soude a été ajoutée sous sa forme anhydre (pastilles).

Code Formulation	Quantités molaires (mol)						Rapport molaire $Ti(O^iPr)_4$:TMAOH:NaOH:EtOH:H_2O_{Total}
	$Ti(O^iPr)_4$	TMAOH	NaOH	EtOH	$H_2O_{Ajouté}$	H_2O_{Total}	
HO0/0	0,01	**0**	**0**	0,17	2,89	2,89	1:0:0:17:289
HO0,1/0,1	0,01	**0,001**	**0,001**	0,17	2,82	2,89	1:0,1:0,1:17:289
HO0,25/0,25	0,01	**0,0025**	**0,0025**	0,17	2,71	2,89	1:0,25:0,25:17:289
HO0,5/0,5	0,01	**0,005**	**0,005**	0,17	2,53	2,89	1:0,5:0,5:17:289
HO1/1	0,01	**0,01**	**0,01**	0,17	2,16	2,89	1:1:1:17:289
HO5/5	0,01	**0,05**	**0,05**	0,17	0,75	2,89	1:5:5:17:289
HO10/10	0,01	**0,1**	**0,1**	0,17	1,37	2,89	1:10:10:17:289

Tableau III.10 : Codification et compositions des formulations fixées pour étudier l'influence de la quantité des solutions basiques sur les propriétés des poudres formées.

Les parties suivantes concernent la caractérisation de ces échantillons, obtenus en variant la quantité d'ions hydroxydes (et donc de cations) apportée à la formulation.

E-2. Diffraction des rayons X de la série HO - Détermination des phases cristallines

La **figure III.14** présente les diffractogrammes obtenus pour la série **HO**.

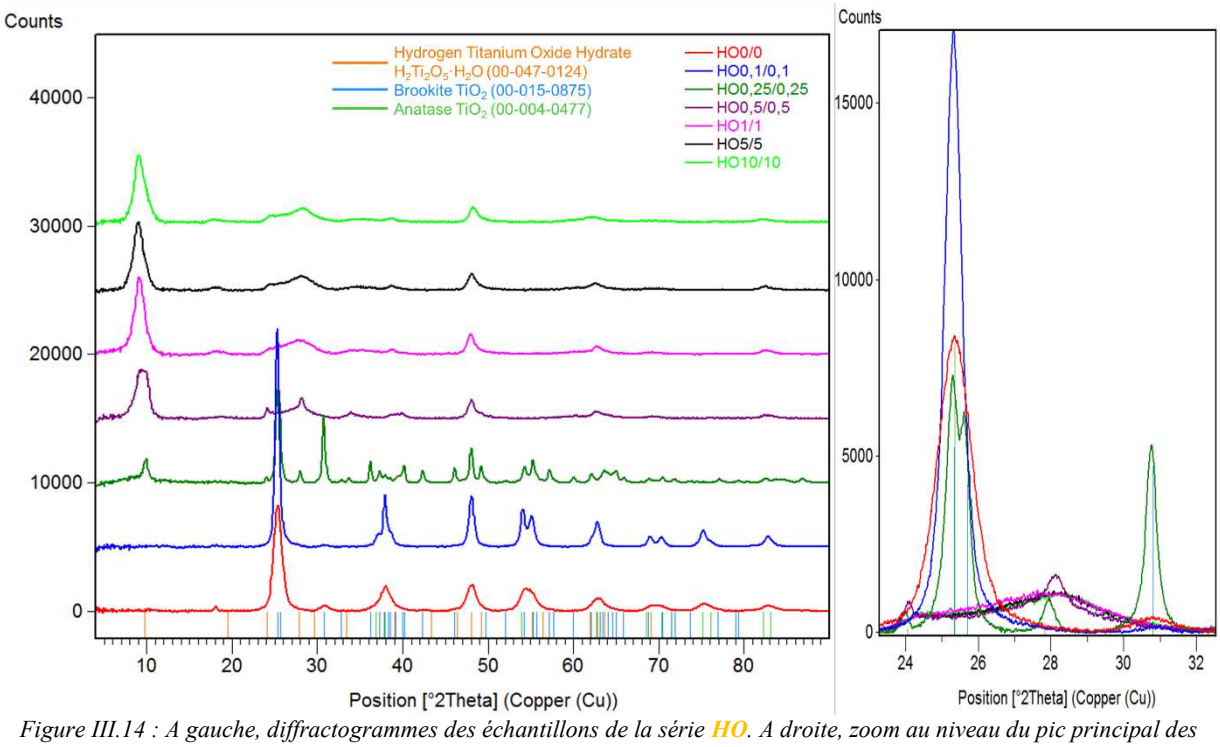


Figure III.14 : A gauche, diffractogrammes des échantillons de la série HO. A droite, zoom au niveau du pic principal des phases anatase et brookite (environ 25,5°2θ), d'un pic caractéristique de la brookite (environ 30,8°2θ) ainsi que d'un pic de la phase d'oxyde hydraté de titane (environ 28°2θ).

L'échantillon **HO0/0** est particulier puisque qu'il est obtenu sans base (ni minéralisateurs) ; il est composé d'anatase avec un peu de brookite (visible vers 30,8°2θ). L'observation du diffractogramme

semble indiquer une taille de cristallites relativement faible car les pics sont très larges. ***L'intérêt d'un léger apport en base est d'améliorer la cristallisation de l'échantillon*** : **HO0,1/0,1** forme également de l'anatase mieux cristallisée et/ou présentant des cristallites plus grands (l'intensité de ses réflexions est bien supérieure) et des traces de brookite.

L'augmentation de la quantité de bases introduite conduit à la formation d'une poudre mixte : **HO0,25/0,25** constituée de brookite et d'oxyde hydraté de titane. ***L'ajout d'une grande quantité de bases (HO0,5/0,5 à HO10/10) privilégie la formation de l'oxyde hydraté de titane.*** **HO0,5/0,5** est relativement peu cristallisé et la cristallinité s'amoindrit davantage à partir de **HO1/1**.

Les résultats de l'affinement des diffractogrammes de **HO0/0** et **HO0,1/0,1** sont donnés dans le **tableau III.11**. Le diffractogramme de **HO0,1/0,1** a été simulé sans considérer la phase brookite car elle est présente en trop faible quantité pour pouvoir en tirer des informations fiables. En ce qui concerne **HO0/0**, nous avons rencontré des difficultés à cause : de l'extrême largeur des pics, des nombreuses réflexions proches ou superposées de l'anatase et de la brookite et de la très faible quantité de brookite présente dans cet échantillon. L'ajustement (ainsi que les calculs qui en sont issus) n'est alors basé que sur très peu de pics, englobant plusieurs pics théoriques. Cela diminue grandement la fiabilité des résultats [12], en particulier pour la composition phasique et la taille calculée des cristallites de brookite (qui présente une erreur de près de 15% contre seulement 0,3% pour les particules d'anatase de cet échantillon).

Code Formulation	Composition (%m)		Diamètre moyen des cristallites (nm)		Masse volumique théorique ($g.cm^{-3}$)
	Anatase	Brookite	Anatase	Brookite	
HO0/0	≈ 79	≈ 21	12	≈ 35	3,94
HO0,1/0,1	≈ 100	traces	27	/	3,89

*Tableau III.11 : Composition et taille moyenne des cristallites des échantillons de la série **HO** dont les diffractogrammes sont simulables.*

La composition obtenue pour **HO0/0**, indiquée dans le tableau ci-dessus, est, de ce fait, quelque peu surestimée. ***Les tailles de cristallites des échantillons HO0/0 et HO0,1/0,1 sont très faibles (< 30 nm)***. En outre, comme suggéré par la largeur des pics du diffractogramme de **HO0/0**, ses cristallites d'anatase ont une taille d'environ 12 nm.

E-3. Morphologie des poudres de la série HO

La morphologie des échantillons de la série **HO** est présentée à la **figure III.15**.

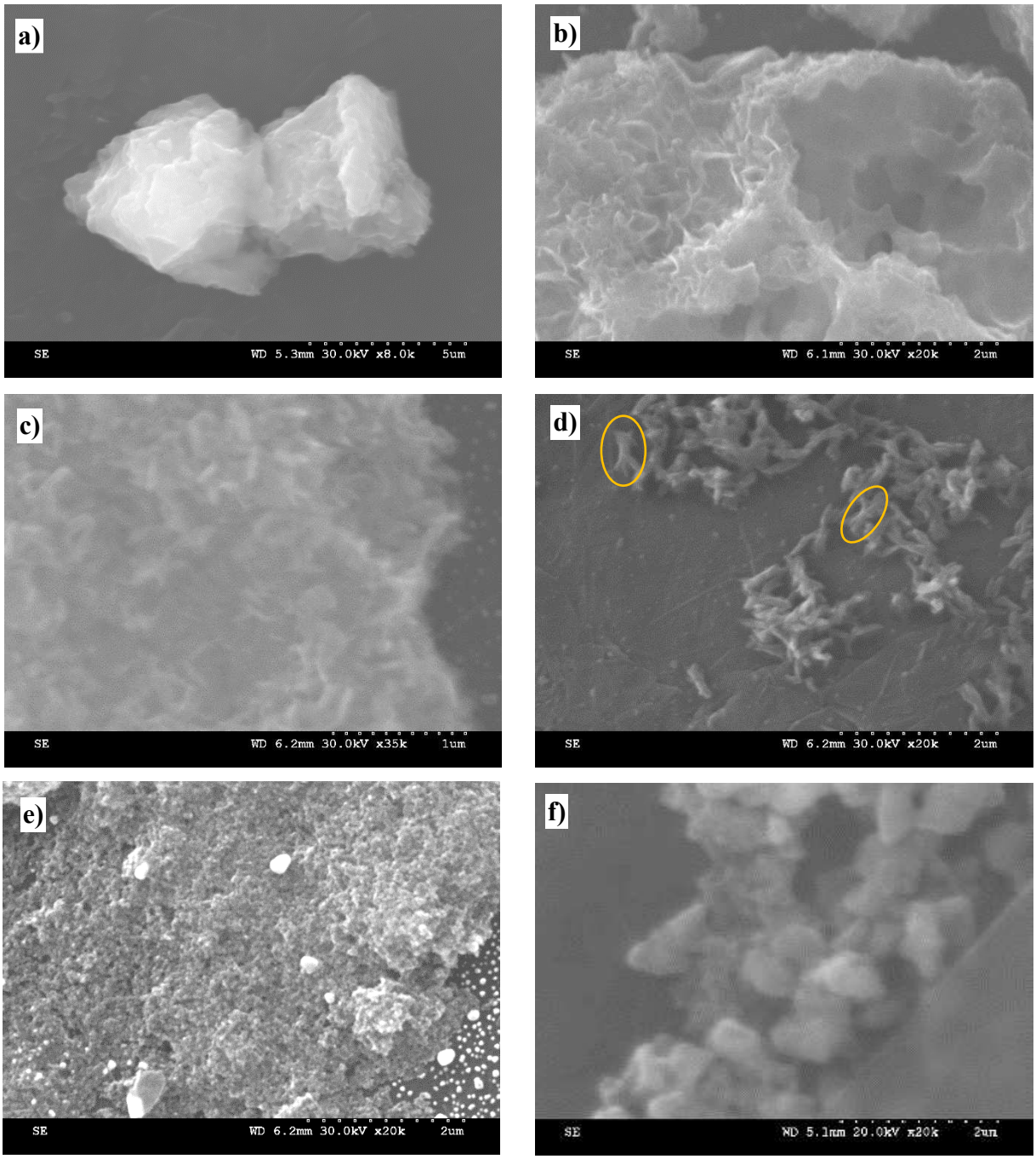


Figure III.15 : Clichés MEB représentatifs des poudres de la série HO, grossissement x20 000 : a) HO5/5, représentatif de HO10/10, b) HO1/1, représentatif de HO0,5/0,5, c) et d) HO0,25/0,25, e) HO0,1/0,1 et f) HO0/0.

Description des clichés MEB :

La **figure III.15a** est représentative des échantillons **HO5/5** et **HO10/10**, composés de grosses particules à l'aspect légèrement exfolié et dont la surface est rugueuse. **HO1/1** est composé de ce type de particules mais présente également des particules très exfoliées, *a priori* constituées de nano-feuillets ou de nano-aiguilles (**figure III.15b**). Quant à **HO0,5/0,5**, il est très majoritairement composé de ces agglomérats très exfoliés de nano-feuillets ou de nano-aiguilles. On observe sur le cliché à la **figure III.15b**, des porosités (sur la droite de l'image) qui pourraient provenir de la décomposition de groupements isopropoxy résiduels [77]. L'échantillon **HO0,25/0,25**, **figures III.15c et III.15d**, est

constitué de grosses particules, des agglomérats de nano-aiguilles, ainsi que de particules isolées de morphologie allongée et de « fagots » de ces dernières (voir cercles jaunes - **figure III.15d**). **HO0,1/0,1** est constitué de particules quasi-sphériques très fines (**figure III.15e**). Enfin, **HO0/0** est composé de particules isolées, sans morphologie particulière présentant une grande distribution en taille, ainsi que de beaucoup d'agglomérats de ces dernières (**figure III.15f**).

Interprétations :

Comme déjà cités dans les campagnes d'essais précédentes, les grandes particules d'aspect exfolié correspondent bien à l'oxyde hydraté de titane peu cristallisé (échantillons HO1/1 à HO10/10 - figure III.15a). En revanche, cette série permet de confirmer une hypothèse : les particules constituées de nano-feuillets ou de nano-aiguilles (figures III.15b et III.16) correspondent bien à de l'oxyde hydraté de titane bien cristallisé. En effet, ce sont les seules particules à être observées dans l'échantillon monophasique **HO0,5/0,5**. ***Comme on peut le voir sur la figure III.16, ces particules ressemblent fortement aux « oursins » de l'échantillon E50 de la série E (voir partie III.D-2).*** Le fait que l'échantillon **HO0,25/0,25** présente des particules de morphologie similaire (**figure III.15c**) confirme qu'il s'agit là d'oxyde de titane hydraté bien cristallisé, dont la morphologie spécifique pourrait être l'étape préliminaire à la formation de brookite. Comme pour les autres séries étudiées, les particules formées sont quelque peu irrégulières et la brookite (échantillon **H0,25/0,25** - **figure III.15d**) présente une morphologie allongée ; on observe également des « fagots » qui peuvent représenter une étape intermédiaire de formation.

L'anatase se présente sous forme de fines particules quasi-sphérique (échantillon HO0,1/0,1 - figure III.15e) en présence d'agents minéralisateurs (TMAOH et NaOH) ; en revanche, en l'absence de ces agents, la poudre obtenue est constituée de grosses particules agglomérées sans morphologie particulière (échantillon HO0/0 - figure III.15f). Cela met en évidence l'impact des solutions minéralisatrices sur la morphologie et la taille des particules.

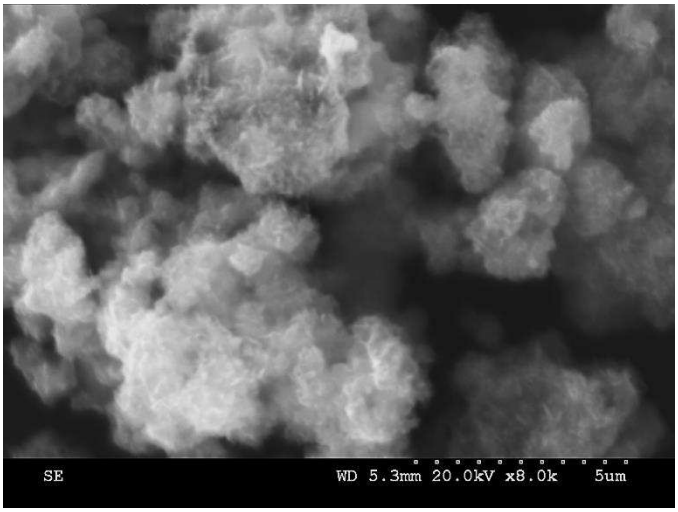


Figure III.16 : Cliché MEB de l'échantillon HO0,5/0,5, grossissement x8 000.

Le **tableau III.12**, ci-dessous, présente les tailles de particules mesurées à partir des clichés MEB des échantillons **HO0/0** à **HO0,25/0,25**.

Code Formulation	Tailles mesurées (nm)	Moyenne (nm)	Médiane (nm)	Mode (nm)	Morphologie
HO0/0	260-2245	800	710	≈ 700	Informe
HO0,1/0,1	20-80	45	40	≈ 45	Quasi-sphérique
HO0,25/0,25	250-750 x 50-190	460 x 110	460 x 110	≈ 450 x 100	Allongée

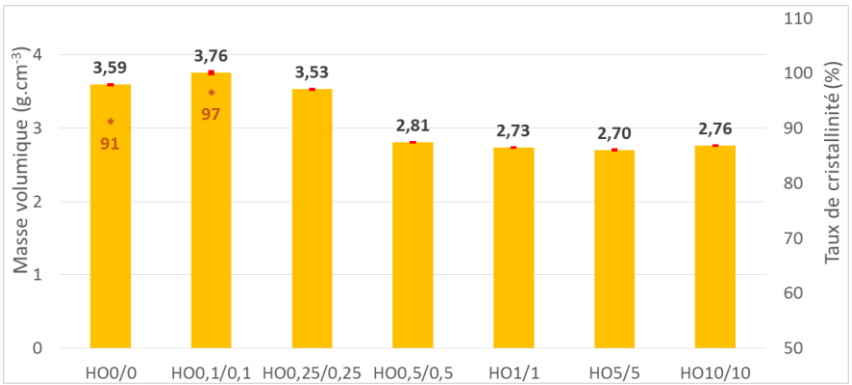
*Tableau III.12 : Résultats de mesure de la taille des particules des échantillons **HO0/0** à **HO0,25/0,25**, à partir des clichés MEB (50 mesures minimum).*

La taille des particules de brookite de l'échantillon **HO0,25/0,25** semble surestimée : cet échantillon comporte en réalité une quantité non négligeable de phase hydratée, laissant supposer que les particules de brookite ne doivent pas être entièrement formées. Il est ainsi probable que des « fagots » peu séparés aient été mesurés au lieu de particules seules.

Les particules de **HO0,1/0,1** présentent une taille très faible. De plus, elle est similaire à la taille de cristallites déterminée à partir des diffractogrammes (**tableau III.11**). Il semble donc que ces particules soient monocristallines. A l'inverse, les particules de l'échantillon **HO0/0** présentent une grande distribution en taille et la taille moyenne de ces particules est également très grande ; elles sont polycristallines.

E-4. Taux de cristallinité et surface spécifique B.E.T. de la série HO

Le **graphique III.7**, ci-dessous, présente la masse volumique (mesurée par pycnométrie hélium) ainsi que le taux de cristallinité (calculé) des échantillons de la série **HO**.



*Graphique III.7 : Les histogrammes jaunes représentent les masses volumiques mesurées pour les échantillons de la série **HO** ; les losanges oranges (ainsi que les chiffres de la même couleur) représentent les taux de cristallinité calculés pour les échantillons **HO0/0** et **HO0,1/0,1**. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.*

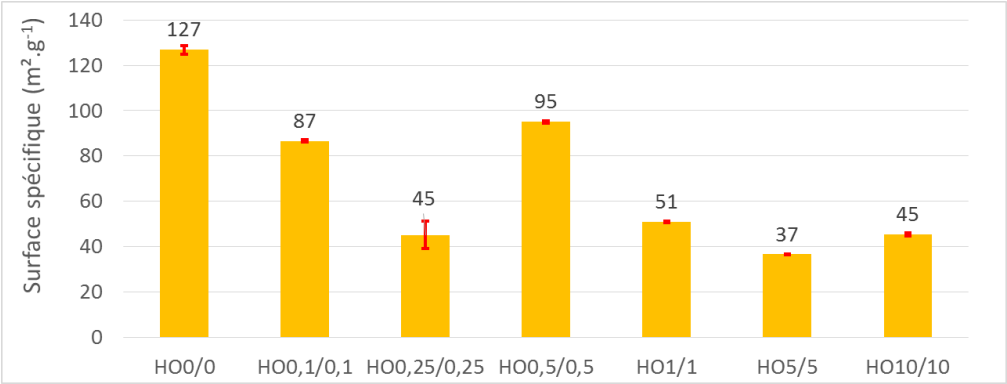
Une trop forte concentration en bases mène à des poudres de faible masse volumique (environ 2,7 g.cm^{-3}). C'est le cas des échantillons **HO0,5/0,5** à **HO10/10** qui sont des oxydes hydratés.

Une faible concentration en bases semble bénéfique pour améliorer la cristallinité : HO0,1/0,1 est un peu mieux cristallisé que l'échantillon exempt de bases HO0/0 (97% contre 91%). A titre

d'indication, du fait des incertitudes élevées quant à la teneur en brookite de cet échantillon, le taux de cristallinité a également été calculé en supposant cette poudre HO0/0 entièrement cristallisée en anatase, on obtient un taux de 92%.

La plage bénéfique pour la cristallinité, de la concentration en bases, semble restreinte car HO0,25/0,25 présente déjà une masse volumique inférieure, due à la formation d'oxyde de titane hydraté.

Le **graphique III.8** présente les résultats de mesure de la surface spécifique B.E.T. de la série HO.



Graphique III.8 : Résultats de mesure de la surface spécifique des échantillons de la série HO. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.

La surface spécifique n'est pas fonction de la quantité de base. ***Dans l'échantillon obtenu sans base, HO0/0, les poudres ont une surface spécifique très grande (> 125 m².g^{-1}), un taux de cristallinité élevé et des particules relativement grandes ; ces dernières sont donc surement poreuses. L'échantillon le mieux cristallisé de cette série, HO0,1/0,1, possède une surface spécifique supérieure à 85 m².g^{-1}, ce qui est du même ordre que les échantillons de la série P (voir partie III.C-5).*** Cela provient de la faible taille des particules dont est composée la poudre. En revanche, HO0,25/0,25, composé de brookite et d'oxyde hydraté relativement bien cristallisés, présente une surface spécifique presque deux fois inférieure. Nous avions pourtant remarqué que l'oxyde hydraté de titane, bien cristallisé, mène généralement à une haute surface spécifique (ex : structure stratifiée telles que HO0,5/0,5 = 95 m².g^{-1}). Pour ce qui est des oxydes hydratés peu cristallisés, ils présentent une surface spécifique de 36 à 50 m².g^{-1} sans relation avec la teneur en bases (échantillons HO1/1 à HO10/10).

E-5. Conclusions sur la série HO

Les solutions ne contenant pas, ou peu, de bases/cations mènent à la formation d'anatase associée à un peu de brookite (HO0/0 et HO0,1/0,1). En augmentant la quantité de minéralisateurs, nous formons une phase mixte de brookite et d'oxyde hydraté de titane

(HO0,25/0,25) puis exclusivement de l'oxyde hydraté, pour de très hautes teneurs en bases (HO0,5/0,5 à HO10/10).

L'apparition de la brookite comme phase majoritaire pourrait être expliquée par la présence suffisante de cations, pour cette formulation (**HO0,25/0,25**). Comme discuté dans la **partie III.A-1**, la présence de cations de sodium favoriserait la formation de cette phase. Cet échantillon de brookite, **HO0,25/0,25,** présente des particules relativement grosses (environ 450 x 100 nm).

L'apparition de la phase hydratée, pour de hautes concentrations en bases, provient très certainement de la quantité élevée de cations en solution qui s'adsorbent sur les strates de TiO_6 empêchant leur condensation pour former une phase cristalline (comme discuté dans la **partie III.B-8**).

La surface spécifique de HO0,5/0,5 est très grande, 95 $m^2.g^{-1}$, ce qui n'est pas étonnant car il s'agit d'oxyde hydraté de titane relativement bien cristallisé. Les autres échantillons, plus amorphes, présentent des surfaces spécifiques comprises entre 30 et 50 $m^2.g^{-1}$. ***La surface spécifique obtenue pour l'échantillon HO0/0 est très élevée (126 $m^2.g^{-1}$), et l'ajout de bases la fait chuter à 86 et 45 $m^2.g^{-1}$ pour les échantillons présentant majoritairement de l'anatase et de la brookite respectivement (HO0,1/0,1 et HO0,25/0,25).*** La haute surface spécifique de **HO0/0** et **HO0,1/0,1** (126 et 86 $m^2.g^{-1}$ respectivement) peut être attribuée, respectivement, à la porosité et à la faible taille des particules.

Sans minéralisateurs, l'anatase présente une morphologie peu définie (HO0/0), il s'agit de particules très grandes qui sont relativement agglomérées ; elles doivent être polycristallines, étant donné que la taille moyenne des cristallites a été déterminée à 12 nm pour l'anatase. Cette poudre présente un taux de cristallisation de 91%. ***L'ajout d'une faible quantité de bases produit également de l'anatase mais dont la morphologie est plus régulière et dont le taux de cristallinité est supérieur (97%).*** Ainsi la poudre **HO0,1/0,1** est constituée de quasi-sphères d'environ 40 nm ; elles sont probablement monocristallines vu la taille moyenne des cristallites déterminée grâce aux DRX. La présence d'une quantité définie de minéralisateurs (HO^-, Na^+ et TMA^+) permet donc d'augmenter la cristallinité de l'échantillon formé, surement par le biais d'une hydrolyse plus achevée et/ou d'une augmentation de la solubilité du précipité amorphe dans la solution hydrothermale. De plus, nous avons mis en évidence l'impact sur la morphologie des particules ainsi que sur la taille des cristallites et particules.

Sur le plan morphologique, la brookite (**HO0,25/0,25**) et l'oxyde hydraté peu cristallisé (**HO1/1** à **HO10/10**) se trouvent toujours sous forme de particules allongées et de particules à la surface rugueuse d'aspect exfolié, respectivement. Cette série a néanmoins permis de confirmer que les agrégats de nano-feuillets ou nano-aiguilles correspondaient à l'oxyde de titane hydraté cristallisé (échantillon **HO0,5/0,5**) ; ces particules sont certainement les précurseurs des « fagots » et particules de brookite observés.

Grâce à des analyses thermiques (non présentées), nous avons fait les mêmes constats que pour les autres séries : les échantillons bien cristallisés tels que **HO0,1/0,1** ne perdent que très peu de masse jusqu'à 950°C et les hydrates perdent bien d'avantage (jusqu'à 17 %m). Il semblerait également que la

taille des cristallites d'anatase des échantillons **HO0/0** et **HO0,1/0,1** soit suffisamment faible pour inhiber la transformation en rutile jusqu'à plus de 950°C.

Pour conclure, cette série HO met en évidence le rôle indispensable des minéralisateurs sur l'hydrolyse et l'orientation morphologique ; cependant, une quantité trop importante de bases mène à des poudres constituées quasi-exclusivement d'oxyde hydraté.

F. Étude de l'impact de la modification du rapport molaire des minéralisateurs (TMAOH/NaOH)

F-1. Description des essais de la série TN

Afin d'étudier le rôle respectif des cations de tétraméthylammonium et de sodium, nous avons fait varier le rapport molaire TMAOH/NaOH tout en conservant un rapport TTIP/HO^- constant ; il s'agit de la série **TN**. Les formulations synthétisées sont présentées dans le **tableau III.13** ; leur codification est la suivante : Tx/Ny, où x désigne la quantité d'hydroxyde de tétraméthylammonium (T) employé, pour une mole de TTIP, et y celle de la soude (N) ; x + y étant toujours égal à 0,5 pour conserver la même quantité d'ion hydroxydes dans toutes les formulations. A noter que **T0,25/N0,25** correspond au même échantillon que **HO0,25/0,25**.

Code Formulation	Quantités molaires (mol)						Rapport molaire $Ti(O^iPr)_4$:TMAOH:NaOH:EtOH:H_2O_{Total}
	$Ti(O^iPr)_4$	TMAOH	NaOH	EtOH	$H_2O_{Ajouté}$	H_2O_{Total}	
T0/N0,5	0,01	**0**	**5.10^{-3}**	0,17	2,75	2,89	1:0:0,5:17:289
T0,05/N0,45	0,01	**$0,5.10^{-3}$**	**$4,5.10^{-3}$**	0,17	2,74	2,89	1:0,05:0,45:17:289
T0,15/N0,35	0,01	**$1,5.10^{-3}$**	**$3,5.10^{-3}$**	0,17	2,72	2,89	1:0,15:0,35:17:289
T0,25/N0,25	0,01	**$2,5.10^{-3}$**	**$2,5.10^{-3}$**	0,17	2,71	2,89	1:0,25:0,25:17:289
T0,35/N0,15	0,01	**$3,5.10^{-3}$**	**$1,5.10^{-3}$**	0,17	2,69	2,89	1:0,35:0,15:17:289
T0,45/N0,05	0,01	**$4,5.10^{-3}$**	**$0,5.10^{-3}$**	0,17	2,67	2,89	1:0,45:0,05:17:289
T0,5/N0	0,01	**5.10^{-3}**	**0**	0,17	2,66	2,89	1:0,5:0:17:289

Tableau III.13 : Compositions des formulations pour étudier l'influence des cations sur les propriétés des poudres formées.

F-2. Diffraction des rayons X de la série TN - Détermination de la phase cristalline

Les diffractogrammes des échantillons de la série **TN** sont présentés à la **figure III.17**.

Lorsque la soude est employée comme unique solution minéralisatrice (T0/N0,5), la poudre formée est constituée d'oxyde hydraté de titane et de brookite. Les échantillons **T0,05/N0,45** à

T0,25/N0,25 sont également composés de ces deux phases mais dans des proportions variables, qui ne suivent pas la diminution de la quantité de soude introduite (ou l'augmentation de celle de TMAOH), comme on peut le voir dans le zoom à droite de la **figure III.17**. Il est difficile d'expliquer ces évolutions en fonction des différentes formulations.

A partir de T0,35/N0,15, l'anatase se forme et on n'observe plus de phase hydratée. La teneur en brookite diminue au bénéfice de la phase anatase de T0,35/N0,15 à T0,5/N0 et la cristallinité augmente avec la teneur en TMA^+ (augmentation significative de l'intensité des pics). Les échantillons **T0,45/N0,15** et **T0,5/N0** ne présentent que des traces de brookite comme on peut le voir dans le zoom.

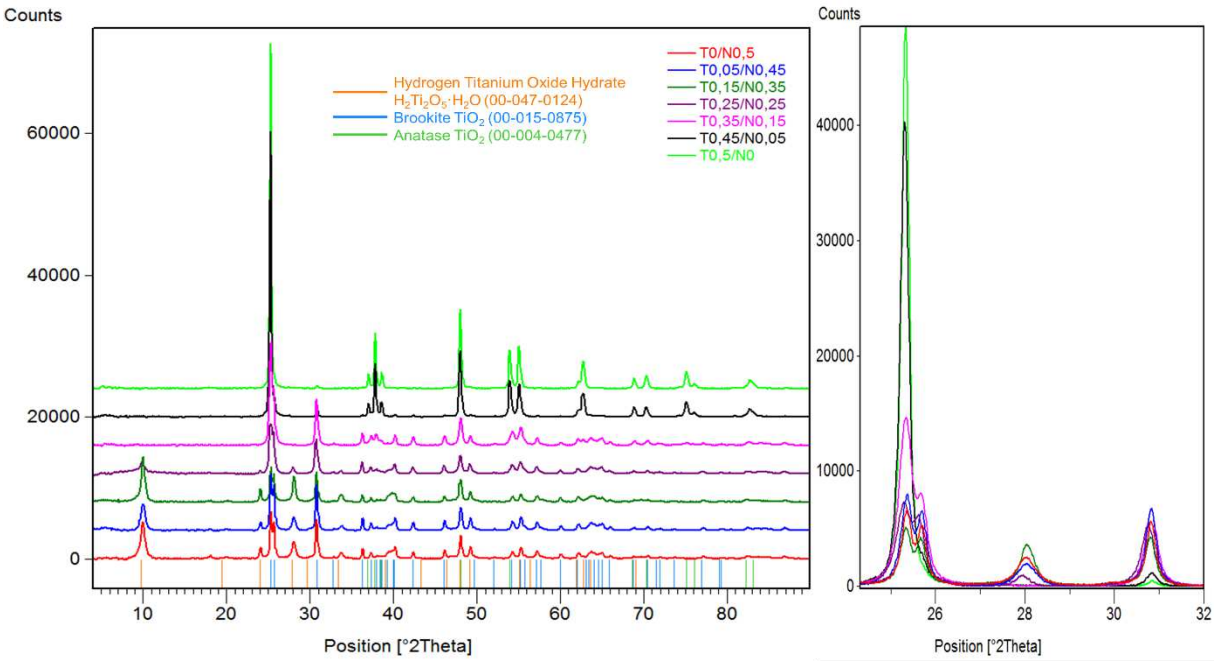


Figure III.17 : A gauche, diffractogrammes des échantillons de la série TN. A droite, zoom au niveau du pic principal des phases anatase et brookite (environ 25,5°2θ), d'un pic caractéristique de la brookite (environ 30,8°2θ) ainsi que d'un pic de la phase d'oxyde hydraté de titane (environ 28°2θ).

Les échantillons **T0,35/N0,15** à **T0,5/N0** ont pu être affinés, les résultats sont présentés dans le **tableau III.14**. Comme discuté précédemment, du fait de la faible teneur en anatase de l'échantillon **T0,35/N0,15**, la composition déterminée est soumise à précautions.

Code Formulation	Composition (%m)		Diamètre moyen des cristallites (nm)		Masse volumique théorique ($g.cm^{-3}$)
	Anatase	Brookite	Anatase	Brookite	
T0,35/N0,15	≈ 26	≈ 74	46	56	4,06
T0,45/N0,05	≈ 100	traces	93	/	3,89
T0,5/N0	≈ 100	traces	133	/	3,89

Tableau III.14 : Composition et taille moyenne des cristallites des échantillons de la série TN dont les diffractogrammes sont simulables.

On observe clairement que la taille des cristallites d'anatase augmente considérablement avec l'augmentation de la quantité de TMAOH vis-à-vis de la soude. La taille moyenne de ces cristallites est plus élevée que pour les autres séries.

F-3. Analyses morphologiques des poudres de la série TN

L'observation par microscopie électronique à balayage des poudres de cette série **TN** a été réalisée afin de déterminer leur morphologie. La **figure III.18** présente les clichés représentatifs.

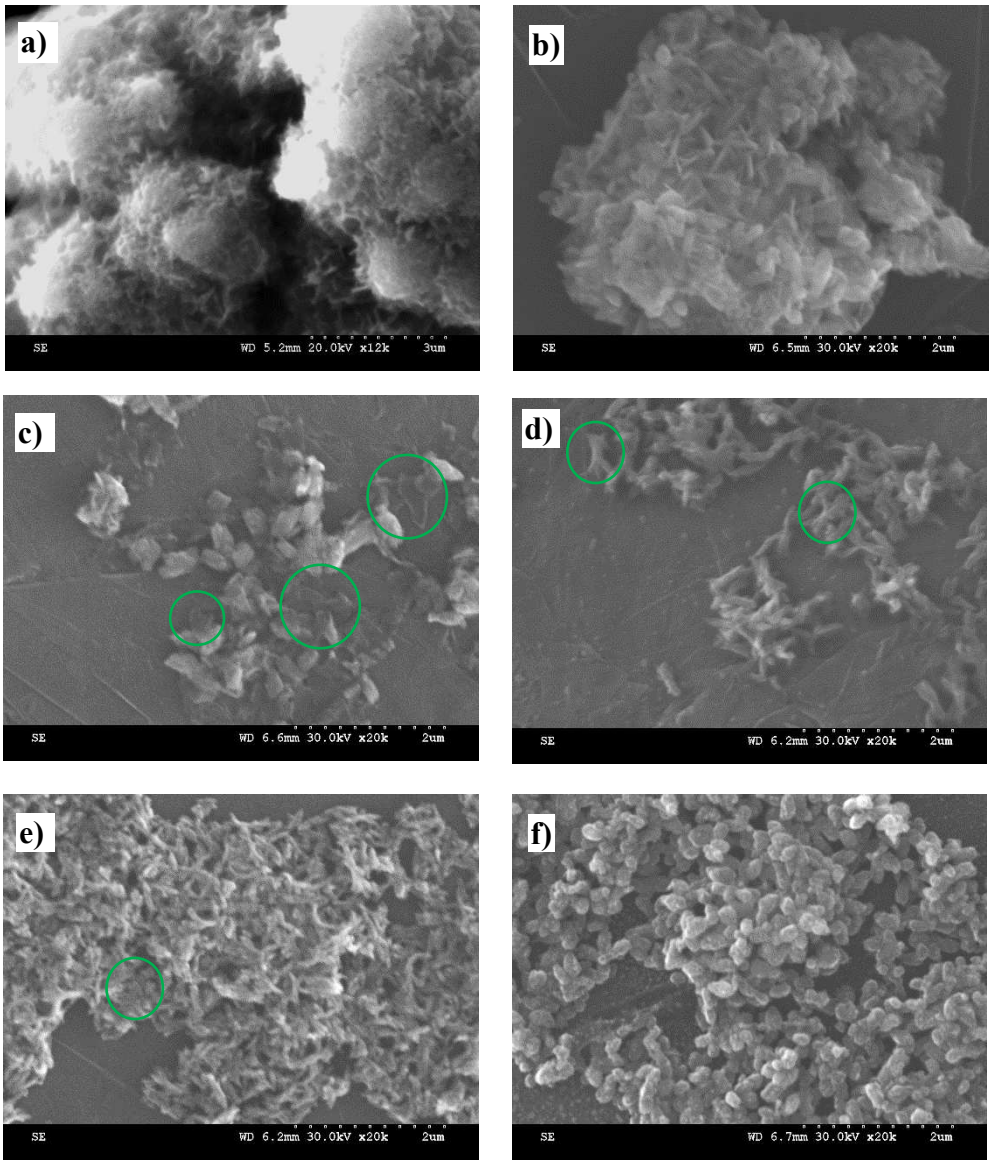


*Figure III.18 : Clichés MEB représentatifs des poudres de la série **TN**, grossissement x20 000 : a) **T0,15/N0,35**, b) **T0,15N0,35**, représentative de **T0/N0,5** et **T0,5/N0,45**, c) **T0/N0,5**, représentative de **T0,5/N0,45** et **T0,15/N0,35**, d) **TN0,25/0,25**, e) **T0,35/N0,15** et f) **TN0,5/N0** représentative de **T0,45/N0,05**.*

Description des clichés MEB :

Les **figures III.18b et III.18c** sont représentatives des échantillons **T0/N0,5** à **T0,15/N0,35**. Ces échantillons sont constitués d'agglomérats constitués de nano-feuillets ou de nano-aiguilles ainsi que

d'agglomérats mixtes (**figure III.18b**). Ces agglomérats mixtes comprennent ces nano-feuillets ou nano-aiguilles ainsi que des particules de morphologie ovoïde. On retrouve également, dans ces échantillons, des particules isolées de morphologie quasi-ovoïde ainsi que des nano-feuillets (cercles verts - **figure III.18c**). Cependant, la répartition de ces particules isolées n'est pas la même pour les 3 échantillons :

- D'une part, le nombre de particules ovoïdales diminue au profit des nano-feuillets avec l'augmentation de la quantité de TMAOH car elles sont quasi-absentes dans l'échantillon **T0,15/N0,35** (que ce soit en tant que particules isolées ou dans les agglomérats).

- D'autre part, **T0,15/N0,35** présente également des particules qui semblent recouvertes de fibres, que nous avons déjà nommées « oursin », présentées à la **figure III.18a**.

T0,25/N0,25 est constitué de particules allongées et de « fagots » de ces dernières (**figure III.18d**, les fagots sont repérés par les cercles verts) ainsi que d'agglomérats de nano-aiguilles ou nano-feuillets. **T0,35/N0,15** est également majoritairement composé de particules allongées (**figure III.18e**) qui sont plus fines et plus longues que celles de **T0,25/N0,25**. Cet échantillon semble également présenter quelques particules sphériques (cercle vert - **figure III.18e**) peu discernables des particules allongées, plus abondantes. Enfin, la **figure III.18f** est représentative des échantillons **T0,45/N0,05** et **T0,5/N0** qui sont composés de particules faiblement allongées à quasi-sphériques ainsi que de quelques particules plus allongées (plus nombreuses dans **T0,45/N0,05**). Ces particules ont un aspect globuleux.

Interprétations :

D'après les observations issues des séries précédentes, il peut être affirmé que les « oursins » (T0,15/N0,35) et les particules constituées de nano-aiguilles ou nano-feuillets doivent être de l'oxyde hydraté de titane bien cristallisé (T0/N0,5 à T0,15/N0,35). Les particules faiblement allongées à quasi-sphériques (**T0,45/N0,05** et **T0,5/N0**) et les particules allongées (**T0,25/N0,25** et **T0,35/N0,15**) sont probablement constituées d'anatase et de brookite, respectivement, car ces phases sont dominantes dans les échantillons concernés.

Le seul doute qui persiste concerne les particules ovoïdales (seules ou présentes dans les agglomérats) et les nano-feuillets que l'on retrouve dans les échantillons **T0/N0,5** à **T0,15/N0,35**. ***Néanmoins, il est fort probable que les feuillets soient composés d'oxyde hydraté de titane car il se présente sous une structure stratifiée et que les particules ovoïdales soient de la brookite qui est l'autre phase composant ces échantillons.***

Le **tableau III.15**, ci-dessous, donne les tailles des particules des échantillons **T0/N0,5** à **T0,5/N0**, excepté **T0,15/N0,35** qui est principalement composé de feuillets de diverses tailles (de l'ordre de 500 x 500 nm). Les particules de **T0,45/N0,05** et **T0,5/N0** ont été considérées sphériques pour la mesure.

Les particules ovoïdales (**T0/N0,5** et **T0,05/N0,45**), obtenues lorsque la solution basique est majoritairement constituée de soude, sont relativement grosses et semblent diminuer en taille dès l'ajout

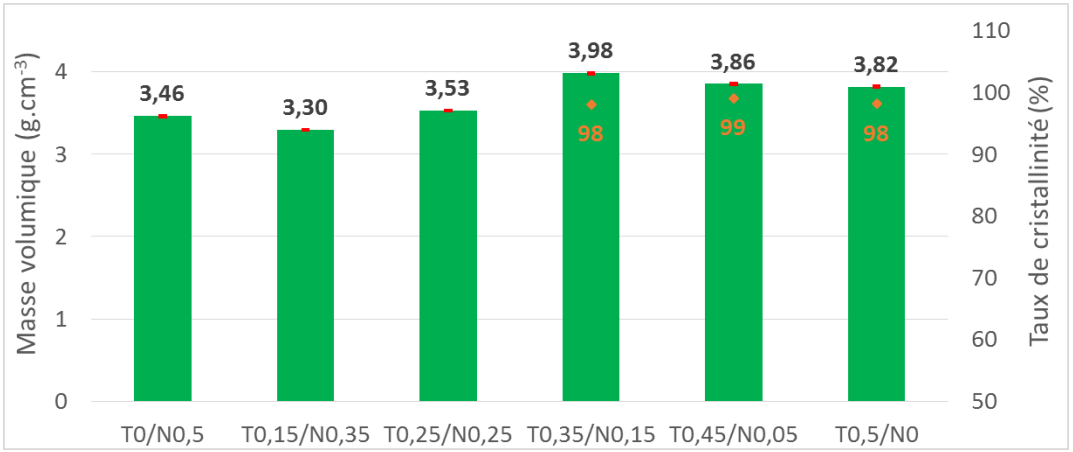
de TMAOH. Les particules de brookite (**T0,25/N0,25** et **T0,35/N0,15**), obtenues lorsque la solution basique comprend une quantité de TMAOH égale ou légèrement supérieure à la quantité de soude, sont les plus longues produites au cours de ces travaux (avec celles d'**E25** - voir **partie III.D-2**), tout en demeurant fines ; elles s'affinent notamment avec l'augmentation de la quantité de TMAOH. Les particules d'anatase (**T0,45/N0,05** et **T0,5/N0**), faiblement allongées à quasi-sphériques, sont également très grandes par rapport aux échantillons d'anatase des autres séries (hormis **HO0/0** - **partie III.E-3**).

Code Formulation	Tailles mesurées (nm)	Moyenne (nm)	Médiane (nm)	Mode (nm)	Morphologie
T0/N0,5	290- 730 x 155-310	460 x 230	450 x 235	≈ 410 x 250	Ovoïdale
T0,05/N0,45	260-490 x 130-385	360 x 190	345 x 180	≈ 325 x 165	Ovoïdale
T0,25/N0,25	250-750 x 50-190	460 x 110	460 x 110	≈ 450 x 100	Allongée
T0,35/N0,15	260-755 x 40-135	425 x 65	425 x 60	≈ 460 x 60	Allongée
T0,45/N0,05	70-530	210	170	≈ 150	Quasi-sphérique
T0,5/N0	95-430	215	205	≈ 210	Quasi-sphérique

*Tableau III.15 : Résultats de mesure de la taille des particules des échantillons **T0/N0,5**, **T0,05/N0,45** et **T0,25/N0,25** à **T0,5/N0**, à partir des clichés MEB (20 mesures minimum).*

F-4. Mesure de la masse volumique de la série TN - Détermination du taux de cristallinité

Le **graphique III.9** rassemble les valeurs des masses volumiques (pycnométrie He) des échantillons de la série **TN** ainsi que les taux de cristallinité calculés pour les échantillons de TiO_2.



*Graphique III.9 : Les histogrammes verts représentent les masses volumiques mesurées pour les échantillons de la série **TN** ; les losanges oranges (ainsi que les chiffres de la même couleur) représentent les taux de cristallinité calculés pour les échantillons **T0,35/N0,15** à **T0,5/N0**. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.*

La quantité de poudre disponible pour l'échantillon **T0,05/N0,45** étant trop faible, sa masse volumique n'a pu être mesurée.

Les échantillons issus d'une formulation telle que $[Na^+] \geq [TMA^+]$ sont moins denses (T0/N0,5 à T0,25/N0,25) : les poudres sont en effet partiellement composées d'oxyde hydraté. En tenant compte

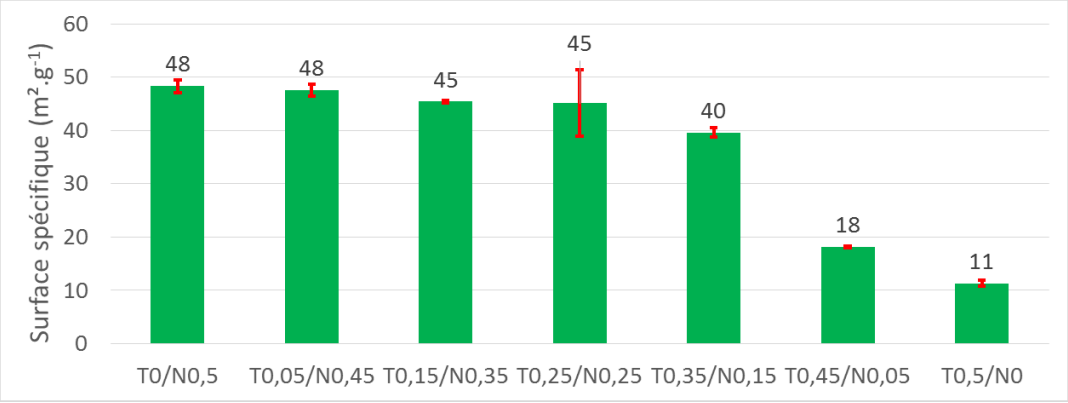
des mesures de diffraction des rayons X et des observations MEB (**parties III.F-2 et III.F-3** respectivement), on observe que **T0,15/N0,35**, qui comporte le plus de phase hydratée de titane et le moins de brookite, présente bien la plus faible masse volumique. Quant à **T0/N0,5** et **T0,25/N0,25**, qui présentent des quantités intermédiaires des deux phases, leurs masses volumiques sont elles aussi intermédiaires.

Lorsque les formulations sont telles que [Na^+] < [TMA^+], on favorise de hauts taux de cristallisation en TiO_2. En effet, les échantillons **T0,35/N0,15** à **T0,5/N0** présentent des masses volumiques élevées ; ils sont bien mieux cristallisés (≥ 98%) quel que soit le rapport molaire TMA^+/Na^+, tant que TMA^+ reste majoritaire. La masse volumique de l'échantillon **T0,35/N0,15** est plus élevée que celles des deux autres échantillons de par sa forte proportion en phase brookite, plus dense.

Le fait que les échantillons **T0,35/N0,15** à **T0,5/N0** présentent un taux de cristallinité semblable semble contredire les observations DRX (**partie III.F-2**). En effet, on y observe une augmentation de l'intensité des réflexions avec l'augmentation de la teneur en TMA^+ ; ce qui est généralement attribué à l'augmentation du taux de cristallinité de l'échantillon. Or, cela peut être également induit par une plus grande taille des domaines cohérents (taille des cristallites) de l'échantillon qui augmente effectivement avec la teneur en TMA^+. Ces deux analyses (diffraction et pycnométrie) ne sont donc pas contradictoires.

F-5. Détermination de la surface spécifique B.E.T. de la série TN

Les résultats des mesures de la surface spécifique des échantillons de la série **TN** sont donnés dans le **graphique III.10**.



*Graphique III.10 : Résultats de mesure de la surface spécifique des échantillons de la série **TN**. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.*

On observe clairement que la surface spécifique des échantillons présentant de l'oxyde hydraté (dont les formulations comprennent plus de Na^+) se situe autour de 45-50 $m^2.g^{-1}$ (**T0/N0,5** à **T0,25/N0,25**). ***En ce qui concerne les échantillons de TiO_2, pour lesquels la quantité de TMA^+ est supérieure à celle de Na^+ (T0,35/N0,15 à T0,5/N0), la surface spécifique diminue avec l'augmentation de la quantité de TMA^+, jusqu'à atteindre une valeur très faible de 11 $m^2.g^{-1}$ (qui est la valeur la plus***

faible mesurées sur les poudres cristallisées, jusqu'ici). Cela peut être attribué à l'augmentation de la taille des particules.

F-6. Conclusions sur la série TN

La nature des cations en solution a un impact sur la nature cristallographique de la poudre :

- Si [Na^+] ≥ [TMA^+] : on obtient un mélange d'oxyde hydraté de titane et de brookite (T0/N0,5 à T0,25/N0,25).

- Si [TMA^+] > [Na^+] : on forme une poudre polyphasique anatase/brookite ; la quantité de brookite diminue au profit de l'anatase et la taille des cristallites (et des particules) augmente avec l'augmentation de la teneur en TMA^+ (T0,35/N0,15 à T0,5/N0). Ces poudres sont obtenues avec un excellent degré de cristallinité, proche de 100 %.

Comme discuté dans les parties précédentes, la présence de cations Na^+ favorise la formation de la brookite. Cependant, lorsque la concentration en cations Na^+ est trop importante, ils stabilisent la structure stratifiée de la phase hydratée en s'adsorbant entre les strates, empêchant la cristallisation en TiO_2 (par condensation de l'hydrate). ***Il apparaît que les cations de TMA^+ ne sont pas aussi efficaces pour stabiliser cette phase d'oxyde hydraté de titane car, lorsqu'ils sont majoritaires, on observe une cristallisation très majoritaire en anatase.*** TMA^+ est donc moins apte à s'intercaler et s'adsorber durablement entre les strates de l'hydrate ; cela peut provenir de leur taille (rayon ionique) supérieure au cation Na^+ [71] et/ou d'une force ionique inférieure pour TMA^+ [70].

La surface spécifique des échantillons, pour lesquels la soude est présente en grande quantité dans la formulation (**T0/N0,5** à **T0,25/N0,25**), est de l'ordre de 45-50 $m^2.g^{-1}$. Par contre, l'augmentation de la teneur en TMA^+ fait drastiquement chuter la surface spécifique des poudres à environ 10 $m^2.g^{-1}$, certainement à cause de l'augmentation de la taille des particules de ces poudres cristallisées en TiO_2.

La nature de la solution minéralisatrice a un impact clair sur la morphologie des particules. En effet, des particules ovoïdes (constituées de brookite) ainsi que des nano-feuillets (composés d'oxyde hydraté) sont observés dans les échantillons pour lesquels Na^+ est plus présent (**T0/N0,5** à **T0,15/N0,35**). Les agglomérats d'oxyde hydraté, composés de nano-feuillets ou de nano-aiguilles ainsi que de type « oursin », sont également présents dans ces échantillons.

Les particules de brookite des échantillons **T0,25/N0,25** et **T0,35/N0,15** présentent une morphologie allongée (comme dans les autres séries) mais celles de **T0,35/N0,15** sont plus fines.

Les particules d'anatase, formées lorsque les cations TMA^+ sont très majoritaires (T0,45/N0,05 et T0,5/N0), présentent (comme dans les autres séries) une morphologie quasi-sphérique mais ont des tailles nettement plus élevées.

Cette série d'essais montre que, dans nos conditions expérimentales, le mélange des deux cations est nécessaire pour obtenir des particules allongées et des poudres majoritairement composées de brookite. Contrairement à ce qui a été observé par d'autres auteurs, l'emploi de TMAOH seul ne mène pas, dans nos conditions, à une morphologie allongée [31].

G. Étude de l'impact de la température de traitement hydrothermal

G-1. Description des essais de la série T

La température de traitement hydrothermal est un paramètre crucial puisqu'elle impacte la cinétique et le mécanisme de cristallisation, à l'origine de la nature du produit formé [30], [69]–[71], [86]. Nous avons donc également étudié ce paramètre (série **T**) en conservant une durée de traitement hydrothermal de 48h. La description des échantillons réalisés est présentée dans le **tableau III.16**. La codification est la suivante : TX où T indique que cette série consiste à varier la **T**empérature du traitement et X la température appliquée. L'échantillon **T160** correspond à l'échantillon **P1**.

Code Échantillon	Rapport molaire $Ti(O^iPr)_4$:TMAOH:NaOH:EtOH:H_2O_{Total}	Conditions du traitement hydrothermal (température / durée)
T100	1:0,25:0,25:17:296	100°C / 48h
T120		120°C / 48h
T140		140°C / 48h
T160		160°C / 48h
T180		180°C / 48h
T200		200°C / 48h
T250		250°C / 48h

Tableau III.16 : Codification, formulation et conditions de traitement des échantillons réalisés pour étudier l'influence de la température de traitement hydrothermal sur les propriétés des poudres formées.

Ces échantillons seront décrits à l'aide des mêmes techniques de caractérisation employées pour les échantillons précédents.

G-2. Diffraction des Rayons X de la série T - Détermination de la phase cristalline

Les diffractogrammes des poudres de la série **T** sont présentés à la **figure III.19**.

Avec un traitement hydrothermal mené à 100°C, la poudre formée est majoritairement amorphe (pics mal définis) ; la phase cristalline en début de formation est de l'oxyde hydraté de titane (**T100**).

La cristallinité de cette phase augmente lors d'un traitement à 120°C (**T120**). En augmentant la température à 140°C, de la brookite apparaît, conjointement à la phase hydratée, bien mieux cristallisée (**T140**). Pour **T160**, la phase hydratée n'est plus présente qu'à l'état de traces ; cet échantillon est principalement constitué de brookite. Avec l'élévation de la température (**T180** à **T250**), l'anatase se forme progressivement au détriment de la brookite. Cette dernière demeure largement majoritaire jusqu'à 200°C mais à 250°C, les proportions sont inversées.

Pour résumer, à 100°C, la poudre obtenue est majoritairement amorphe. De 120 à 140°C, l'oxyde hydraté de titane formé gagne en cristallinité. A 160°C, la brookite cristallise conjointement à cet hydrate. Un traitement hydrothermal mené à plus haute température (≥ 180°C) conduit à la formation d'anatase au détriment de la brookite. Ce type d'évolution est classique ; il a également été observé par d'autres auteurs [30], [69]–[71].

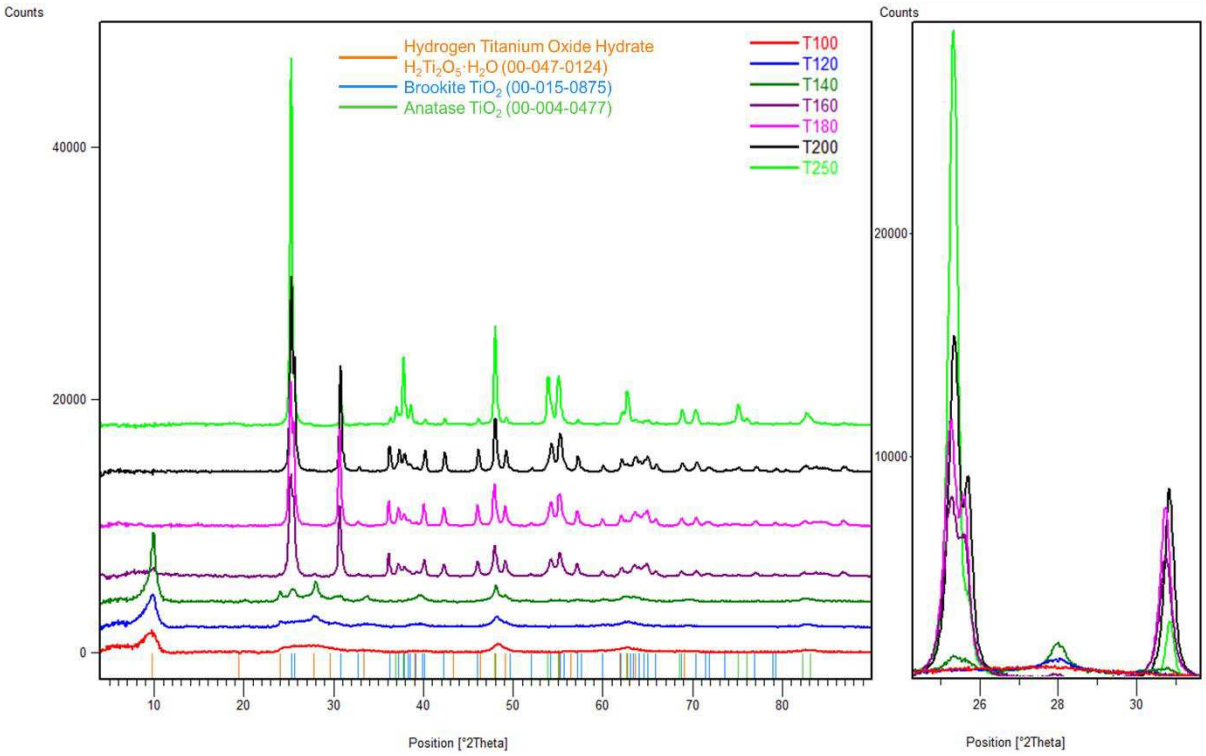


*Figure III.19 : A gauche, diffractogrammes des échantillons de la série **T**. A droite, zoom au niveau du pic principal des phases anatase et brookite (environ 25,5°2θ), d'un pic caractéristique de la brookite (environ 30,8°2θ) ainsi que d'un pic de la phase d'oxyde hydraté de titane (environ 28°2θ).*

Les diffractogrammes des échantillons **T160** à **T250** sont suffisamment résolus pour pouvoir être affinés. Les résultats de ces simulations sont présentés dans le **tableau III.17**. Là encore, les résultats de composition de **T180** et **T200** peuvent dévier légèrement de la réalité.

La taille moyenne des cristallites augmente avec la température et les cristallites de brookite apparaissent toujours plus larges que ceux d'anatase.

Code Échantillon	Composition (%m)		Diamètre moyen des cristallites (nm)		Masse volumique théorique ($g.cm^{-3}$)
	Anatase	Brookite	Anatase	Brookite	
T160	0	≈ 100	/	41	4,12
T180	≈ 13	≈ 87	46	60	4,09
T200	≈ 20	≈ 80	50	72	4,07
T250	78	22	80	121	3,94

*Tableau III.17 : Composition et taille moyenne des cristallites des échantillons de la série **T** suffisamment cristallisés.*

G-3. Morphologie des poudres de la série T

Les clichés MEB représentatifs des échantillons de la série **T** sont présentés à la **figure III.20**.

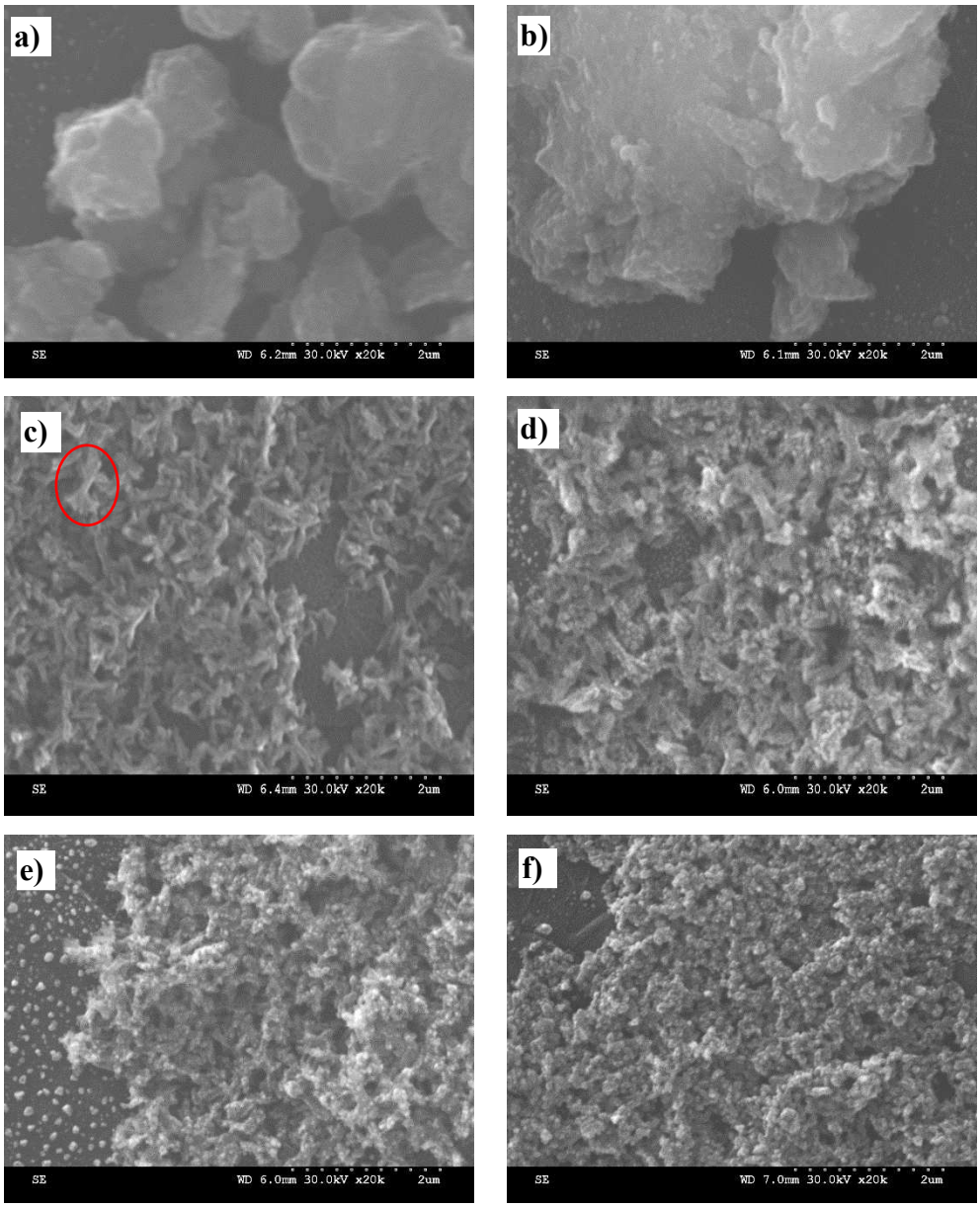


*Figure III.20 : Clichés MEB représentatifs des poudres de la série **T**, grossissement x20 000 : a) **T100**, b) **T140**,* représentatif de **T120**, *c) **T160**, d) **T180**, e) **T200** et f) **T250**.*

Les échantillons **T100** à **T140** (**figures III.20a et III.20b**) sont constitués de grosses particules à la surface rugueuse et exfoliée ; il s'agit de particules d'oxyde hydraté de titane. ***L'exfoliation semble plus avancée avec l'augmentation de la température de traitement hydrothermal (et donc de la cristallinité).*** **T160** et **T180**, principalement composés de brookite (clichés en **figures III.20c et III.20d** respectivement), sont très majoritairement constitués de particules allongées ainsi que de « fagots » de celles-ci (cercle rouge - **figure III.20c**). Quelques particules quasi-sphériques ont également été observées dans **T180**, elles doivent correspondre à l'anatase.

L'hypothèse avancée lors de la description des autres échantillons, à savoir que les « fagots » pourraient être une étape préliminaire à la formation des nano-tiges de brookite n'est ici pas recevable. En effet, **T180**, réalisé à une température supérieure à **T160**, semble mieux cristallisé (comparaison des intensités des pics des deux diffractogrammes - **partie III.G-2**) mais présente de nombreux « fagots » qui se trouvent plus aboutis et composés de plus de « branches », comme on peut le voir dans les cercles rouges de la **figure III.21**. De plus, beaucoup moins de particules isolées sont observées pour **T180**. ***Ces fagots, au lieu de représenter une étape préliminaire, seraient donc plutôt issus d'un maclage ou d'une agglomération*** ; une telle morphologie a déjà été reportée pour de la brookite produite dans des conditions proches des nôtres [70], [198].

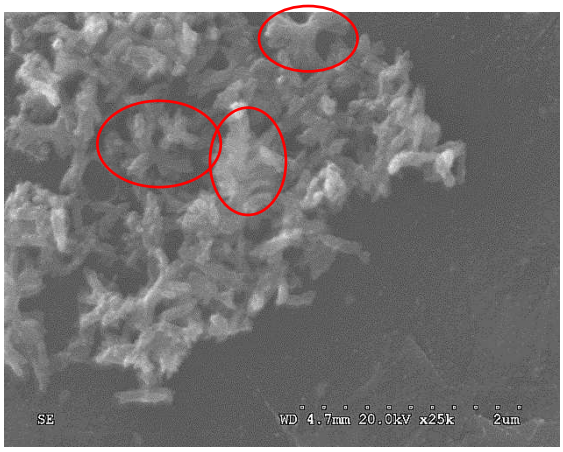


*Figure III.21 : Clichés MEB de **T180**, grossissement x25 000.*

En ce qui concerne **T200** (**figure III.20e**), cette poudre est également constituée de particules allongées, plus courtes et, de même, généralement regroupées sous forme de « fagots ». On y observe aussi des particules quasi-sphériques, minoritaires. Enfin, **T250** (**figure III.20f**) est composé de particules quasi-sphériques attribuées à l'anatase ; les particules allongées de la phase brookite sont peu observées.

La taille des particules majoritaires a été mesurée à partir des clichées MEB pour les échantillons **T160** à **T250**. Les résultats sont répertoriés dans le **tableau III.18**.

Les particules de brookite formées dans cette série (T160 à T180) sont relativement grandes, et leur taille augmente avec la température de traitement hydrothermal ; ce qui est généralement observé [30], [86]. Il est intéressant de constater que, malgré une augmentation de la taille moyenne entre **T160** et **T180**, celle-ci chute à **T200**. Cette chute de taille à 200°C pourrait indiquer qu'une réduction de la taille des particules de brookite facilite la transition en anatase (dont la proportion devient non négligeable dans cet échantillon). L'origine de cette diminution des dimensions des particules de brookite, dans la poudre **T200**, pourrait provenir d'une densification supérieure due à une plus grande pression autogène suite à l'augmentation de la température de traitement hydrothermal.

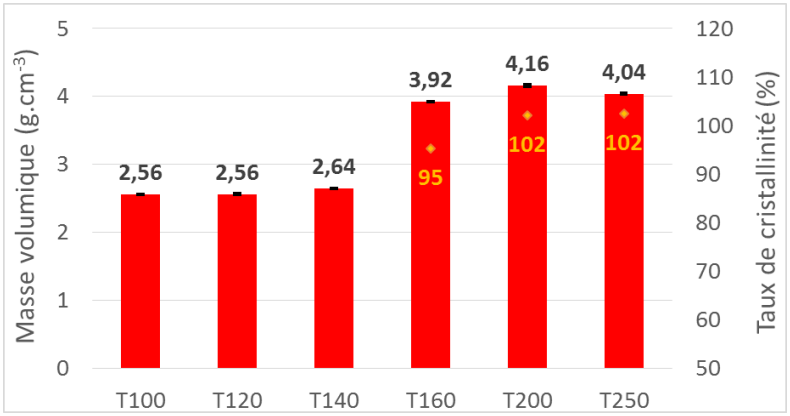
Enfin, les particules d'anatase de **T250** mesurent en moyenne 80 nm, valeur en accord avec la taille moyenne des cristallites déduite des diffractogrammes ; ces particules sont donc monocristallines. Il est intéressant de constater que **T250** mène à des particules d'anatase de la même taille que les échantillons de la série **H**, formées à près de 100°C de moins (**partie III.B-3**).

Code Échantillon	Tailles mesurées (nm)	Moyenne (nm)	Médiane (nm)	Mode (nm)	Morphologie
T160	180-650 x 40-110	350 x 65	330 x 60	≈ 415 x 50	Allongée
T180	225-780 x 55-140	425 x 100	395 x 100	≈ 320 x 100	Allongée
T200	200-570 x 50-150	375 x 90	360 x 85	≈ 380 x 80	Allongée
T250	45-175	80	80	≈ 80	Quasi-sphérique

*Tableau III.18 : Résultats de mesure de la taille des particules des échantillons **T160** à **T250**, à partir des clichés MEB (30 mesures minimum).*

G-4. Mesure de la masse volumique de la série T - Détermination du taux de cristallinité

Le **graphique III.11** présente les masses volumiques déterminées pour les échantillons de la série **T**, ainsi que les taux de cristallinité calculés pour les échantillons **T160** à **T250**. L'échantillon **T180** n'a pu être analysé faute d'une quantité suffisante de poudre.



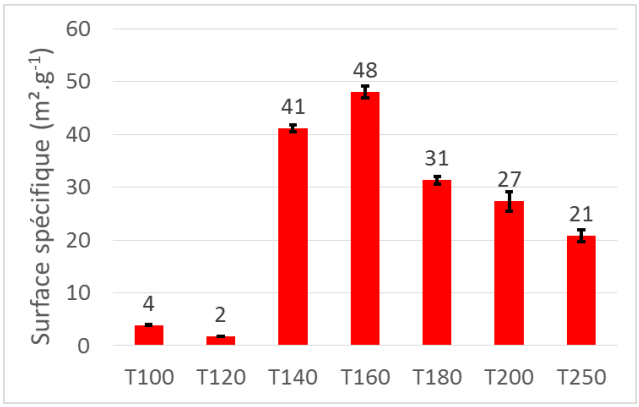
*Graphique III.11: Les histogrammes rouges représentent les masses volumiques mesurées pour les échantillons de la série **T** ; les losanges oranges (ainsi que les chiffres de la même couleur) représentent les taux de cristallinité calculés pour les échantillons **T160** à **T250**. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.*

La masse volumique des échantillons peu cristallisés se situe toujours autour de 2,5 g.cm^{-3} (T100 à T140). A partir de **T160**, les masses volumiques obtenues convergent à 4 g.cm^{-3}, ce qui est du même ordre que le TiO_2 (de 3,89 à 4,23 g.cm^{-3}, selon la phase cristalline). La thermo-dépendance n'est pas linéaire car ces échantillons sont composés de différentes phases. Toutes ces poudres sont très bien cristallisées (≥ 95%), voir entièrement, à partir de **T180**-**T200**.

G-5. Détermination de la surface spécifique B.E.T. de la série T

Les valeurs de surface spécifique des échantillons de la série **T** sont données dans le **graphique III.12**.

On observe sur ce graphique que les échantillons très peu cristallisés (T100 et T120) présentent une surface spécifique très faible (< 5 m².g^{-1}). La cristallisation plus avancée de la phase hydratée de l'échantillon **T140**, mène à une surface spécifique supérieure qui est conservée pour **T160**, principalement constitué de brookite (41 et 48 m².g^{-1}, respectivement). ***Pour les échantillons T180 à T250, la surface spécifique diminue de façon continue avec l'augmentation de la température de traitement hydrothermal, jusqu'à atteindre des valeurs relativement faibles (de 31 à 21 m².g^{-1}).*** Cela peut être dû à l'action conjointe du changement de morphologie et de taille.



Graphique III.12 : Résultats de mesure de la surface spécifique des échantillons de la série T. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.

G-6. Analyses thermiques de la série T

Les résultats des mesures d'ATG effectuées sur les échantillons de la série **T** sont présentés à la **figure III.22**.

Comme attendu, on remarque que les échantillons constitués d'oxyde hydraté de titane, très peu (**T100** et **T120**) ou bien (**T140**) cristallisés présentent les pertes de masses les plus importantes. En effet, **T100** à **T140** perdent respectivement, environ 23, 20 et 16,5 % de leur masse à 950°C. Les pertes massiques de ces échantillons sont négligeables après 650-700°C. Vers 425°C, les poudres **T100** et **T120** présentent une perte massique qui pourrait être attribuée à la dégradation de groupements alcoxydes résiduels qui n'ont pu être totalement hydrolysés en raison d'une trop faible température de

traitement hydrothermal (diminuant le degré de dissolution du précurseur amorphe ainsi que la réactivité de l'eau et des minéralisateurs - voir **parties III.B-8 et I.B-1-2**).

Les poudres **T160** à **T250**, cristallisées, perdent moins de 4 %m et les masses sont stables au-delà de 500°C, en accord avec ce qui a été observé auparavant.

La **figure III.22** met bien en évidence que la perte massique des poudres, à 950°C, diminue avec l'augmentation de la température de traitement hydrothermal, signe d'une diminution de leur teneur en eau et donc d'une augmentation de leur degré de cristallinité.

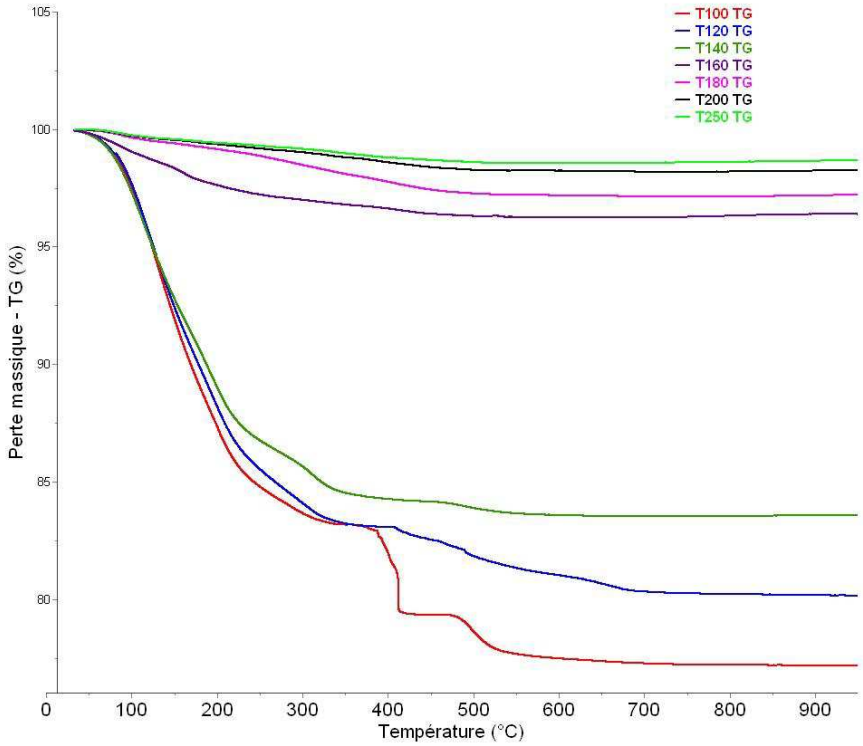


*Figure III.22 : Résultats ATG des échantillons de la série **T**, mesurés de 30°C à 950°C.*

G-7. *Conclusions sur la série* T

Cette étude a permis de confirmer que 160°C est la température minimale pour obtenir une poudre bien cristallisée, avec la formulation choisie. De plus, nous confirmons aussi que la température du traitement hydrothermal impacte grandement les propriétés des poudres obtenues.

En ce qui concerne la nature cristallographique des poudres, l'impact de la température de traitement hydrothermal d'une même formulation est clair. ***Aux basses températures (100 à 120°C), les poudres sont principalement amorphes, l'oxyde hydraté de titane commence à se former. Aux moyennes températures (140 et 160°C) : les poudres se composent d'oxyde hydraté et de brookite dont la cristallinité et la teneur augmente avec l'élévation de la température.*** L'échantillon traité à 160°C est ainsi principalement constitué de brookite et présente un taux de cristallinité de 95 %. ***Enfin, pour de hautes températures de traitement hydrothermal (180 à 250°C), la brookite est progressivement***

remplacée par l'anatase (22 %m de brookite et 78 %m d'anatase à 250°C). Une augmentation de la température de traitement promeut donc la cristallisation du précurseur amorphe en TiO_2. Ce phénomène s'explique par l'augmentation de la solubilité de ce dernier grâce à la modification des propriétés de la solution hydrothermale, du fait de l'élévation de température (et donc de la pression, qui s'approche des 40 bars à 250°C). L'apparition de l'anatase aux plus hautes températures peut provenir d'une diminution, dans ces conditions, de l'adsorption des ions (TMA^+, Na^+) sur le réseau d'oxyde amorphe (précurseur).

Les poudres de TiO_2 sont entièrement cristallisées et la taille moyenne des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de traitement.

Pour ce qui est de leur surface spécifique, elle est < 5 $m^2.g^{-1}$ pour les poudres principalement amorphes (**T100** et **T120**). Elle est relativement élevée pour les poudres mixtes oxyde hydraté cristallisé/brookite (environ 40-50 $m^2.g^{-1}$ pour **T140** et **T160**). Enfin, elle chute à partir de 180°C (≈ 31 à 21 $m^2.g^{-1}$ pour **T180** à **T250**) du fait de la modification de la morphologie et de la taille des particules.

Enfin l'étude morphologique, des échantillons T100 à T140 confirme la formation de grosses particules dont la surface est rugueuse (oxyde hydraté de titane peu cristallisé) ; leur exfoliation s'accentue avec leur cristallisation. La brookite (T160 à T200) apparaît toujours sous forme de particules allongées mais les « fagots » observés dans plusieurs échantillons seraient plutôt le résultat d'un maclage ou d'une agrégation, que d'une étape intermédiaire à la formation des particules allongées de brookite. En effet, les « fagots » semblent être plus présents dans les échantillons traités à plus haute température. L'anatase (T250), quant à elle, forme encore des particules quasi-sphériques, elles sont monocristallines et le facteur de forme des particules de brookite diminue avec l'apparition de la phase anatase.

H. Étude de l'impact de la durée du traitement hydrothermal

H-1. *Description des essais de la série t*

Une étude de l'impact de la durée du traitement hydrothermal a également été réalisée afin de compléter les observations cinétiques liées à l'étude de la température de ce dernier. La même formulation a été employée ; elle correspond à l'échantillon **P1** (= **t48**). Les échantillons réalisés à partir de cette formulation, en fixant la température du traitement à 160°C, sont présentés dans le **tableau III.19**, ci-dessous. Codification : la lettre t indique qu'il s'agit de la série étudiant l'impact du **t**emps de traitement hydrothermal et le nombre qui suit la durée (h) de ce traitement.

La caractérisation de ces échantillons est présentée dans les parties suivantes.

Code Échantillon	Rapport molaire $Ti(O^iPr)_4$:TMAOH:NaOH:EtOH:H_2O_{Total}	Conditions du traitement hydrothermal (temperature / durée)
t12	1:0,25:0,25:17:296	160°C / 12h
t24		160°C / 24h
t36		160°C / 36h
t48		160°C / 48h
t60		160°C / 60h
t72		160°C / 72h

Tableau III.19 : Codification, formulation et conditions de traitement des échantillons réalisés pour étudier l'influence de la durée du traitement hydrothermal sur les propriétés des poudres formées.

H-2. Diffraction des Rayons X de la série t - Détermination de la phase cristalline

Les diffractogrammes des échantillons de la série **t** sont présentés à la **figure III.23**.

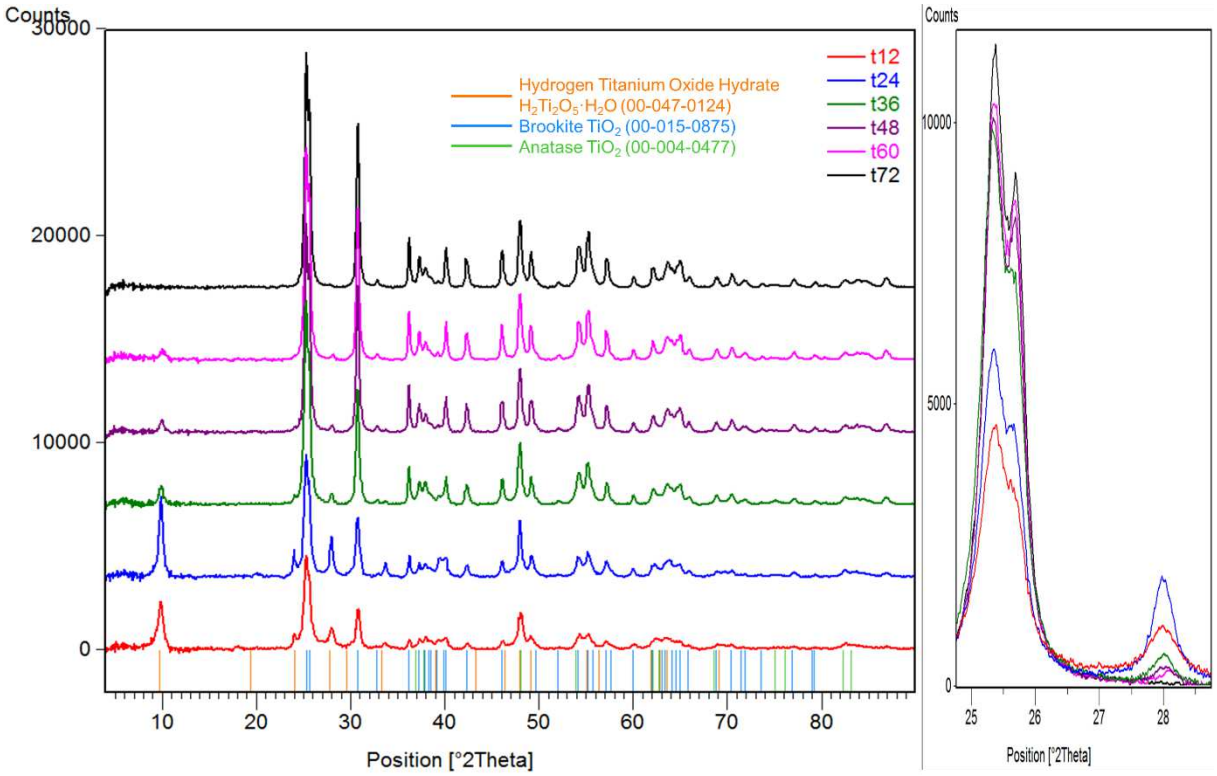


Figure III.23 : A gauche, diffractogrammes des échantillons de la série t. A droite, zoom au niveau du pic principal des phases anatase et brookite (environ 25,5°2θ), d'un pic caractéristique de la brookite (environ 30,8°2θ) ainsi que d'un pic de la phase d'oxyde hydraté de titane (environ 28°2θ).

Au bout de 12h (**t12**) à 160°C, l'oxyde de titane est déjà partiellement cristallisé, cet échantillon étant constitué d'oxyde hydraté de titane et de brookite, avec potentiellement un peu d'anatase (voir rapport de la hauteur des pics à 37,5 et 38°2θ). Pour **t24**, la composition est préservée mais la cristallinité de la brookite et de l'oxyde hydraté sont supérieures (voir zoom à droite). Avec un traitement plus long (**t36**), la brookite est nettement mieux cristallisée au détriment de la phase hydratée, dont la teneur est

bien réduite. Cet échantillon présente également une faible quantité d'anatase visible en comparant la hauteur des pics à 37,5 et 38°2θ (le pic à environ 38°2θ de la brookite seule présente une intensité inférieure à celui à environ 37,5°2θ) et le petit pic vers 75°2θ. **t48** et **t60** sont très similaires, ils sont constitués de brookite très bien cristallisée avec des traces d'oxyde hydraté de titane. Enfin, **t72** est uniquement constitué de brookite et présente des pics d'intensité supérieure aux autres échantillons, signe d'une cristallisation encore plus avancée.

En bilan, l'augmentation du temps de traitement hydrothermal permet de former préférentiellement de la brookite au détriment de l'oxyde hydraté de titane et d'augmenter le taux de cristallinité de l'échantillon.

Les diffractogrammes des échantillons **t48** à **t72** ont été affinés afin d'obtenir le diamètre moyen de leurs cristallites ; les informations recueillies sont présentées dans le **tableau III.20**. **t36** présente très peu d'anatase, la simulation du diffractogramme ne donne donc qu'une indication de sa composition.

La taille moyenne des cristallites de brookite reste inférieure à 50 nm.

Code Échantillon	Composition (%m)		Diamètre moyen des cristallites (nm)		Masse volumique théorique ($g.cm^{-3}$)
	Anatase	Brookite	Anatase	Brookite	
t36	≈ 18	≈ 82	24	42	4,08
t48	0	≈ 100	/	41	4,12
t60	0	≈ 100	/	45	4,12
t72	0	100	/	46	4,12

Tableau III.20 : Taille moyenne des cristallites des échantillons de la série t suffisamment cristallisés.

H-3. Analyses morphologiques des poudres de la série t

Cette partie présente l'analyse par microscopie électronique à balayage des échantillons de la série **t**. Les clichés représentatifs de ces échantillons sont présentés à la **figure III.24**.

L'échantillon **t12**, le moins bien cristallisé, présente deux types de particules comme on peut le voir à la **figure III.24a**. Il s'agit de grosses particules, les unes ayant une surface rugueuse à l'aspect exfolié, les autres semblant être composées de nano-aiguilles ; également visibles à la **figure III.24b**, cliché de l'échantillon **t24**. Ce dernier présente, de plus, des particules allongées ainsi que des particules sans morphologie particulière de type nano-feuillets (voir cercles roses - **figure III.24c**). Quant à **t36**, il présente les mêmes particules que **t24**, avec une part moindre en agglomérats et en nano-feuillets. Enfin, la **figure III.24d** est représentative des échantillons **t48** à **t72** qui sont constitués de particules allongées parfois agglomérées (« fagots »).

Sur la base des constats concernant les séries précédentes, les grosses particules et les nano-feuillets correspondent à de l'oxyde hydraté de titane plus ou moins cristallisé et les particules allongées à de la brookite.

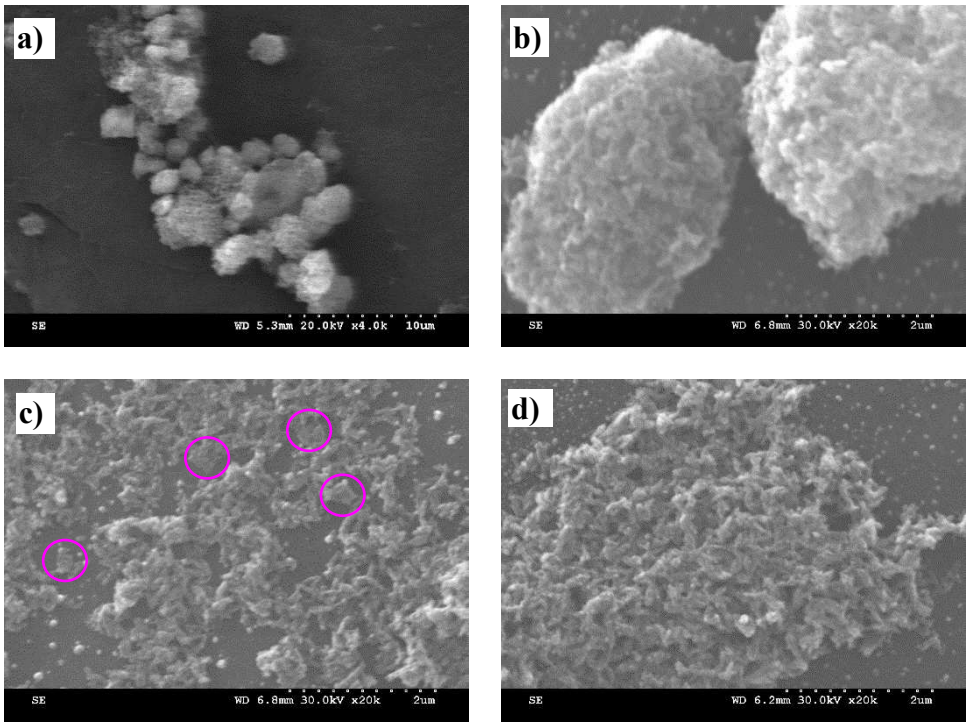


Figure III.24 : Clichés MEB représentatifs des poudres de la série t: a) t12, grossissement x4 000, b) t24, grossissement x20 000, c) t36, grossissement x20 000 et d) t72 grossissement x20 000, représentatif des poudres t48 et t60.

La taille des particules de brookite, des échantillons **t24** à **t72** a été mesurée à partir des clichés MEB. Les résultats sont donnés dans le **tableau III.21**.

Code Échantillon	Tailles mesurées (nm)	Moyenne (nm)	Médiane (nm)	Mode (nm)
t24	185-420 x 40-120	275 x 80	275 x 70	≈ 210 x 70
t36	170-465 x 45-105	285 x 70	265 x 65	≈ 320 x 55
t48	180-650 x 40-110	350 x 65	330 x 60	≈ 415 x 50
t60	165-620 x 40-115	315 x 70	300 x 70	≈ 305 x 65
t72	140-475 x 40-120	265 x 70	260 x 70	≈ 240 x 70

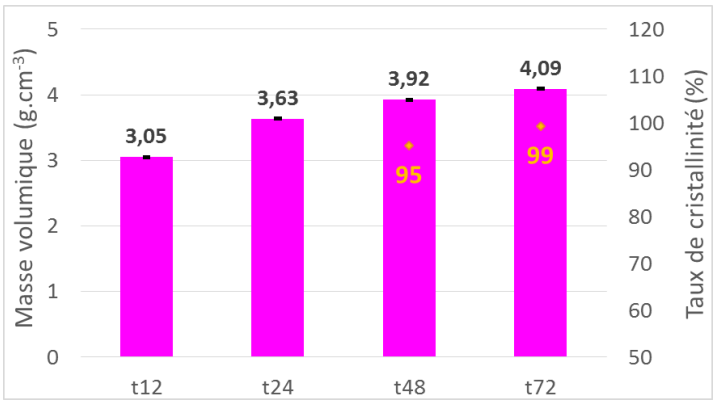
Tableau III.21 : Résultats de mesure de la taille des particules des échantillons t24 à t72, à partir des clichés MEB (35 mesures minimum).

La longueur des particules de brookite augmente et leur largeur diminue, de t24 jusqu'à t48. Pour des durées de traitement thermique supérieures (t60 et t72), on observe l'effet inverse : légère augmentation de la largeur moyenne des particules et diminution de leur longueur. Ces particules sont relativement fines.

H-4. Mesure de la masse volumique de la série t - Détermination du taux de cristallinité

Le **graphique III.13** présente les résultats de mesure de la masse volumique des échantillons de la série **t**, ainsi que de la détermination du taux de cristallinité de **t48** et **t72**. La mesure des échantillons **t36** et **t60** n'a pas été possible due à la trop faible quantité de poudre disponible.

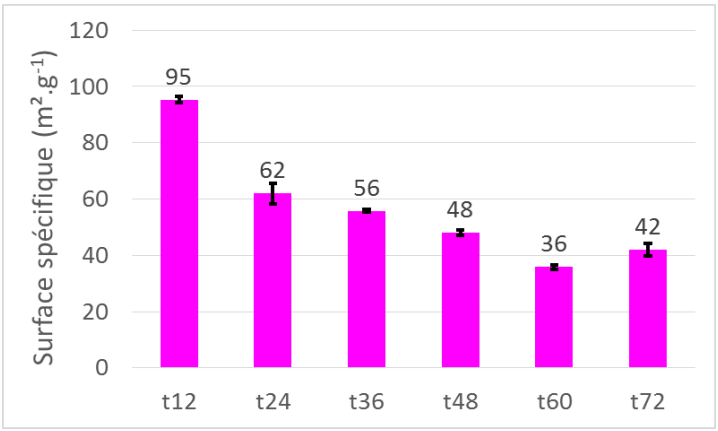
La masse volumique des échantillons augmente en fonction de la durée de traitement hydrothermal. Ainsi, au bout de 48h (t48) la poudre a une masse volumique proche de celle de la brookite (4,12 $g.cm^{-3}$) ; la portion d'oxyde hydraté diminue. Le taux de cristallinité de cette poudre a été estimé à 95%. Au bout de 72h (t72) la cristallisation est considérée comme complète.



Graphique III.13 : Les histogrammes roses représentent les masses volumiques mesurées pour les échantillons de la série t ; les losanges oranges (ainsi que les chiffres de la même couleur) représentent les taux de cristallinité calculés pour les échantillons t48 et t72. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.

H-5. Détermination de la surface spécifique B.E.T. de la série t

Le **graphique III.14** présente les résultats de mesure de la surface spécifique des échantillons de la série t.



Graphique III.14 : Résultats de mesure de la surface spécifique des échantillons de la série t. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.

Les résultats de mesure indiquent une diminution de la surface spécifique des poudres de la série t avec l'augmentation de la durée du traitement hydrothermal. Cela peut être relié à l'augmentation du degré de cristallisation en brookite, avec l'augmentation de la durée du traitement hydrothermal. ***En effet, t12 composé majoritairement d'oxyde hydraté de titane bien cristallisé, présente une très haute surface spécifique de 95 $m^2.g^{-1}$.*** Dès que la cristallisation en brookite est un peu plus avancée, comme dans t24, la surface spécifique chute. ***Elle se situe aux alentours de 40-50 $m^2.g^{-1}$ pour les échantillons bien cristallisés (t48 à t72).***

H-6. Conclusions sur la série t

La modification de la durée du traitement hydrothermal d'une même formulation à 160°C impacte la nature et la cristallinité des poudres. En effet, un traitement de 12h (t12) forme de l'oxyde hydraté de titane ainsi que de la brookite mais leur degré de cristallisation est faible. Au bout de 24h (t24), seule la cristallinité de l'oxyde hydraté est améliorée. En revanche, avec un traitement de 36 à 60h (t36 à t60), la brookite cristallise bien plus (≥ 95% à partir de t48) et la portion d'hydrate est nettement diminuée. Enfin, avec une durée de 72h (t72) l'échantillon est uniquement constitué de brookite, entièrement cristallisée. Cela indique une contrainte cinétique quant à la cristallisation de la brookite. L'anatase, en revanche n'est pas observée indiquant que cette formulation ne favorise pas la formation de cette phase car son apparition ne semble pas limitée par la cinétique ; il serait tout de même nécessaire de réaliser un traitement d'une durée bien supérieure pour s'en assurer.

La taille des cristallites et le taux de cristallinité de ces poudres augmentent avec la durée de traitement hydrothermal ; ce phénomène a déjà été observé [15], [30], [71].

Cependant, ces constats ne sont pas généralisables à toutes les formulations. En effet, un traitement de 12h de la formulation choisie ici permet de mener à la cristallisation du TiO_2 (partielle) alors que d'autres formulation traitées 48h n'y mènent pas (voir échantillons **H22** à **H48**, **P0,1** et **HO0,5/0,5** à **HO10/10** ; **parties III.B, III.C et III.E**, respectivement). De ce fait, une durée de traitement hydrothermal plus courte peut suffire pour obtenir une poudre bien cristallisée en adaptant la formulation de départ ; cet aspect n'a pas été approfondi au cours de ces travaux de thèse.

Les mesures de surface spécifique confirment également les hautes valeurs obtenues pour les hydrates bien cristallisés (t12) dues à leur organisation stratifiée. En ce qui concerne les poudres cristallisées (t36 à t72), elles présentent une surface spécifique qui diminue avec l'augmentation du temps de traitement, d'environ 60 à 40 $m^2.g^{-1}$.

Pour ce qui est de la morphologie de ces poudres, la brookite cristallise toujours sous forme de particules allongées. Les particules de l'échantillon **t48** sont longues et fines puis le facteur de forme diminue légèrement avec l'augmentation de la durée du traitement. L'oxyde hydraté de titane se trouve, dans cette série également, sous forme de particules à la surface rugueuse, plus ou moins exfoliée, ou d'agglomérats de nano-aiguilles ou nano-feuillets ; certains échantillons présentent également des nano-feuillets individuels qui proviennent vraisemblablement de l'exfoliation des particules d'oxyde hydraté.

Les résultats concernant la série t confirment qu'une durée de traitement hydrothermal de 48h est un bon compromis entre la qualité de la poudre obtenue (vis-à-vis d'un emploi comme photo-catalyseur : TiO_2 avec un bon taux de cristallinité, surface spécifique du même ordre que le P25 de Degussa) et le coût énergétique et temporel.

I. Pour aller un peu plus loin

Quelques essais supplémentaires ont été réalisés en modifiant légèrement le protocole employé jusqu'ici, afin d'étudier l'impact du pH de la solution minéralisatrice et de la solution de précurseur ainsi que l'impact de la nature des ions employés. Ces essais sont présentés, plus brièvement, dans les sous parties suivantes.

I-1. Milieu acide

Il est connu que le pH de la solution impacte la nature des phases de TiO_2 formées lors d'une synthèse par voie liquide [4], [12], [14], [25], [26], [68], [71], [74]. Lors d'un processus sol-gel, les bases favorisent les réactions de condensation alors que les acides privilégient les réactions d'hydrolyse (voir **partie I.B-1-3**). L'emploi d'acides peut donc élargir les possibilités morphologiques, cristallographiques et dimensionnelles des poudres formées.

Pour toutes les formulations issues de notre protocole général (hormis **HO0/0**, **partie III.E**), les solutions minéralisatrices utilisées présentaient un pH > 11 et les solutions finales des pH plus disparates (selon les formulations initiales), allant généralement de 10 à 13. Cependant, les quelques solutions finales d'un pH < 10 (à savoir **H2018**, **P2,5** à **P10**, **HO0/0** et **HO0,1/0,1**, **parties III.B, III.C et III.E**, respectivement), mènent à la formation d'anatase bien cristallisée ; sans exclure la formation d'anatase à partir de solution d'un pH > 10. Il apparaît donc pertinent d'étudier des formulations plus acides : l'acide formique (HCOOH) et l'acide acétique (CH_3COOH) ont été choisis pour observer l'influence d'un pH acide, de la solution minéralisatrice, sur la poudre obtenue.

L'acide acétique (acide faible) est réputé pour interagir avec les alcoxydes de titane [12], [75], [78]. L'acétate constitue alors un ligand pour les molécules de TTIP (augmentant la coordination du cation de titane), comme présenté à la **figure III.25**. Les groupements isopropoxy de ces complexes sont préférentiellement hydrolysés et les ligands CH_3COO^- ne sont que faiblement éliminés lors des réactions de condensation. La présence de ces ligands oriente ainsi la construction du polymère et l'organisation des octaèdres de TiO_6 favorisant la formation d'anatase. Nous espérions ainsi observer un impact sur la morphologie et la nature cristalline des poudres formées.

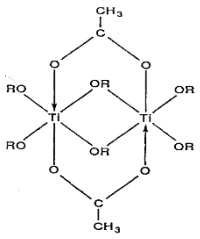


Figure III.25 : Complexe formé par le TTIP et l'acide acétique.

L'acide formique a également été employé, dans le but d'obtenir une solution finale de pH plus acide ; en effet, il s'agit aussi d'un acide faible mais qui se dissocie davantage.

Enfin, un échantillon a été produit par ajout d'acide formique à la solution précurseur, sans modifier la solution minéralisatrice basique. Cette formulation comprend donc encore des cations mais mène à un milieu acide.

Les formulations des échantillons réalisés pour cette étude sont présentées dans le **tableau III.22**. Les codifications sont les suivantes : les lettres désignent les acides et/ou bases employés, AF pour **A**cide **F**ormique, AA pour **A**cide **A**cétique, et AFB lorsque l'**A**cide **F**ormique et le couple de **B**ases NaOH/TMAOH ont été employés ; les chiffres qui suivent indiquent le rapport molaire acide/TTIP. Ces formulations ont les mêmes rapports molaires et traitements thermiques que la formulation **P1** mais :

- Les bases sont remplacées par un des acides (mêmes proportions) : **AF0,5** et **AA0,5**.
- Les bases sont remplacées par quatre fois plus d'HCOOH : **AF2**.
- Un large excès d'HCOOH est ajouté au précurseur (afin d'assurer un milieu acide) : **AFB18**.

Cette série sera désignée comme la série **A** (milieu acide).

Code Formulation	Rapport molaire $Ti(O^iPr)_4$:TMAOH:NaOH:HCOOH:CH_3COOH:EtOH:H_2O_{Total}	pH solution minéralisatrice / pH solution finale	Conditions du traitement hydrothermal (température / durée)
AF0,5	1:0:0:0,5:0:17:296	2 / 3,5	160°C / 48h
AF2	1:0:0:2:0:17:296	1,5 / 3	
AA0,5	1:0:0:0:0,5:17:296	3 / 5	
AFB18	1:0,25:0,25:18,4:0:17:296	12 / 3	

Tableau III.22 : Codification et compositions des formulations fixées pour étudier la synthèse en milieu acide sur les propriétés des poudres formées.

Par l'observation des diffractogrammes de ces échantillons, présentés à la **figure III.26**, toutes ces formulations conduisent à la formation d'anatase, contrairement à **P1** (formulation de référence - voir **partie III.C**) qui produit de la brookite. ***Seuls les échantillons dont la solution finale a un pH > 3, présentent également un peu de brookite (pic vers 30,8°2θ).***

Les pics de ces échantillons sont relativement larges, particulièrement lorsque peu d'acide est présent en solution (**AF0,5** et **AA0,5**), signe d'une très faible taille moyenne des cristallites.

Les intensités du pic principal (environ 25,5°2θ) varient avec la quantité d'acide dans la formulation (voir insert figure III.26) : on en déduit que plus la quantité d'acide est élevée, plus le taux de cristallinité est grand.

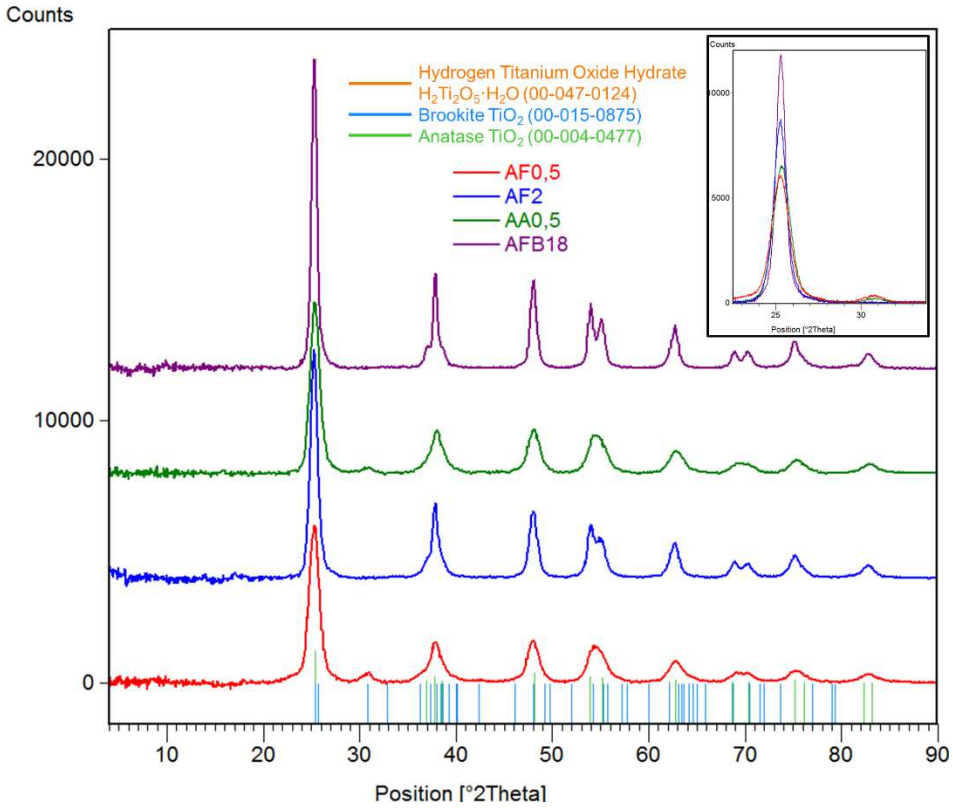


Figure III.26 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés en milieu acide. L'insert correspond à un zoom au niveau du pic principal des phases anatase et brookite (environ 25,5°2θ) et d'un pic de brookite (environ 30,8°2θ) de ces échantillons.

Ces diffractogrammes ont été affinés afin de déduire la taille moyenne des cristallites ; les résultats sont présentés dans le **tableau III.23**. Le diffractogramme de la poudre mixte **AF0,5** présente des pics très larges, difficiles à simuler ; cela conduit à une teneur en brookite très certainement surestimée.

Code Formulation	Composition (%m)		Diamètre moyen des cristallites (nm)		Masse volumique théorique ($g.cm^{-3}$)
	Anatase	Brookite	Anatase	Brookite	
AF0,5	≈ 69	≈ 31	12	18	3,96
AF2	100	0	16	/	3,89
AA0,5	≈ 100	traces	13	/	3,89
AFB18	100	0	24	/	3,89

Tableau III.23 : Composition et taille moyenne des cristallites des échantillons de la série A suffisamment cristallisés.

La taille des cristallites d'anatase augmente avec la quantité d'acide en solution (voir AF0,5, AF2 et AFB18). Tous ces échantillons présentent des tailles de cristallites inférieures à 25 nm.

La **figure III.27** présente les clichés MEB représentatifs des échantillons de cette série **A**.

Les échantillons AF0,5 et AA0,5 sont constitués d'agglomérats de grande taille dont la surface présente un aspect rugueux (figures III.27a et III.27b respectivement). Ces agglomérats semblent

composés de particules quasi-sphériques (voir figure III.28, ci-après). AF2 et AFB18 sont également constitués d'agglomérats cohabitant avec de nombreuses particules isolées, quasi-sphériques (figures III.27c et III.27d).

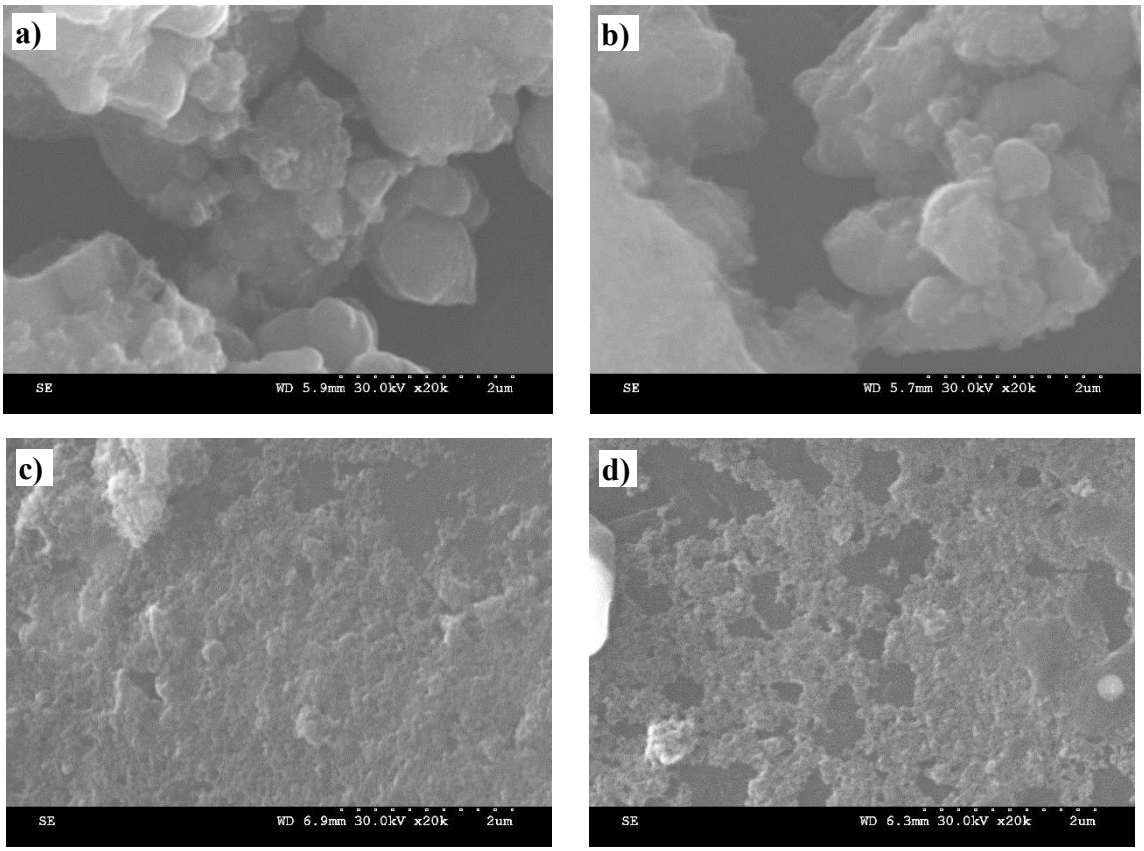


Figure III.27 : Clichés MEB représentatifs des poudres de la série A, grossissement x20 000 : a) AF0,5, b) AA0,5, c) AF2 et d) AFB18.

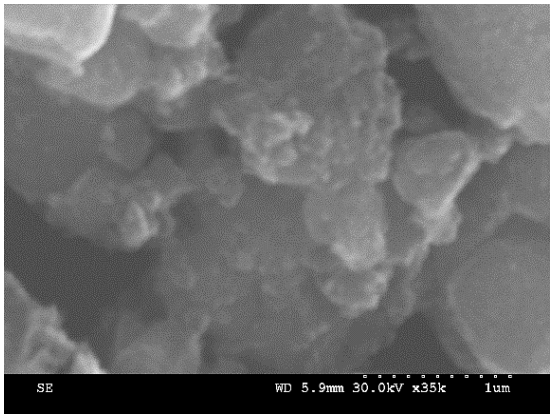


Figure III.28 : Cliché MEB de l'échantillon AF0,5, grossissement x35 000.

Des mesures de taille des particules des échantillons **AF2** et **AFB18**, à partir des clichés MEB, sont rassemblées dans le **tableau III.24**.

Les particules de AF2 et AFB18 font partie des plus fines poudres produites lors de ces travaux (avec celles de la série P - voir partie III.C-3), avec une taille de l'ordre de 60 nm.

Code Échantillon	Tailles mesurées (nm)	Moyenne (nm)	Médiane (nm)	Mode (nm)
AF2	40-95	60	60	≈ 65
AFB18	35-100	60	55	≈ 60

Tableau III.24 : Résultats de mesure de la taille des particules des échantillons AF2 et AFB18, à partir des clichés MEB (30 mesures minimum).

Les résultats de mesure de la surface spécifique et de la masse volumique, des échantillons de la série A, sont présentés dans les graphiques a) et b) de la **figure III.29**, respectivement.

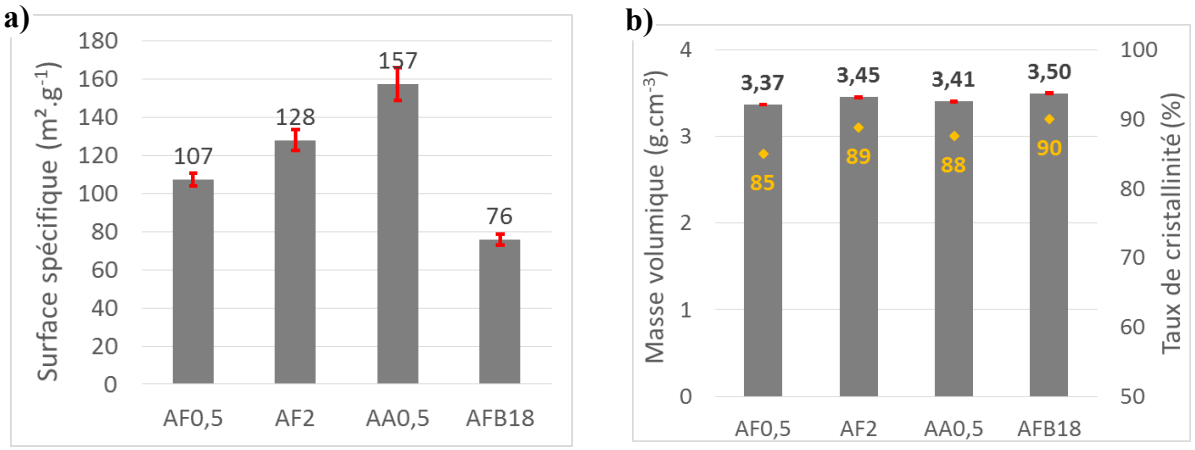


Figure III.29 : Résultats de mesure des échantillons de la série A : a) Surface spécifique et b) Masse volumique et taux de cristallinité ; les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.

Les échantillons synthétisés uniquement à l'aide d'un acide (AF0,5, AF2 et AA0,5) ont une très haute surface spécifique : de 110 à 160 $m^2.g^{-1}$ (voir **figure III.29a**) ; ce qui est du même ordre que l'échantillon produit sans minéralisateur (**HO0/0** - **partie III.E-4**). ***En présence de bases, la surface spécifique est nettement inférieure (AFB18)*** : 75 $m^2.g^{-1}$ (du même ordre de grandeur que les poudres de la série **P** - **partie III.C-5**).

La mesure des masses volumiques de ces échantillons permet d'estimer des taux de cristallinité compris entre 85 et 90 %, qui augmentent quelque peu avec la quantité d'acide en solution.

<u>Pour conclure :</u> un milieu acide favorise la formation de la phase anatase, particulièrement lorsque la solution finale présente un pH ≤ 3, avec ou sans la présence de bases (et donc de cations), pour lesquelles la brookite n'est jamais observée. La taille des cristallites de ces poudres est très faible (< 25 nm) et les poudres sont bien cristallisées (≥ 85 %). Les échantillons uniquement constitués d'anatase présentent de nombreuses particules quasi-sphériques d'environ 60 nm de diamètre, en plus d'agrégats de ces dernières. En revanche, lorsqu'un peu de brookite est présente, aucune particule isolée n'est observée. Tous les échantillons obtenus présentent des surfaces spécifiques

améliorées, ce qui semble être le seul impact positif vis-à-vis de l'emploi de bases : la surface spécifique de AFB18 est en effet la plus faible de cette série.

I-2. Nature du cation

Afin de compléter l'étude sur l'impact de la nature des cations présents en solution, une solution aqueuse à 2 M de LiOH a été employée, en remplacement des bases utilisées jusqu'alors dans nos protocoles (NaOH et TMAOH). Cette partie concernera la comparaison des poudres obtenues : sans aucun cation en solution (noté **0**, correspond à l'échantillon **HO0/0** - **partie III.E**), avec seulement Na^+ ou TMA^+ (notés **Na** et **TMA**, correspondant aux échantillon **T0N0,5** et **T0,5N0** respectivement - **partie III.F**) et avec Li^+ (noté **Li**). Les formulations sont présentées dans le **tableau III.25**.

La formulation **Li** présente un peu plus d'eau, mais on sait en comparant les échantillons **P1** et **HO0,25/0,25** (**parties III.C et III.E**, respectivement) que cela n'impacte pas la nature des phases formées, la morphologie des particules ou encore la surface spécifique des poudres. En revanche, il y a un léger impact possible sur la proportion respective des phases formées (et donc la masse volumique de l'échantillon et sa perte massique à 950°C) ainsi que la taille des particules.

Code Formulation	Rapport molaire $Ti(O^iPr)_4$:TMAOH:NaOH:LiOH:EtOH:H_2O_{Total}
0	1:0:0:0:17:289
Na	1:0:0,5:0:17:289
TMA	1:0,5:0:0:17:289
Li	1:0:0:0,5:17:296

Tableau III.25 : Codification et compositions des formulations fixées pour étudier l'impact de la nature du cation en solution sur les propriétés des poudres formées.

Les diffractogrammes de ces poudres sont présentés à la **figure III.30**.

Comme nous l'avons vu, **0** est composé d'anatase et de traces de brookite (pics larges), **Na** de brookite et d'oxyde hydraté de titane et **TMA** seulement d'anatase.

Li se compose d'anatase et oxyde hydraté de titane ; c'est la seule fois où nous observons cette combinaison dans ces travaux de thèse. Ces résultats sont également obtenus par certains auteurs [9]. Un décalage est constaté pour les pics de la phase d'oxyde hydraté par rapport à la référence ainsi que par rapport aux autres hydrates synthétisés dans ces travaux (voir l'insert de la figure III.30). Cela provient certainement de l'intercalation de Li^+ (en plus de molécules d'eau), qui diffère de celle établie par Na^+/TMA^+.

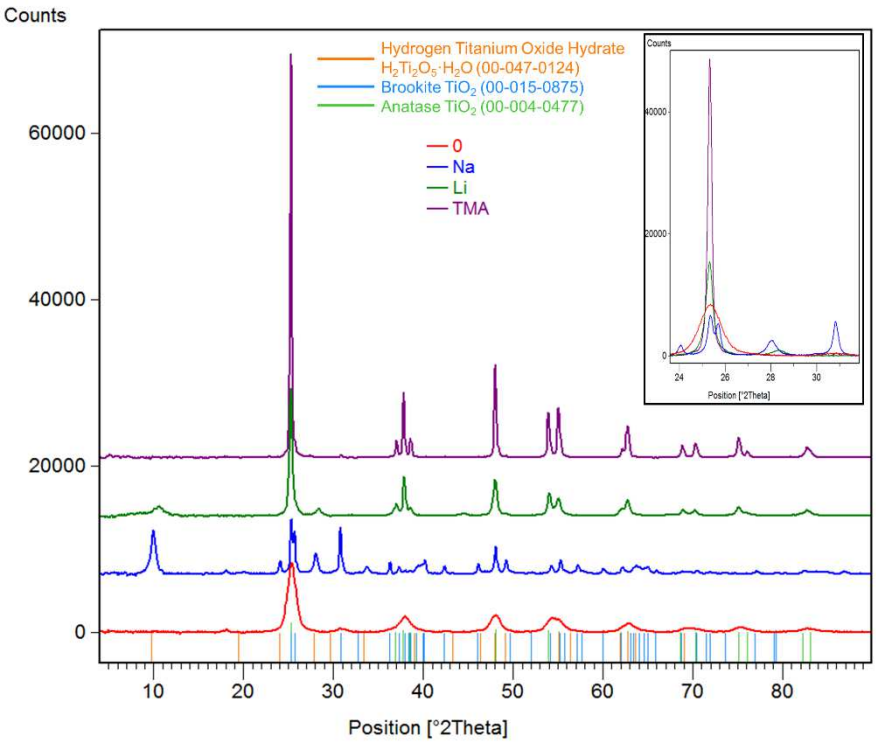


Figure III.30 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés avec différents cations. L'insert correspond à un zoom au niveau du pic principal des phases anatase et brookite (environ 25,5°2θ) d'un pic de la phase d'oxyde hydraté de titane (environ 28°2θ) et d'un pic de brookite (environ 30,8°2θ) de ces échantillons.

Le **tableau III.26** donne les compositions déduites de l'affinement des diffractogrammes (**Na** non simulable). La taille moyenne des cristallites d'anatase augmente avec la taille du cation présent dans la solution.

Code Formulation	Composition (%m)		Diamètre moyen des cristallites (nm)		Masse volumique théorique ($g.cm^{-3}$)
	Anatase	Brookite	Anatase	Brookite	
0	≈ 79	≈ 21	12	≈ 35	3,94
Li	≈ 100	0	37	/	3,89
TMA	≈ 100	traces	133	/	3,89

*Tableau III.26 : Composition et taille moyenne des cristallites des échantillons **0**, **Li** et **TMA**.*

La **figure III.31** compare les clichés MEB des échantillons **0**, **TMA**, **Na** et **Li**.

L'échantillon **0** (**figure III.31a**) est constitué de particules d'anatase, sans morphologie particulière, de taille relativement grande et présentant une grande distribution en taille alors que **TMA** présente des particules d'anatase légèrement allongées (215 nm en moyenne) (**figure III.31b**). **Na** est composé d'agglomérats mixtes de particules ovoïdes et de nano-feuillets ou nano-aiguilles (**figure III.31c**) ainsi que de grandes particules à la surface rugueuse (oxyde hydraté de titane). Cet échantillon présente également deux types de particules isolées (**figure III.31d**), les premières sont des nano-

feuillets et correspondent vraisemblablement à l'oxyde hydraté ; les secondes, de morphologie ovoïdale (460 x 230 nm), doivent correspondre à la brookite.

En ce qui concerne Li (figures III.31e et III.31f), les gros agglomérats à la surface rugueuse doivent correspondre à la phase hydratée qui cohabite avec des particules isolées qui semblent adopter une morphologie en corolle ou en étoile, d'une taille moyenne de 175 nm. Ces « étoiles » peuvent également être issues d'une agglomération de particules. Si c'est le cas, les orientations de ces particules ne sont pas aléatoires et la taille des agglomérats est relativement constante.

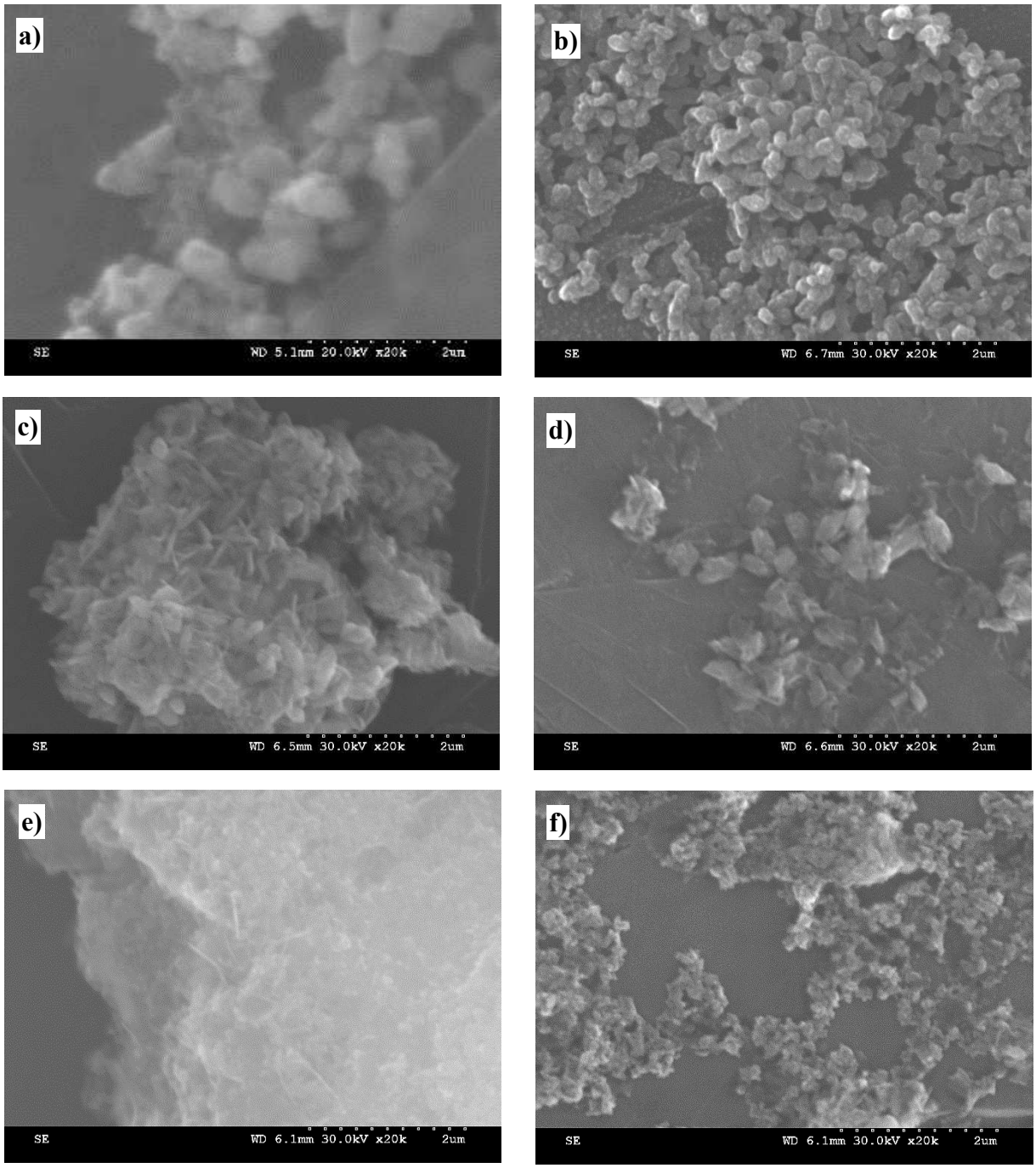


*Figure III.31 : Clichés MEB, à un grossissement de x20 000, des poudres étudiées : a) **0**, b) **TMA**, c) et d) **Na**, e) et f) **Li**.*

La **figure III.32** présente les valeurs de surface spécifique de ces poudres ainsi que leur masse volumique.

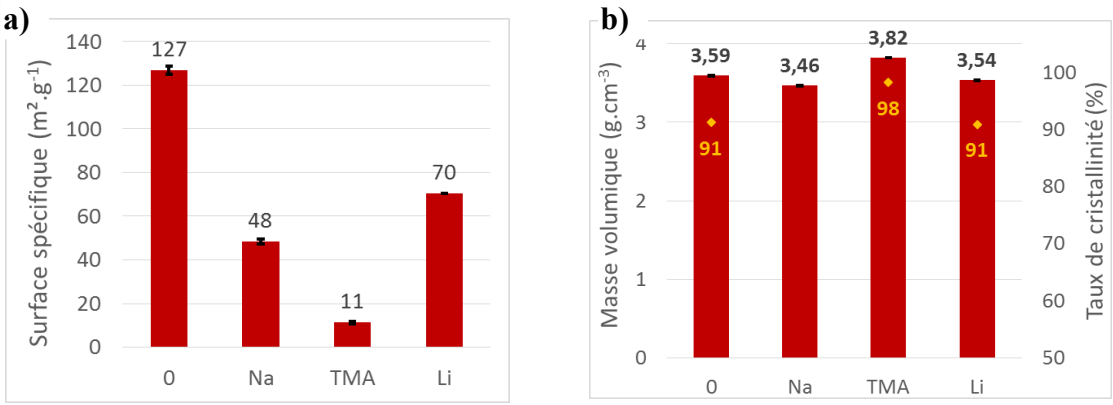


*Figure III.32 : Résultats de mesure des échantillons **0**, **Na**, **TMA** et **Li** : a) Surface spécifique et b) Masse volumique et taux de cristallinité ; les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure.*

Nous l'avons vu, **0** présente une très grande surface spécifique (> 120 $m^2.g^{-1}$), **Na** ≈ 50 $m^2.g^{-1}$ et celle de **TMA** est faible (≈ 10 $m^2.g^{-1}$). **Li** présente une surface spécifique relativement élevée de 70 $m^2.g^{-1}$ (comme les poudres cristallines de la série **P** - **partie III.C-5**), attribuée à leur morphologie particulière. ***Il est intéressant de constater que l'évolution de la valeur de la surface spécifique de ces poudres est inversement proportionnelle à la taille du cation employé.***

Le graphique en **figure III.32b** présente les mesures de la masse volumique de ces poudres. Elles sont toutes relativement hautes mis à part pour **Na** (grande proportion de phase hydratée). Les taux de cristallinité calculés pour **Li**, **0** et **TMA** sont supérieurs à 90 % et **TMA** est quasiment entièrement cristallisé.

Pour conclure : ***nous avons confirmé un impact de la nature du cation sur la taille des cristallites ainsi que sur la morphologie et la taille des particules formées.*** En effet, sans cations, les particules d'anatase ne sont pas isolées et se retrouvent sous la forme d'agglomérats, sans morphologie particulière au lieu de quasi-sphères avec $TMA^+ + Na^+$ (voir **parties III.B à III.F**). Avec Na^+, la brookite forme des particules ovoïdales au lieu de particules allongées avec $Na^+ + TMA^+$ (voir **parties III.B à III.F**). Lorsque TMA^+ est employé seul, les particules d'anatase sont plus grosses et plus allongées que lors de l'emploi de $Na^+ + TMA^+$ (voir **parties III.B à III.F**). Enfin, Li^+ forme de l'anatase qui semble présenter une morphologie en étoile ou en corolle.

La nature du cation impacte également la cristallinité de la poudre car toutes les poudres sont bien cristallisées sauf pour Na. L'emploi du cation Na^+ semble donc être un frein à la cristallisation de la poudre en TiO_2. ***En revanche, on confirme ici que Na^+ favorise la formation de brookite qui est seulement observée en grandes quantités dans l'échantillon Na.*** TMA^+ ou Li^+ mènent tous deux à l'anatase et lorsqu'aucun cation n'est présent (**0**), la brookite est très minoritaire au bénéfice de l'anatase.

De plus, la présence de Li^+ produit une poudre mixte anatase/oxyde hydraté de titane, ce qui n'a jamais été observé auparavant dans ces travaux. En effet, pour les autres essais, lorsqu'une poudre mixte contenant de l'hydrate est synthétisée, l'autre phase est systématiquement la brookite. Cela indique peut-être que la présence des cations de Li^+ inhibe la formation de la brookite (ou favorise nettement l'anatase). Une autre cause pourrait provenir du pH de la solution finale de **Li** (pH = 8-9), favorisant la formation de l'anatase, d'après nos constats précédents (bien qu'un pH plus faible n'inhibe pas la formation de brookite observée dans l'échantillon **0** dont le pH final est de 5).

Enfin, ces poudres synthétisées avec différents cations présentent des valeurs de surface spécifique très diverses qui vont de plus de 120 à près de 10 $m^2.g^{-1}$. Par hypothèse, la modification morphologique en est à l'origine. ***Il est intéressant de constater que les variations de taille de cristallites ainsi que de surface spécifique suivent la variation du rayon ionique de ces cations.***

J. Étude comparative des propriétés photo-catalytiques des diverses séries de poudres

J-1. Approche qualitative de l'efficacité des poudres

Afin d'effectuer un choix rapide des échantillons à retenir, en fonction de leur activité photo-catalytique (APC), une approche qualitative a été menée.

J-1-1. Protocole général

Le protocole, complété en **Annexe**, consiste à mettre en suspension les poudres à tester dans de l'eau colorée. La concentration de « Reactive Orange 13 » dans les solutions test est de $3{,}0.10^{-6}$ $mol.L^{-1}$ et la teneur en photo-catalyseur est de 0,308 $g.L^{-1}$ (solutions de 6,5 mL).

Les échantillons sont placés à l'abri de la lumière naturelle et irradiés par une lampe UV-A (enceinte de test photo-catalytique présentée à la **figure III.33a**).

Les solutions sont alors régulièrement observées au cours du temps ; le temps de dégradation apparent correspond à la décoloration complète de la solution irradiée. Plus ce temps de décoloration est court, plus l'efficacité des poudres est élevée.

Le « Reactive Orange 13 » (RO13), dont la représentation moléculaire est donnée à la **figure III.33b**, contient de nombreux hétéroatomes (Na, S, N et Cl) connus pour potentiellement désactiver le photo-catalyseur en s'adsorbant irréversiblement sur ses sites actifs (voir **partie II.C-2-7**) ; elle peut donc s'avérer difficile à dégrader. Une photographie d'une solution test est présentée à la **figure III.33c**.

Chaque étude comprend un échantillon « blanc » (solution colorée sans photo-catalyseur) ainsi qu'un échantillon témoin de la référence : le TiO_2 Degussa **P25**. L'échantillon blanc n'a jamais montré de décoloration, lors des différentes campagnes d'étude de l'activité photo-catalytique, indiquant que les colorants employés ne sont pas aisément dégradés par les UV seuls.

Nous avons défini une mesure de l'efficacité photo-catalytique en calculant l'efficacité photo-catalytique relative (sans unité) que nous appelons **EPR**. L'EPR d'un échantillon donné est le rapport entre le temps de décoloration relevé, pour la poudre considérée, et le temps de décoloration de la poudre commerciale **P25** de Degussa (référence) pour décolorer cette même solution. Ainsi, si l'EPR = 1, la poudre étudiée a une efficacité photo-catalytique comparable au **P25**.

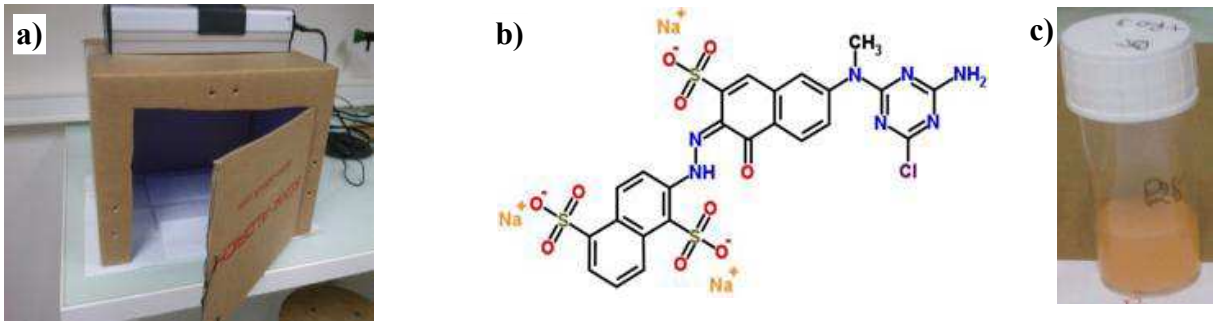


Figure III.33 : a) Enceinte d'étude photo-catalytique, b) Molécule du « Reactive Orange 13 », c) Solution test.

J-1-2. Résultats d'EPR

Les résultats d'EPR de nos échantillons sont rassemblés dans le **tableau III.27**. Les séries auxquelles appartiennent les échantillons sont placées en lignes et des chiffres, représentant les différents échantillons d'une série, sont les indices de colonne. Les cases sont hachurées lorsqu'il n'y a plus d'échantillon appartenant à la série concernée. Une case vide (« / ») indique que l'échantillon concerné n'a pas entièrement décoloré la solution durant le test photo-catalytique, même si une décoloration partielle est parfois observée. Lors de la présence d'échantillons de ce type, le test a été mené sur une durée au moins trois fois supérieure au temps de décoloration de la poudre la moins efficace, **P1** (**P** n°3) qui a mis un peu moins de 30h pour décolorer totalement la solution.

Le **tableau III.28** rapporte le chiffre qui a été attribué aux différents échantillons des séries étudiées ainsi que leur composition (H = oxyde de titane hydraté, A = anatase et B = brookite).

EPR	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H	/	/	/	/	/	/	5,17	3,27	3,13	2,62
P	/	/	9,41	7,74	2,83	2,08				
E	5,66	4,44	/	/	/					
HO	1,36	4,44	/	/	/	/	/			
TN	/	/	/	/	3,88	4,75	2,83	3,95		
T	/	/	/	9,41	7,75	4,75	1,64			
t	/	/	7,85	9,41	4,92	6,24				
A	1,96	1,25	5,11	1,52						

*Tableau III.27 : Récapitulatif des résultats d'efficacité photo-catalytique relative (EPR) des échantillons synthétisés, pour la dégradation du RO13. **Li** est ajouté à la série **TN**.*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H	H4	H22	H28	H48	H118	H318	H518	H1018	H2018	H3018
	H>>>A	H	H	H	H>>B	H>B	52%A+48%B	85%A+15%B	A	A
P	P0,1	P0,5	P1	P2,5	P5	P10				
	H	H>>B	B>>>H	A>>>B	A	A				
E	E0,5	E5	E25	E50	E100					
	B	80%B+20%A	B>H	B>H	H>>B					
HO	HO0/0	HO0,1/0,1	HO0,25/0,25	HO0,5/0,5	HO1/1	HO5/5	HO10/10			
	≈79%A+20%B	A>>>B	B>H	H	H	H	H			
TN	T0/N0,5	T0,05/N0,45	T0,15/N0,35	T0,25/N0,25	T0,35/N0,15	T0,45/N0,05	T0,5/N0	Li		
	H>B	H>B	H>B	B>H	74%B+26%A	A>>>B	A>>>B	A>>>>H		
T	T100	T120	T140	T160	T180	T200	T250			
	H	H	H	B>>>H	87%B+13%A	80%B+20%A	78%A+22%B			
t	t12	t24	t36	t48	t60	t72				
	H>B	H>B	B>>>H	B>>>H	B>>>>H	B				
A	AF0,5	AF2	AA0,5	AFB18						
	≈69%A+31%B	A	A>>>B	A						

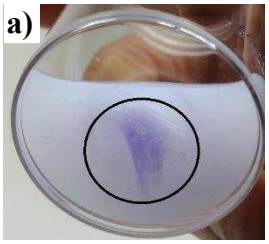
*Tableau III.28 : Récapitulatif des chiffres attribués aux échantillons des différentes séries. La ligne en dessous de chaque série (de la même couleur) décrit la composition cristalline de l'échantillon : A correspond à l'anatase, B à la brookite et H à l'oxyde hydraté de titane. **Li** est ajouté à la série **TN**.*

Les poudres riches en oxyde hydraté de titane ne mènent pas à la décoloration complète de la solution (décoloration partielle observé si présence de TiO_2). Zhang et al. parviennent aux mêmes conclusions : l'oxyde hydraté de titane présente une activité photo-catalytique quasi nulle [70]. En effet, ces strates cristallines séparées par des molécules adsorbées présentent, sans doute, un taux de recombinaison des paires électron-trou (formées suite à l'irradiation) trop élevé. De plus, nous avons observé une adsorption irréversible des molécules de colorant sur les particules d'oxyde hydraté de titane (qui se colorent) entraînant rapidement un empoisonnement de leur surface, comme présenté à la **figure III.34a** (adsorption irréversible de bleu de méthylène, plus facile à observer). Les sites actifs de ces particules sont alors masqués empêchant l'adsorption d'eau ou d'oxygène à leur surface et donc la formation des espèces réactives qui participent grandement à la dégradation de composés organiques (voir **partie II.C-2-6**).

A partir des données de l'étude cinétique de la dégradation de bleu de méthylène par certaines de nos poudres (voir **partie III.J-1-3**), nous avons observé que jusqu'à 87,5 % du bleu de méthylène, présent en solution, s'adsorbait en surface du photo-catalyseur **E50** qui présente une grande proportion d'oxyde hydraté de titane (voir **figure III.34b**). Cette adsorption s'effectue très rapidement, dès la mise en contact des deux espèces et ne nécessite pas d'activation lumineuse.

Cependant, certains auteurs observent la dégradation d'autres colorants (dont le bleu de méthylène) par cette phase [11], [15], [96]. Il a toutefois été observé que le bleu de méthylène peut également s'adsorber entre les strates d'oxydes hydratés de titane [94], [98]. Il se peut donc que la décoloration observée dans les études précédemment citées soit due à cette adsorption de colorant et non à sa dégradation.

a)



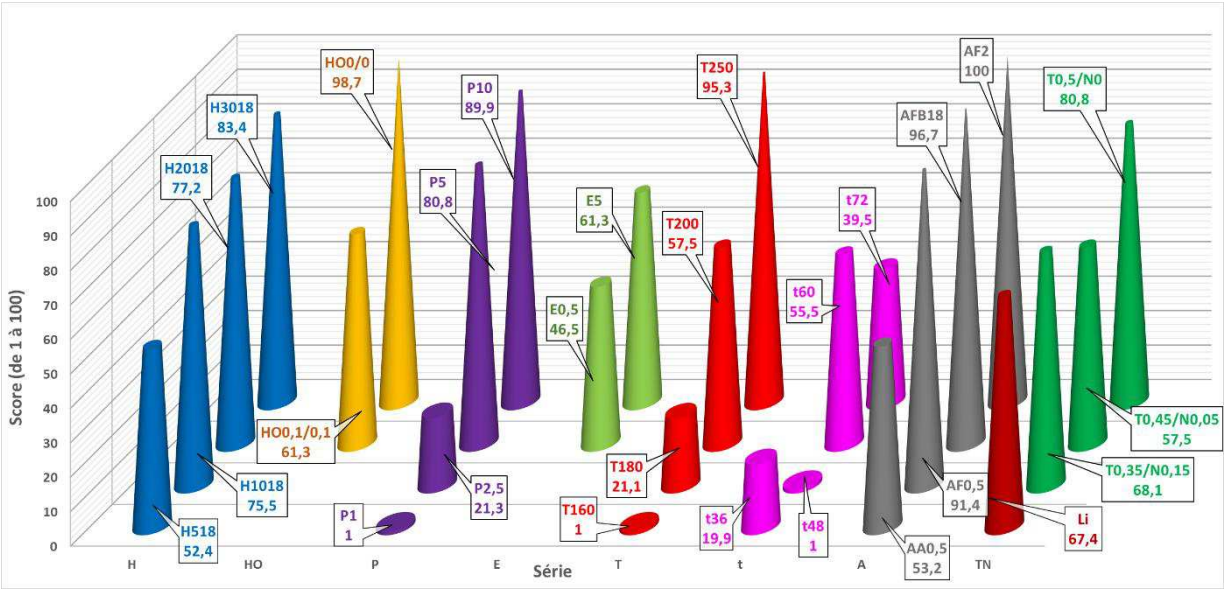
b)

Teneur en poudre ($mg.L^{-1}$)	Concentration initiale en BM ($mg.L^{-1}$)	Quantité de BM adsorbé dès la mise en contact (%)	Quantité de BM adsorbé par gramme de poudre ($mg.g^{-1}$)
50	0,636	54	7
500	0,636	87,5	1
400	3,18	57,5	4,6
100	6,36	35,7	23

Figure III.34 : a) Adsorption irréversible de bleu de méthylène sur les particules d'oxyde hydraté de titane (cercle noir), b) Evaluation de la quantité de bleu de méthylène (BM) adsorbé sur la poudre E50, dès la mise en contact (dans le noir).

Les échantillons présentant une composition majoritaire en TiO_2 donnent des résultats d'EPR très variables (9,41 à 1,25), en étant 9,5 à 1,25 fois moins performants que le **P25** de Degussa, pris en référence et rarement surpassé en matière d'efficacité photo-catalytique (voir **partie II.D**). ***Certaines poudres riches en TiO_2 présentent donc une efficacité proche du P25 de Degussa.***

Afin de comparer plus aisément les résultats de dégradation du RO13, pour les échantillons cristallisés, nous avons échelonné les EPR obtenus sur une échelle de 1 à 100 ; 1 étant le score de la poudre de dioxyde de titane la moins efficace. Les scores obtenus, présentés en fonction des séries dans le **graphique III.15**, permettent de classer les poudres.



Graphique III.15 : Score photo-catalytique des poudres majoritairement cristallisées en TiO_2, pour la dégradation du RO13.

Les tendances pour certaines séries sont claires, elles sont résumées dans le **tableau III.29**.

Série	Paramètre varié	APC	Évolution des propriétés des poudres au sein de la série	Constats
H	H_2O ↗	↗	%m A ↗ (52 à 100), S_{BET} ↘ (50 à 33)	%m A et τ_c > favorable, peu d'impact S_{BET}
HO	Bases ↗	↘	%m A ↗ (79 à 100), S_{BET} ↘ (127 à 87), τ_c ↗ (91 à 97)	A+B et S_{BET} > favorable, peu d'impact τ_c
P	TTIP ↗	↗	%m A ↗ (0 à 100)	%m A et τ_c > favorable
E	EtOH ↗	↗ *	%m A ↗ (0 à 20), S_{BET} ↗ (30 à 43), τ_c ↘ (100 à 97)	%m A et S_{BET} > favorable, peu d'impact τ_c
T	Température ↗	↗	%m A ↗ (0 à 78), τ_c ↗ (95 à 100), S_{BET} ↘ (50 à 20)	%m A et τ_c > favorable, peu d'impact S_{BET}
t	Temps ↗	↗ *	τ_c ↗ (95 à 100)	τ_c > favorable

*Tableau III.29 : Tendances en matière d'APC (avec RO13) des échantillons cristallisés selon les différentes séries. A = anatase, B = brookite, S_{BET} = surface spécifique ($m^2.g^{-1}$), τ_c = taux de cristallinité (%) et * désigne des scores plutôt faibles.*

En revanche, les tendances des séries **A** et **TN**, sont plus complexes :

- **A** : l'emploi d'acide formique dans la formulation mène à des poudres très efficaces dont l'APC augmente avec la cristallinité des poudres, tandis que l'emploi d'acide acétique mène à une APC relativement faible malgré une surface spécifique supérieure. Il se peut donc que la complexation par l'acide acétique modifie la nature des sites actifs en surface des particules de TiO_2 diminuant son APC dans nos conditions.

- **TN** : l'échantillon présentant la plus faible surface spécifique (11 $m^2.g^{-1}$) offre la meilleure APC (**T0,5/N0**), l'échantillon contenant le plus de brookite et présentant la meilleure surface spécifique vient ensuite (**T0,35/N0,15**), juste devant **T0,45/N0,05** principalement constitué d'anatase et présentant une surface spécifique intermédiaire.

En ce qui concerne **Li**, constitué d'anatase avec un haut taux de cristallinité et une valeur de surface spécifique relativement haute (70 $m^2.g^{-1}$) présente un score moyen, probablement à cause de la présence d'une faible quantité d'oxyde hydraté.

Si l'APC ne semble pas trop dépendre de la surface spécifique des poudres (comme cela a pu être reporté, voir partie II.C-3-1), elle est en revanche grandement impactée par la forme composition phasique du TiO_2, le taux de cristallinité de la poudre ainsi que par la nature des minéralisateurs employés dans la formulation.

Cependant, les réactions photo-catalytiques sont complexes et dépendent grandement de la nature de la surface des particules (voir **partie II.C-3-1**). ***De ce fait, même si la phase anatase est généralement la plus efficace par rapport à la brookite, dans nos conditions (tableau III.30), certains échantillons mixtes anatase/brookite présentent de meilleures performances que certains échantillons d'anatase.*** Nous n'avons cependant pas observé de rapport massique optimum concernant les proportions de ce mélange. Nous constatons également qu'une faible proportion de phase hydratée est généralement nuisible à l'activité photo-catalytique.

Échantillon	Score	Composition	Échantillon	Score	Composition
P1 / T160 / t48	1	B >>> H	Li	67,4	A >>>> H
t36	19,9	B >>> H	H1018	75,5	85%A + 15%B
T180	21,1	87%B + 13%A	H2018	77,2	A
P2,5	21,3	A >>> B	T0,35/N0,15	78,3	74%B + 26%A
t72	39,5	B	P5	80,8	A
E0,5	46,5	B	T0,5/N0	80,8	A >>> B
H518	52,4	52%A + 48%B	H3018	83,4	A
AA0,5	53,2	A >>> B	P10	89,9	A
t60	55,5	B >>>> H	AF0,5	91,4	69%A + 31%B
T0,45/N0,05	57,5	A >>> B	T250	95,3	78%A + 22%B
T200	57,5	80%B + 20%A	AFB18	96,7	A
E5	61,3	80%B + 20%A	HO0/0	98,7	79%A + 20%B
HO0,1/0,1	61,3	A >>> B	AF2	100	A

Tableau III.30 : Classement des scores d'activité photo-catalytique, pour la dégradation du RO13, des échantillons cristallisés ainsi que leur composition cristalline (A = anatase, B = brookite et H = oxyde hydraté de titane).

J-1-3. Comparaison avec un autre colorant : le bleu de méthylène

La dégradation du bleu de méthylène (BM, représenté à la **figure III.35**) a permis de tester le potentiel photo-catalytique, des poudres majoritairement constituées de TiO_2, sur une autre molécule organique que le RO13. En effet, l'activité photo-catalytique d'un échantillon donné peut dépendre du polluant à dégrader (voir **partie II.C-2**). De plus, ce colorant également doté d'hétéroatomes (S, N et Cl) est cationique, ce qui peut modifier son adsorption sur nos poudres. Les conditions d'essais engagés avec le BM ont été les mêmes qu'avec le colorant RO13 (voir **partie III.J-1-1 et Annexe**).

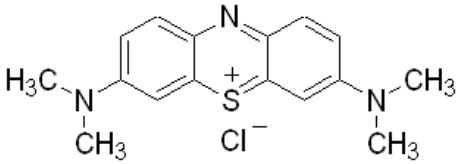


Figure III.35 : Molécule du bleu de méthylène.

Limites expérimentales : l'observation à l'œil nu de la dégradation du bleu de méthylène par une suspension de TiO_2 est moins aisée qu'avec le « Reactive Orange 13 ». D'une part, la plupart des suspensions de nanoparticules de TiO_2 présentent naturellement des iridescences bleutées, il est alors difficile de certifier avec exactitude le temps de dégradation total du BM. D'autre part, différentes colorations peuvent se manifester dès l'addition du BM ainsi qu'au cours de la dégradation (voir **figure III.36**). Ces différences de couleur peuvent provenir des divergences concernant la nature de la surface des poudres étudiées, induisant des disparités d'adsorption des molécules de BM. En effet, il a été observé que la prédominance de sites surfaciques acides ou basiques, sur des particules de TiO_2 sur lesquelles s'adsorbent des composés organiques, pouvait entraîner la modification de la couleur de la solution [123].

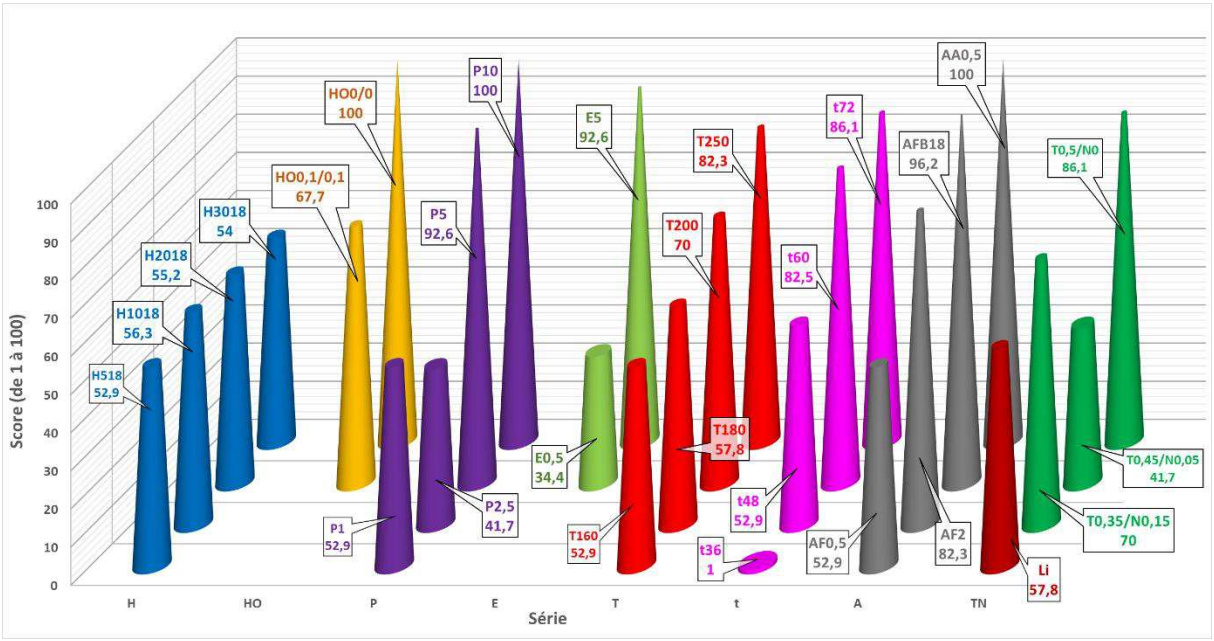
*Figure III.36 : Différentes colorations adoptées par les solutions tests après l'ajout de bleu de méthylène (de gauche à droite : **P1**, **H518**, **HO0,25/0,25** et **E50**).*

En comparant avec les résultats obtenus, présentés dans le tableau III.31, avec les résultats de dégradation du RO13 (tableau III.27), on constate que nos poudres dégradent plus facilement (plus rapidement) le BM. En effet, les résultats d'EPR sont généralement inférieurs alors que le **P25** (référence pour ce calcul) met un temps comparable pour dégrader ces deux colorants. La dégradation du BM par ces poudres est d'environ 6 à 1,2 fois plus lente qu'avec le **P25** et de nombreuses poudres s'approchent de l'efficacité du **P25** pour ce colorant.

H518	**3,42**	**H1018**	**3,26**	**H2018**	**3,31**	**H3018**	**3,37**
52%A + 48%B		85%A + 15%B		A		A	
P1	**3,42**	**P2,5**	**3,95**	**P5**	**1,54**	**P10**	**1,19**
B >>> H		A >>> B		A		A	
E0,5	**4,3**	**E5**	**1,54**				
B		80%B + 20%A					
HO0/0	**1,19**	**HO0,1/0,1**	**2,72**				
≈ 79%A + 20%B		A >>> B					
T0,35/N0,15	**2,61**	**T0,45/N0,05**	**3,95**	**T0,5/N0**	**1,85**	**Li**	**3,19**
74%B + 26%A		A >>> B		A >>> B		A >>>> H	
T160	**3,42**	**T180**	**3,19**	**T200**	**2,61**	**T250**	**2,03**
B >>> H		87%B + 13%A		80%B + 20%A		78%A + 22%B	
t36	**5,88**	**t48**	**3,42**	**t60**	**2,02**	**t72**	**1,85**
B >>> H		B >>> H		B >>>> H		B	
AF0,5	**3,42**	**AF2**	**2,03**	**AA0,5**	**1,19**	**AFB18**	**1,37**
≈ 69%A + 31%B		A		A >>> B		A	

Tableau III.31 : Résultats d'efficacité photo-catalytique relative (EPR) des échantillons majoritairement constitué de TiO_2, pour la dégradation du BM (A = anatase, B = brookite et H = oxyde hydraté de titane).

Ces résultats d'EPR pour la dégradation du BM sont convertis en score de 1 à 100 (1 étant la poudre la moins efficace) afin de classer plus facilement l'efficacité de ces poudres Les résultats sont présentés dans le **graphique III.16**, en fonction de chaque série et le classement est donné dans le **tableau III.32**.



Graphique III.16 : Score photo-catalytique des poudres majoritairement cristallisées en TiO_2, pour la dégradation du BM.

Échantillon	Score	Composition	Échantillon	Score	Composition
t36	1	B >>> H	T0,35/N0,15	70	74%B + 26%A
E0,5	34,4	B	T200	70	80%B + 20%A
P2,5	41,7	A >>> B	T250	82,3	78%A + 22%B
T0,45/N0,05	41,7	A >>> B	AF2	82,3	A
t48 / P1 / T160	52,9	B >>> H	t60	82,5	B >>>> H
AF0,5	52,9	69%A + 31%B	t72	86,1	B
H518	52,9	52%A + 48%B	T0,5/N0	86,1	A >>> B
H3018	54	A	P5	92,6	A
H2018	55,2	A	E5	92,6	80%B + 20%A
H1018	56,3	85%A + 15%B	AFB18	96,2	A
Li	57,8	A >>>> H	AA0,5	100	A >>> B
T180	57,8	87%B + 13%A	P10	100	A
HO0,1/0,1	67,7	A >>> B	HO0/0	100	79%A + 20%B

Tableau III.32 : Classement des scores d'activité photo-catalytique, pour la dégradation du BM, des échantillons cristallisés ainsi que leur composition cristalline (A = anatase, B = brookite et H = oxyde hydraté de titane).

L'évolution de l'efficacité photo-catalytique, au sein de chaque série, vis-à-vis du BM est sensiblement la même que pour le RO13. Seuls la série **t** et l'échantillon **P1** (= **t48** et **T160**) présentent une divergence. En effet, la série **t** présente une augmentation de l'APC qui suit l'augmentation de la durée de traitement hydrothermal et les résultats de l'échantillon **P1** sont bien meilleurs avec le BM.

Les comparaisons entre les scores des différentes séries avec les colorants RO13 et BM sont résumées dans le **tableau III.33**. Quelques comportements notables sont également indiqués.

Série	Paramètre varié	APC	Comparaison des scores	Constats
H	H_2O ↗	≈ *	BM < RO13	Écart de score réduit entre les échantillons de la série **H3018** : EPR(MB) < EPR(RO13) (comme le score)
HO	Bases ↗	↘	BM ≈ RO13	
P	TTIP ↗	↗	BM > RO13	Score (ou EPR) **P1** bien meilleur avec BM
E	EtOH ↗	↗	**E0,5** BM < RO13 **E5** BM > RO13	Écart de score augmenté entre les deux échantillons
T	Température ↗	↗	BM > RO13	**T250** : EPR(MB) < EPR(RO13) (comme le score)
t	Temps ↗	↗ *	BM > RO13	Sauf **t36** qui est le moins performant de tous les échantillons étudiés (correspond plus aux attentes : APC ↗ quand τ_c ↗ et %m H ↘)
TN	TMAOH ↗		BM ≈ RO13	Même évolution de score qu'avec RO13 ; scores légèrement meilleurs avec BM sauf pour **T0,45/N0,05**
Li	LiOH		BM ≈ RO13	Score RO13 légèrement meilleur

*Tableau III.33 : Tendances en matière d'APC (avec BM) des échantillons cristallisés selon les différentes séries et comparaison avec RO13. H = oxyde hydraté de titane, τ_c = taux de cristallinité (%) et * désigne des scores plutôt faibles.*

Le comportement des échantillons de la série **A** est plus variable ; il est donc discuté ici. Les scores de cette série restent bons mais le comportement des diverses poudres diffère grandement. **AFB18** et **AF2** présentent des scores similaires et très élevés pour la dégradation des deux colorants (même si le score d'**AF2** est légèrement inférieur avec BM). **AF0,5** et **AA0,5**, en revanche, présentent un comportement inattendu. En effet, **AF0,5** est très bien classé pour la dégradation du RO13 mais c'est le pire échantillon de la série **A** pour la dégradation du BM (score plutôt faible). En ce qui concerne **AA0,5**, c'est l'inverse, c'est le pire échantillon de la série **A** pour la dégradation du RO13 et son classement, en prenant en compte toutes les poudres, n'est pas très bon. En revanche, c'est le meilleur échantillon de la série pour la dégradation du BM et son classement est très bon. ***Cette observation indique que la modification de surface due à la complexation avec l'acide acétique, supposée lors de l'analyse des résultats de dégradation du RO13, est préjudiciable pour la dégradation du RO13 mais bénéfique pour celle du BM.***

Cette comparaison met en avant la complexité des réactions de photo-catalyse et la difficulté de prédire l'efficacité de la poudre considérée pour la dégradation d'une molécule donnée.

En effet, comme on peut le voir dans le **tableau III.32**, le classement de l'efficacité de nos différentes poudres, pour la dégradation du BM, est sensiblement différent que celui du RO13 (**tableau III.31**).

Les poudres d'anatase (ou dans lesquelles cette phase est majoritaire) ne sont pas toujours les plus performantes pour la dégradation du BM, comparé à ce qui a pu être observé avec le RO13. Toutefois, les poudres les mieux classées sont majoritairement constituées de cette phase.

En revanche, la brookite semble être plus adaptée à la dégradation du BM (contrairement à ce que nous avons constaté pour le RO13). L'efficacité photo-catalytique de la brookite est donc, a priori, beaucoup plus dépendante de la molécule à dégrader.

En ce qui concerne les mélanges de ces phases, là encore, les scores varient d'une poudre à l'autre et aucun optimum, quant à la proportion de chaque phase, n'est observé. Il est, cependant, intéressant de constater que les poudres présentant une composition d'environ 20% d'anatase et 80% de brookite, ainsi que celles dont la composition est de l'ordre de 80% d'anatase et 20% de brookite, sont les plus efficaces, des poudres mixtes, présentant toutes de très bons scores.

Enfin, comme cela a pu être constaté lors de l'étude du RO13, la présence d'hydrate de titane, même si cette phase est minoritaire, est préjudiciable à l'activité photo-catalytique de la poudre.

J-2. Approche cinétique de l'efficacité des poudres

Afin de donner un sens « cinétique » à la notion d'activité photo-catalytique (APC), la photo-dégradation (sous irradiation UV) de certaines poudres, en suspension dans un colorant aqueux, a été suivie par spectrométrie Ultra-Violet. Le protocole est détaillé en **Annexe** mais globalement, des mesures régulières d'absorbance ont été enregistrées durant le test de dégradation. Les mesures d'absorbance sont réalisées à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant (bleu de méthylène) qui se situe autour 660-665 nm [149], [167]. L'intensité de cette absorbance A est proportionnelle à la concentration C du colorant en solution, au moment de la mesure (loi de Beer-Lambert). Ainsi, il est possible de construire des courbes fiables de décoloration de la solution en fonction du temps.

Dans ce paragraphe, nous présenterons, pour exemple, deux poudres synthétisées par la voie hydrothermale, ainsi que la référence commerciale (**P25** de Degussa) afin de les comparer et de valider les modèles cinétiques.

J-2-1. Cinétique de décoloration de solutions de bleu de méthylène par le TiO_2

Nous avons choisi de vérifier que notre système UV/TiO_2 permettait de dégrader le bleu de méthylène selon une loi cinétique d'ordre 1 (ou de pseudo-ordre 1), comme dans de nombreux cas de photo-dégradation (voir **partie II.C-2-2**). Si cela est vérifié, pour un colorant donné, le catalyseur dégrade avec une vitesse de réaction r (mg.L^{-1}.min^{-1}) selon l'**équation III.2**, où k_{app} est la constante de vitesse apparente de réaction en min^{-1} et C la concentration en colorant (mg.L^{-1}).

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app}C \qquad \text{(III.2)}$$

Le temps initial ($t = 0$) correspond, pour notre étude, au moment où la lampe UV est actionnée au-dessus de la solution étudiée (TiO_2 + BM + eau) : à $t = 0$, $C = C'_0$. C'_0 est calculé à $t = 0$ c'est-à-dire juste avant l'irradiation du mélange. En effet, une agitation de la solution dans le noir est réalisée (de l'ordre de 20 min) de façon à ce que l'équilibre d'adsorption-désorption du BM sur les particules de TiO_2 soit atteint. Certaines molécules de BM ne se trouvent alors plus en solution, qui est la phase

mesurée par spectrométrie, et la concentration C'_0 mesurée juste avant l'irradiation de la solution est donc inférieure à la concentration initiale de BM, C_0 [4], [21], [23], [74], [77], [82], [133], [148], [149], [159], [167].

La résolution de l'**équation différentielle III.2** conduit à l'expression (**équation III.3**) qui permet de vérifier graphiquement la bonne adéquation avec l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 ainsi que de déduire la valeur de la constante de vitesse apparente (t est le temps en min).

$$C = C_0.e^{-k_{app}.t} \implies Ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app}t \qquad \text{(III.3)}$$

Afin de convertir les valeurs d'absorbances mesurées (A) en concentration de bleu de méthylène (C), un étalonnage a été effectué ; il est présenté en **Annexe**. L'équation de droite d'étalonnage permet de déduire une concentration inconnue C_i (mg. L^{-1}) à partir d'une absorbance A_i : $C_i = A_i / (15{,}5.10^{-3})$.

La **figure III.37** présente une comparaison de l'évolution de la concentration en bleu de méthylène, au cours de la réaction de photo-catalyse, pour divers essais réalisés à partir d'une concentration initiale en colorant fixée et diverses concentrations massiques de catalyseur (poudre **P10**). Les concentrations en catalyseur varient de 0,208 à 1,602 $g.L^{-1}$.

Concrètement, ces expériences consistent à mettre en suspension des quantités de poudres allant de 10,4 mg à 80,1 mg, selon les essais, dans une solution de 50 mL de bleu de méthylène à C_0 = 10,6 $mg.L^{-1}$.

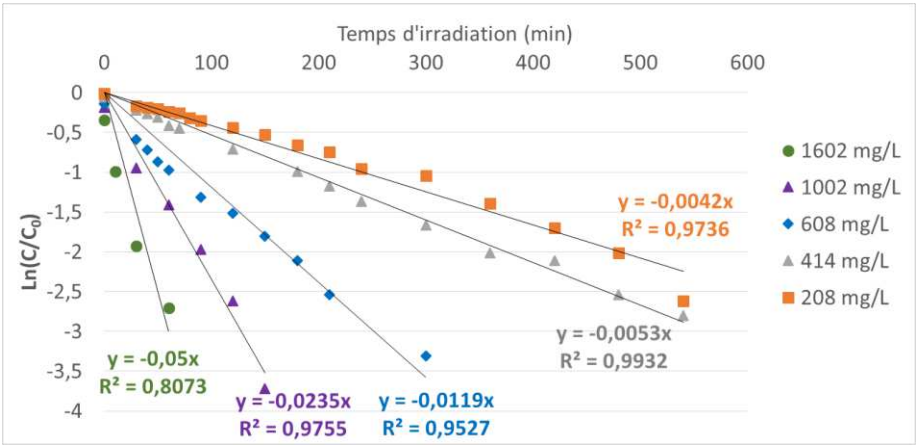


*Figure III.37 : Evolutions cinétiques, supposées de 1er ordre, à partir de tests de photo-dégradation concernent 5 solutions aqueuses de bleu de méthylène (10,6 $mg.L^{-1}$) contenant des masses variables de poudre **P10** (0,208 à 1,602 $g.L^{-1}$).*

La **figure III.37** démontre que l'hypothèse d'une vitesse de réaction du 1er ordre est en accord avec les résultats expérimentaux (linéarité vérifiée) et permet de déterminer les constantes de vitesse k_{app} pour chaque expérience étudiée (pentes de chaque droite de régression).

La **figure III.38** rassemble les résultats cinétiques (valeurs des constantes de vitesse) obtenus en fonction de la concentration en **P10**. Cette étude montre que pour une concentration donnée en colorant

à dégrader, il est souhaitable d'avoir une quantité suffisante de photo-catalyseur (non prévisible) pour améliorer la vitesse de dégradation en solution aqueuse. ***Elle confirme également l'augmentation linéaire de la vitesse de dégradation avec l'augmentation de la teneur en photo-catalyseur (voir partie II.C-2-1).*** Pour de faibles valeurs en catalyseur, on observe un écart à la linéarité probablement dû à la saturation des sites de ce dernier par les molécules de polluant du fait d'une concentration trop importante de BM par rapport à la quantité de phase active (voir plus bas et **partie II.C-2-2**).

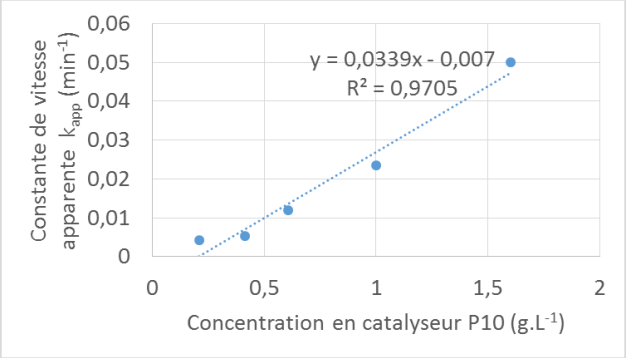


*Figure III.38 : Évolution de la constante de vitesse k_{app} (min^{-1}) du bleu de méthylène en solution, selon la teneur en **P10**.*

Le temps de dégradation totale est théoriquement accessible par la mise en place d'une équation de conversion en fonction du temps. Nous avons défini pour cela, la notion de taux de conversion expérimentale (τ_{exp}) dépendant des valeurs de C (mg.L^{-1}) déduites directement de l'absorbance A, et de taux de conversion théorique (τ_{th}) dépendant des valeurs de C_{th} (concentration théorique du BM au temps t) déduites des grandeurs cinétiques (k_{app}). Les expressions utilisées sont les suivantes (**équations III.4 à III.8**) :

$$C = \frac{A}{(15{,}5)x10^{-3}} \qquad \text{(III.4)}$$

$$\boldsymbol{\tau_{exp}} = \frac{C_0 - C}{C_0} = \mathbf{1} - \frac{\boldsymbol{C}}{\boldsymbol{C_0}} \qquad \text{(III.5)}$$

$$C_{th} = C_0 e^{-k_{app}t} \qquad \text{(III.6)}$$

$$\boldsymbol{\tau_{th}} = 1 - \frac{C_{th}}{C_0} = 1 - \frac{C_0 e^{-k_{app}t}}{C_0} = \mathbf{1} - \boldsymbol{e^{-k_{app}t}} \qquad \text{(III.7)}$$

$$\boldsymbol{t} = -\frac{\mathbf{ln(1-\tau_{th})}}{\boldsymbol{k_{app}}} \qquad \text{(III.8)}$$

Ces expressions permettent de valider le modèle cinétique retenu (adéquation entre la théorie et les résultats expérimentaux) et de calculer le temps de dégradation totale, noté t_{max}, calculé en considérant un taux de conversion de 99% (τ_{th} = 0,99).

La **figure III.39** exploite les données recueillies en explicitant l'évolution des taux de conversion théorique et expérimentale de chaque expérience impliquant la poudre **P10** (selon la teneur en poudre dans la solution de bleu de méthylène à C_0 = 10,6 mg.L^{-1}).

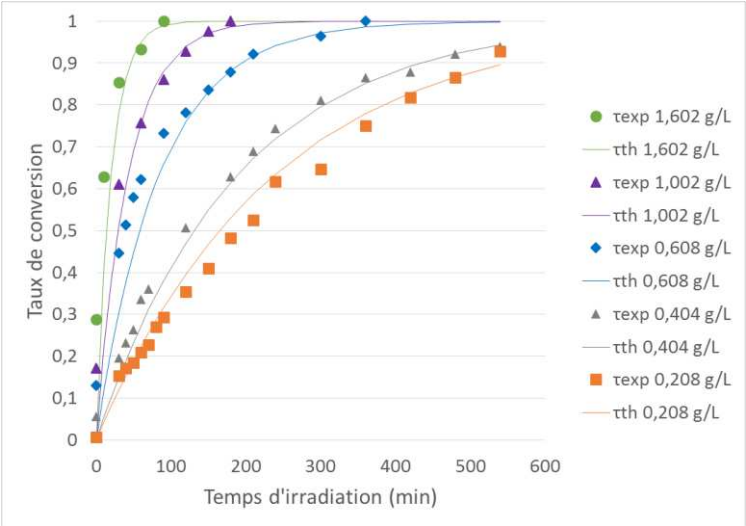


*Figure III.39 : Évolution des taux de conversion théoriques et expérimentaux, selon la quantité de photo-catalyseur **P10** choisie pour les tests de photo-dégradation.*

Les courbes théoriques et expérimentales correspondent très bien. Les valeurs des constantes de vitesse, précédemment calculées, sont donc en accord avec le mécanisme cinétique supposé (1^{ier} ordre) et permettent de calculer les temps de dégradation totale (t_{max}), présentés dans le **tableau III.34**.

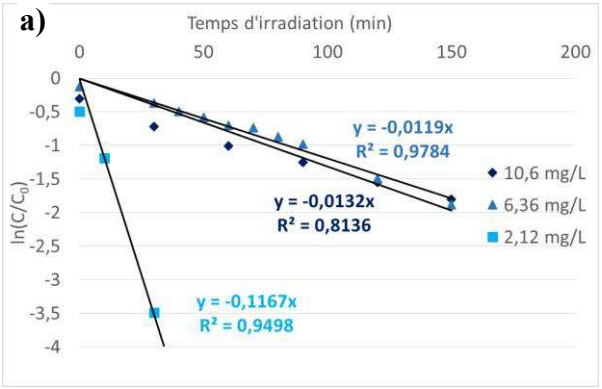
Concentration de **P10** (g.L^{-1})	Masse sèche de **P10** (g)	k_{app} (min^{-1})	Temps de dégradation calculé t_{max} (h)	Concentration de BM à t = 0 (juste avant irradiation), C'_0 (mg.L^{-1})
0,208	0,0104	0,0042	18,28	10,52
0,414	0,0207	0,0053	14,48	10,00
0,608	0,0304	0,0119	6,45	9,23
1,002	0,0501	0,0235	3,27	8,77
1,602	**0,0801**	**0,0500**	**1,54**	7,55

*Tableau III.34 : Temps de dégradation complète du bleu de méthylène en solution (taux de dégradation de 99%), selon la masse de **P10** utilisée.*

Avec moins de 0,1 g de poudre P10, la totalité du bleu de méthylène est dégradée en moins de 2h. La différence de concentration en BM à t = 0 (C'_0) traduit l'augmentation de la quantité de BM adsorbée à la surface des particules de photo-catalyseur avec l'augmentation de la masse de cette phase.

La **figure III.40** présente les résultats de l'étude cinétique de la dégradation de solutions de BM à différentes concentrations (2,12, 6,36 et 10,6 mg.L^{-1}) par la poudre **P10** à 0,4 g.L^{-1}.

a)



b)

C'_0 (mg.L^{-1}) BM	k_{app} (min^{-1}) **P10**	t_{max} (h)
1,29	0,1167	0,66
5,61	0,0119	6,45
7,81	0,0132	5,81

*Figure III.40 : Dégradation de solutions aqueuses de bleu de méthylène (concentration variable, 25 mL) avec 0,01 g de poudre **P10** : a) Évolution cinétique, supposées de 1er ordre et b) Constantes de vitesse et temps de dégradation (pour un taux de dégradation de 99%).*

On observe une diminution de la constante de vitesse, et donc une augmentation du temps de dégradation, avec l'augmentation de la concentration en BM, comme attendu (voir partie II.C-2-2). Ainsi, une quantité de **P10** de 0,01 g (0,4 g.L^{-1}) dégrade en un peu moins de 6h une concentration de C_0 = 10,6 mg.L^{-1} de BM, contre moins d'une heure avec une concentration inférieure : C_0 = 2,12 mg.L^{-1}.

Un autre point de cette étude est que les constantes de vitesse et donc les temps de dégradation n'évoluent plus pour une concentration initiale en BM supérieure ou égale à 6,36 mg.L^{-1}. Cela est très certainement dû au phénomène d'écrantage induit par la solution qui est de plus en plus opaque (voir **partie II.C-2-2**).

Les différences en termes de temps de dégradation par rapport aux essais précédents, avec une concentration de 10,6 mg.L^{-1} de BM (**tableau III.34**, 0,414 g.L^{-1} de **P10**) proviennent très certainement de la géométrie de l'essai. En effet, l'étude de l'impact de la masse de TiO_2 a été réalisée avec des volumes de solution de 50 mL alors que l'étude de la variation de la concentration initiale en polluant a été menée sur un volume de 25 mL. De ce fait, l'écrantage susmentionné est moins important lors de l'étude sur la concentration de BM (même diamètre des béchers donc hauteur supérieure avec un volume de solution plus important), menant à un temps de dégradation totale inférieur.

On peut en conclure que cette approche cinétique permet d'exprimer des paramètres intrinsèques de la photo-dégradation, et permet ainsi d'affiner les valeurs d'EPR difficiles à estimer à l'œil nu avec le BM, pour toutes les poudres synthétisées. Sur la base de ces constats, nous avons entrepris ce type de mesures cinétiques sur certaines poudres synthétisées au cours des travaux de thèse. Une comparaison des résultats avec le **P25** (référence commerciale) est présentée au paragraphe suivant.

J-2-2. Étude comparative des EPR pour trois catalyseurs choisis

Le temps de décoloration (photo-dégradation) estimé de manière visuelle (à l'œil nu) reste un bon indicateur de comparaison des poudres produites (présentées dans les **parties J-1-2 et J-1-3**). Grâce à la méthode de suivi spectrophotométrique, nous avons ici mis en évidence par le

calcul, qu'il était possible de prévoir des temps de dégradation, généralement en accord avec les constats visuels, en déterminant les constantes de vitesse mises en jeu.

Nous avons pu vérifier de manière plus générale que pour les expériences menées avec une poudre *i*, l'efficacité photo-catalytique relative EPR suit le plus souvent l'égalité suivante (**équation III.9**), où t_{exp}^{i} et t_{exp}^{P25} correspondent respectivement aux temps de décoloration complète, estimés à l'œil nu, de la poudre *i* et du **P25** (mêmes conditions d'expérience) et t_{max}^{i} et t_{max}^{P25} aux temps de décoloration théoriques, déduits par spectrométrie UV, respectivement de la poudre *i* et du **P25**, dans les mêmes conditions d'expériences.

$$EPR = \frac{t_{exp}^{i}}{t_{exp}^{P25}} \simeq \frac{t_{max}^{i}}{t_{max}^{P25}} \qquad \text{(III.9)}$$

Nous proposons ici de comparer les évolutions cinétiques de deux poudres photo-catalytiques, **E5** et **P10** par rapport au **P25** (référence commerciale) selon leur concentration en solution. Ces échantillons se différencient essentiellement par leurs propriétés cristallographiques :

- **P25 :** anatase (78 %) + rutile (14 %) + amorphe (8 %), S_{BET} = 50 $m^2.g^{-1}$.
- **P10 :** anatase (95 %) + amorphe (5 %), S_{BET} = 71 $m^2.g^{-1}$.
- **E5** : brookite (≈ 78 %) + anatase (≈ 19 %) + amorphe (3 %), S_{BET} = 48 $m^2.g^{-1}$.

Les suivis cinétiques ont été menés avec une solution de bleu de méthylène d'une concentration (C_0) de 10,6 $mg.L^{-1}$. La **figure III.41** présente une comparaison des temps de dégradation déduits de notre démarche de calcul, selon la concentration massique et la nature du catalyseur, ainsi que les valeurs d'EPR calculées.

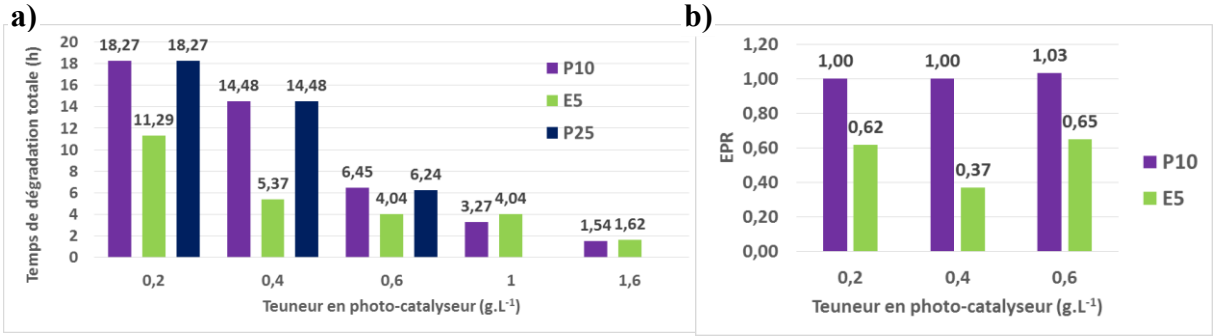


*Figure III.41 : Photo-dégradation du BM (C_0 = 10,6 $mg.L^{-1}$) avec les poudres **P25**, **P10** et **E5** : (a) Effet de la concentration en catalyseur sur le temps de dégradation et (b) Valeurs des EPR déduites de la photo-dégradation suivie cinétiquement.*

La poudre P10 exclusivement constituée d'anatase présente des propriétés photo-catalytiques très voisines du P25 pour dégrader le bleu de méthylène. Le constat le plus intéressant est que le temps de dégradation (disparition complète du bleu de méthylène en solution) est nettement diminué avec la poudre E5 (très riche en brookite). Par exemple, 0,4 g de poudre **E5**, par litre de colorant (C_0 = 10,6 $mg.L^{-1}$), diminue le temps de décoloration de 60% par rapport à la référence, le **P25**. De plus, les valeurs

d'EPR (toujours < 1) montrent clairement l'importance et le bénéfice de la brookite (**E5**) vis-à-vis de l'anatase (**P10**), sur une large gamme de concentration de catalyseur en suspension, dans nos conditions.

Les valeurs d'EPR obtenues par l'étude cinétique sont relativement constantes pour la poudre **P10** et correspondent bien (comparaison de la **figure III.41** et du **tableau III.31**) avec ce qui a été observé visuellement (conditions : 0,3 $g.L^{-1}$ de **P10** dans une solution de BM à 1 $mg.L^{-1}$). En revanche, l'EPR d'**E5** obtenu visuellement est supérieur à ce qui a été observé ici. Outre les difficultés d'observation visuelles de la décoloration de ces solutions et les légères différences de conditions expérimentales (volume et surface exposée aux UV, de la solution), il apparaît que l'efficacité de cette poudre varie grandement selon les conditions initiales en TiO_2 et polluant.

La brookite, ainsi obtenue par voie hydrothermale, apporte donc un fort potentiel pour envisager des applications de dépollution sélective, avec une haute efficacité.

J-3. Conclusions sur l'efficacité photo-catalytique des poudres

Cette partie a permis d'observer la complexité des réactions de photo-catalyse et la difficulté de prévoir l'efficacité d'une poudre donnée, connue, vis-à-vis de la dégradation d'un polluant et, à plus forte raison, de différentes molécules. En effet, bien que la surface spécifique de la phase active semble avoir relativement peu d'impact sur son activité photo-catalytique, contrairement à la composition cristallographique et le taux de cristallinité de la poudre, ces paramètres seuls, ne permettent pas d'anticiper avec précision le comportement photo-catalytique de cette dernière. Il serait nécessaire de prendre en compte : la nature de la surface de ces particules photo-catalytique (nature et nombre de sites d'adsorption ou de piégeage de charges, taux d'hydroxylation, nature des facettes exposées, nature et teneur en défauts…), difficile à déterminer avec précision, ainsi que la nature des polluants et *a fortiori* l'interaction entre ces deux entités, paramètre jouant un grand rôle dans les réactions photo-catalytiques.

De ce fait, nous observons différents comportements pour des poudres photo-catalytiques, a priori similaires, d'après les caractérisations menées. Comme par exemple entre les poudres **T0,45/N0,05** et **T0,5/N0** (avec les colorants BM et RO13), entre **T180** et **T200** (BM et RO13) ou encore entre les poudres **P5**, **P10** et **AFB18** (RO13). ***De plus, le classement des poudres selon leur efficacité varie également en fonction de la nature du polluant, du fait de la modification des interactions entre l'espèce à dégrader et la phase active.*** Les échantillons **AA0,5**, **E5** et **Li**, mettent bien en évidence cette différence de comportement. ***Par ailleurs, il a été observé que la molécule de bleu de méthylène était plus facilement dégradée, par la plupart de nos poudres, que celle de « Reactive Orange 13 ».*** Cela peut provenir de la nature cationique du BM modifiant son adsorption sur nos poudres de TiO_2, par rapport au RO13, et donc les mécanismes de sa dégradation.

Nous obtenons, toutefois, des poudres qui présentent de très bonnes performances, avec les deux colorants testés, délivrant des durées de dégradation totale proches de celle du P25, lors du suivi

visuel. Il s'agit des poudres P10, AFB18, AF2 et HO0/0 ; d'autres poudres présentent également des performances très proches de celles du **P25** mais pour un seul des colorants testés.

L'anatase est généralement la phase la plus performante, bien que quelques poudres mixtes anatase/brookite ainsi que de brookite seule aient donné de bons résultats (notamment pour la dégradation du BM). Nous n'avons, cependant, pas mis en évidence un effet synergétique ou un rapport massique optimum lors d'un mélange de phases comme cela est parfois annoncé (voir **partie II.D**). ***En ce qui concerne la phase d'oxyde hydraté, elle ne présente pas, d'après nos essais, d'activité photo-catalytique et sa présence, même en faible quantité, apparaît nuisible à l'activité photo-catalytique. Cependant, cette phase s'est avérée être un excellent adsorbant.***

Pour terminer, nous avons également effectué un suivi cinétique, par spectroscopie UV, de quelques-unes de ces poudres, pour la réaction de dégradation du bleu de méthylène. ***Cette étude a permis de déterminer les constantes de vitesse de ces réactions et de confirmer un ordre de réaction apparent du 1er degré.*** Nous avons également étudié l'impact d'une variation de la masse de catalyseur en solution ainsi que l'impact d'une variation de la concentration initiale en polluant. ***Nous avons, en outre, observé que les résultats d'EPR déterminés visuellement étaient relativement proches de ceux déterminés à partir des données cinétiques, validant la capacité de cette étude visuelle à trier grossièrement nos nombreuses poudres. Cette étude a également révélé que la poudre P10 (anatase) présente une efficacité égale au P25. Un dernier point important est que la poudre E5 (majoritairement brookite) présente, quant à elle, une efficacité bien supérieure au P25. Ce résultat indique que la brookite représente un excellent candidat pour des applications de photo-catalyse (synthèse ou dégradation) sélectives car elle peut dégrader très efficacement certains composés, et ce avec une faible quantité de matière en jeu.***

K. Conclusion

K-1. Bilan sur les poudres issues du protocole standard

La variation des paramètres de notre protocole de synthèse permet de produire des poudres d'oxyde de titane de compositions très variées : anatase, brookite, oxyde hydraté de titane ($A_2Ti_2O_5 \bullet xH_2O$; $A = Na^+$, TMA^+) ainsi que des mélanges (en diverses proportions) de ces phases.

L'évolution de l'impact de certains paramètres sur la composition des poudres est résumée à la **figure III.42**. Lorsqu'elles sont cristallisées en TiO_2, ces poudres sont obtenues avec de très bons taux de cristallinité (> 90%) et les oxydes hydratés présentent une masse volumique d'environ 2,5 $g.cm^{-3}$.

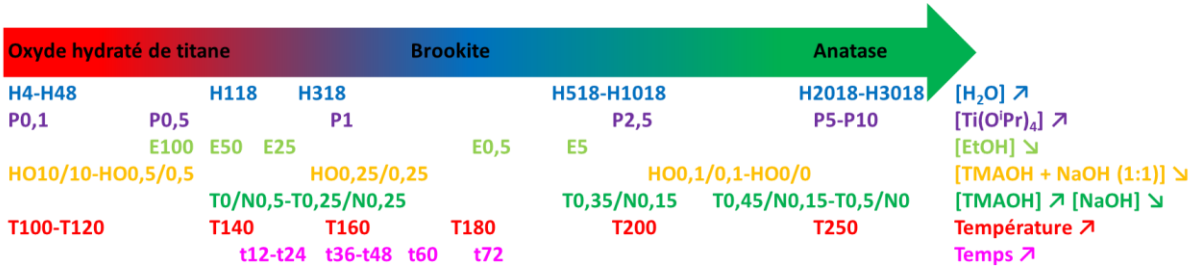


Figure III.42 : Évolution de la composition des poudres en fonction du paramètre varié.

Nos conditions de synthèses impliquent principalement un contrôle cinétique (faible température de traitement) ; la solution précurseur doit donc avoir une composition précise pour favoriser la formation de TiO_2. ***La nature de la phase majoritaire, dans nos conditions expérimentales, est grandement impactée par les rapports molaires conjoints de TTIP/Na^+ et de H_2O/HO^-.*** Ces observations sont reportées dans le **tableau III.35**. Les poudres mixtes obtenues correspondent à des conditions de synthèses intermédiaires entre les plages définies par les deux phases qui les constituent.

Phase majoritaire	Rapport molaire TTIP/Na^+		ET	Rapport molaire H_2O/HO^-	
	Valeur	Niveau		Valeur	Niveau
Oxyde hydraté de titane	0,1 à 4	Faible		14 à 590	Faible
Brookite	3,8 à 4	Moyen (peu étendu)		577 à 630	Moyen (peu étendu)
Anatase	3,9 à 39	Moyen à élevé		577 à 6039	Élevé

Tableau III.35 : Conditions pour l'obtention majoritaire d'une certaine phase d'oxyde de titane.

En ce qui concerne la morphologie de ces particules, la brookite se présente sous la forme de particules allongées de l'ordre de 180 à 460 nm de long et de 50 à 230 nm de large, en fonction des formulations. Les « fagots » observés proviennent d'une agrégation de ces particules, comme cela a déjà été observé [4]. L'anatase, quant à elle, se trouve sous forme de particules quasi-sphériques de 45 à 215 nm de diamètre (mis à part pour **HO0/0**). Ces particules de TiO_2 présentent généralement une surface rugueuse et une légère dispersion en taille. Enfin, l'oxyde hydraté de titane présente diverses morphologies selon son degré de cristallinité et la formulation étudiée. Nous avons observé de grosses particules à la surface rugueuse d'aspect plus ou moins exfolié, des agglomérats de nano-feuillets ou de nano-aiguilles, des nano-feuilles isolées, ainsi que des particules composées de nano-aguilles arrangées sous forme d'« oursin ».

La surface légèrement irrégulière, souvent relevée dans nos études, est un avantage pour l'application visée : les particules de photo-catalyseur offrent ainsi une plus grande surface et plus de défauts de surface, impliqués dans les réactions de photo-catalyse.

La surface spécifique des poudres d'oxyde hydraté de titane fluctue en fonction de la cristallinité de cette phase et de la taille des agglomérats ; des valeurs de 2 à 100 $m^2.g^{-1}$ ont été mesurées. Une haute

cristallinité mène généralement à une augmentation de la surface spécifique du fait de la structure stratifiée de ces poudres. Les échantillons de brookite présentent des surfaces spécifiques comprises entre environ 30 et 50 $m^2.g^{-1}$. Enfin, les poudres d'anatase présentent également des valeurs de surface spécifique éparses : de 11 à 126 $m^2.g^{-1}$ selon les formulations.

Nous avons donc été en mesure de former des poudres de TiO_2 bien cristallisées en anatase et/ou en brookite malgré la faible température employée. Cette méthode est moins énergivore et produit des poudres avec une meilleure reproductibilité que la méthode de synthèse du **P25** de Degussa ou une calcination (voir **parties II.D et I.B-1-2** respectivement). Par ailleurs, l'usage de la voie hydrothermale, par rapport à la calcination, permet d'atteindre des valeurs de surface spécifique des poudres cristallines très correctes voire très élevées [80].

Bien que la modification des conditions (temps/température) du traitement hydrothermal permette de modifier la nature cristalline des poudres formées, nous avons montré qu'une modification de la formulation permet et suffit à ajuster finement la composition des poudres produites, tout en assurant un gain énergétique et temporel. Il est notamment possible de varier le rapport massique anatase/brookite ainsi que la taille des poudres formées, sur de grandes plages.

Un des points forts de ces travaux est la possibilité d'obtenir des échantillons de brookite d'une grande pureté et avec un excellent taux de cristallinité. Cette phase est, à ce jour peu étudiée, particulièrement en photo-catalyse, car il est difficile de l'obtenir sans traces d'anatase ou de rutile [2], [13], [14], [68], [69], [154]. ***Notre protocole permet notamment de l'obtenir à plus basse température que ce qui a pu être rapporté par d'autres auteurs*** [2], [21], [26], [70], [71], [74]**.** De plus, cette brookite est formée en milieu basique, contrairement à ce qui a été observé par certaines études, à savoir, la nécessité d'un milieu acide [12], [14], [68]. ***Enfin, la présence de cations Na^+ est apparue comme une condition nécessaire à la formation de brookite, sous réserve que leur concentration se situe dans une certaine plage, pour éviter l'apparition d'oxyde hydraté ou d'anatase.***

Diverses poudres constituées d'anatase pure avec un haut taux de cristallinité ont également été produites ainsi que des phases mixtes anatase/brookite qui pourraient faire preuve d'une synergie en photo-catalyse (voir partie I.D-3). L'aptitude à varier ce rapport phasique est très intéressant car l'efficacité photo-catalytique peut parfois présenter un optimum en fonction de la composition de la poudre.

En ce qui concerne l'oxyde hydraté de titane, son obtention, non souhaitée initialement, a conduit à diverses morphologies originales. Potentiellement avantageuses pour des applications spécifiques, on peut les exploiter pour des échanges ioniques (en tant qu'électrodes ou pour le piégeage de cations radioactifs), dans le domaine de la filtration ou encore de l'adsorption [9], [69], [94], [95], [97], [200].

K-2. Mécanisme de formation des phases cristallines d'oxyde de titane

En ce qui concerne le mécanisme de formation, nos résultats coïncident avec ce qui a pu être reporté par l'équipe de J. Zhang [69], [70], [198], entre autres [71], [72], [97].

Lors du traitement hydrothermal en milieu basique, le TiO_2 amorphe (obtenu *via* la méthode sol-gel dans notre cas), qui consiste en un arrangement aléatoire d'octaèdres de TiO_6, s'organise pour former les strates d'oxyde hydraté de titane entre lesquelles se trouvent des ions, présents en solution, ainsi que de l'eau. Ensuite, en fonction de la nature et de la quantité d'ions adsorbés entre les strates ainsi que du temps et de la température de traitement hydrothermal, plusieurs issues sont possibles :

- Si la structure en strates de la phase d'oxyde hydraté est stabilisée par la présence d'une quantité suffisante de cations (de nature adaptée), cette phase est obtenue à l'issue du traitement hydrothermal. Selon la nature des cations, leur adsorption peut être réversible durant le traitement hydrothermal et ils peuvent ne pas contribuer à la stabilisation de l'hydrate (force ionique/électrophilie)

- Si la phase d'oxyde hydraté, n'est pas assez stabilisée, elle se transforme en TiO_2 par réarrangement des octaèdres de TiO_6 de la phase hydratée, au cours du traitement hydrothermal. En effet, les octaèdres de TiO_6 de cette phase hydratée présentent une morphologie distordue par rapport à ceux dont sont composées les phases d'anatase et de brookite. Cela s'explique par la présence de lacunes d'oxygène et du fait des différences de longueur des liaisons Ti-O dans ces divers octaèdres [86], [88]. Lorsqu'une quantité suffisante de cations Na^+ est encore présente entre les strates (mais, comme discuté plus haut, en quantité trop faible pour les stabiliser), celles-ci se condensent en brookite ; dans le cas contraire, l'anatase se forme.

Les cations TMA^+ ne permettent pas de mener à la brookite (voir série TN) ; il en va de même pour les cations NH_4^+ employés par Zhang et al. [70] ainsi qu'en absence de cations (échantillon HO0/0) [70], [97] ; dans ces cas de figure, on obtient de l'anatase. Le mélange de TMA^+/Na^+ est donc nécessaire à la formation de la brookite, pour nos rapports molaires, car lorsque seuls les cations Na^+ sont présents, la phase hydrate est trop stabilisée (voir échantillon T0/N0,5). Les cations TMA^+ ne sont pas, non plus, aptes à stabiliser ces phases hydratées (cela peut également provenir de leur rayon ionique supérieur) et l'anatase se forme (voir échantillon T0,5/N0).

La **figure III.43** résume ce mécanisme de formation et la **figure III.44** présente le réarrangement des octaèdres de TiO_6 des strates pour former l'anatase ou la brookite.

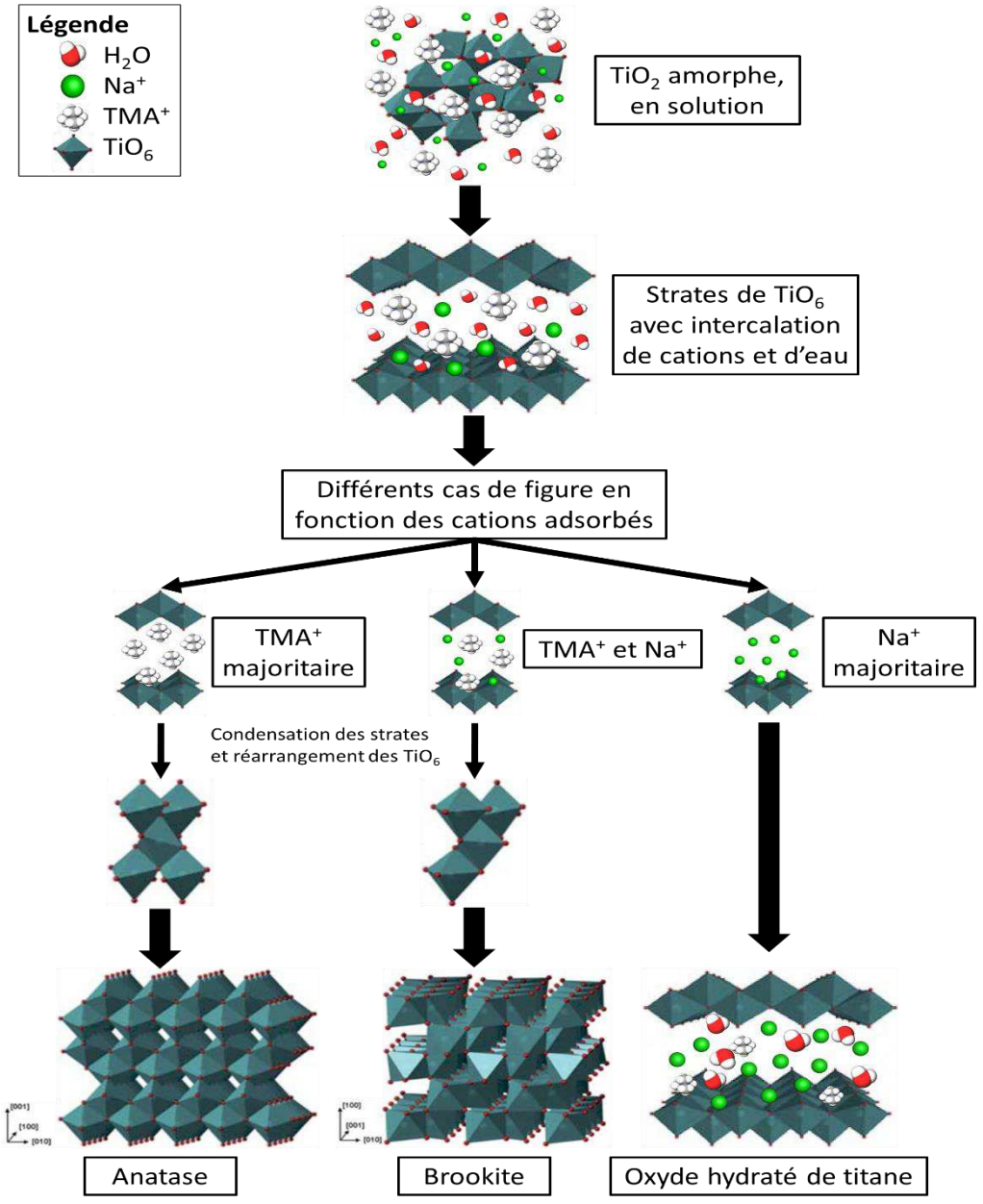


Figure III.43 : Mécanisme de formation des diverses phases d'oxyde de titane, dans nos conditions (inspiré de [70], [198]).

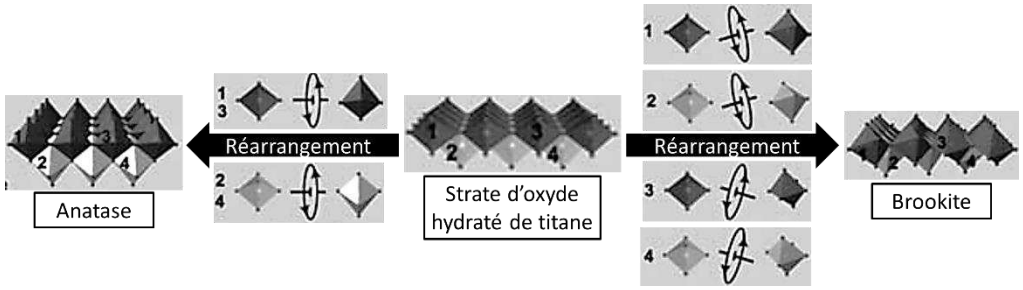


Figure III.44 : Réarrangement des octaèdres de TiO_6, composant les strates de l'oxyde hydraté, pour former de l'anatase ou de la brookite [70].

Dans le cas des échantillons produits à plus basse température (**T100** à **T140**), la cristallisation en TiO_2 n'a pas lieu, contrairement au même échantillon traité à 160°C (brookite). En effet, à une

température inférieure, le réarrangement des octaèdres de TiO_6 est fortement ralenti que ce soit pour former les strates ou les germes de TiO_2. En complément, cela peut également provenir d'une diminution de la solubilité du précurseur amorphe dans ces conditions.

Pour ce qui est des échantillons contenant une forte proportion d'éthanol dans leur formulation (**E100** et **E50**), nous supposons que les phases amorphes présentent encore de nombreux groupements alcoxy ; les octaèdres de TiO_6 ne sont pas bien formés et ne peuvent donc pas s'arranger correctement durant le traitement hydrothermal. On peut aussi supposer qu'un milieu trop riche en éthanol est aussi moins apte à dissoudre le précurseur durant le processus de transformation.

Enfin, il est délicat de conclure sur le type de cristallisation (*in-situ* ou dissolution-précipitation : DP) mis en jeu lors de la synthèse de ces poudres. Les hydrates semblent être issus de la cristallisation *in-situ* des particules de TiO_2 amorphe car la taille des particules, d'une même poudre, est très dispersée et leur morphologie n'est pas uniforme. En ce qui concerne les particules de TiO_2 cristallisé, nous supposons qu'elles se forment par une séparation préliminaire des strates d'oxyde hydratée (exfoliation) qui peuvent s'arranger par cristallisation *in-situ* ou par la dissolution des octaèdres (DP). En effet, les particules d'anatase ou de brookite présentent généralement une morphologie bien définie, une taille bien inférieure aux particules de départ ainsi qu'une dispersion en taille relativement faible ; signe d'une nucléation homogène : DP. Cependant, toutes les particules en solution ne subissent pas une dissolution car de larges agglomérats sont retrouvés dans toutes les poudres (en très faible quantité pour les poudres bien cristallisées) ; cela est sûrement accentué par l'absence d'agitation au sein des autoclaves.

K-3. Synthèses avec différents minéralisateurs

Des essais complémentaires avec différents minéralisateurs ont été menés et ont mis en avant un impact sur la morphologie des particules, la nature des phases formées, la surface spécifique des poudres ainsi qu'une légère influence sur le taux de cristallinité.

Les essais ont été réalisés avec : LiOH, TMAOH, NaOH, HCOOH, CH_3COOH, TMAOH+NaOH, TMAOH+NaOH+HCOOH et sans minéralisateurs (voir **parties III.E, III.F et III.I**).

En présence d'acide (ou en l'absence de minéralisateurs), la phase majoritaire est l'anatase ; de la brookite apparaît parfois comme phase secondaire. En milieu basique, l'anatase se forme avec LiOH et TMAOH alors que la brookite est majoritaire pour les échantillons minéralisés avec NaOH ou un mélange équimolaire de TMAOH et NaOH ; confirmant le fait que la formation de brookite semble favorisée par la présence d'ions Na^+. De plus, cette phase n'est jamais observée lorsque la solution finale a un $pH \leq 3$.

Il est observé que la taille des cristallites des poudres synthétisées en milieu acide est toujours inférieure à celles des poudres obtenues en présence de bases. Une synthèse en milieu acide est

légèrement préjudiciable au taux de cristallinité (85-89%) ; il est de 91% lorsqu'aucun minéralisateur n'est employé. En revanche, la présence de bases améliore la cristallinité (90-98%).

Pour ce qui est de la morphologie, nous observons qu'en l'absence de bases, les poudres ne présentaient pas de morphologie particulière (mis à part avec une quantité suffisante d'acide formique). En présence de cations, en revanche, une morphologie spécifique apparaît ; la taille et la morphologie des particules dépendant fortement du minéralisateur employé. On obtient ainsi des particules quasi-sphériques, ovoïdales, allongées ou sous forme de corolle, de 60 nm à 460 x 230 nm.

Enfin, la surface spécifique des poudres issues de formulations sans bases est très élevée (de 105 à 160 $m^2.g^{-1}$). Celles comportant LiOH ou NaOH dans leur formulation, présentent une valeur de surface spécifique convenable (de 50 à 75 $m^2.g^{-1}$). En revanche, elle chute à 11 $m^2.g^{-1}$ lors de l'emploi de TMAOH seul.

K-4. Activité photo-catalytique

Il ressort de l'étude de l'activité photo-catalytique de nos poudres (dégradation de bleu de méthylène et de « Reactive Orange 13 ») que ces réactions sont très complexes, que la prédiction de l'efficacité d'une poudre donnée pour la dégradation de divers polluants est très difficile et que les performances d'une poudre données peuvent grandement varier d'un polluant à l'autre. Comme diverses études (voir partie II.C-1), celle-ci met en avant un très faible impact de la surface spécifique des poudres vis-à-vis de leur composition cristallographique et de leur taux de cristallinité.

Les poudres **P10**, **AFB18**, **AF2** et **HO0/0** présentent les meilleures performances avec les deux colorants testés (très proches de celle du **P25**, lors du suivi visuel). ***Elles sont principalement constituées d'anatase, qui est généralement la phase la plus performante. Les poudres mixtes anatase/brookite ainsi que la brookite seule ont néanmoins donné de bons résultats pour la dégradation du BM*** ; nous n'avons, cependant, pas mis en évidence un effet synergétique ou un rapport massique optimum pour un mélange de ces phases.

La phase d'oxyde hydraté, quant à elle, ne présente pas d'activité photo-catalytique et sa présence est nuisible à l'efficacité de la poudre ; cependant, cette phase s'est avérée être un excellent adsorbant.

En ce qui concerne l'étude cinétique (BM), elle a permis de valider l'approche visuelle pour une sélection rapide des meilleures poudres. De plus, nous avons observé, grâce à cette méthode plus précise, que la poudre **P10** (anatase) présente une efficacité égale au **P25** pour de faibles concentrations en catalyseur. ***Enfin, et c'est un autre point important de cette étude, nous avons montré que la brookite, souvent négligée (particulièrement parce qu'il est difficile de l'obtenir pure et bien cristallisée), est un excellent candidat pour des applications de photo-catalyse ou de photo-synthèse de certains composés.*** En effet, la poudre **E5** (majoritairement brookite) présente une efficacité bien supérieure au **P25** pour la dégradation du BM.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE A

[1] O. Carp, C. L. Huisman, and Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.

[2] A. Di Paola, M. Bellardita, and L. Palmisano, "Brookite, the Least Known TiO2 Photocatalyst," *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 36–73, Jan. 2013.

[3] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995.

[4] Y. Liao, W. Que, Q. Jia, Y. He, J. Zhang, and P. Zhong, "Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO2 nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 16, pp. 7937–7944, 2012.

[5] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, "Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications," *Nano Energy*, vol. 2, no. 5, pp. 1031–1045, Sep. 2013.

[6] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, Jul. 2007.

[7] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO2," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 38, pp. 20382–20386, Aug. 2014.

[8] K. Byrappa and M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology*, 2nd ed. Oxford ; Waltham, Mass: William Andrew, 2013.

[9] M. Sugita, M. Tsuji, and M. Abe, "Synthetic Inorganic Ion-Exchange Materials. LVIII. Hydrothermal Synthesis of a New Layered Lithium Titanate and Its Alkali Ion Exchange," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 63, no. 7, pp. 1978–1984, Jul. 1990.

[10] A. Thorne, A. Kruth, D. Tunstall, J. T. S. Irvine, and W. Zhou, "Formation, Structure, and Stability of Titanate Nanotubes and Their Proton Conductivity," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 12, pp. 5439–5444, Mar. 2005.

[11] Z. Zhang and P. A. Maggard, "Investigation of photocatalytically-active hydrated forms of amorphous titania, TiO2·nH2O," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 186, no. 1, pp. 8–13, Feb. 2007.

[12] B. A. Morales, O. Novaro, T. Lopez, E. Sanchez, and R. Gomez, "Effect of hydrolysis catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel-TiO2 crystalline phases," *J. Mater. Res.*, vol. 10, no. 11, pp. 2788–2796, 1995.

[13] B. Ohtani, J. Handa, S. Nishimoto, and T. Kagiya, "Highly active semiconductor photocatalyst: Extra-fine crystallite of brookite TiO2 for redox reaction in aqueous propan-2-ol and / or silver sulfate solution," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 120, no. 3, pp. 292–294, Oct. 1985.

[14] Y. Hu, H.-L. Tsai, and C.-L. Huang, "Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 5, pp. 691–696, Apr. 2003.

[15] Z. Song, H. Xu, K. Li, H. Wang, and H. Yan, "Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of titanium acid H2Ti2O5.H2O nanosheets," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 239, no. 1–2, pp. 87–91, Sep. 2005.

[16] J. Yin and X. Zhao, "Electrorheological properties of titanate nanotube suspensions," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 329, no. 3, pp. 153–160, Nov. 2008.

[17] M. R. Mohammadi, D. J. Fray, and A. Mohammadi, "Sol-gel nanostructured titanium dioxide: Controlling the crystal structure, crystallite size, phase transformation, packing and ordering," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 112, no. 1–3, pp. 392–402, Jul. 2008.

[18] F. Dachille, P. Y. Simons, and R. Roy, "Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO2-II," *Am. Mineral.*, vol. 53, pp. 1929–1939, 1968.

[19] J.-G. Li and T. Ishigaki, "Brookite --> rutile phase transformation of TiO2 studied with monodispersed particles," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 17, pp. 5143–5150, Oct. 2004.

[20] H. Zhang and J. F. Banfield, "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO2," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 15, pp. 3481–3487, Apr. 2000.

[21] T. A. Kandiel, L. Robben, A. Alkaim, and D. Bahnemann, “Brookite versus anatase TiO2 photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 602–609, 2013.
[22] F. Carn, M.-F. Achard, O. Babot, H. Deleuze, S. Reculusa, and R. Backov, “Syntheses and characterization of highly mesoporous crystalline TiO2 macrocellular foams,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, pp. 3887–3895, 2005.
[23] H. Xu and L. Zhang, “Controllable One-Pot Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Mixed-Phase TiO2 Nanocrystals with Tunable Brookite/Rutile Ratios,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 5, pp. 1785–1790, Feb. 2009.
[24] T. A. Egerton and J. A. Mattinson, “The influence of platinum on UV and ‘visible’ photocatalysis by rutile and Degussa P25,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 194, no. 2–3, pp. 283–289, Feb. 2008.
[25] T. A. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert, and D. W. Bahnemann, “Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 6, pp. 2050–2060, Mar. 2010.
[26] S. M. El-Sheikh *et al.*, “Tailored synthesis of anatase-brookite heterojunction photocatalysts for degradation of cylindrospermopsin under UV-Vis light,” *Chem. Eng. J.*, vol. 310, no. 2, pp. 428–436, Feb. 2017.
[27] D. O. Scanlon *et al.*, “Band alignment of rutile and anatase TiO2,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 9, pp. 798–801, Jul. 2013.
[28] H. Nakajima, T. Mori, Q. Shen, and T. Toyoda, “Photoluminescence study of mixtures of anatase and rutile TiO2 nanoparticles: Influence of charge transfer between the nanoparticles on their photoluminescence excitation bands,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 409, no. 1–3, pp. 81–84, Jun. 2005.
[29] G. Xiong *et al.*, “Photoemission Electron Microscopy of TiO2 Anatase Films Embedded with Rutile Nanocrystals,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 13, pp. 2133–2138, Sep. 2007.
[30] H. Yin *et al.*, “Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO2 using amorphous phase TiO2,” *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 6, pp. 1694–1703, 2001.
[31] W. Chen, X. Sun, and D. Weng, “Morphology control of titanium oxides by tetramethylammonium cations in hydrothermal conditions,” *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 29–30, pp. 3477–3480, Dec. 2006.
[32] K. Yasui, T. Isobe, and A. Nakajima, “Preparation and photocatalytic activity of TiO2 powders from titanium citrate complex using two-step hydrothermal treatments,” *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 19, pp. 2036–2039, Oct. 2010.
[33] P. Praveen, G. Viruthagiri, S. Mugundan, and N. Shanmugam, “Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles - Synthesized via sol-gel route,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 117, pp. 622–629, Jan. 2014.
[34] Y. V. Kolen’ko, A. A. Burukhin, B. R. Churagulov, and N. N. Oleynikov, “Synthesis of nanocrystalline TiO2 powders from aqueous TiOSO4 solutions under hydrothermal conditions,” *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 5–6, pp. 1124–1129, Jan. 2003.
[35] H. Peng, X. Wang, G. Li, H. Pang, and X. Chen, “Facile synthesis of rice-like anatase TiO2 nanocrystals,” *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 17, pp. 1898–1901, Sep. 2010.
[36] A. E. Shalan, M. M. Rashad, Y. Yu, M. Lira-Cantu, and M. S. A. Abdel-Mottaleb, “Controlling the microstructure and properties of titania nanopowders for high efficiency dye sensitized solar cells,” *Electrochimica Acta*, vol. 89, pp. 469–478, Feb. 2013.
[37] M. A. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla, and M. Shokri, “Investigation of the effect of sol–gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO2 nanoparticles,” *Desalination*, vol. 278, no. 1–3, pp. 10–17, Sep. 2011.
[38] T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, “Synthesis of uniform anatase TiO2 nanoparticles by gel-sol method 3. Formation process and size control,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 259, no. 1, pp. 43–52, Mar. 2003.
[39] S. Senthilkumaar and K. Porkodi, “Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol?gel derived nanocrystalline TiO2 suspensions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 288, no. 1, pp. 184–189, Aug. 2005.

[40] L.-H. Kao, T.-C. Hsu, and H.-Y. Lu, "Sol-gel synthesis and morphological control of nanocrystalline TiO2 via urea treatment," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 316, no. 1, pp. 160–167, Dec. 2007.
[41] B. Wang, Y. Shi, and D. Xue, "Large aspect ratio titanate nanowire prepared by monodispersed titania submicron sphere via simple wet-chemical reactions," *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 3, pp. 1028–1037, Mar. 2007.
[42] S. Naghibi, M. A. Faghihi Sani, and H. R. Madaah Hosseini, "Application of the statistical Taguchi method to optimize TiO2 nanoparticles synthesis by the hydrothermal assisted sol-gel technique," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4193–4201, Apr. 2014.
[43] H. Li, M. Vrinat, G. Berhault, D. Li, H. Nie, and P. Afanasiev, "Hydrothermal synthesis and acidity characterization of TiO2 polymorphs," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 9, pp. 3374–3382, Sep. 2013.
[44] D. D'Elia *et al.*, "Impact of three different TiO2 morphologies on hydrogen evolution by methanol assisted water splitting: Nanoparticles, nanotubes and aerogels," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14360–14373, Nov. 2011.
[45] J. Zhang, X. Xiao, and J. Nan, "Hydrothermal-hydrolysis synthesis and photocatalytic properties of nano-TiO2 with an adjustable crystalline structure," *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, no. 1–3, pp. 617–622, Apr. 2010.
[46] M. Koelsch, S. Cassaignon, J. . Guillemoles, and J. . Jolivet, "Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO2 synthesized by the sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 312–319, Feb. 2002.
[47] R.-H. Lee and Y.-W. Huang, "Enhancing the photovoltaic performances of dye-sensitized solar-cells by modifying the TiO2 electrode-sensitized dye interface," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 20, pp. 5903–5908, Aug. 2009.
[48] R. S. Sonawane and S. Ramakrishna, "Facile method for the selective growth of rice like rutile TiO2 from peroxotitanate gel and its photo-activity," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 177, no. 9, pp. 652–660, May 2012.
[49] S. Zhang, Z. Chen, Y. Li, Q. Wang, L. Wan, and Y. You, "Preparation of TiO2 fibers by two-step synthesis method and their photocatalytic activity," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 107, no. 1, pp. 1–5, Jan. 2008.
[50] M. Kanna and S. Wongnawa, "Mixed amorphous and nanocrystalline TiO2 powders prepared by sol–gel method: Characterization and photocatalytic study," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 1, pp. 166–175, Jul. 2008.
[51] M. Hatat-Fraile, J. Mendret, M. Rivallin, and S. Brosillon, "Effect of hydrodynamics during sol–gel synthesis of TiO2 nanoparticles: From morphology to photocatalytic properties," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, no. 12, pp. 2389–2400, Dec. 2013.
[52] C.-H. Lu and M.-C. Wen, "Synthesis of nanosized TiO2 powders via a hydrothermal microemulsion process," *J. Alloys Compd.*, vol. 448, no. 1–2, pp. 153–158, Jan. 2008.
[53] J. Zhu *et al.*, "Nanocrystalline anatase TiO2 photocatalysts prepared via a facile low temperature nonhydrolytic sol-gel reaction of TiCl4 and benzyl alcohol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 76, no. 1–2, pp. 82–91, Oct. 2007.
[54] K. Lv, X. Li, K. Deng, J. Sun, X. Li, and M. Li, "Effect of phase structures on the photocatalytic activity of surface fluorinated TiO2," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, no. 3–4, pp. 383–392, Apr. 2010.
[55] Y. L. Pang, A. Z. Abdullah, and S. Bhatia, "Effect of annealing temperature on the characteristics, sonocatalytic activity and reusability of nanotubes TiO2 in the degradation of Rhodamine B," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 393–402, Oct. 2010.
[56] Y. V. Kolen'ko, V. D. Maximov, A. A. Burukhin, V. A. Muhanov, and B. R. Churagulov, "Synthesis of ZrO2 and TiO2 nanocrystalline powders by hydrothermal process," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 23, no. 6–8, pp. 1033–1038, Dec. 2003.
[57] P. Wongkalasin, S. Chavadej, and T. Sreethawong, "Photocatalytic degradation of mixed azo dyes in aqueous wastewater using mesoporous-assembled TiO2 nanocrystal synthesized by a modified sol-gel process," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 384, no. 1–3, pp. 519–528, Jul. 2011.

[58] C. Magne *et al.*, “Effects of TiO2 nanoparticle polymorphism on dye-sensitized solar cell photovoltaic properties,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 232, pp. 22–31, Mar. 2012.
[59] Y. Bessekhouad, D. Robert, and J. V. Weber, “Synthesis of photocatalytic TiO2 nanoparticles: optimization of the preparation conditions,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 157, no. 1, pp. 47–53, Apr. 2003.
[60] A. L. Castro, M. R. Nunes, A. P. Carvalho, F. M. Costa, and M. H. Florêncio, “Synthesis of anatase TiO2 nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity,” *Solid State Sci.*, vol. 10, no. 5, pp. 602–606, May 2008.
[61] A. M. Asiri, M. S. Al-Amoudi, T. A. Al-Talhi, and A. D. Al-Talhi, “Photodegradation of Rhodamine 6G and phenol red by nanosized TiO2 under solar irradiation,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 15, no. 2, pp. 121–128, Apr. 2011.
[62] Y. L. Pang, S. Bhatia, and A. Z. Abdullah, “Process behavior of TiO2 nanotube-enhanced sonocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 331–338, Mar. 2011.
[63] B. Souvereyns *et al.*, “Hydrothermal synthesis of a concentrated and stable dispersion of TiO2 nanoparticles,” *Chem. Eng. J.*, vol. 223, pp. 135–144, May 2013.
[64] C. Su, B.-Y. Hong, and C.-M. Tseng, “Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide,” *Catal. Today*, vol. 96, no. 3, pp. 119–126, Oct. 2004.
[65] T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, “Synthesis of Uniform Anatase TiO2 Nanoparticles by Gel-Sol Method 1. Solution Chemistry of Ti(OH)n(4−n)+ Complexes,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 252, no. 2, pp. 339–346, Aug. 2002.
[66] T. Sugimoto and X. Zhou, “Synthesis of Uniform Anatase TiO2 Nanoparticles by the Gel–Sol Method 2. Adsorption of OH− Ions to Ti(OH)4 Gel and TiO2 Particles,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 252, no. 2, pp. 347–353, Aug. 2002.
[67] T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, “Synthesis of uniform anatase TiO2 nanoparticles by gel-sol method 4. Shape control,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 259, no. 1, pp. 53–61, Mar. 2003.
[68] T. Ozawa, M. Iwasaki, H. Tada, T. Akita, K. Tanaka, and S. Ito, “Low-temperature synthesis of anatase-brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 281, no. 2, pp. 510–513, Jan. 2005.
[69] B. Zhao, F. Chen, X. Gu, and J. Zhang, “Organic-Stabilizer-Free Synthesis of Layered Protonic Titanate Nanosheets,” *Chem. - Asian J.*, vol. 5, no. 7, pp. 1546–1549, May 2010.
[70] B. Zhao, F. Chen, Y. Jiao, and J. Zhang, “Phase transition and morphological evolution of titania/titanate nanomaterials under alkalescent hydrothermal treatment,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 37, pp. 7990–7997, 2010.
[71] T. Nagase, T. Ebina, T. Iwasaki, H. Hayashi, Y. Onodera, and M. Chatterjee, “Hydrothermal Synthesis of Brookite,” *Chem. Lett.*, vol. 28, no. 9, pp. 911–912, Sep. 1999.
[72] J. Xie, X. Wang, and Y. Zhou, “Understanding Formation Mechanism of Titanate Nanowires through Hydrothermal Treatment of Various Ti-Containing Precursors in Basic Solutions,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 6, pp. 488–494, Jun. 2012.
[73] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, and H. Aritani, “Synthesis of nanotube from a layered H2Ti4O9.H2O in a hydrothermal treatment using various titania sources,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 13, pp. 4239–4245, Jul. 2004.
[74] L. Gai *et al.*, “One-pot synthesis of nitrogen-doped TiO2 nanorods with anatase/brookite structures and enhanced photocatalytic activity,” *CrystEngComm*, vol. 14, no. 22, p. 7662, 2012.
[75] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Boston: Academic Press, 1990.
[76] J.-P. Jolivet, M. Henry, and J. Livage, *De la Solution l’oxyde (Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes).* Les Ulis: EDP Sciences, 1994.
[77] J. Sabate, M. A. Anderson, H. Kikkawa, M. Edwards, and C. G. Hill, “A kinetic study of the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid over TiO2 membranes supported on glass,” *J. Catal.*, vol. 127, no. 1, pp. 167–177, 1991.
[78] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, and S. Doeuff, “The chemistry of the sol-gel process,” *Solid State Ion.*, vol. 32–33, pp. 633–638, Feb. 1989.

[79] A. M. Valentine, "Titanium: Inorganic & Coordination ChemistryBased in part on the article Titanium: Inorganic & Coordination Chemistry by Charles A. McAuliffe & Neil Bricklebank which appeared in the *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, First Edition* .," in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

[80] S. Shen, X. Wang, T. Chen, Z. Feng, and C. Li, "Transfer of Photoinduced Electrons in Anatase-Rutile TiO2 Determined by Time-Resolved Mid-Infrared Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 24, pp. 12661–12668, Jun. 2014.

[81] T. A. Westrich, K. A. Dahlberg, M. Kaviany, and J. W. Schwank, "High-Temperature Photocatalytic Ethylene Oxidation over TiO2," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 33, pp. 16537–16543, Aug. 2011.

[82] N. A. Kouamé, D. Robert, V. Keller, N. Keller, C. Pham, and P. Nguyen, "Preliminary study of the use of β-SiC foam as a photocatalytic support for water treatment," *Catal. Today*, vol. 161, no. 1, pp. 3–7, Mar. 2011.

[83] P. Pinceloup, C. Courtois, J. Vicens, A. Leriche, and B. Thierry, "Evidence of a dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 6–7, pp. 973–977, Jun. 1999.

[84] M. Traianidis, "Synthèse hydrothermale et caractérisaion de poudres PZT," Doctorat, Unversité de Valenciennes, Valenciennes, 2000.

[85] M. Traianidis, C. Courtois, and A. Leriche, "Mechanism of PZT crystallisation under hydrothermal conditions Development of a new synthesis route," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 16, pp. 2713–2720, Jan. 2000.

[86] D. Reyes-Coronado, G. Rodriguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss, and G. Oskam, "Phase-pure TiO2 nanoparticles: anatase, brookite and rutile," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 14, pp. 145605–145614, Apr. 2008.

[87] R. R. Bacsa and J. Kiwi, "Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 16, no. 1, pp. 19–29, 1998.

[88] A. Nakahira, T. Kubo, and C. Numako, "Formation Mechanism of TiO2-Derived Titanate Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Process," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 13, pp. 5845–5852, Jul. 2010.

[89] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, and M. Matsumura, "Morphology of a TiO2 Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases," *J. Catal.*, vol. 203, no. 1, pp. 82–86, Oct. 2001.

[90] S. Zanganeh *et al.*, "Hydrothermal synthesis and characterization of TiO2 nanostructures using LiOH as a solvent," *Adv. Powder Technol.*, vol. 22, no. 3, pp. 336–339, May 2011.

[91] H. Zheng, C. Wang, A. Zhang, L. Zhang, S. Xia, and Z. Zhao, "Effect of Na2SiO3 on synthesis of TiO2 nanopowders by thermal processing of the precursor," *Adv. Powder Technol.*, vol. 22, no. 5, pp. 581–586, Sep. 2011.

[92] E. Morgado Jr. *et al.*, "A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content," *Solid State Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 888–900, Aug. 2006.

[93] Y. Suzuki and S. Yoshikawa, "Synthesis and Thermal Analyses of TiO2-Derived Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Method," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 04, pp. 982–985, Apr. 2004.

[94] T. Nakato, Y. Iwata, K. Kuroda, and C. Kato, "Preparation of an intercalation compound of layered titanic acid H2Ti4O9 with methylene blue," *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, vol. 13, no. 3, pp. 249–256, Jul. 1992.

[95] T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, and H. Nakazawa, "Macromolecule-like aspects for a colloidal suspension of an exfoliated titanate. Pairwise association of nanosheets and dynamic reassembling process initiated from it," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 35, pp. 8329–8335, 1996.

[96] Z. He, W. Que, X. Yin, and Y. He, "Hydrogen titanium oxide hydrate: excellent performance on degradation of methyl blue in aqueous solutions," *R. Soc. Chem. Adv.*, vol. 4, no. 75, pp. 39678–39683, Aug. 2014.

[97] S. K. Pradhan, Y. Mao, S. S. Wong, P. Chupas, and V. Petkov, “Atomic-Scale Structure of Nanosized Titania and Titanate: Particles, Wires, and Tubes,” *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 25, pp. 6180–6186, Dec. 2007.
[98] F. Jiang, Z. Zheng, Z. Xu, and S. Zheng, “Preparation and characterization of SiO2-pillared H2Ti4O9 and its photocatalytic activity for methylene blue degradation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 1250–1256, May 2009.
[99] A. Mills and S. Le Hunte, “An overview of semiconductor photocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 108, no. 1, pp. 1–35, 1997.
[100] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, Mar. 2008.
[101] J. C. Simon, B. Dauby, and S. Nonet, “Evaluation de l’efficacité de l’oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO2 sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants),” *Rev. Sci. ISILF*, no. 22, 2008.
[102] G. N. Schrauzer, N. Stampach, L. Nan Hui, M. R. Palmer, and J. Salehi, “Nitrogen photoreduction on desert sands under sterile conditions,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 80, no. 12, pp. 3873–3876, Jun. 1983.
[103] A. L. Pruden and D. F. Ollis, “Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water,” *J. Catal.*, vol. 82, no. 2, pp. 404–417, 1983.
[104] S. N. Frank and A. J. Bard, “Semiconductor electrodes. 12. Photoassisted oxidations and photoelectrosynthesis at polycrystalline titanium dioxide electrodes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 14, pp. 4667–4675, 1977.
[105] J.-M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems,” *Catal. Today*, vol. 24, no. 1–2, pp. 157–164, 1995.
[106] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates Jr, “Photocatalysis on TiO2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995.
[107] A. Fujishima and X. Zhang, “Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 5–6, pp. 750–760, May 2006.
[108] K. Rajeshwar, “Photoelectrochemistry and the environment,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 25, no. 12, pp. 1067–1082, 1995.
[109] N. Serpone, “Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 104, no. 1–3, pp. 1–12, 1997.
[110] eneismijmich, “Why are semiconductors used in electronics?,” *https://steemit.com/electronics/@eneismijmich/why-are-semiconductors-used-in-electronics*, Sep-2016. [Online]. Available: https://steemit.com/electronics/@eneismijmich/why-are-semiconductors-used-in-electronics. [Accessed: 10-Dec-2016].
[111] F. Leblanc, “Stabilité d’une solution colloïdale,” *http://technique.eau.free.fr/index.php?coagulationfloculation=stabiliteColloide*, 2011. [Online]. Available: http://technique.eau.free.fr/index.php?coagulationfloculation=stabiliteColloide. [Accessed: 08-Jan-2016].
[112] M. Debliquy, “Capteurs de gaz à semi-conducteurs,” *Techniques de l’Ingenieur*, vol. base documentaire : TIB539DUO. Ed. Techniques Ingénieur, 2006.
[113] Z. Zhang and J. T. Yates, “Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 10, pp. 5520–5551, Oct. 2012.
[114] N. Bundaleski, A. G. Silva, U. Schröder, A. M. C. Moutinho, and O. M. N. D. Teodoro, “Adsorption dynamics of water on the surface of TiO2 (110),” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 257, no. 012008, pp. 1–10, Nov. 2010.
[115] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, and O. Zahraa, *Cinétique et catalyse*, 2e ed. Paris: Tec et Doc, 1996.
[116] F. F. Vol’kenshteĭn, *Electronic processes on semiconductor surfaces during chemisorption*. New York: Consultants Bureau, 1991.

[117] D. C. Sorescu, W. A. Al-Saidi, and K. D. Jordan, "CO2 adsorption on TiO2(101) anatase: A dispersion-corrected density functional theory study," *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 12, p. 124701, Sep. 2011.
[118] B. Hammer, S. Wendt, and F. Besenbacher, "Water Adsorption on TiO2," *Top. Catal.*, vol. 53, no. 5–6, pp. 423–430, 2010.
[119] L.-M. Liu, P. Crawford, and P. Hu, "The interaction between adsorbed OH and O2 on TiO2 surfaces," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 84, no. 5–6, pp. 155–176, May 2009.
[120] S. Benkoula *et al.*, "Water adsorption on TiO2 surfaces probed by soft X-ray spectroscopies: bulk materials vs. isolated nanoparticles," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 15088, pp. 1–11, 2015.
[121] A. Sclafani and J. M. Herrmann, "Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 32, pp. 13655–13661, 1996.
[122] C. Deiana, E. Fois, S. Coluccia, and G. Martra, "Surface Structure of TiO2 P25 Nanoparticles: Infrared Study of Hydroxy Groups on Coordinative Defect Sites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 49, pp. 21531–21538, Dec. 2010.
[123] H. P. Boehm, "Acidic and Basic Properties of Hydroxylated Metal Oxide Surfaces," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 52, pp. 264–275, 1971.
[124] H. Liao and T. Reitberger, "Generation of Free OHaq Radicals by Black Light Illumination of Degussa (Evonik) P25 TiO2 Aqueous Suspensions," *Catalysts*, vol. 3, no. 2, pp. 418–443, Apr. 2013.
[125] H. P. Boehm, "Chemical Identification of Surface Groups," *Adv. Catal.*, vol. 16, pp. 179–274, 1966.
[126] D. Dung, J. Ramsden, and M. Graetzel, "Dynamics of interfacial electron-transfer processes in colloidal semiconductor systems," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 11, pp. 2977–2985, 1982.
[127] D. Lawless, N. Serpone, and D. Meisel, "Role of hydroxyl radicals and trapped holes in photocatalysis. A pulse radiolysis study," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 13, pp. 5166–5170, 1991.
[128] P. Du *et al.*, "The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-doped P25-TiO2 in methylene blue degradation," *J. Catal.*, vol. 260, no. 1, pp. 75–80, Nov. 2008.
[129] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, "Photocatalytic degradation for environmental applications - a review," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no. 1, pp. 102–116, Jan. 2002.
[130] S. Leytner and J. T. Hupp, "Evaluation of the energetics of electron trap states at the nanocrystalline titanium dioxide/aqueous solution interface via time-resolved photoacoustic spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 330, no. 3–4, pp. 231–236, 2000.
[131] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, and F. Lévy, "Electronic structure of anatase TiO2 oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 6, pp. 2945–2951, Mar. 1994.
[132] D. C. Hurum, K. A. Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, "Recombination Pathways in the Degussa P25 Formulation of TiO2 : Surface versus Lattice Mechanisms," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 2, pp. 977–980, Jan. 2005.
[133] M. Zeng, "Influence of TiO2 Surface Properties on Water Pollution Treatment and Photocatalytic Activity," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 34, no. 3, pp. 953–956, Mar. 2013.
[134] R. Enriquez, A. G. Agrios, and P. Pichat, "Probing multiple effects of TiO2 sintering temperature on photocatalytic activity in water by use of a series of organic pollutant molecules," *Catal. Today*, vol. 120, no. 2, pp. 196–202, Feb. 2007.
[135] S. Parra, J. Olivero, and C. Plugarin, "Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO2 suspension," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 36, no. 1, pp. 75–85, 2002.
[136] C. S. Truchi and D. F. Ollis, "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack," *J. Catal.*, vol. 122, no. 1, pp. 178–192, 1990.
[137] X. Pang, C. Chen, H. Ji, Y. Che, W. Ma, and J. Zhao, "Unraveling the Photocatalytic Mechanisms on TiO2 Surfaces Using the Oxygen-18 Isotopic Label Technique," *Molecules*, vol. 19, no. 10, pp. 16291–16311, Oct. 2014.

[138] Y. Murakami, K. Endo, I. Ohta, A. Y. Nosaka, and Y. Nosaka, "Can OH Radicals Diffuse from the UV-Irradiated Photocatalytic TiO2 Surfaces? Laser-Induced-Fluorescence Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 30, pp. 11339–11346, Aug. 2007.
[139] P. Salvador, "On the Nature of Photogenerated Radical Species Active in the Oxidative Degradation of Dissolved Pollutants with TiO2 Aqueous Suspensions: A Revision in the Light of the Electronic Structure of Adsorbed Water," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 45, pp. 17038–17043, Nov. 2007.
[140] G. Riegel and J. R. Bolton, "Photocatalytic efficiency variability in TiO2 particles," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 12, pp. 4215–4224, 1995.
[141] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, "Quantum yields of active oxidative species formed on TiO2 photocatalyst," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 134, no. 1–2, pp. 139–142, 2000.
[142] R. Huchon, "Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médias") - Application à la conception d'un photoréacteur pilote.," Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, Lyon, 2016.
[143] G. Balasubramanian, D. Dionysiou, M. Suidan, I. Baudin, and J. Laine, "Evaluating the activities of immobilized TiO2 powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, no. 2, pp. 73–84, Jan. 2004.
[144] C. Guillard, B. Kartheuser, and S. Lacombe, "La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants," *Techniques de l'Ingenieur*, vol. base documentaire : TIB325DUO. Editions T.I., 2011.
[145] S. P. Kamble, S. P. Deosarkar, S. B. Sawant, J. A. Moulijn, and V. G. Pangarkar, "Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Using Concentrated Solar Radiation: Batch and Continuous Operation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 26, pp. 8178–8187, Dec. 2004.
[146] J.-M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, 1999.
[147] T. Ohno, K. Sarukawa, and M. Matsumura, "Photocatalytic Activities of Pure Rutile Particles Isolated from TiO2 Powder by Dissolving the Anatase Component in HF Solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 12, pp. 2417–2420, Mar. 2001.
[148] T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii, and S. Ito, "A Patterned TiO2(Anatase)/TiO2(Rutile) Bilayer-Type Photocatalyst: Effect of the Anatase/Rutile Junction on the Photocatalytic Activity," *Angew. Chem.*, vol. 114, no. 15, pp. 2935–2937, 2002.
[149] S. Cong and Y. Xu, "Explaining the High Photocatalytic Activity of a Mixed Phase TiO2 : A Combined Effect of O2 and Crystallinity," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 43, pp. 21161–21168, Nov. 2011.
[150] Y. Mi and Y. Weng, "Band Alignment and Controllable Electron Migration between Rutile and Anatase TiO2," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–10, Sep. 2015.
[151] G. Li *et al.*, "Synthesizing mixed-phase TiO2 nanocomposites using a hydrothermal method for photo-oxidation and photoreduction applications," *J. Catal.*, vol. 253, no. 1, pp. 105–110, Jan. 2008.
[152] R. Quesada-Cabrera, C. Sotelo-Vazquez, J. C. Bear, J. A. Darr, and I. P. Parkin, "Photocatalytic Evidence of the Rutile-to-Anatase Electron Transfer in Titania," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 6, p. 1400069, Sep. 2014.
[153] H. Jensen, K. D. Joensen, J.-E. Jørgensen, J. S. Pedersen, and G. Søgaard, "Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 6, no. 5, pp. 519–526, 2004.
[154] S. Bakardjieva *et al.*, "Transformation of brookite-type TiO2 nanocrystals to rutile: correlation between microstructure and photoactivity," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 18, pp. 1709–1716, 2006.
[155] D. C. Hurum, A. G. Agrios, S. E. Crist, K. A. Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, "Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO2 by EPR," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 150, no. 2–3, pp. 155–163, Feb. 2006.

[156] G. Li and K. A. Gray, "The solid-solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO2-based nanocomposite materials," *Chem. Phys.*, vol. 339, no. 1–3, pp. 173–187, Oct. 2007.
[157] K. Joseph Antony Raj and B. Viswanathan, "Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile," *Indian J. Chem.*, vol. 48A, no. 10, pp. 1378–1382, Oct. 2009.
[158] M. F. J. Dijkstra, A. Michorius, H. Buwalda, H. J. Panneman, J. G. M. Winkelman, and A. A. C. M. Beenackers, "Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation," *Catal. Today*, vol. 66, no. 2–4, pp. 487–494, 2001.
[159] A. K. Ray and A. A. C. M. Beenackers, "Novel Swirl-Flow Reactor for Kinetic Studies of Semiconductor Photocatalysis," *Environ. Energy Eng.*, vol. 43, no. 10, pp. 2571–2578, 1997.
[160] R. W. Matthews, "Purification of water with near—UV illuminated suspensions of titanium dioxide," *Water Res.*, vol. 24, no. 5, pp. 653–660, 1990.
[161] G. Plantard, F. Correia, and V. Goetz, "Kinetic and efficiency of TiO2-coated on foam or tissue and TiO2-suspension in a photocatalytic reactor applied to the degradation of the 2,4-dichlorophenol," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 222, no. 1, pp. 111–116, Jul. 2011.
[162] D. Chen and A. K. Ray, "Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO2 suspension," *Water Res.*, vol. 32, no. 11, pp. 3223–3234, Nov. 1998.
[163] B. Gilot and R. Guiraud, *Génie chimique: Cinétique et catalyse hétérogènes : la théorie en 100 pages, la réalité en 100 exercices*. Paris: Ellipses, 2004.
[164] S. Schwarz, M. Friedrich, G. Motz, and R. Kempe, "Synthesis of Hierarchically Porous SiCN Materials and Pd Catalysts based on it for the Oxidation of Methane," *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 641, no. 12–13, pp. 2266–2271, Oct. 2015.
[165] J. Sabate, M. A. Anderson, M. A. Aguado, J. Giménez, S. Cervera-March, and C. G. Hill Jr., "Comparison of Ti02 powder suspensions and TiOa ceramic membranes supported on glass as photocatalytic systems in the reduction of chromium(VI)," *J. Mol. Catal.*, vol. 71, no. 1, pp. 57–68, 1992.
[166] M. Vargova, G. Plesch, U. F. Vogt, M. Zahoran, M. Gorbar, and K. Jesenak, "TiO2 thick films supported on reticulated macroporous Al2O3 foams and their photoactivity in phenol mineralization," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 10, pp. 4678–4684, Mar. 2011.
[167] G. Li, N. M. Dimitrijevic, L. Chen, J. M. Nichols, T. Rajh, and K. A. Gray, "The Important Role of Tetrahedral Ti4+ Sites in the Phase Transformation and Photocatalytic Activity of TiO2 Nanocomposites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 16, pp. 5402–5403, Apr. 2008.
[168] L. J. Alemany, M. A. Banares, E. Pardo, F. Martin, M. Galan-Fereres, and J. M. Blasco, "Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 13, no. 3–4, pp. 289–297, 1997.
[169] S. Qiu, S. Xu, F. Ma, and J. Yang, "The photocatalytic efficiency of the metal doped TiO2 with ceramic foam as catalyst carriers," *Powder Technol.*, vol. 210, no. 2, pp. 83–86, Jun. 2011.
[170] S. Zhu, X. Yang, W. Yang, L. Zhang, J. Wang, and M. Huo, "Application of Porous Nickel-Coated TiO2 for the Photocatalytic Degradation of Aqueous Quinoline in an Internal Airlift Loop Reactor," *Int. J. Environ. Res. Public. Health*, vol. 9, no. 12, pp. 548–563, Feb. 2012.
[171] P. Avila, A. Bahamonde, J. Blanco, B. Sanchez, A. I. Cardona, and M. Romero, "Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 17, no. 1–2, pp. 75–88, 1998.
[172] M. Trillas, J. Peral, and X. Domènech, "Redox photodegradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO2," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 5, no. 4, pp. 377–387, 1995.
[173] Y. Matsumoto, T. Yoshikawa, and E. Sato, "Dependence of the Band Bending of the Oxide Semiconductors on pH," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 5, pp. 1389–1391, 1989.
[174] V. Likodimos *et al.*, "Microstructure and charge trapping assessment in highly reactive mixed phase TiO 2 photocatalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 192, pp. 242–252, Sep. 2016.
[175] J. Taranto, D. Frochot, and P. Pichat, "Photocatalytic air purification: Comparative efficacy and pressure drop of a TiO2-coated thin mesh and a honeycomb monolith at high air velocities using a 0.4m3 close-loop reactor," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 67, no. 2, pp. 187–193, Jun. 2009.

[176] J. Peral and D. F. Ollis, “Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification: Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde, and m-Xylene Oxidation,” *J. Catal.*, vol. 136, no. 2, pp. 554–565, 1992.
[177] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, and R. J. Tilley, “A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts,” *J. Solid State Chem.*, vol. 92, no. 1, pp. 178–190, 1991.
[178] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe, “What is Degussa (Evonik) P25 Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 216, no. 2–3, pp. 179–182, Dec. 2010.
[179] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, “Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO2 Using EPR,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 19, pp. 4545–4549, May 2003.
[180] S. Hajiesmaili, S. Josset, D. Bégin, C. Pham-Huu, N. Keller, and V. Keller, “3D solid carbon foam-based photocatalytic materials for vapor phase flow-through structured photoreactors,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 382, no. 1, pp. 122–130, Jun. 2010.
[181] G. Plesch, M. Gorbár, U. F. Vogt, K. Jesenák, and M. Vargová, “Reticulated macroporous ceramic foam supported TiO2 for photocatalytic applications,” *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 3–4, pp. 461–463, Feb. 2009.
[182] P. Rodriguez, V. Meille, S. Pallier, and M. Ali Al Sawah, “Deposition and characterisation of TiO2 coatings on various supports for structured (photo)catalytic reactors,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 360, no. 2, pp. 154–162, Jun. 2009.
[183] Evonik Resource Efficiency GmbH, “AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst Technical information 1243,” *http://www.aerosil.com/product/aerosil/en/services/downloads/Pages/brochures.aspx*, Jul-2015. [Online]. Available: http://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf. [Accessed: 06-May-2016].
[184] Evonik Resource Efficiency GmbH, “Aeroxide (R) Fumed Silica Technical Overview,” *http://www.aerosil.com/product/aerosil/en/services/downloads/Pages/brochures.aspx*, Dec-2015. [Online]. Available: https://www.aerosil.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO2-P-25-EN.pdf. [Accessed: 06-May-2016].
[185] Evonik Resource Efficiency GmbH, “Aeroxide (R) TiO2 P25 Product information,” *http://www.aerosil.com/product/aerosil/en/services/downloads/Pages/brochures.aspx*, May-2016. [Online]. Available: http://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/Technical-Overview-AEROSIL-Fumed-Silica-EN.pdf. [Accessed: 06-May-2016].
[186] A. K. Datye, G. Riegel, J. R. Bolton, M. Huang, and M. R. Prairie, “Microstructural Characterization of a Fumed Titanium Dioxide Photocatalyst,” *J. Solid State Chem.*, vol. 115, no. 1, pp. 236–239, 1995.
[187] P. Deak, B. Aradi, and T. Frauenheim, “Band Lineup and Charge Carrier Separation in Mixed Rutile-Anatase Systems,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 8, pp. 3443–3446, Mar. 2011.
[188] V. Pfeifer *et al.*, “Energy Band Alignment between Anatase and Rutile TiO2,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 23, pp. 4182–4187, Dec. 2013.
[189] T. Miyagi, M. Kamei, T. Mitsuhashi, T. Ishigaki, and A. Yamazaki, “Charge separation at the rutile/anatase interface: a dominant factor of photocatalytic activity,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 390, no. 4–6, pp. 399–402, Jun. 2004.
[190] M.-G. Ju, G. Sun, J. Wang, Q. Meng, and W. Liang, “Origin of High Photocatalytic Properties in the Mixed-Phase TiO2 : A First-Principles Theoretical Study,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 15, pp. 12885–12892, Aug. 2014.
[191] J. C. Garcia, M. Nolan, and N. A. Deskins, “The nature of interfaces and charge trapping sites in photocatalytic mixed-phase TiO2 from first principles modeling,” *J. Chem. Phys.*, vol. 142, no. 2, p. 024708, Jan. 2015.
[192] M. Ashraf, C. Campagne, A. Perwuelz, P. Champagne, A. Leriche, and C. Courtois, “Development of superhydrophilic and superhydrophobic polyester fabric by growing Zinc Oxide nanorods,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 394, pp. 545–553, Mar. 2013.

[193] M. Ashraf *et al.*, “Development of Antibacterial Polyester Fabric by Growth of ZnO Nanorods,” *J. Egineered Fibers Fabr.*, vol. 9, no. 1, pp. 15–22, 2014.
[194] M. Ashraf, P. Champagne, A. Perwuelz, C. Campagne, and A. Leriche, “Photocatalytic solution discoloration and self-cleaning by polyester fabric functionalized with ZnO nanorods,” *J. Ind. Text.*, vol. 44, no. 6, pp. 884–898, May 2015.
[195] M. Ashraf, P. Champagne, C. Campagne, A. Perwuelz, F. Dumont, and A. Leriche, “Study the multi self-cleaning characteristics of ZnO nanorods functionalized polyester fabric,” *J. Ind. Text.*, vol. 45, no. 6, pp. 1440–1456, May 2016.
[196] X.-L. Sui, Z.-B. Wang, C.-Z. Li, J.-J. Zhang, L. Zhao, and D.-M. Gu, “Effect of pH value on H2Ti2O5/TiO2 composite nanotubes as Pt catalyst support for methanol oxidation,” *J. Power Sources*, vol. 272, pp. 196–202, Dec. 2014.
[197] NIST (National Institute of Standards ans Thechnology, “Water Phase change data,” *http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase*. .
[198] Y. Jiao, B. Zhao, F. Chen, and J. Zhang, “Insight into the crystal lattice formation of brookite in aqueous ammonia media: the electrolyte effect,” *CrystEngComm*, vol. 13, no. 12, pp. 4167–4173, 2011.
[199] M. El Ouahabi, L. Daoudi, F. De Vleeschouwer, R. Bindler, and N. Fagel, “Potentiality of Clay Raw Materials from Northern Morocco in Ceramic Industry: Tetouan and Meknes Areas,” *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 02, no. 03, pp. 145–159, 2014.
[200] Y. Zhao, J. Jin, and X. Yang, “Hydrothermal synthesis of titanate nanowire arrays,” *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 2, pp. 384–388, Jan. 2007.

PARTIE B

LE SUPPORT CÉRAMIQUE : MOUSSES MACRO-CELLULAIRES EN Si-B-C, Si-B-C-N OU Si-Al-C-N

Chapitre IV. État de l'art sur les céramiques par la voie des polymères précéramiques

Chapitre V. Production de céramiques macro-poreuses par la voie PDC

SOMMAIRE DE LA PARTIE B

Chapitre IV. État de l'art sur les céramiques par la voie des polymères précéramiques 171

A. Généralités 171

A-1. Synthèse du polymère précéramique 172

A-1-1. Les polycarbosilanes 172

A-1-2. Les polysilazanes 174

A-1-3. Modifications du polymère inorganique 175

A-2. La mise en forme du polymère précéramique 176

A-3. La pyrolyse - conversion en céramique 177

A-4. La calcination - cristallisation de la céramique 179

B. Le système Si-B-C 181

C. Le système Si-B-C-N 181

C-1. Synthèse des précurseurs 182

C-2. Transformations particulières du polymère en céramique SiBCN 185

C-3. Cristallisation et stabilité thermique 186

D. Le système Si-Al-C-N 187

E. Élaboration de structures poreuses par la voie PDC 189

E-1. Propriétés et applications des mousses céramiques 190

E-2. La stratégie des charges sacrificielles 191

F. Conclusion 193

Chapitre V. Production de céramiques macro-poreuses par la voie PDC 195

A. Les polymères précéramiques : De leur structure à leur comportement en pyrolyse et haute température 195

A-1. Le système Si-B-C, PCSB 195

A-2. Le système Si-B-C-N 197

A-2-1. PMEBZ 198

A-2-2. PSZBX 199

A-3. Le système Si-Al-C-N 202
A-3-1. PMVAZ 202
A-3-2. PSZAlX 204
B. Élaboration de mousses céramiques macro-poreuses 206
B-1. Protocole de production de céramiques poreuses par la stratégie des charges sacrificielles 206
B-1-1. Description du protocole 206
B-1-2. Les charges sacrificielles 207
B-1-3. Paramètres de mise en forme et rapports massiques étudiés 208
B-2. Essais préliminaires - PMMA25µ 209
B-2-1. PCSB + PMMA25µ 209
B-2-2. PMBEZ + PMMA25µ 210
B-2-3. PSZBX + PMMA25µ 211
B-2-4. PSZAlX + PMMA25µ et PMVAZ + PMMA25µ 212
B-3. Mousses élaborées avec le PMMA300µ 213
B-3-1. PCSB + PMMA300µ 213
B-3-2. PSZB3,75 + PMMA300µ 218
B-4. Mousses à porosité mixte 222
B-4-1. PCSB + PMMA25µ + PMMA300µ 223
B-4-2. PSZB3,75 + PMMA25µ + PMMA300µ 227
C. Conclusion 229

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE B 235

Chapitre IV. État de l'art sur les céramiques par la voie des polymères précéramiques

A. Généralités

Un polymère précéramique est un composé inorganique (il contient d'autres atomes que le carbone dans son squelette) qui, à l'aide d'un traitement adapté, peut être transformé en céramique. La majorité de ces précurseurs contient du silicium ; les catégories les plus communes de ces polymères ainsi que les systèmes céramiques qui en dérivent sont présentés à la **figure IV.1**.

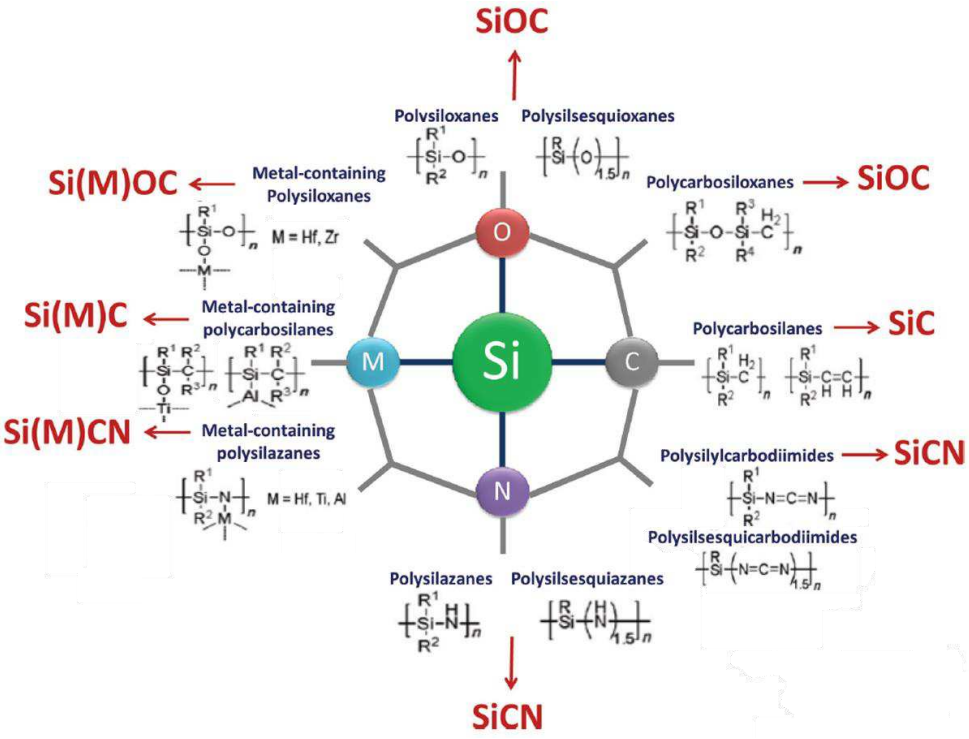


Figure IV.1 : Représentation schématique des polymères précéramiques typiques, à base de silicium.

Cette voie, dite des polymères précéramiques (plus communément nommée PDC pour Polymer-derived Ceramic), permet d'élaborer des céramiques dans de nombreux systèmes (SiC, Si_3N_4, mais aussi Si-O-C, Si-C-N, Si-M-(O)-(C)-(N) où M=B, Al, Hf…), par pyrolyse à une température modérée (800 – 1500 °C), sans frittage [1]–[45]. Ces céramiques possèdent une grande pureté et une homogénéité à l'échelle atomique. Elles peuvent être obtenues sous forme de structure amorphe (hors équilibre thermodynamique), cristalline et composite, voire nano-composite [26], [29], [31], [34], [35], [37], [42], [46]–[61].

La possibilité d'élaborer ces trois grandes formes structurelles, appartenant à des systèmes plus ou moins complexes, comportant plusieurs éléments, permet de proposer des combinaisons de propriétés très intéressantes ; particulièrement lorsque l'état amorphe est conservé [26], [31], [42], [62]. La céramique peut alors présenter : une excellente résistance au fluage à haute température (jusqu'à plus de 1500°C) [37], [58], [63]–[69], une grande résistance aux chocs thermiques (faible conductivité thermique et coefficient de dilatation) [55], [58], [65], [68], [70]–[75], un maintien des propriétés mécaniques à haute température et/ou

sous atmosphère oxydante (contrairement aux céramiques classiques) [25], [26], [42], [46], [53], [63], [66]–[68], [70], [72], [75]–[82], une faible densité (≈ 2) [46], [58], [64], [66], [68], [70], [72], [83]–[88], une haute résistance à l'oxydation (jusqu'à plus de 1000°C) [1], [3], [5], [26], [40], [60], [61], [68], [69], [75], [81], [88]–[104] et à la corrosion [93], [94], [105], [106], une très bonne résistance chimique [25], [68], [82], [107], [108], des propriétés électriques de l'isolant au conducteur [31], [66], [81], [87], [109]–[111] ou encore une excellente piézorésistivité [112]–[114]. Par ailleurs, la synthèse et la réticulation de polymères précéramiques sont autant de moyens d'adapter certaines de leurs caractéristiques comme leur solubilité, leur fusibilité ou leur viscosité. La modulation de ces paramètres offre une multitude de possibilités de fabrication et de mise en forme, rendant possible l'élaboration de formes complexes de céramiques (**figure IV.2**). De ce fait, la synthèse de céramiques techniques par cette voie suscite un intérêt croissant auprès des chercheurs depuis plus de 40 ans [25], [63], [77], [115] et plus récemment auprès des industriels [25], [115]–[117].

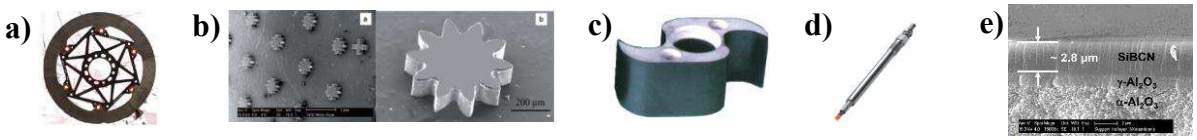


Figure IV.2 : a) Disque de frein en céramique issu de la voie PDC : STARBLADE™ de Starfire Systems Inc. [63], b) Micro engrenages [118], c) Pale pour pompe à vide [108], d) Bougie de préchauffage diesel [63] et e) Membrane SiCN poreuse obtenue par revêtement d'un substrat en Si_3N_4 [119].

La **figure IV.3** présente les différentes étapes de la production de céramiques à partir de polymères précéramiques. Elles sont détaillées par la suite, en mettant l'accent sur la classe des polycarbosilanes (SiC) et polycarbosilazanes (SiCN), concernés par ces travaux.

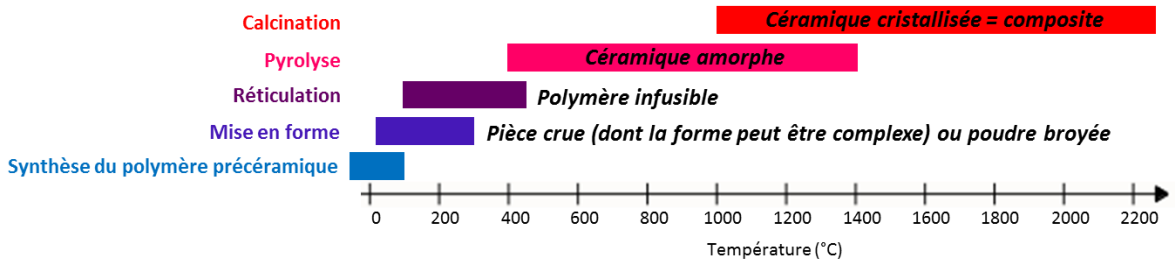


Figure IV.3 : Différentes étapes de la voie PDC et températures associées (inspiré des références [25] et [65]).

A-1. Synthèse du polymère précéramique

Les monomères ainsi que la plupart des polymères obtenus sont très réactifs vis-à-vis de l'eau ou l'oxygène (liaisons Si-Cl hydrolysables, oxydation du polymère). Il est donc nécessaire de les manipuler sous atmosphère inerte ; notamment avec de la verrerie de type Schlenk [5], [9]–[12], [27], [99], [120]–[122].

A-1-1. Les polycarbosilanes

Comme on peut le voir sur la **figure IV.4a**, les polycarbosilanes ont un squelette composé d'atomes de silicium et de carbone ; les substituants de ces atomes de chaîne sont des

groupements organiques ou des atomes d'hydrogène. Différents groupements carbonés (ponts carbonés) peuvent séparer deux atomes de silicium dans la chaine (tels que les groupements CH_2, $(CH_2)_n$ ou CH=CH, par exemple) [25], [63], [108], [123].

La synthèse de polycarbosilanes a été initiée par les travaux de Yajima et al. [62], [108], [124] des années 1970, *via* le mécanisme de réarrangement de Kumada [125]. Premièrement, du diméthyldichlorosilane est converti en un polydiméthylsilane par déchlorination, à l'aide de sodium métallique (**figure IV.4a**) ; cette étape forme du chlorure de sodium qui doit être filtré. Puis le polydiméthylsilane subit un traitement, sous pression (autoclave), à 450°C, pour sa transformation en polycarbosilane (PCS) qui présente un pont méthyle (**figure IV.4b**). Le réarrangement de Kumada a lieu durant cette étape : des groupements méthyles (substituants du silicium) sont intercalés entre les atomes de la chaine polymérique par réactions radicalaires. Le polycarbosilane ainsi produit est un solide fusible qui mène au SiC avec du carbone libre mais il présente un faible rendement céramique.

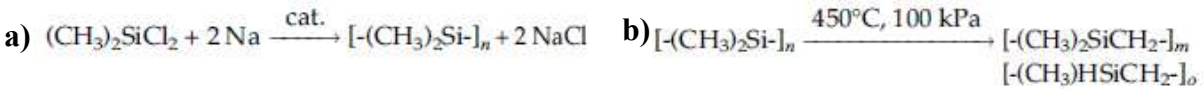


Figure IV.4 : a) Polymérisation du diméthyldichlorosilane et b) Réarrangement de Kumada formant le polycarbosilane [108].

Au début des années 1990, Interrante et al. [123], [126]–[128] ont développé un polycarbosilane hyper ramifié : l'hydridopolycarbosilane (HPCS) pour s'affranchir de la présence de carbone libre dans le matériau final issu du PCS. L'HPCS est un liquide soluble présentant un rendement céramique de plus de 70% à 1000°C. Le rendement céramique est un critère important pour la sélection d'un précurseur ; il représente le rapport massique entre la quantité de céramique obtenue et la quantité de précurseur employé. Ce polymère de formule approximative $[SiH_2CH_2]_n$ est obtenu par couplage de Grignard du chlorométhyltrichlorosilane menant au poly(dichlorosilylène-méthylène). Ce dernier est ensuite réagi avec $LiAlH_4$ (substitution des atomes de chlore par des atomes d'hydrogène, produisant un sel qui doit être filtré) menant au polycarbosilane (**figure IV.5**).

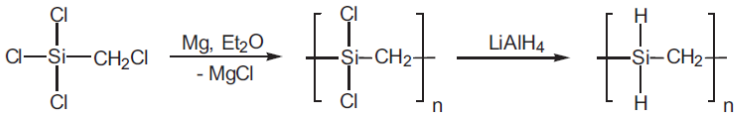


Figure IV.5 : Synthèse du HPCS [123].

Des polymères plus visqueux et présentant un meilleur rendement céramique [127] ont également été produits en substituant, avant la réduction avec $LiAlH_4$, certains atomes de chlore (typiquement entre 2 et 10%) par des groupements allyles. Cela produit l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) qui a été commercialisé sous le nom de SMP-10 par Starfire Systems, Inc. ; cette référence commerciale est communément employée [20], [126]–[133]. C'est un liquide soluble jaune translucide dont la structure

chimique et la structure développée (déduite des caractérisations physico-chimiques) sont présentées à la **figures IV.6**. Son rendement céramique (1000°C - Ar) est supérieur à 75% [20], [126]–[129], [132], [134].

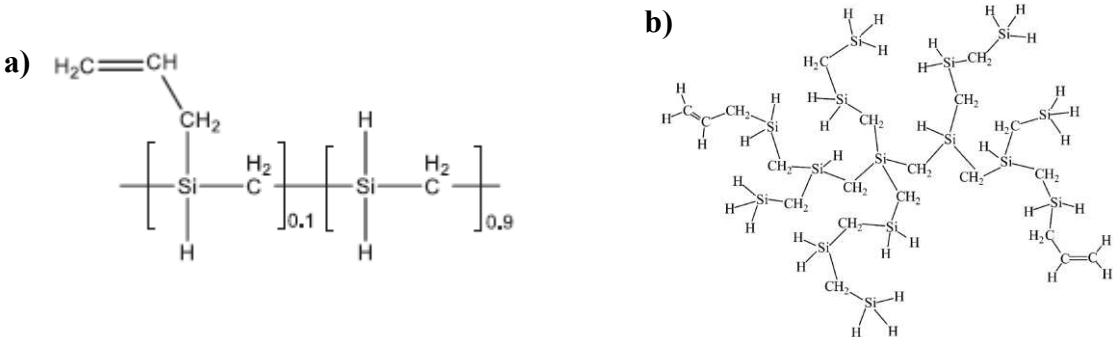


Figure IV.6 : a) Structure chimique du AHPCS et b) Structure développée (estimée par RMN et CPG) [128].

A-1-2. Les polysilazanes

Les polysilazanes ont un squelette formé par l'alternance d'atomes Si et N (**figure IV.7**) ; leurs substituants sont des groupements organiques ou de l'hydrogène. La synthèse de polysilazanes débute généralement à partir de di- ou tri-chlorosilanes qui sont des monomères contenant le silicium ainsi que des groupements fonctionnels (Si-Cl, Si-H, C=C…) [32], [77], [105], [121], [123], [135]–[137]. Ces monomères sont ensuite polymérisés, *via* une ammonolyse (ou par aminolyse avec des amines primaires), ce qui mène au polymère précéramique de type polysilazane par formation de ponts Si-N(H)-Si (**équation IV.1**). Cette réaction se déroule en deux étapes : le chlore est d'abord substitué par un groupement amine ($-NH_2$) issu de l'ammoniac puis deux amines reliées au silicium condensent pour former les ponts [32], [60], [76], [105], [121], [135]–[139].

$$n\ R^1R^2SiCl_2 + 3n\ NH_3 \rightarrow [-(R^1R^2)Si\text{-}N(H)\text{-}]_n + 2n\ NH_4Cl\ ;\ R^1,\ R^2 = H,\ CH_3,\ HC{=}CH_2,\ C_2H_5\ldots \quad \text{(IV.1)}$$

Les polysilazanes ainsi produits, sont généralement des oligomères dont la structure est un mélange de cycles de 3 à 6 unités « Si-N » et de portions linéaires [32], [73], [77], [121], [136]. Ces précurseurs de faible poids moléculaire sont typiquement liquides et solubles. Une référence commerciale, très employée [29], [85], [131], [140]–[145] est le KiON HTT 1800 de Clariant (désormais Durazane et commercialisé par la compagnie Merck) [146], [147], il se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre translucide et soluble. Il est issu de la co-ammonolyse de dichlorovinylméthylsilane et de dichlorométhylsilane (sa structure chimique est présentée à la **figure IV.7**) ; son rendement céramique est supérieur à 60% à 1000°C [140], [141].

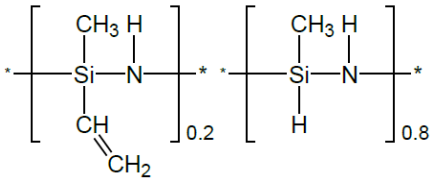


Figure IV.7 : Structure chimique du polyvinylsilazane KiON HTT 1800.

Selon la fonctionnalité du monomère, la nature de ses substituants non fonctionnels et la méthode de synthèse, la structure du polymère précéramique varie (linéaire, ramifiée, cyclique, ou différentes combinaison de ces structures) et il est plus ou moins réticulé [73], [121]. Cependant, nombre de ces précurseurs sont composés de chaînes relativement courtes, menant à un rendement céramique très faible, s'ils sont pyrolysés en l'état [5], [9], [32], [77], [87], [121], [148]–[150]. Pour pallier cela, il est possible de réaliser une(des) modification(s) du précurseur avant de le transformer en céramique.

A-1-3. Modifications du polymère inorganique

Un des avantages de cette voie PDC est qu'il est très aisé de modifier la structure et/ou la composition du précurseur précéramique [3], [5], [9], [11], [12], [60], [87], [120], [121], [148], [150]. Les principales voies de modification sont :

- La modification des substituants organiques : en changeant le monomère et/ou le réactif de polymérisation employé [79], [80], [121], [151]–[153] ou directement par réaction chimique sur le monomère ou le polymère [61], [96], [97], [127], [128], [142], [153]–[155].

- La modification par l'ajout d'un hétéroélément : cette modification peut s'effectuer directement sur le monomère [7], [8], [12], [120], [150], [156], [157] ou sur le polymère [3], [5], [9], [44], [45], [79], [96], [151], [155] (voir **parties IV.B, IV.C et IV.D**), dans la mesure où ils possèdent des groupements fonctionnels (C=C, N-H,…). L'hétéroélément peut être ajouté au sein du squelette, mais pour la majeure partie des modifications, l'hétéroélément est localisé au niveau des substituants de la chaine et la teneur de cet hétéroélément est facilement contrôlée [10]–[12], [120], [137]. Cela mène à la synthèse de systèmes complexes (voir **figure IV.1**) avec une répartition homogène, à l'échelle atomique, des éléments du précurseur.

- La copolymérisation de deux monomères (ou deux polymères) permet de combiner et d'ajuster finement leurs propriétés physico-chimiques [24], [49], [70], [87], [121], [141], [158], [159]. Le simple mélange de deux polymères peut également mener à une céramique de composition mixte [39].

- L'ajout de charges (céramiques, métalliques ou organiques), actives (réagissant avec le précurseur) [25], [115], [160]–[162] ou passives, permet également de modifier le matériau final en formant des composites [46], [163], des massifs poreux [28], [85], [130], [131], [143], [144], [164]–[169] (voir **partie IV.E** et **Ch.V**) ou de modifier/ajouter certaines propriétés à la céramique [33], [55], [170]–[172]. Elles permettent également de limiter les contraintes engendrées lors de la pyrolyse, par « dilution » du précurseur, diminuant le risque de fissures et le retrait volumique (voir **partie IV.A-3**) [55], [108], [133], [170], [173]–[176].

- L'augmentation du poids moléculaire du précurseur (nombre d'unités monomérique dans la chaine de polymère) en le réticulant *via* un traitement à faible température, une réaction catalytique et/ou à l'aide d'initiateurs radicalaires [1], [26], [32], [33], [36]–[38], [42], [46], [49], [58], [64], [70], [76], [85], [85]–[87], [90], [97], [109], [121], [122], [130], [143], [144], [157], [167], [177]–[182].

Ces modifications permettent d'adapter la composition du précurseur (et donc la microstructure de la céramique finale) afin d'obtenir un système céramique complexe, plus fonctionnel que les systèmes

conventionnels (comme SiC), de stœchiométrie contrôlée et dont la répartition des éléments est homogène à l'échelle atomique (contrairement aux méthodes classiques) [1]–[24], [27], [29], [30], [32]–[35], [41], [43]–[45], [68]. De plus, cela permet de jouer sur de nombreuses propriétés physico-chimiques du précurseur (telles que sa viscosité, sa fusibilité, sa solubilité, sa température de transition vitreuse, sa température de fusion ou encore son état physique) afin de l'adapter au processus de mise en forme visé, d'améliorer son rendement céramique, ainsi que d'assurer le maintien de sa mise en forme lors de la transformation du cru en céramique [5], [8]–[10], [27], [37], [38], [70], [73], [77], [79], [80], [87], [99], [121], [136], [148], [151], [155], [183]–[187].

Afin de mener à une céramique avec de bonnes propriétés, un polymère précéramique doit respecter quelques conditions, il doit :

- Avoir un poids moléculaire suffisant (ramifications, cages ou cycles, réticulation…) [32], [70], [87], [121], [148].

- Avoir des propriétés physiques adaptées au processus de mise en forme envisagé [73], [77].

- Avoir une réactivité latente (présence de groupements fonctionnels tels que Si-H, N-H, Si-Cl, C=C…) [32], [38], [73], [77], [79], [91], [121], [136], [151] pour pouvoir conserver sa mise en forme (voir **partie IV.A-3**).

Rassembler ces différents critères dans une seule et même molécule est tout de même très ambitieux.

A-2. La mise en forme du polymère précéramique

La flexibilité apportée par cette voie PDC permet d'employer des méthodes de mise en forme propres aux polymères organiques en plus des méthodes classiques de mise en forme des poudres [25], [61], [63], [73], [79], [115], [152], [156]. Cette approche combinée permet de produire aisément des pièces (denses ou poreuses) de forme simple (barreaux, cylindres, plaques) ou complexe comme des fibres ou encore des revêtements. De plus, les pièces crues, une fois mises en forme, peuvent facilement être rectifiées et usinées par des méthodes classiques [85], [131]. Cela dit, il faut garder à l'esprit que les phénomènes se produisant lors de la transformation en céramique (retrait volumique et perte massique - voir **partie IV.A-3**) freinent la production de pièces céramiques denses de grandes dimensions.

Un précurseur solide permet d'employer les techniques de pressage (uniaxial ou isostatique, à chaud ou à froid) [1], [8], [28], [36], [70], [78], [98], [180]–[182], [188]–[191].

Un précurseur fusible ou soluble peut être extrudé ou filé [26], [53], [62], [68], [79], [80], [124], [137], [140], [149], [151], [159], [192]–[195] ; c'est également un précurseur adapté à l'électro-spinning ou la pyrolyse d'aérosols [196]–[201].

Les précurseurs de ce type ainsi que des suspensions de précurseurs solides insolubles et/ou infusibles forment des films ou des revêtements par enduction (trempage ou centrifugation) ou par coulage en bande [26], [101], [119], [202]–[204]. Ils peuvent également être employés pour la lithogravure [63], [65],

[139], [205], [206], le moulage [74], [76], [83], [85], [99], [108], [118], [130], [131], [167], [169], [178], [207], la stéréolithographie ou l'impression 3D [88], [208], [209].

A-3. La pyrolyse - conversion en céramique

Une fois mis en forme, le polymère précéramique est soumis à des traitements thermiques appropriés (pyrolyse et éventuellement une calcination pour la cristallisation - voir **partie IV.A-4**) afin de le transformer en céramique [9], [10], [12], [37], [58], [99], [148], [210].

Durant la pyrolyse, le polymère subit des réactions chimiques, des réarrangements moléculaires et des scissions de chaines induisant des changements structuraux et compositionnels drastiques. Ces réactions s'accompagnent d'un dégagement de produits gazeux qui provient des substituants organiques de la chaine polymérique, de produits des réactions chimiques impliquées ainsi que de la volatilisation d'oligomères de faible poids moléculaire [55], [121], [158]. Cela provoque une perte massique et une densification du matériau [58], [64], [70], [77], [87] résultant en un retrait volumique de 20% à 60% [12], [40], [42], [46], [55], [57], [58], [64], [87], [149], [157], [181]. Ces phénomènes engendrent des porosités, ouvertes et fermées, au sein de matériau (de 10 à 20 %v en moyenne et d'une taille de 1 à 200 nm pour les porosités ouvertes) ainsi que parfois des fissures [9], [12], [31], [42], [47], [57], [58], [64], [70], [76], [87], [91], [101], [121], [165], [211]. La formation de pores et de fissures est grandement limitée si le polymère donne un haut rendement céramique et, d'autant plus, si la réticulation est effectuée correctement [87]. La pyrolyse s'effectue généralement jusqu'à une température de l'ordre de 1000°C, sous atmosphère inerte (argon, diazote) ou réactive (ammoniac, air sec ou humide…) afin d'évacuer les produits qui se volatilisent ; le choix de l'atmosphère va impacter la composition finale de la céramique, par exemple l'ammoniac permet de nettement diminuer sa teneur en carbone et d'élaborer des nitrures [46], [60], [77], [79], [89], [121], [153].

La réticulation du précurseur se produit aux basses températures (T < 450°C) [58], [67], [73], [87], [99], [183], [212] *via* des réactions de déshydrocouplage (SiH/SiH ou SiH/NH), de transamination, d'hydrosilylation et/ou de polymérisation vinylique, selon les groupements présents dans le précurseur [13], [29], [32], [38], [76], [129], [132], [136], [139], [150], [153], [183], [212]–[214]. Du solvant résiduel et des oligomères de faible poids moléculaire qui n'ont pas été reliés au réseau, se volatilisent également à cette étape[87], [89], [136], [150], [153]. La majeure partie de ces réactions augmente le taux de réticulation du précurseur et certaines s'accompagnent de dégagements gazeux (H_2 pour les réactions de déshydrocouplage, NH_3 pour les transaminations). Les réactions peuvent se produire au sein d'une même chaîne polymérique ou entre deux chaînes distinctes, menant à la fusion des différents grains de polymère [74], [188]. Le pontage des chaînes par réticulation minimise la volatilisation d'oligomères ou de portions de chaîne du précurseur. De plus, la fusion des grains permet de consolider la structure. Cette étape de réticulation est donc très importante pour la réalisation de céramiques sans défauts. En effet, lorsqu'elle s'effectue correctement (présence suffisante de groupements latents, programme thermique approprié…) elle mène à un

polymère infusible et insoluble et permet de réduire la perte massique et le retrait volumique de la pièce, ce qui est nécessaire pour la conservation de sa mise en forme [1], [9], [32], [36]–[38], [46], [55], [67], [73], [79], [87], [99], [121], [122], [136], [140], [150], [151], [158], [193]. Cependant, même si le polymère peut présenter un état partiellement réticulé, une réticulation totale avant pyrolyse est à proscrire car les contraintes engendrées par la transformation, subies par un réseau alors très rigide, entraineront la formation de défauts (pores plus nombreux, fissures…) [10], [46], [136]. De ce fait, les polymères, même infusibles (possédant par nature un degré de réticulation avancé), doivent encore comporter des groupements latents qui pourront réagir aux premiers stades de la pyrolyse [5], [10], [29], [32], [53], [77], [91], [140], [153], [208], [209], [213], [214]. Enfin, si le précurseur comprend des chaines trop courtes, pas assez de groupements réactifs et/ou subit trop de réactions de transamination (ou de redistributions de liaisons), la perte massique peut être très importante durant la pyrolyse. Il s'agit du phénomène de dépolymérisation thermique (généralement entre 200°C et 400°C) ; la mise en forme est alors perdue et le rendement céramique est minime [5], [9], [20], [150], [153]. Le matériau étant encore organique à l'issue de la réticulation, sa densité augmente peu et demeure autour de 1,2 [87].

La minéralisation est l'étape de transformation du polymère réticulé en céramique ; il s'agit de la décomposition à l'état solide des parties organiques du polymère [9]. Entre 450°C et 800°C environ [58], [67], [73], [87], [99], [183], les réactions précédentes se poursuivent (habituellement dans une moindre mesure) [5], [37], [121], [136]. Se produisent également des réarrangements de liaisons par clivage (scission) des liaisons Si-N, Si-C, Si-H, N-H, C-C et C-H. Ils sont suivis par des recombinaisons radicalaires, formant davantage de liaisons céramiques (C-C, Si-Si, Si-N, Si-C…) [37], [38], [60], [87], [89], [121], [136], [153] et provoquant l'expulsion des groupements organiques, sous forme de gaz : H_2 et CH_4 principalement (perte massique supplémentaire) [37], [38], [60], [87], [89], [136], [148], [153], [215]. De plus, vers 500-600°C, il se produit une ségrégation du carbone (nommé carbone libre) résultant de la non stœchiométrie des précurseurs pour la formation des phases cristallines [13], [31], [37], [40], [42], [60], [70], [77], [86], [91], [109], [122], [139], [157], [183], [214], [216], [217]. Cette phase amorphe présente une structure constituée de feuillets graphitiques empilés de façon turbostratique [31], [86], [87], [91], [122], [216].

A 800°C, la minéralisation est généralement complète [18], [37], [56], [87], [136] ; les polycarbosilanes sont alors composés d'unités SiC_4 (carbure de silicium amorphe) et d'unités C_{sp^2} (carbone libre) [123], [126]–[129]. Les polysilazanes, quant à eux, peuvent présenter, outre du carbone libre, des unités SiC_4, SiN_4 (carbure et nitrure de silicium amorphe) ainsi que des unités mixtes SiC_xN_{4-x} (avec $0 \leq x \leq 4$), généralement prépondérantes, comme on peut le voir sur la **figure IV.8a** [36], [37], [73], [141], [186], [218]. A noter qu'il est difficile d'assurer l'absence totale d'oxygène dans ces céramiques malgré une manipulation précautionneuse. On retrouve donc également des unités mixtes à base d'oxygène.

En ce qui concerne sa microstructure, la céramique est une solution solide amorphe présentant une distribution homogène de ses différents éléments [109], [122], [157], [183], [210]. Elle est constituée de nano-domaines d'environ 1 à 3 nm [41], [109], [219] répartis de façon homogène (voir **figure IV.8a**) ; cette microstructure atypique subsiste dans les PDC jusqu'à de hautes températures [180].

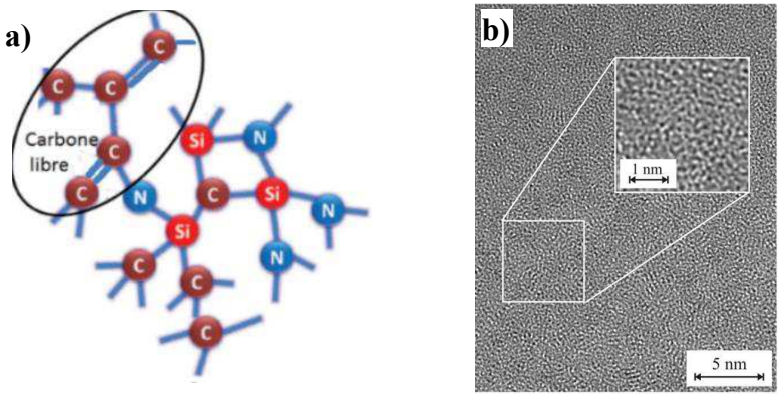


Figure IV.8 : a) Structure schématisée d'une céramique SiCN amorphe, issue d'un polysilazane (inspirée de la référence [73]) et b) Cliché MET-HR d'une céramique SiCN amorphe issue de la pyrolyse d'un polysilazane [180].

A-4. La calcination - cristallisation de la céramique

La calcination correspond à un traitement thermique similaire à la pyrolyse mais elle s'effectue à plus haute température pour cristalliser la céramique amorphe. Pour une céramique du système Si-C-N (polysilazanes), ses phases cristallines peuvent être α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, α-SiC, β-SiC, $C_{graphite}$ et Si [59] ; leur cristallisation débute entre 1200 et 1540°C, selon la nature du précurseur et les conditions de traitement thermique [9]–[12], [27], [37]–[40], [42], [49], [60], [70], [122], [157], [180], [183], [217]. Il s'agit le plus souvent de β-SiC et de $C_{graphite}$ pour les polycarbosilanes qui cristallisent entre 1100 et 1500°C [16], [20], [62], [127], [220]. De nombreux PDC peuvent donc demeurer amorphes jusqu'à de très hautes températures.

La cristallisation s'effectue par la ségrégation des différentes phases contenues dans la céramique (redistribution de liaisons chimiques) avec l'élévation de la température [18], [39], [86], [122], [183], [214], [221], [222]. Ces ségrégations amorphes cristallisent alors localement ; c'est la nucléation. Les nano-cristaux sont d'abord contenus dans une matrice amorphe puis, leur croissance par diffusion, mène à des nano-composites entièrement cristallisés [27], [31], [87], [121], [157], [187], [223]. Cela s'accompagne d'un retrait volumique provenant de la densification apportée par la cristallisation [42], [60], [86], [87].

La stabilité thermique de ces céramiques dépend de leur composition ; pour les céramiques SiCN, elle est principalement limitée par la présence de nitrure de silicium. En effet, le Si_3N_4 réagit en phase solide avec le carbone libre (réaction de carboréduction) à partir de 1484°C et il se décompose à 1876°C selon les **équations IV.2 et IV.3** (températures calculées sous une pression partielle d'azote de 1 bar, voir **figure IV.9**) [59]. Les liaisons Si-N sont rompues et du carbone libre est consommé, formant des cristallites de SiC et provoquant le dégagement de N_2. Cela induit une perte massique, la formation de porosités et modifie considérablement la composition de la céramique [9], [10], [37], [38], [40], [42], [57], [60], [87], [121], [157], [211], [217]. Il en va de même pour la dissociation thermique du Si_3N_4.

$$Si_3N_4\ (s) + 3C\ (s) \leftrightarrow 3\ SiC\ (s) + 2\ N_2\ (g) \quad (T > 1484°C) \qquad (IV.2)$$

$$Si_3N_4\ (s) \leftrightarrow 3Si\ (l) + 2\ N_2\ (g) \quad (T > 1876°C) \qquad (IV.3)$$

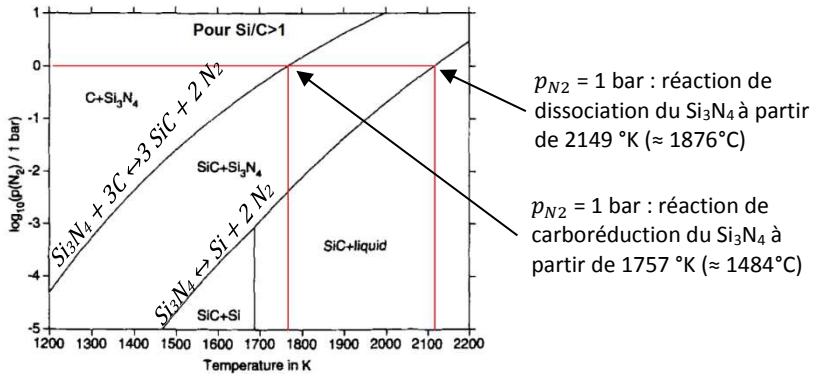


Figure IV.9 : Stabilité thermodynamique calculée, en fonction de la température et de la pression partielle d'azote, pour un rapport molaire Si/C, de la céramique SiCN, supérieur à 1 [59].

Pour conclure sur cette transformation du précurseur polymérique en céramique, il est utile de préciser que l'atmosphère de pyrolyse/calcination va impacter la température et l'occurrence de la cristallisation des diverses phases, ainsi que la température des réactions de décomposition [31], [40], [42], [46], [86], [89], [121], [223]. En effet, une pyrolyse sous argon (p_{N_2} << 1 bar, **figure IV.9**) diminue la température attendue pour la dégradation du Si_3N_4 ; à l'inverse, une forte pression d'azote peut freiner ces réactions jusqu'à de plus hautes températures [97], [224]. Par ailleurs, la température, la nature et l'occurrence des réactions subies par le précurseur (réticulation, minéralisation) ainsi que la nature et la quantité des unités structurelles et/ou des cristallites formés, varient d'un polymère à l'autre (même au sein d'un même système et pour un traitement thermique identique) car cela dépend fortement de la structure moléculaire et de la composition chimique du précurseur, qui sont, de surcroît, impactées par sa mise en forme ou son taux de réticulation initial [3]–[6], [8]–[12], [27], [31], [37]–[39], [42], [49], [60], [64], [70], [73], [77], [86], [97], [109], [121], [122], [138], [148], [151], [153], [157], [180], [183], [217], [223], [225]–[227]. Ces différences engendrent des variations en termes de microstructure (distribution de phases, structure amorphe ou nature, taille, organisation et teneur en cristallites, teneur et organisation du carbone libre…), de composition élémentaire et de rendement céramique. Ces variations sont d'autant plus importantes si la pyrolyse est différente.

Cette partie a permis de présenter la voie PDC à travers notamment l'exemple des polycarbosilanes et des polysilazanes. Les différents exemples mettent en avant la complexité de cette voie mais également les nombreuses opportunités qu'elle offre en termes de design de céramiques tant au niveau de la forme que de la structure. Les polysilazanes et les polycarbosilanes sont généralement faiblement réticulés et subissent un important retrait volumique au cours de la pyrolyse ce qui laisse peu de latitude pour former des monolithes macro-poreux. Afin d'adapter les propriétés physiques de ces polymères, une solution est la modification chimique par l'ajout d'un hétéroélément. Cela a pour effet de réticuler davantage le polymère précéramique, améliorant ainsi sa capacité de mise en forme, par le procédé en phase solide pour lequel nous avons opté, ainsi que son rendement céramique. Les systèmes céramiques envisagés sont décrits dans les parties IV.B à IV.D ; il s'agit des systèmes Si-B-C, Si-B-C-N et Si-Al-C-N.

B. Le système Si-B-C

L'ajout de bore (> 0,3 %m) au carbure de silicium (SiC) est connu pour améliorer le comportement de cette céramique au frittage, c'est-à-dire augmenter la densité de la céramique finale [20], [21], [132], [228], [229]. Cependant, l'ajout de bore selon les procédés de métallurgie des poudres conduit à des matériaux de structure et composition hétérogènes. Afin d'améliorer cette homogénéité structurale et compositionnelle, le bore est ici ajouté à l'échelle moléculaire [20], [22]–[24], selon différentes méthodes de modification chimique des précurseurs. Les principales voies de modification sont : l'hydroboration des carbones insaturés d'un polycarbosilane [20], [22], [23] ou la copolymérisation de composés possédant des liaisons Si-Cl et B-X (où X est un halogène), par couplage de Wurtz [24]. Les précurseurs des références citées ici présentent un rapport atomique Si/B de 0,93 à 560 et une teneur en bore de 0,1 à 30 %m, ce qui montre qu'une grande gamme de polymères, précurseur du système Si-B-C, peut être obtenue ; ces polymères présentent différentes propriétés physiques (solides à liquides, solubles ou non…) et leurs rendements céramique s'étendent de 55 à 90 %. A titre d'exemple, la **figure IV.10** présente les travaux de Sneddon et al. ainsi que d'Ionescu et al. [20], [132] qui ont hydroboraté l'AHPCS commercial avec un borane (BH_3·THF ou BH_3·SMe_2), en quantités stœchiométriques ou avec excès de borane. Cela mène à un précurseur plus réticulé et solide, qui présente un rendement céramique supérieur au précurseur non modifié. Le bore a donc un double rôle : il améliore le degré de réticulation de l'AHPCS tout en améliorant la « frittabilité » du SiC [20], [132]. ***C'est cette approche que nous avons utilisée dans ce travail pour élaborer des céramiques SiBC macro-cellulaires.***

La pyrolyse du précurseur à 800 - 1000°C sous argon le transforme en une céramique de type SiBC amorphe [20], [23], [24].

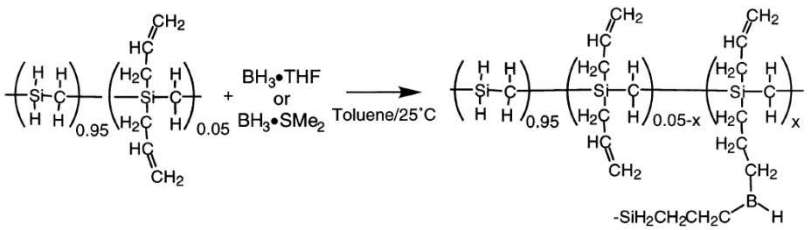


Figure IV.10 : Hydroboration de l'AHPCS avec un borane [20], [132].

Dans ces travaux de thèse, nous souhaitons reprendre l'hydroboration du AHPCS avec le DMSB (diméthylsulfure de borane) en contrôlant finement le taux de bore afin d'obtenir un précurseur SiBCH adapté à une mise en forme en phase solide.

C. Le système Si-B-C-N

Les précurseurs polymériques des céramiques de type SiBCN comportent généralement un squelette Si-N (polysilazane, polycarbosilazane ou polysilylcarbodiimide), plus ou moins réticulé par des unités B, B-N, B-C ou portant un substituant de borazine [187] ; nombre de ces précurseurs ont été

synthétisés grâce à la versatilité de cette voie. Les principales stratégies sont présentées ici puis suivent deux parties concernant les particularités de la transformation en céramique de ce système Si-B-C-N ainsi que de sa cristallisation et sa stabilité thermique.

C-1. Synthèse des précurseurs

Cette partie se limite à la description des trois principales stratégies pour obtenir un polysilazane modifié par du bore, menant au système Si-B-C-N. Cependant, comme pour tout système céramique obtenu par la voie PDC, de nombreux autres précurseurs sont employables. Pour le système Si-B-C-N, il est à noter que les polyborosilylcarbodiimides sont également très étudiés [7], [8], [10], [56], [120], [150], [186].

La première stratégie, développée par Sneddon et al. consiste à chauffer (60 à 83°C) un mélange de borazine et d'hydridopolysilazane commercial. Le polymère ainsi formé contient des unités de borazine comme substituant de l'azote (suite aux réactions de déshydrocouplage) ainsi que sur le silicium (pour les plus hautes températures de réaction), causant une scission de chaine [225]. Les différentes structures de ce précurseur sont présentées à la **figure IV.11**. Il comporte donc des chaines plus courtes que le polymère originel (diminution du poids moléculaire proportionnelle à la quantité de bore intégrée). Ils ont ainsi observé une influence de la quantité de bore (de moins de 2 %m à plus de 17 %m) sur les propriétés du polymère : les produits présentant plus de borazine s'avèrent peu solubles et infusibles contrairement aux polymères en contenant peu.

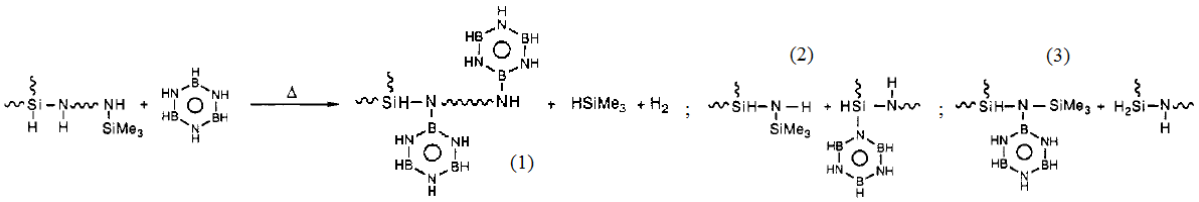


Figure IV.11 : formation des polyboranylsilazanes selon Sneddon et al. : (1) unités formées par déshydrocouplage, (2) et (3) unités formées, à plus haute température, menant aux scissions de chaîne [225].

Les polyboranylsilazanes sont des précurseurs formant des céramiques SiBCN avec un bon rendement céramique mais le bore est localisé dans la structure chimique de ces polymères ce qui peut être défavorable [3], [68]. De plus, la borazine amène une forte quantité de bore et d'azote au système dont il est délicat d'ajuster les teneurs respectives. Les deux stratégies suivantes permettent de mieux disperser le bore dans le polymère.

L'équipe de Jansen [68], [75], [96], [97], [107] a ainsi développé, un précurseur SiBCNH constitué de cycles silazane (Si-N) reliés par des ponts N-B-N (voire **figure IV.12b**). La synthèse présentée à la **figure IV.12a** consiste à faire réagir l'hexaméthyldisilazane et le tétrachlorure de silicium pour former le trichlorotriméthyldisilazane. Il réagit ensuite avec le trichlorure de bore pour produire le TDAB :

trichlorosilyl-amino-dichloroborane. Le TDAB est enfin polymérisé par aminolyse avec la méthylamine ; le polymère $Si_2B_2(NH)_2(NHCH_3)_4(NCH_3)_3$ est ainsi obtenu avec un rendement de 80%. C'est un précurseur soluble et fusible qui contient 6,87 %m de bore et présente un rapport molaire Si/B de 1.

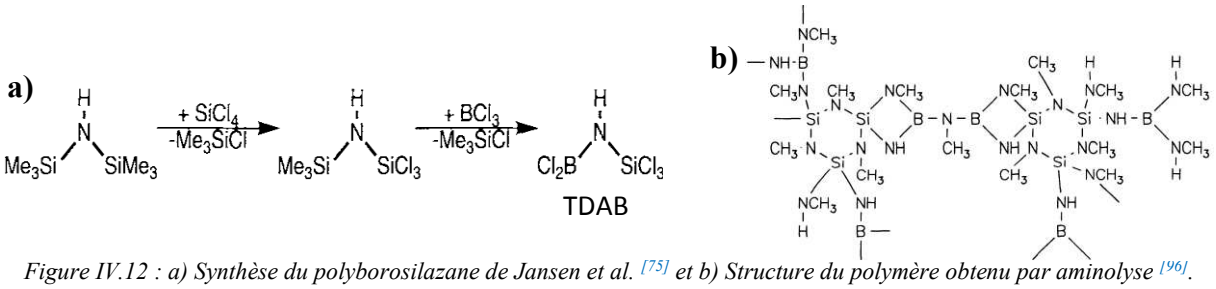


Figure IV.12 : a) Synthèse du polyborosilazane de Jansen et al. [75] et b) Structure du polymère obtenu par aminolyse [96].

La dispersion du bore est ainsi plus homogène. Cependant, il est impossible de varier le rapport molaire Si/B ni de modifier les quantités respectives de chaque élément du matériau. Pour pallier cela, une troisième stratégie a été investiguée.

De nombreuses équipes [5], [7], [27], [181], [230] ont repris la stratégie initiée par Riedel et al.[3], [56], qui consiste à synthétiser divers polyboro(organo)silazanes par ammonolyse de monomères ne contenant pas d'azote. Ces monomères sont obtenus par hydroboration de différents chloro(organo)silanes (Cl_2SiViR où R = H, CH_3, Ph, Cl, ou $Cl_2SiMeC_3H_5$). L'hydroboration quantitative (rapport molaire $C{=}C/BH_3 = 3$) est effectuée par réaction entre le diméthylsulfure de borane (DMSB - $BH_3{\cdot}SMe_2$) et les groupements vinyles (ou allyles) des précurseurs, dans le toluène. Le borane est ajouté au goutte à goutte et à faible température car l'hydroboration est une réaction exothermique [3], [5]–[7], [11], [12], [20], [27], [56], [120], [132], [150], [158], [181], [230]–[232]. Cela mène à des molécules du type $B(C_2H_4SiRCl_2)_3$ où C_2H_4 est sous les formes $CH\text{-}CH_3$ ou $CH_2\text{-}CH_2$ et R = Me, H, Cl, Ph (ou $B(C_3H_6SiMeCl_2)_3$; C_3H_6 est sous les formes $(CH_2)_3$ ou CH_2CHCH_3 avec le chloroallylsilane [27]), selon le précurseur. Le monomère est ensuite polymérisé par ammonolyse (polycondensation) menant aux polymères $[B(C_2H_4(R)SiNH)_3]_n$ (ou $[B(C_3H_6MeSiNH)_3]_n$, pour le chloroallylsilane [27] et $[B(C_2H_4Si(NH)_{1,5})_3]_n$ dans le cas où R = Cl [5], [7]). Comme pour la synthèse de polysilazanes, l'ammonolyse des précurseurs hydroborates produit du chlorure d'ammonium (NH_4Cl) qui doit être filtré. Le polymère est ensuite séché par distillation du solvant, sous vide et à faible température (entre 50 et 100°C). Selon les chlorosilanes employés, les rendements de synthèse varient de 5 à 100 % et les polymères obtenus présentent un rapport Si/B de 2,65 à 3 (teneur en bore de 2,4 à 5,03 %m). Ils exhibent différentes propriétés en termes d'état physique, de solubilité et de fusibilité. Ces polymères sont composés de cycles de polysilazane (généralement composés de 4 à 8 éléments) reliés par des ponts C-B-C (**figure IV.13b** pour R = CH_3). Le schéma présenté à la **figure IV.13a** décrit ces différentes réactions à partir de chlorovinylsilanes. Il est à noter que le monomère introduit par le groupe de Riedel, le TDSB (tris(dichlorométhylsilyléthylène)borane, R = CH_3), est très étudié. Après ammonolyse, la composition du polymère formé à partir du TDSB est

de l'ordre de $SiB_{0,33}C_{2,73}N_{0,87}H_{6,67}$; il contient 4 à 4,32 %m de bore (rapport molaire Si/B de 2,7 à 3) et forme un solide blanc fusible et soluble.

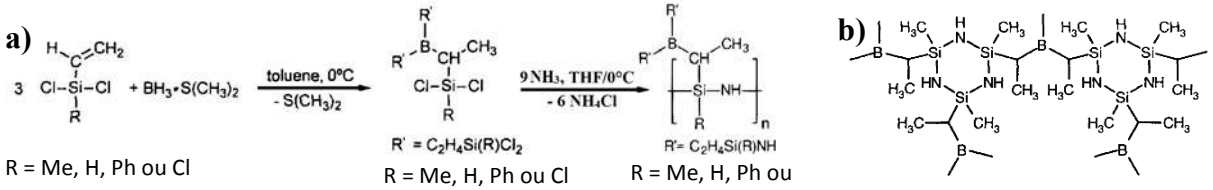


Figure IV.13 : a) Divers polyborosilazanes issus de l'hydroboration puis ammonolyse de chlorosilanes (voie monomérique) et b) Structure du polyborosilazane obtenu par hydroboration puis ammonolyse du dichlorométhylvinylsilane [56].

L'emploi de ces monomères avec différents substituants modifie les teneurs en bore et en carbone du précurseur, cependant, le rapport molaire Si/B demeure toujours autour de 3. Ce rapport molaire peut être augmenté (diminution de la quantité de bore) en réalisant une co-ammonolyse (copolymérisation) d'un monomère contenant du bore et d'un autre sans [56], ou encore en effectuant une hydroboration sous stœchiométrique, comme discuté plus bas. A l'inverse, la quantité de bore par rapport au silicium peut être augmentée en employant des boranes substitués tels que $H_2BCl{\cdot}SMe_2$ ou $HBCl_2{\cdot}SMe_2$ [58], [137].

Comme nous l'avons vu, l'étape de polymérisation forme des sels qui doivent être filtrés ce qui est désavantageux car cela introduit des étapes supplémentaires (filtration et lavages éventuels) et présente le risque de contaminer le polymère formé (présence de chlore due à une réaction incomplète, sels piégés dans le polymère très visqueux, introduction d'eau ou d'oxygène…). De plus, cette étape diminue le rendement de synthèse car tout le polymère, généralement hautement réticulé, ne peut être extrait des sels même après plusieurs lavages [5], [27], [79]. Une solution pour limiter ces inconvénients est la voie polymérique qui consiste à effectuer la polymérisation avant l'hydroboration. En effet, les polysilazanes non modifiés sont, par nature, moins réticulés et donc moins visqueux et plus solubles ; de ce fait, leur séparation des sels est plus facile [5], [27].

La voie polymérique a donc également été étudiée par diverses équipes [5], [11], [12], [27], [120], [150], [158], [186]. Tout comme pour la voie monomérique, différents chloro(organo)silanes ont été employés (Cl_2SiViR, R = H, Me, Cl et $Cl_2SiMeC_3H_5$). Le chlorosilane est ammonolysé dans le THF à 0°C et les sels formés sont filtrés aisément. Le polymère du type $[\text{-SiViR-NH-}]_n$ avec R = H, Me, $(NH)_{0,5}$, ou $[\text{-SiC}_3H_6\text{Me-NH-}]_n$ est ensuite séché puis dilué dans du toluène pour l'hydroboration stœchiométrique avec le DMSB (0°C, au goutte à goutte). Après extraction du toluène (et du diméthylsulfure), le polymère $[B(C_2H_4(R)SiNH)_3]_n$ est obtenu avec un rendement de synthèse bien supérieur à la voie monomérique (de 83% à 100%, selon le substituant). Le schéma de synthèse est présenté à la **figure IV.14**. Les polymères obtenus sont, ici, tous solides mais diffèrent en termes de solubilité et fusibilité. Les rapports molaires Si/B s'étendent de 2,65 à 3 et la teneur en bore de 3,5 à 5,09 %m.

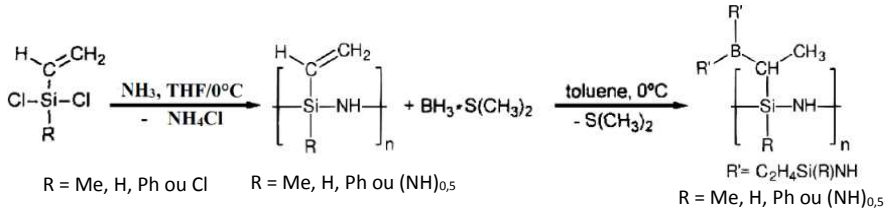


Figure IV.14 : Divers polyborosilazanes obtenus par ammonolyse puis hydroboration de chlorosilanes (voie polymérique).

Comme discuté plus haut, une hydroboration partielle du polymère permet de diminuer la teneur en bore du polymère (augmentation du rapport molaire Si/B) [11], [12]. Il est également possible de varier les rapports molaires Si/N/B (ou Si/C/N) qui est de l'ordre de 3/3/1 pour les précurseurs précédents. Cela peut se faire par la méthode de copolymérisation [158], par l'hydroboration de vinylsilylamines ou de polysilazanes comprenant plusieurs substituants vinyles [12], [120] ou encore en modifiant un polyborosilazane avec un silane [230].

Dans cette partie, nous avons résumé les voies de synthèse de précurseurs de la phase SiBCN. Il est important de noter que la nature des substituants du polymère (ou ceux du monomère dont il est issu), sa structure et sa teneur en bore vont engendrer des différences en termes d'aptitude à être mis en forme (propriétés physiques), de rendement de synthèse, de rendement céramique, de composition et microstructure ainsi que de stabilité thermique [5], [9], [56], [79], [99], [151], [225]. De plus, il apparaît que les rendements de synthèse, les rendements céramique et la stabilité thermique des produits issus de la voie polymérique sont généralement supérieurs à leurs homologues issus de la voie monomérique [5], [9], [27], [141], [187]. ***Dans ce contexte, c'est cette approche que nous avons utilisée dans ce travail pour élaborer des céramiques SiBCN macro-cellulaires.***

Nous avons donc décidé de nous concentrer sur une synthèse par voie polymérique en modifiant un polysilazane commercial avec le DMSB ; une synthèse par voie monomérique a également été étudiée à titre de comparaison.

C-2. Transformations particulières du polymère en céramique SiBCN

Dans le polymère, le bore est généralement tri-coordonné formant des unités BX_n où X = H, C, N ; n = 3, mais son environnement exact est difficile à déterminer [3], [5], [10], [56], [79], [137], [153], [212], [214], [221], [232]. Cependant, lorsque le polymère est synthétisé par hydroboration, il semble logique de supposer que le bore possède un environnement riche en carbone. Il est alors observé qu'au cours de la pyrolyse, outre les réarrangements propres aux polysilazanes [37], [60], [99], [153], [221], [232] (voir **partie IV.A-3**), le nombre d'atomes de carbone reliant le bore au silicium diminue ; cela suggère un clivage préférentiel des liaisons B-C (qui débute vers 400°C) [212], [214], [221], [232]. Ce clivage peut initier un dégagement gazeux (méthane, éthane…) ainsi qu'une réaction avec les unités Si-N, due à l'affinité du bore pour l'azote (**figure IV.15**) [221]. Cela mène à un enrichissement en azote de l'environnement du bore (formation progressive d'unités BC_2N, BCN_2 puis BN_3) et, parallèlement, en carbone pour

l'environnement du silicium. La présence de bore diminue donc la teneur en carbone libre de la céramique car, en se liant préférentiellement à l'azote, des atomes de silicium initialement impliqués dans les liaisons Si-N, sont libérés ; ils se lient alors à plus d'atomes de carbone [158]. Vers 500-600°C, l'environnement du bore est majoritairement composé d'azote (unités BC_xN_{3-x} avec x qui tend vers 0 avec l'élévation de la température) quel qu'eût été son environnement dans le polymère [153], [214], [221], [232]. Enfin, l'élimination de l'hydrogène (de 700 à 1400°C) peut mener à la formation de liaisons C-N et B-N [186].

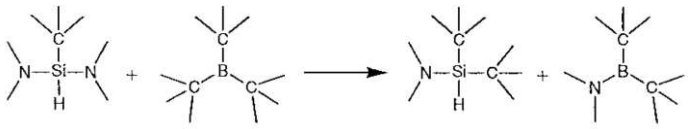


Figure IV.15 : Réaction entre les unités B-C et Si-N.

A l'issue de la pyrolyse (≈ 1000°C), on obtient également une céramique amorphe composée de nano-domaines. Du carbone libre et des unités mixtes SiC_xN_{4-x}, sont détectés, comme pour les polysilazanes (voir **partie IV.A-3**), ainsi que les unités BC_xN_{3-x} (BN_3 et BN_2C principalement) [186], [214], [221], [232]. Cependant, comparé au polysilazane non modifié, la forte affinité entre le bore et l'azote altère l'environnement du silicium. Cela mène à une distribution différente des unités mixtes SiC_xN_{4-x} ; des sphères enrichies en azote subsistent toutefois dans ces précurseurs, qui contiennent environ trois fois plus d'azote que de bore [221]. De plus, l'incorporation du bore augmente toujours le rendement céramique, par rapport au polysilazane seul, due à l'augmentation du degré de réticulation initial du précurseur ainsi que, parfois, à l'introduction de groupements B-H (réactivité latente) [11], [12], [56], [156], [225] ; ce rendement est d'autant plus élevé que la teneur en bore est grande [232].

C-3. Cristallisation et stabilité thermique

L'ajout de bore au système Si-C-N entraine en général une stabilisation de l'état amorphe (limitation de la croissance cristalline, température de cristallisation supérieure et/ou taux de cristallisation inférieur à une température donnée), comparé au système Si-C-N [3], [9]–[12], [56], [68], [96], [97], [156], [157], [182], [222], [225].

En effet, la formation d'une phase BN(C) (phase amorphe turbostratique) dans la céramique Si-B-C-N protège le nitrure de silicium vis-à-vis de sa réaction avec le carbone libre présent dans ces céramiques [3], [5], [9]–[12], [27], [56], [60], [75], [96], [97], [99], [182], [222], [225], [230]. D'une part, l'activité du carbone libre est diminuée due à sa « dilution » dans la phase BN [5], [59], [60], [182], [227]. D'autre part, l'encapsulation des cristallites par la phase BN(C) provoquerait une augmentation sensible de la pression partielle d'azote à l'intérieur de ces « cellules », en limitant sa diffusion [5], [59], [60], [182].

Cette stabilité thermique dépend de la structure moléculaire ainsi que des rapports molaires des différents éléments du polymère [12] ; elle augmente notamment avec la quantité de bore jusqu'à une certaine limite [11], [12], [189], [222], [233], [234]. Les compositions les plus stables ont une composition

relativement pauvre en Si_3N_4 [5], [10], [60] et possèdent une quantité suffisante de phase BN(C) pour protéger les cristaux de Si_3N_4 [5], [59], [60], [182]. Cela dit, la présence de carbone libre est nécessaire pour assurer cette stabilité thermique extraordinaire car il stabilise la phase BN(C), l'empêchant de cristalliser. En effet, le BN amorphe présent dans des céramiques exemptes de carbone libre cristallise vers 1700-1800°C ce qui détruit les « cloisons », le Si_3N_4 n'est plus protégé et il se dissocie vers 1850°C [158].

D'une manière plus globale, nous avons calculé, à partir des travaux cités ci-dessus, que toutes les céramiques ne présentant pas de pertes massiques avant 1850°C possédaient un rapport molaire $Si_3N_4/BN \leq 1,85$ (d'après les compositions à l'état amorphe).

Le système Si-B-C-N, a donc été choisi dans ces travaux car il fait preuve de bonnes propriétés mécaniques [68], [75], [81], [82] ainsi que d'une excellente stabilité de sa structure amorphe, d'une très faible conduction thermique [68], [74], [75], d'une bonne résistance chimique [68], [82], [107] et d'une faible densité [58], [68], [83], [84], qui représentent des propriétés avantageuses dans le cas de céramiques macro-cellulaires.

D. Le système Si-Al-C-N

Le système Si-Al-C-N a suscité l'intérêt des chercheurs car il se caractérise par une bien meilleure résistance à l'oxydation et à la corrosion hydrothermale que le système Si-C-N [93]–[95], [106]. Les céramiques SiAlCN sont donc particulièrement adaptées à des applications dans un environnement sévère.

La synthèse des précurseurs de ce système s'effectue généralement en faisant réagir une molécule contenant de l'aluminium et un polysilazane cyclique (ou un monomère). Les alanes sont traditionnellement employés [13], [14], [16], [17], [19], mais il peut s'agir d'autres molécules [15], [16], [18] ou encore de polymères [2], contenant cet élément. Pour les précurseurs cités (lorsque l'information est donnée), le rapport molaire Si/Al est compris entre 1 et 50 et la teneur en aluminium va de 1,05 %m à 14,65 %m.

Avec un alane, le greffage s'effectue par déshydrocouplage entre les groupements Al-H du composé d'aluminium et N-H du silazane (avec dégagement de H_2) [1], [13], [14], [16], [17] ; des réactions d'hydroalumination (sur les carbones en position α et β, par rapport au silicium) sont également observées, lorsque les polysilazanes présentent des groupements vinyliques [13], [18]. Le déshydrocouplage est néanmoins la réaction favorisée due à la forte affinité de l'azote pour l'aluminium et la forte acidité de Lewis des alanes [1], [13], [17], [18]. L'aluminium peut voir son degré de coordination augmenter par rapport au réactif dont il est issu ; on observe ainsi des unités AlX_y (y = 3 à 6 ; X = C, N,...), dans le précurseur ; l'unité AlX_4 est généralement prédominante car même après le greffage, le ligand de l'alane demeure lié à l'aluminium [13]–[15]. Ces polymères peuvent présenter des groupements Al-H qui pourront réticuler durant la pyrolyse (réactivité latente) [1], [14]. Ce greffage permet également une réticulation du polymère car l'aluminium peut s'y lier plusieurs fois [14]–[16]. Enfin, différents rapports

molaires Si/Al (et donc différentes teneurs en aluminium) mènent à des polymères plus ou moins solubles, fusibles et visqueux [2], [14]–[16], [18]. Cependant, à l'inverse du bore, la solubilité du précurseur augmente et sa viscosité diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium [14]–[16]. Cela provient sûrement de l'augmentation des scissions de chaines (rupture des liaisons Si-N), avec l'augmentation de la teneur en aluminium, due à l'attaque électrophile des groupements Al-H sur des atomes d'azote (**figure IV.16**) [1].

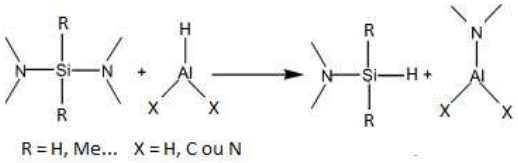


Figure IV.16 : Scission des liaisons Si-N par Al-H.

La transformation en céramique est également très complexe pour ces matériaux et diffère selon le précurseur. Naturellement, pour les polysilazanes modifiés par des alanes, les réactions connues pour les polysilazanes ont également lieu (voir **partie IV.A-3**) [13], [18]. Lorsque les précurseurs présentent des liaisons Al-C, un enrichissement de la sphère de coordination du silicium en carbone est observé (entre 300 et 400°C), selon la réaction présentée en **figure IV.17**, du fait de l'affinité de l'azote pour l'aluminium (de manière analogue au système Si-B-C-N - voir **partie IV.C-2**) [13].

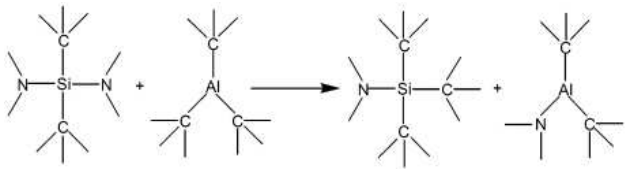


Figure IV.17 : Réaction entre les groupements Si-N et Al-C au cours de la pyrolyse [13].

Les rendements céramique de ces précurseurs se situent entre 49 % et 87,5 % [2], [14], [16], [18], ce qui est supérieur au polysilazane seul. En revanche, ce rendement diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium, car les scissions de chaines sont trop importantes ; il peut alors être inférieur au précurseur non modifié [14], [16].

Ces céramiques SiAlCN peuvent cristalliser en SiC, Si_3N_4, AlN et/ou C mais demeurent généralement amorphes à 1000°C avec la présence d'unités CH_xSi_{4-x} (x = 1, 2), SiC_xN_{4-x} (x = 1, 2, 3), SiC_4, parfois SiN_4, ainsi que des unités AlN_x (x = 4, 5, 6) et du carbone libre [13], [15], [18]. Entre 1200 et 1400°C, la cristallisation débute avec l'apparition d'AlN, de α-Si_3N_4 et/ou de SiC [2], [14], [15]. A 1600-1700°C on obtient une solution solide de AlN dans SiC ou un composite AlN/SiC ; le nitrure de silicium, lorsqu'il s'est initialement formé, a disparu. Dans les céramiques où le Si_3N_4 ne cristallise pas, AlN et SiC cristallisent à plus basse température [15]. AlN forme une structure de type Wurtzite et, de ce fait, ne peut pas être contenue dans la phase graphitique (contrairement à BN, voir **partie IV.C-3**). Cela ne permet donc pas une augmentation de la stabilité thermique de la céramique SiAlCN [2], [13]–[15].

Dans cette thèse, nous avons donc choisi d'étudier des précurseurs du système Si-Al-C-N issus de la modification d'un polysilazane (commercial ou non) avec un alane comme matériau alternatif au système Si-B-C-N.

E. Élaboration de structures poreuses par la voie PDC

La voie PDC est particulièrement intéressante pour la production de massifs poreux ; notamment en la couplant à d'autres procédés ou matériaux comme la réplication d'une préforme (méso-poreuse [2], [61], [104], [145], [152], [166], [188], [235], [236] ou macro-poreuse [166], [174], [175], [237]–[240]), l'auto-assemblage à l'aide de co-polymères blocs [143], [178], [211], [218] ou encore l'utilisation d'agents moussants [55], [164]–[166], [168], [178], [184], [207], [237], [241], [242] ou de charges sacrificielles [74], [85], [130], [131], [133], [143], [144], [164]–[169], [173], [177], [242]–[244]. La **figure IV.18** présente schématiquement ces procédés.

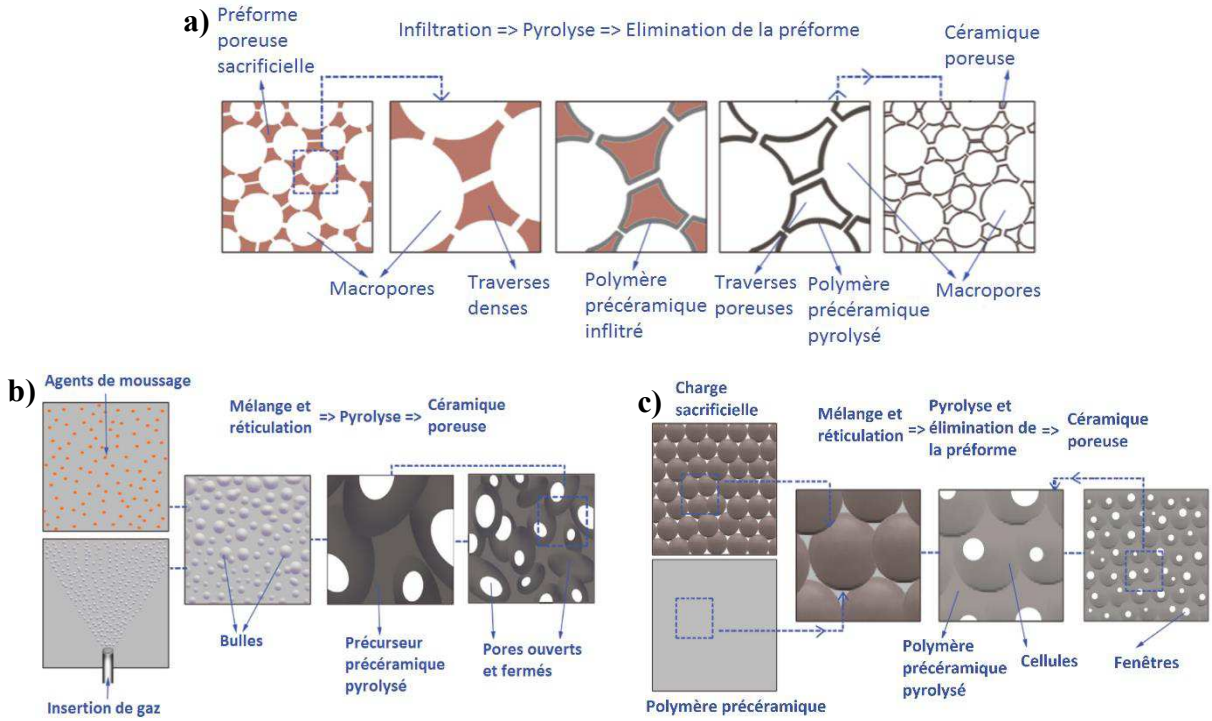


Figure IV.18 : Représentations schématiques de diverses stratégies de production de mousses par la voie PDC : a) Technique de réplication d'une préforme poreuse, b) Techniques de moussage et c) Technique des charges sacrificielles [165].

Les massifs poreux sont des monolithes qui possèdent des porosités (ou cellules), qui peuvent être complètement entourées de matériau, formant des parois ; lorsque le matériau ne se situe qu'aux extrémités des pores, cela forme des traverses [55], [245]. Les pores sont qualifiés d'ouverts ou de fermés selon leur connexion (*via* des fenêtres) au milieu extérieur et aux autres pores [55], [238], [245]. Les matériaux poreux sont classés selon la nature des pores (ouverts ou fermés) mais également selon leur taille. En effet, l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a classé la taille des pores selon plusieurs domaines : les pores de plus de 50 nm de diamètres sont nommés macro-pores, les méso-pores font entre 2 et 50 nm et les micro-pores ont un diamètre inférieur à 2 nm.

Dans cette thèse, notre objectif est de préparer des mousses (céramiques macro-cellulaires) à partir de polymères précéramiques. Comme nous allons le voir, la méthode des charges sacrificielles est très bien adaptée à la production de mousses en voie solide. De plus, elle est la plus reproductible, flexible et versatile ; elle permet, en outre, de contrôler, indépendamment, de nombreuses propriétés de la structure poreuse, contrairement aux autres méthodes. Elle a donc été choisie pour cette étude et est détaillée ici, après une partie concernant les propriétés des mousses céramiques.

E-1. Propriétés et applications des mousses céramiques

Les céramiques poreuses peuvent présenter de nombreuses propriétés intéressantes ainsi que des combinaisons uniques de ces dernières. Globalement, ces monolithes peuvent posséder une très faible densité, une faible conductivité thermique, une grande inertie et résistance aux chocs thermiques, une dureté élevée, une grande résistance mécanique (voir plus bas), à l'usure et à la corrosion chimique, une grande surface spécifique, une grande perméabilité, un haut taux de porosité ainsi qu'une haute tortuosité des voies d'écoulement [55], [104], [165], [166], [235], [245]. Outre la nature chimique de la céramique, la structure de la porosité (taille et sa distribution, organisation et morphologie des pores, présence de fenêtres, degré d'interconnexion, épaisseur et densité des parois, état de surface de la céramique…) est le principal facteur impactant ces propriétés. D'une manière plus générale, lorsqu'ils sont interconnectés, les micro- et méso-pores confèrent une grande surface spécifique alors que les macro-pores permettent d'améliorer les transferts massiques et thermiques, ainsi que la stabilité chimique de la structure [104], [131], [143], [165], [166], [178], [211], [238], [245], [246]. La perméabilité des mousses dépend de la taille des pores, du taux de porosité et de la taille des fenêtres [55], [85], [131], [245]. De plus, les passages tortueux créés par ces pores permettent de générer une turbulence élevée du fluide, améliorant le transfert thermique ainsi que d'assurer un mélange efficace du fluide [238], [245].

Les mousses céramiques présentent généralement une excellente résistance spécifique (rapport de la résistance mécanique sur la densité) [164], [245] qui dépend grandement, outre la nature de la céramique, de la densité relative de la mousse (taux de porosité) : plus elle est dense, plus sa résistance (à la flexion et à la compression) est élevée. Elle est également grandement impactée par la présence de défauts (pore, fissures, angles proéminents) dans les murs en céramique et la nature ouverte ou fermée de la porosité [55], [88], [168], [207], [237], [242], [245], [247]. Les céramiques conçues *via* les techniques de moussage ou de l'emploi de charges sacrificielles, possèdent des parois denses, épaisses et lisses, exemptes de défauts (porosités dans les murs ou angles aigus), leur apportant une meilleure résistance mécanique [55], [165], [166], [195], [207], [237], [242].

L'évolution de diverses propriétés en fonction du taux de porosité et les domaines atteignables, en termes de taux de porosité et de taille des pores, de différentes méthodes de mise en forme, sont présentés aux **figures IV.19a et IV.19b** respectivement. Il est à noter que la structure poreuse, l'état de

surface des parois ou traverses (rugosité, angles proéminents…) ainsi que leurs défauts (quantité, taille et morphologie des défauts) sont grandement impactés par la voie de mise en forme choisie [55], [164]–[166].

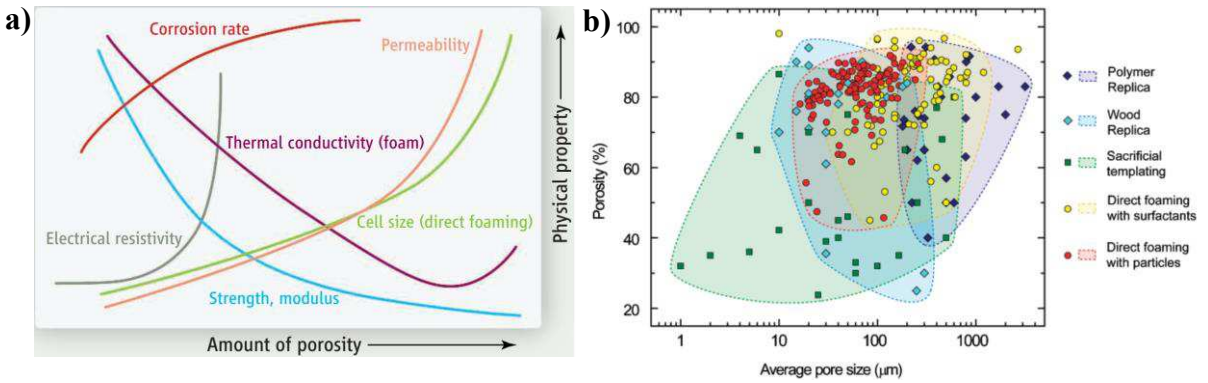


Figure IV.19 : a) Evolution des propriétés physiques d'une mousse en fonction de son taux de porosité [164] et b) Taux de porosité et taille de pores atteignables en fonction de différentes voies de mise en forme [166].

Les applications des mousses céramiques dépendent naturellement des propriétés de la pièce en question, c'est-à-dire de la nature de la céramique et de la structure poreuse [55], [165], [166], [241]. Comme ces dernières peuvent posséder une combinaison de nombreuses propriétés et que diverses morphologies (macroscopiques) peuvent être produites, elles peuvent être adaptées à de nombreuses applications (commercialisées ou en cours de recherche). D'une manière générale, les mousses macroporeuses à porosité ouverte sont particulièrement adaptées aux applications impliquant un transport de fluide comme la filtration ou la catalyse [165], [245]. Une haute surface spécifique est également appréciée dans le domaine de la catalyse et de l'adsorption [104], [165]. Enfin, une porosité fermée est recherchée pour l'isolation thermique [165], [245]. L'avantage des céramiques poreuses est qu'elles peuvent être appliquées dans des milieux extrêmes (haute température, environnement corrosif) ou biologiques, en raison de leur excellente stabilité par rapport aux autres matériaux [55], [164], [166], [178], [238], [246]. La température de pyrolyse finale de ces PDC détermine la température maximale d'utilisation, sans risque de variations microstructurales ou dimensionnelles ; en effet, au-delà, la céramique subit une densification supplémentaire [55], [211], [237].

E-2. La stratégie des charges sacrificielles

Cette stratégie peut être employée avec un précurseur à l'état solide [168], [169], [173], [243] aussi bien que liquide [74], [85], [130], [131], [133], [143], [144], [166], [167], [169], [244] ; la voie solide, plus simple, et initiée par Colombo et al. [242], est principalement décrite ici. Cette technique consiste à préparer un monolithe par pressage uniaxial (à chaud ou à froid) d'un mélange du précurseur et des charges sacrificielles (selon un rapport massique fixé), avant de le pyrolyser [166], [168], [177]. Les conditions de pressage varient en fonction de la nature des charges et du précurseur ainsi que de leur teneur respective : températures de 25 à 165°C, des pressions de 5 à 100 MPa et durées de 1 minute à 2h [168], [242], [243]. En effet, les conditions de pressage doivent permettre le ramollissement du précurseur afin qu'il revête complètement les

charges et/ou que ses grains fusionnent partiellement (réticulation) afin de former un cru sans défauts (c'est-à-dire dense et homogène) [168]. Les charges sacrificielles sont ensuite éliminées, lors de la pyrolyse (polymères ou composés organiques [74], [85], [130], [133], [143], [144], [168], [177], [242], [243]) ou par dissolution, après pyrolyse (sels, céramiques et métaux [130], [244]). La mousse obtenue est une réplique négative des charges sacrificielles, qui sont le plus souvent sphériques [166].

Les parois de ces mousses (obtenues par voie solide ou liquide) sont épaisses, denses et lisses et les pores sont répartis de façon homogène et régulière dans la structure [74], [130], [131], [144], [165], [167], [169], [177], [242]–[244]. Ces mousses peuvent être produites avec un taux de porosité de 20 à 95 %v et dans une large gamme de diamètre de pores [74], [85], [130], [131], [133], [143], [144], [164]–[169], [177], [242]–[244]. La **figure IV.20** présente quelques-unes de ces mousses, on y observe la diversité des structures poreuses que l'on peut obtenir.

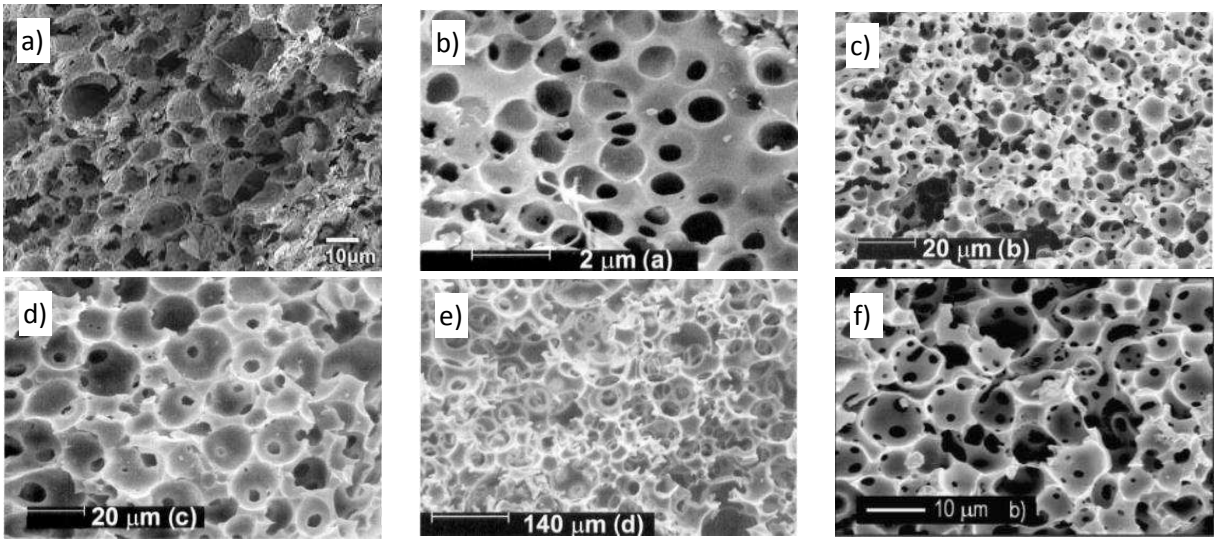


Figure IV.20 : Clichés MEB de mousses obtenues par l'emploi de charges sacrificielles (indiquées entre parenthèses) : a) SiCN (PMMA 20 µm) [168], b) SiOC (PMMA 1,5 µm) [243], c) SiOC (PMMA 10 µm) [243], d) SiOC (PMMA 25 µm) [243], e) SiOC (PMMA 100 µm) [243] et f) SiOC (PMMA 8-12 µm) [242].

De nombreux types de charge, de diverses tailles et morphologies, ont été employés telles que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [133], [168], [173], [242], [243], le polyéthylène [85], [131], [177], le polystyrène [130], [143], [144], [167], [169], la silice [130], [244] ou encore l'amidon de sagoutier [74]. De même, plusieurs systèmes céramiques ont été produits comme les systèmes Si-C-O [242], [243], SiC [130], [131], [133], [167], [173], Si-C-N [85], [130], [131], [143], [144], [168], [169], [177], [244], Si-C-N-O [168], [173] ou Si-B-C-N [74] ; ce qui en fait une technique très flexible [165], [166]. Pour les systèmes non oxyde, les charges sont dégazées sous vide et à chaud (passivation) afin d'éviter l'oxydation du précurseur [131], [242], [243].

L'avantage majeur de cette méthode est qu'il est aisé de finement contrôler la structure poreuse finale sur de grandes plages de valeurs [144], [164]–[169], [177], [242]–[244]. En effet, il est possible de créer des mousses à porosité très ouverte jusqu'aux mousses à porosité totalement fermée, en fonction de la teneur en charge sacrificielle. La taille, la morphologie et la distribution en taille des pores sont facilement contrôlables car ces propriétés sont directement reliées aux caractéristiques de la charge sacrificielle. De

plus, c'est la seule méthode qui permet d'ajuster, indépendamment de la taille des pores, le taux de porosité (et donc la densité relative) car il dépend directement de la teneur en charges sacrificielles. L'épaisseur des parois est également contrôlable ; elle diminue avec l'augmentation de la teneur en charge sacrificielle, de mêmes dimensions [144], [168], [246], ou avec la diminution de la taille des particules de charge sacrificielle, pour une même teneur [133], [243], [244]. Enfin, la taille des fenêtres est également maîtrisable (dans une certaine mesure) ; elle augmente linéairement avec la taille des particules de la charge sacrificielle [85], [130], [131], [169], [244]. L'ajout de charges sacrificielles est également particulièrement intéressant pour diminuer le retrait volumique de la céramique au cours de sa pyrolyse [133]. Un dernier avantage est que la mousse produite, étant une réplique négative des charges, l'élimination de la phase sacrificielle de nature organique ne crée pas de défauts dans la céramique (sous réserve de conditions de pyrolyse adaptées), contrairement à la réplique de préformes poreuses [166], ou à l'élimination chimique de charges céramiques (qui attaque également la mousse) [130], [165], [244].

L'utilisation de charges sacrificielles avec un polymère précéramique est relativement accessible. C'est pourquoi nous avons choisi cette stratégie de mise en forme, pour ces travaux de thèse, en employant des billes de PMMA comme charges sacrificielles. De plus, cette méthode présente la plus grande versatilité en termes de taille de pores et taux de porosité atteignables, tout en introduisant le moins de défauts dans les parois de la mousse et en offrant la meilleure reproductibilité, le meilleur contrôle de la microstructure (taille des pores, dispersion…) ainsi que d'excellentes propriétés mécaniques.

F. Conclusion

Cette voie PDC présente de très nombreux avantages la rendant très attractive. Les propriétés des pièces obtenues peuvent être ajustées par l'optimisation de la structure et de la composition du polymère ainsi que de sa transformation et de sa mise en forme. De plus, ces céramiques sont très peu denses (nature amorphe) par rapport aux céramiques traditionnelles. Enfin, l'état physique adaptable de ces précurseurs permet d'employer un très large panel de techniques de mise en forme, permettant de produire des pièces céramiques de morphologies très variées. Ces pièces crues sont facilement usinables et leur densification ne nécessite pas d'additifs de frittage assurant ainsi une grande pureté à la céramique finale. ***C'est pour cela que nous avons choisi cette voie PDC pour la production de mousses destinées à une utilisation comme support catalytique ; d'autant plus qu'elles peuvent avoir de grandes dimensions (contrairement à la production de pièces denses par cette voie)*** [237]**.** Il est toutefois nécessaire de bien choisir le précurseur et son traitement thermique afin de produire une céramique avec les meilleures propriétés possibles (toutes les céramiques d'un même système ne présentant pas les mêmes propriétés). ***En ce sens, nous avons choisi d'étudier différents précurseurs appartenant aux systèmes Si-B-C, Si-B-C-N et Si-Al-C-N pour former des mousses céramiques.***

Chapitre V. Production de céramiques macro-poreuses par la voie PDC

Cette partie concerne l'étude sur la production de pièces céramiques macro-poreuses, en vue de les employer comme support catalytique. Il est généralement nécessaire d'étudier différents précurseurs polymériques pour sélectionner le mieux adapté au processus de mise en forme ; de ce fait, différents systèmes céramiques et précurseurs ont été sélectionnés. Le système Si-B-C a été choisi comme système modèle, le précurseur menant à ce dernier ayant déjà été étudié pour la synthèse de mousses micro-cellulaires au sein de l'IEM [248]. Le système Si-B-C-N a été sélectionné pour la stabilité thermique de sa structure amorphe, à haute température. Enfin le système Si-Al-C-N a été envisagé pour sa stabilité hydrothermale et vis-à-vis de l'oxydation.

Cette partie est divisée en deux paragraphes. Le premier concernant les polymères précéramiques, présente les systèmes étudiés ainsi qu'une brève description des différents polymères synthétisés. Le second paragraphe concerne la présentation du protocole de mise en forme des mousses ainsi que les massifs poreux obtenus.

Les détails de synthèse, l'origine des réactifs employés ainsi que la description des outils de caractérisation et de mise en forme sont donnés en **Annexe**.

A. Les polymères précéramiques : De leur structure à leur comportement en pyrolyse et haute température

Cette partie présente les polymères précéramiques qui ont été employés pour préparer les céramiques dans les différents systèmes considérés dans la présente thèse.

A-1. Le système Si-B-C, PCSB

Le précurseur du système Si-B-C est obtenu par hydroboration, en présence de solvant, de l'AHPCS commercial (allylhydridopolycarbosilane : $[\text{-Si(Vi)H-CH}_2\text{-}]_{0,1}[\text{-SiH}_2\text{-CH}_2\text{-}]_{0,9}$), avec une quantité contrôlée de DMSB (diméthylsulfure de borane), correspondant à la proportion de groupements allyliques présents dans l'AHPCS (voir **figure V.1**). L'AHPCS, initialement visqueux, devient alors solide, en y ajoutant l'équivalent de 0,1/3 moles de DMSB, et peut ainsi être mis en forme à l'aide de procédés en phase solide, comme le pressage.

Ce précurseur, ici noté PCSB (pour polycarbosilane modifié par du bore), est détaillé dans la thèse de Charlotte Durif [248]. Il est constitué de chaînes Si-C (présentant de nombreuses branches voir **partie IV.A-1-1**) reliées par des ponts C-B-C, formés par la réaction d'hydroboration (non régiosélective). Il présente la composition suivante : $Si_{3,0}B_{0,11}C_{4,7}H_{0,3}O_{0,3}$.

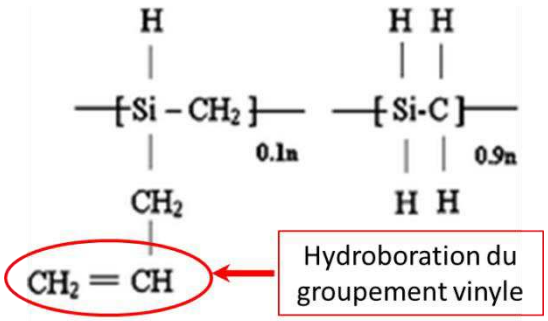


Figure V.1 : Groupement fonctionnel de l'AHPCS réagissant avec le borane.

L'occurrence de la réaction d'hydroboration est observable sur la **figure V.2**, qui présente les spectres IR du PCSB et de l'AHPCS. Les bandes de vibration correspondant aux liaisons C-H des groupements vinyles (3076 et 2988 cm^{-1}) ainsi qu'aux liaisons C=C (1629 cm^{-1}) ont disparu dans le spectre du PCSB.

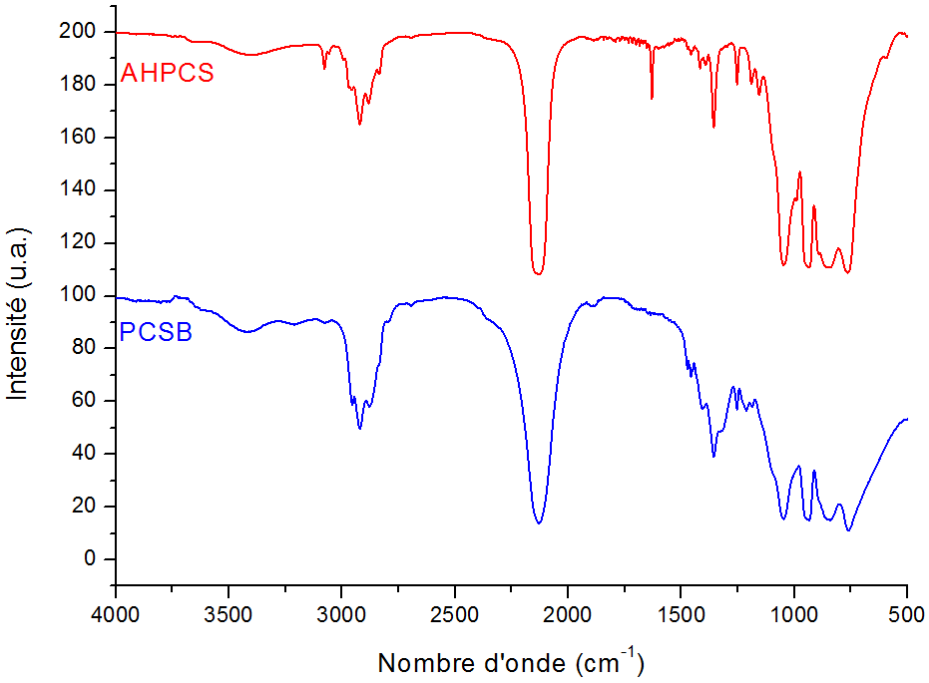


Figure V.2 : Spectres infra-rouge de l'AHPCS et du PCSB.

L'analyse thermogravimétrique (**figure V.3**) montre un rendement céramique de 89,5 % à 800°C (sous Ar) pour le PCSB, contre 65% pour l'AHPCS, prouvant l'impact bénéfique de l'introduction de bore.

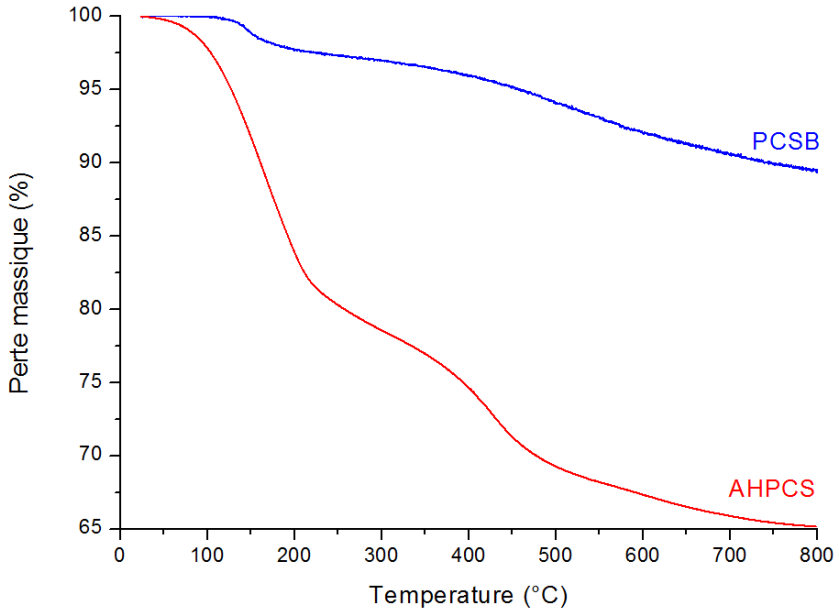


Figure V.3 : Courbes ATG du PCSB et de l'AHPCS.

Enfin, ce polymère, formant une céramique SiBC amorphe après pyrolyse à 1000°C (Ar), cristallise vers 1500°C (**figure V.4**) et présente alors des cristallites de SiC ainsi que du carbone libre.

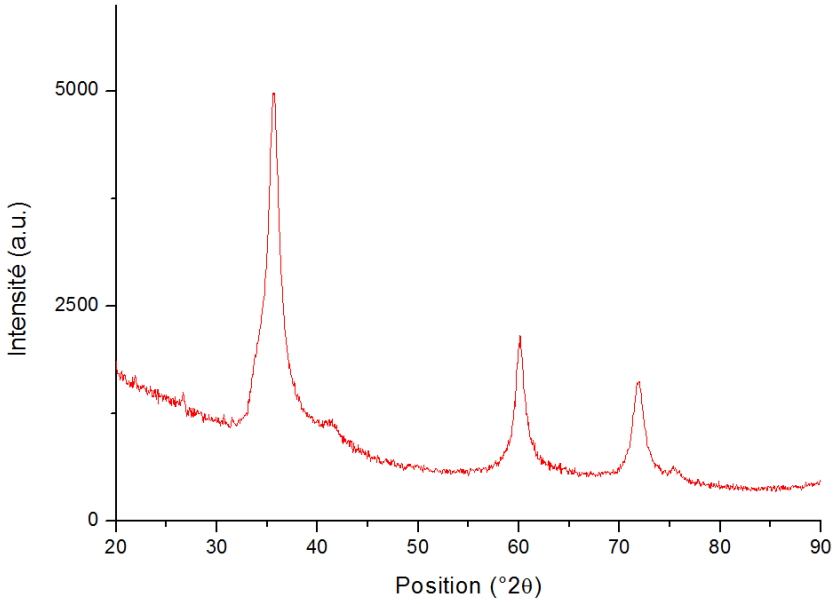


Figure V.4 : Diffractogramme du PCSB, pics correspondant au SiC (JCPDS 03-065-0360).

A-2. Le système Si-B-C-N

Quatre précurseurs du système Si-B-C-N ont été étudiés. Le premier est synthétisé selon la voie monomérique, il s'agit du polymère PMEBZ (polyméthyléthylborosilazane). Les trois autres sont issus de la voie polymérique, par modification du polysilazane commercial HTT 1800 avec du DMSB, en différentes teneurs. Ces précurseurs sont nommés PSZBX (polysilazane modifié par du bore), X représente le rapport atomique Si/B théorique.

A-2-1. PMEBZ

Ce précurseur, inspiré de la synthèse, en voie monomérique, initiée par Riedel et al. [3], [56] (voir **partie IV.C-1**), est produit *via* un protocole expérimental publié par l'IEM [152]. La synthèse de ce précurseur est décrite sur la **figure V.5**.

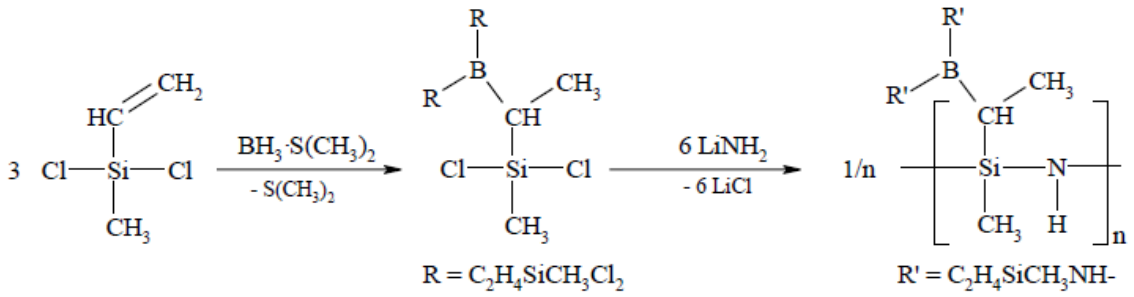


Figure V.5 : Protocole de synthèse du précurseur PMEBZ [152], [249], [250].

La première étape consiste à produire le monomère, le tris(dichlorométhylsilyléthyl)borane (TDSB) selon la référence [3]. Il s'agit de réaliser l'hydroboration, dans le toluène, du dichlorométhylvinylsilane (DCMVS) par le DMSB ; la réaction est quantitative. Le TDSB $B(C_2H_4SiCH_3Cl_2)_3$ ($C_2H_4 = CHCH_3$, CH_2CH_2 : hydroboration non régiosélective [27], [99], [137], [152], [214], [231], [249], [250]) est un liquide visqueux incolore [249], [250].

La seconde étape consiste à additionner le TDSB sur une solution de $LiNH_2$ dans l'éther, selon un rapport molaire TDSB:$LiNH_2$ = 1:6 (6 atomes de chlore dans le TDSB) [152]. On obtient alors le PMEBZ sous forme de poudre blanche.

Ce précurseur a été caractérisé dans les travaux de thèse de Fabien Sandra [250] et d'Olivier Majoulet [249]. Le PMEBZ, $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2) est constitué de chaines/cycles de silazane reliés par les atomes de bore ; la **figure V.6a** présente le spectre infra-rouge de ce polymère. Par spectroscopie RMN, on observe la présence de bore tétra-coordonné et tri-coordonné au sein du précurseur ; le bore tri-coordonné correspond à des unités BC_xN_{3-x} ($0 > x \geq 3$). La composition de ce polymère est : $Si_{3,00}B_{1,11}C_{7,29}N_{1,19}H_{17,63}$.

Le PMEBZ présente un rendement céramique de 47,4 % (800°C - N_2), comme on peut le voir à la **figure V.9** (**partie V.A-2-2**), ce qui peut être assez faible pour la production de mousses céramiques. La céramique issue d'une pyrolyse à 1000°C (N_2) présente la composition suivante : $Si_{3.0}B_{1.0}C_{4.5}N_{2.1}$. Enfin, cette céramique amorphe, cristallise vers 1700°C (sous N_2) en un matériau composé des phases SiC, Si_3N_4, BN et de carbone libre (**figure V.6b**).

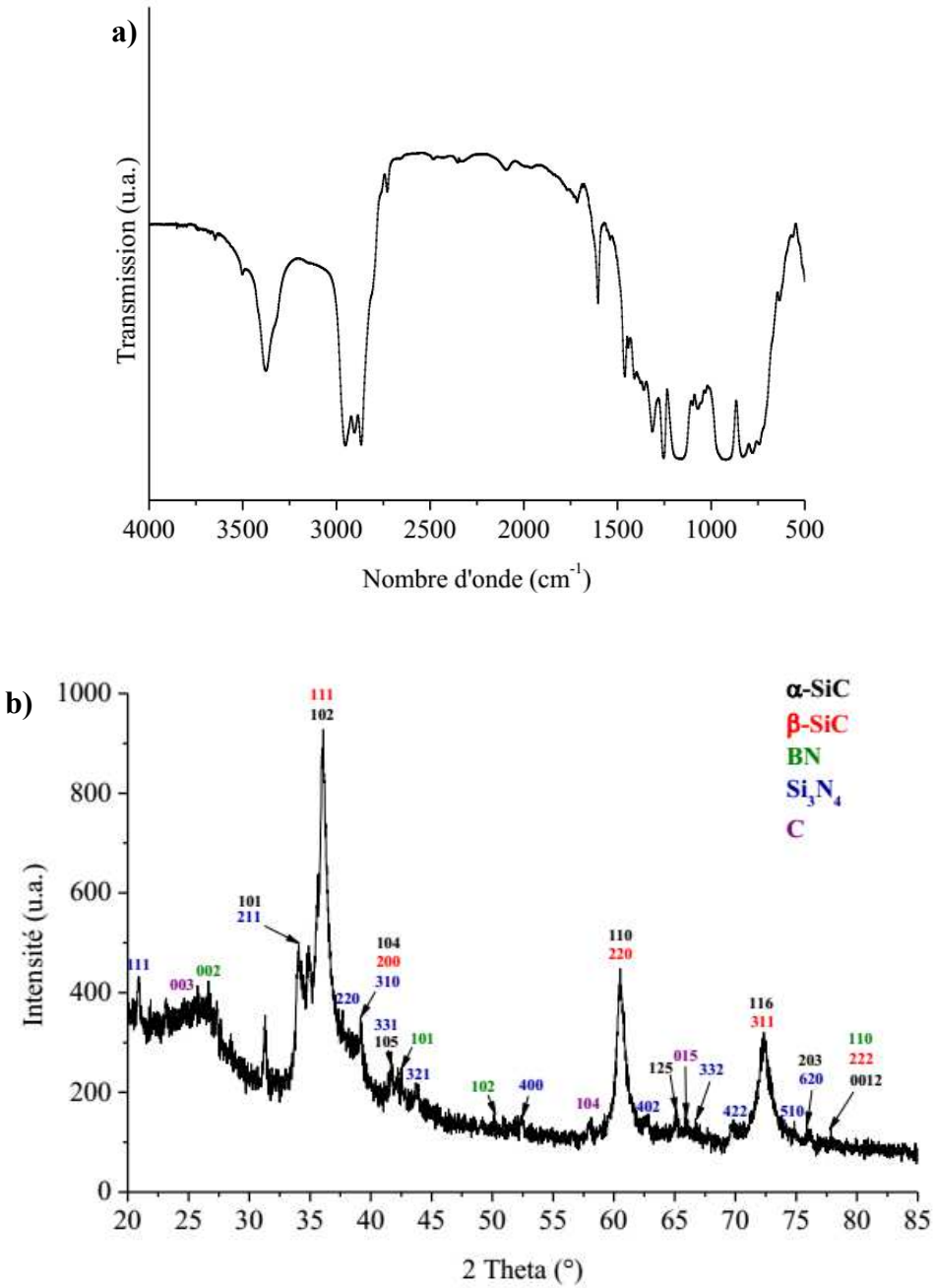


Figure V.6 : a) Spectre infra-rouge du PMEBZ [250] et b) Diffractogramme de la céramique SiBCN, issue du PMEBZ, pyrolysée à 1700°C sous N_2 [250].

A-2-2. PSZBX

Trois précurseurs ont été synthétisés par modification du HTT 1800 avec le DMSB. Le HTT 1800 présente deux fonctions qui peuvent réagir avec le borane : les fonctions vinyliques (20 %mol), sièges de l'hydroboration, et les groupes N-H (100 %mol), qui peuvent subir un déshydrocouplage avec un groupement B-H [156], [158], [212]. Ces fonctions sont mises en évidence sur la **figure V.7**. Le déshydrocouplage produit du dihydrogène, qui est observé par un dégagement gazeux au cours de l'addition. Ici encore, l'hydroboration n'est pas régiosélective [251], [252].

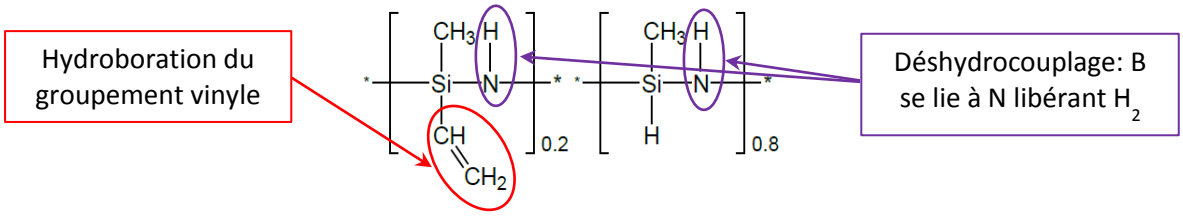


Figure V.7 : Groupements fonctionnels du HTT 1800 pouvant réagir avec le borane.

Ainsi, le précurseur PSZB, avec X = 2,5, est synthétisé avec une quantité de borane choisie pour réagir avec toutes les fonctions N-H et C=C du précurseur (120 %mol avec le HTT 1800). Les précurseurs, où X = 3,75 et 5, sont obtenus avec des quantités intermédiaires en borane (80 et 60 %mol, respectivement). Pour ces derniers, la réaction de déshydrocouplage n'y est pas totale ; l'hydroboration semble donc être la réaction prioritaire [251]. Au-dessus de X = 5, le polymère obtenu est liquide donc non adapté à une mise en forme par voie solide.

La synthèse et la caractérisation de ces précurseurs sont présentées dans la thèse d'Antoine Viard [251] ainsi que dans l'article en référence [252].

Ces polymères (solides vitreux translucides) sont constitués de cycles silazane (principalement composés de 6 éléments), reliés par le bore qui forme des unités $BC_xN_yH_z$ ($x + y + z = 3$, $x < 3$ et $z < 3$) ; l'environnement du bore s'appauvrit en carbone lorsque le rapport Si/B diminue. La présence des groupements B-H indique que la réaction n'est pas complète, très certainement du fait de l'encombrement stérique croissant [99], [137], [251], [252], comme on peut le voir dans les spectres infra-rouge de ces précurseurs (**figure V.8**, vibration B-H ≈ 2430 cm^{-1}). La présence de ces groupements est toutefois intéressante car ils pourraient présenter une réactivité latente [11], [12], [56], [156], [225].

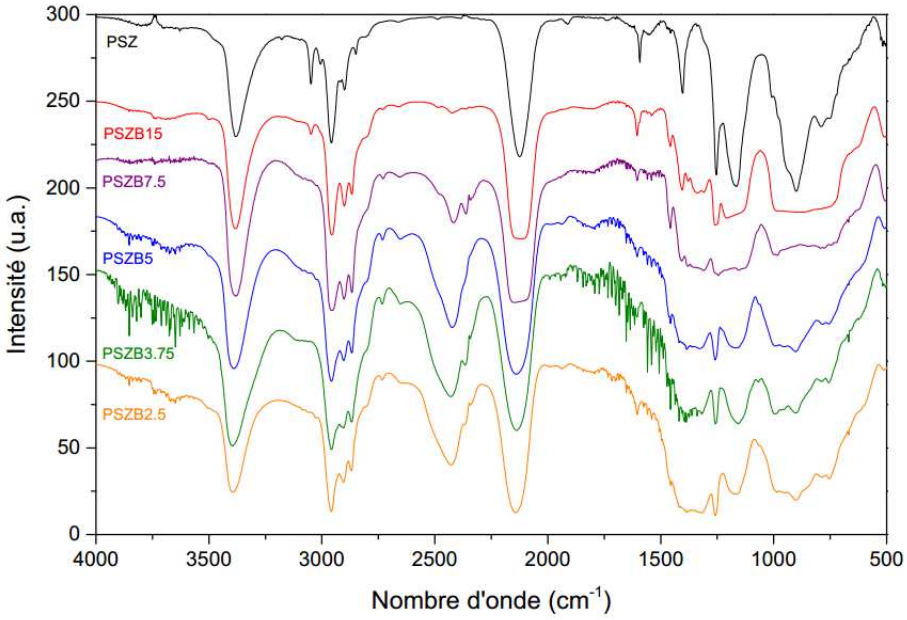


Figure V.8 : Spectres infra-rouge des précurseurs PSZB5, PSZB3,75 et PSZB2,5 (entre autres) ainsi que du HTT 1800 (noté PSZ), figure issue de [251].

Ces précurseurs présentent un rendement céramique qui augmente avec la quantité de bore introduite, de 74 à 82,8 % (800°C - N_2), comme démontré par analyse thermogravimétrique (**figure V.9**) [251], [252]. Ceci démontre que le degré de réticulation et/ou la réactivité latente de ces polymères augmente avec la proportion de bore. Ces précurseurs sont appropriés à la production d'une pièce céramique de qualité.

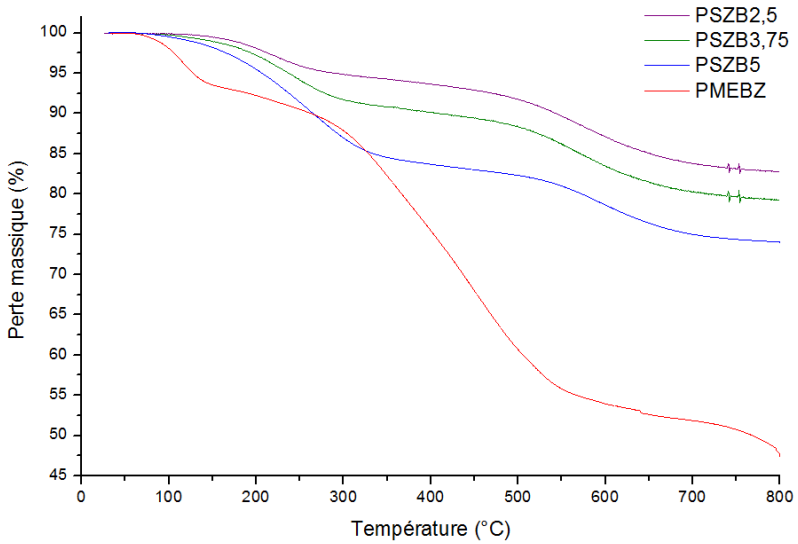


Figure V.9 : Courbes ATG des différents précurseurs au système SiBCN.

Après pyrolyse à 1000°C sous azote, les céramiques PSZB5 et PSZB2,5 ont respectivement les compostions suivantes : $Si_{3.0}B_{0.9}C_{3.3}N_{3.8}O_{0.1}$ et $Si_{3.0}B_{1.7}C_{3.8}N_{3.8}O_{0.1}$. Ces céramiques amorphes sont constituées d'unités mixtes SiC_xN_{4-x}, avec $0 \leq x \leq 4$, BC_xN_{3-x}, avec $0 \leq x \leq 2$, (forte proportion d'unités BN_3) ainsi que du carbone libre (observé dès 700°C) [251], [252]. Leur cristallisation (en SiC et Si_3N_4) est initiée autour de 1700-1800°C ; elle est déplacée vers les plus hautes températures avec l'augmentation du taux de bore dans le matériau (**figure V.10**).

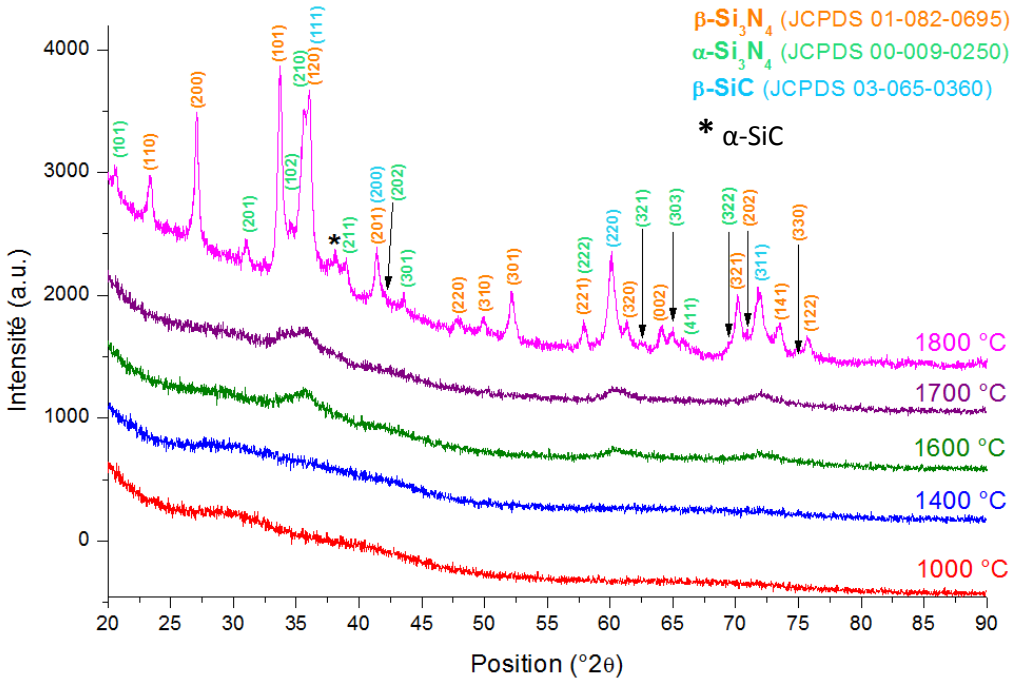


Figure V.10 : Diffractogrammes de la céramique SiBCN (issue du précurseur PSZB3,75) obtenue à 1000°C ainsi que calcinée à 1400, 1600, 1700 et 1800°C (sous azote).

A-3. Le système Si-Al-C-N

L'étude du système Si-Al-C-N a concerné trois précurseurs issus de la voie polymérique. Le premier, entièrement synthétisé au laboratoire, est le PMVAZ (polyméthylvinylaluminosilazane). Les deux autres sont issus de l'hydroalumination du HTT 1800 avec le N,Ndiméthyléthylamino alane : ils sont notés PSZAlX, (polysilazane modifié par de l'aluminium) ; X représentant le rapport molaire Si/Al .

A-3-1. PMVAZ

La synthèse du PMVAZ s'effectue en deux étapes : la première consiste à produire le polysilazane *via* la polymérisation du DCMVS par l'ammoniac gazeux et la seconde consiste à la modification de ce polysilazane par le N,Ndiméthyléthylamino alane (rapport molaire C=C/Al = 3).

Le PMVAZ est obtenu sous la forme d'une poudre blanche. Ce précurseur est décrit dans la thèse de Crystelle Salameh [253].

La quantité d'alane fixée correspond à une hydroalumination des groupements vinyliques du polymère mais, comme dans le cas du bore, l'hydroalumination (non régiosélective [13]) se produit conjointement à un déshydrocouplage entre les groupements N-H du polymère et Al-H de l'alane [1], [13], [14], [16], [17], [253]. De ce fait, le PMVAZ synthétisé ici, présente encore des groupements vinyliques qui n'ont pas réagi, comme on peut le voir à la **figure V.11** : les bandes de vibration des liaisons C-H des groupements vinyliques (à environ 3050 et 3000 cm^{-1}) ainsi que de la vibration des liaisons C=C (vers 1630 cm^{-1}) sont encore visibles [253]. Le PMVAZ se compose de cycles silazane reliés par de

l'aluminium. Ce dernier présente divers environnements : AlX_6, AlX_5 et AlX_4, où X = C, N [253]. Sa composition élémentaire est : $Si_{3,0}Al_{1,08}C_{8,3}N_{2,7}H_{30,0}O_{1,4}$.

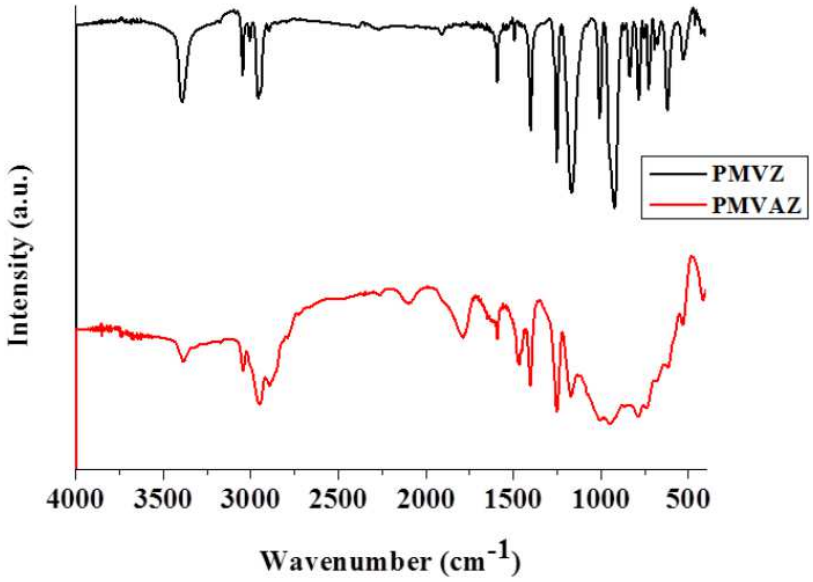


Figure V.11 : Spectres IRTF du PMVAZ ainsi que du polysilazane non-modifié (PMVZ) ; figure issue de [253].

D'après les mesures d'ATG (**figure V.14**, **partie V.A-3-2**), ce précurseur fournit une céramique avec rendement de 66,3 % (800°C - N_2). Sa composition, après pyrolyse à 1000°C sous azote est : $Si_{3.0}Al_{2.0}C_{6.0}N_{7.0}O_{1.6}$. C'est une céramique amorphe qui cristallise en une solution solide SiC-AlN à 1800°C (**figure V.12**) [253].

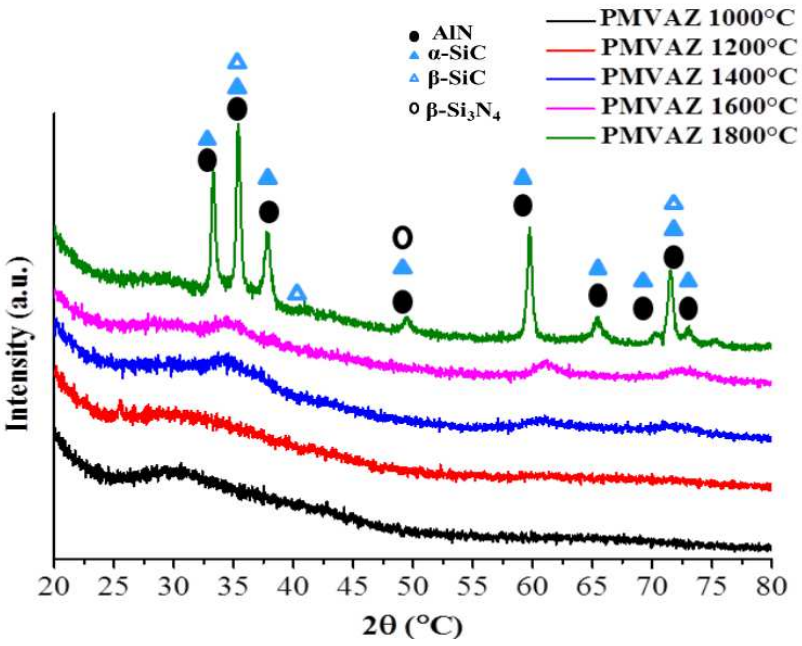


Figure V.12 : Diffractogrammes de la céramique SiAlCN (issue du précurseur PMVAZ) obtenue à 1000°C ainsi que calcinée à 1200, 1400, 1600 et 1800°C (sous azote). Figure issue de [253].

A-3-2. PSZAlX

Comme pour le système Si-B-C-N, le HTT 1800 peut réagir avec le N,Ndiméthyléthylamino alane ; nous avons étudié deux rapports molaires : X = 5 et X = 2,5. A protocoles comparables, l'alane remplace ici le borane. La caractérisation de ces précurseurs, par spectroscopie IRTF, est présentée à la **figure V.13**. On y observe notamment que des fonctions vinyliques sont encore présentes car les vibrations des liaisons C-H et C=C de ces groupements sont encore observées dans les spectres des polymères PSZAl5 et PSZAl2,5, autour de 3045 et 1590 cm^{-1}, respectivement. Contrairement aux PSZBX, il semble que l'hydroalumination ne soit pas la réaction prioritaire dans ces synthèses. La large bande, centrée vers 3390 cm^{-1} correspond aux liaisons N-H. Son intensité est amoindrie dans les précurseurs modifiés par l'alane (particulièrement pour le rapport 2,5) ce qui peut indiquer l'occurrence de réactions de déshydrocouplage entre les groupements Al-H et N-H. Par ailleurs, on observe également un pic vers 1798 cm^{-1}, dans les spectres des polysilazanes modifiés, attribué aux liaisons Al-H [14]. Ces groupements, particulièrement présents dans le polymère PSZAl2,5, pourraient également présenter une réactivité latente [1], [14]. Ces précurseurs ont la composition suivante : $Si_{3,0}Al_{1,15}C_{7,5}N_{3,8}H_{0,47}O_{0,28}$ pour PSZAl2,5 et $Si_{3,0}Al_{0,64}C_{6,1}N_{3,6}H_{0,38}O_{0,06}$ pour PSZAl5.

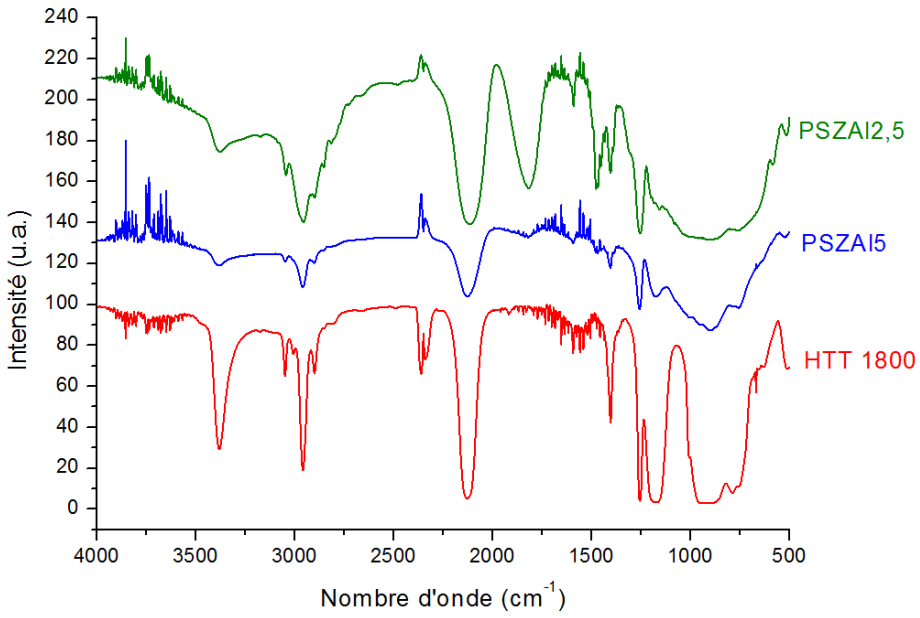


Figure V.13 : Spectres IRTF du HTT 1800, du PSZAl5 et du PSZAl2,5.

Le rendement céramique de ces polymères modifiés diminue légèrement, de 76,15 à 72,8 % (800°C - N_2), avec l'augmentation du taux d'aluminium (**figure V.14**). Cette perte de rendement céramique pourrait être due à une augmentation du nombre de réactions de transamination au cours de la pyrolyse (voir **partie IV.D**), du fait de l'introduction d'une quantité supérieure de groupements amine (ligand de l'alane) lors de la modification du précurseur avec une grande quantité d'alane. Une autre réaction nuisible qui peut avoir lieu est une attaque électrophile des groupements Al-H sur des atomes

d'azote du polysilazane, dès l'étape de synthèse [1]. Ces réactions casseraient les chaînes polymériques provoquant une dépolymérisation thermique supérieure, malgré la présence de nombreux groupements Al-H dans le polymère PSZAl2,5. Cela-dit, les rendements céramique de ces précurseurs, tout de même relativement élevés, semblent appropriés pour permettre l'obtention de pièces céramiques de qualité.

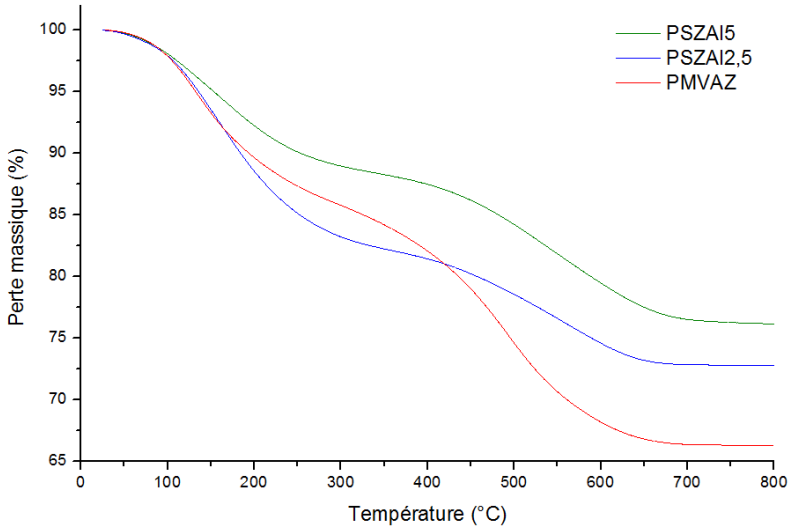


Figure V.14 : Courbes ATG des différents précurseurs du système SiAlCN.

Pour terminer, la céramique issue du PSZAl2,5 pyrolysé à 1000°C (N_2) est amorphe et commence à cristalliser vers 1600 °C. Après traitement thermique à 1800°C, une solution solide SiC-AlN est identifiée (**figure V.15**) [254], [255].

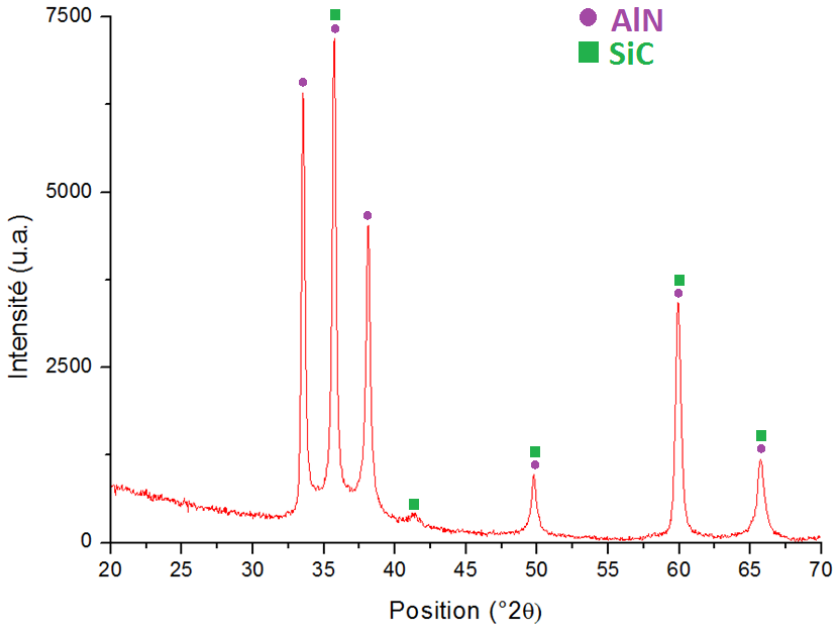


Figure V.15 : Diffractogramme de la céramique SiAlCN (issue du PSZAl2,5) pyrolysée à 1800°C sous N_2, correspondant à une solution solide SiC-AlN [254], [255].

B. Élaboration de mousses céramiques macro-poreuses

Cette partie concerne la mise en forme des différents polymères, décrits précédemment, ainsi que le développement de la porosité après leur pyrolyse. Leur mise en forme est réalisée par pressage à chaud alors que leur porosité est développée à l'aide de la méthode des charges sacrificielles. Le protocole est brièvement présenté dans la première partie (le protocole complet est fourni en **Annexe**) et les trois parties suivantes concernent l'élaboration de mousses, dans les différents systèmes précédemment étudiés, en fonction de la nature des charges sacrificielles. La caractérisation des mousses retenues pour la suite de ces travaux de thèse est discutée.

B-1. Protocole de production de céramiques poreuses par la stratégie des charges sacrificielles

B-1-1. Description du protocole

La **figure V.16** présente le protocole de production des mousses par pressage à chaud *via* la méthode des charges sacrificielles.

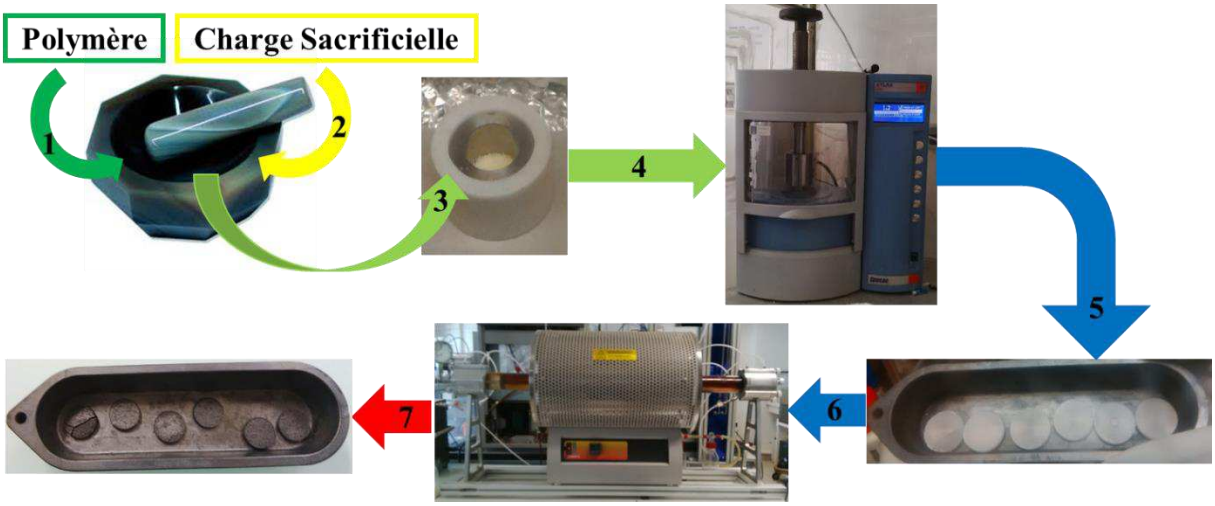


Figure V.16 : Protocole de production des mousses céramiques.

Le précurseur (broyé manuellement (1)) est mélangé aux charges sacrificielles (2), selon un rapport massique fixé, puis introduit dans le moule (3). Le moule est alors placé dans la presse uniaxiale (4) ; la pression fixée est appliquée puis le montage est chauffé à la température désirée (maintenue 30 minutes). Après refroidissement naturel la pastille est démoulée (5) et subit une pyrolyse (6) pour mener à la mousse céramique (7).

Le moule, présentant un diamètre interne de 13 mm, est rempli avec 250 mg (± 5%) de mélange, ce qui fournit des pièces crues d'environ 13 x 1,5 mm (l'épaisseur varie en fonction des conditions de pressage et de la nature du mélange).

B-1-2. Les charges sacrificielles

Les charges sacrificielles employées pour la fabrication des céramiques poreuses sont de nature organique ; il s'agit de sphères de PMMA (polyméthacrylate de méthyle). Ce matériau est particulièrement adapté car il se décompose totalement en gaz, et ce, à une température à laquelle les précurseurs devraient avoir suffisamment réticulé pour maintenir leur mise en forme.

Deux catégories de taille ont été employées. La première est majoritairement constituée de billes d'un diamètre de l'ordre de 25 µm ainsi que de quelques billes d'un diamètre inférieur à 10 µm ; cette catégorie est nommée PMMA25µ (**figure V.17a**). La deuxième catégorie comprend des billes de PMMA d'un diamètre de 300 à 400 µm ; elle est nommée PMMA300µ (**figure V.17b**).

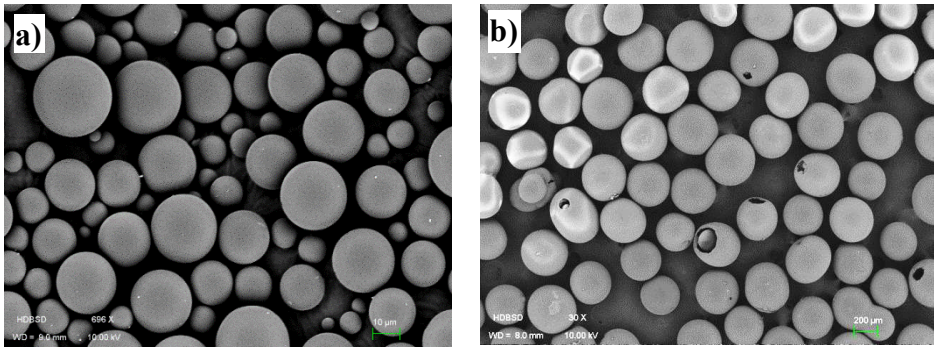


Figure V.17 : Clichés MEB : a) PMMA25µ, grossissement x696 et b) PMMA300µ, grossissement x30.

Tout d'abord, des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et d'analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées afin d'identifier le comportement thermique des billes de PMMA. Les analyses par DSC ont permis de mesurer une température de transition vitreuse de 117 et 121°C pour les billes de PMMA25µ et PMMA300µ respectivement (**figure V.18a**). Ainsi, un effondrement de la structure du mélange de polymère précéramique et de PMMA pourrait être observé lors du pressage pour des températures supérieures à 115°C. Des mesures d'ATG, sous azote, ont également été réalisées sur les deux catégories de PMMA. La courbe obtenue pour PMMA300µ est présentée à la **figure V.18b**. Comme on peut le voir, la décomposition thermique du PMMA débute vers 200°C, une perte massique brutale survient ensuite vers 300°C. Enfin, à 400°C le PMMA est entièrement décomposé. Par conséquent, la rampe de montée en température dans le domaine 300-400°C doit être contrôlée pour éviter un effondrement de la structure lors de l'élimination du PMMA.

Afin de ne pas risquer une contamination du précurseur, par de l'eau ou de l'oxygène adsorbé à la surface des billes de PMMA, elles sont chauffées sous atmosphère inerte permettant la désorption des molécules adsorbées avant d'être stockées en boite à gants, en vue de leur utilisation (voir **Annexe**).

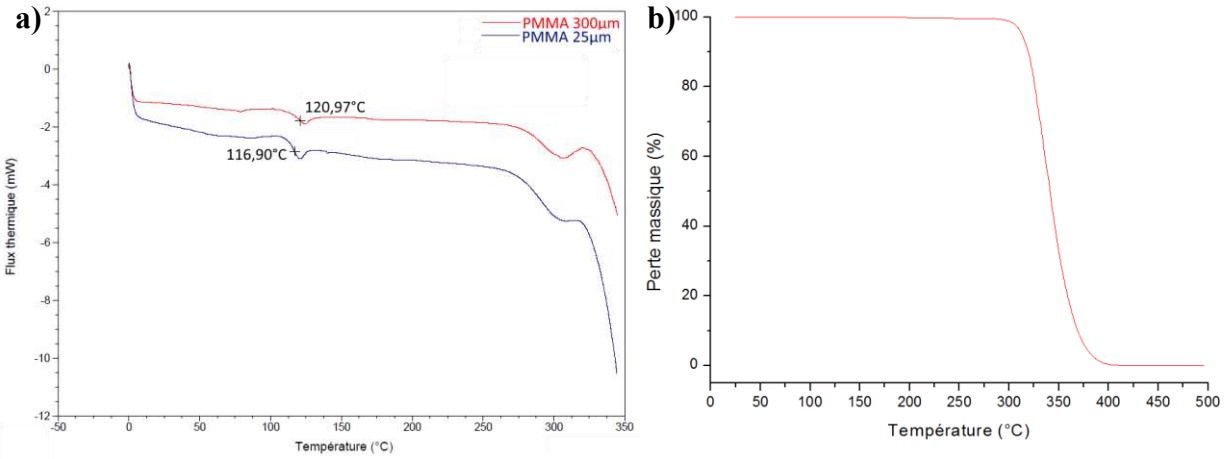


Figure V.18 : a) Courbes DSC du PMMA25µ et du PMMA300µ, sous azote et b) Courbe ATG du PMMA 300µ, sous azote.

Les essais préliminaires ont été réalisés avec le PMMA25µ car il est disponible en plus grande quantité que le PMMA300µ. Cependant, l'application visée dans ces travaux de thèse étant la photo-catalyse, il est nécessaire que la lumière puisse pénétrer au sein de la mousse. C'est davantage le cas avec l'emploi du PMMA300µ, produisant des porosités plus grandes. Ainsi, les essais préliminaires consisteront à sélectionner les polymères qui conduisent à des mousses stables mécaniquement (bonne tenue à la manipulation) ainsi que les paramètres de pressage (les températures et pressions optimales devraient être identiques quel que soit le diamètre des billes de PMMA). Les polymères sélectionnés seront alors mélangés aux billes PMMA300µ pour l'application visée.

B-1-3. Paramètres de mise en forme et rapports massiques étudiés

Outre la nature du précurseur, la nature des charges sacrificielles et les conditions de pyrolyse de la pièce crue, différents paramètres de mise en forme peuvent être modifiés. Il s'agit, dans cette étude, de la température et de la pression, appliquées lors du pressage, ainsi que du rapport massique précurseur/PMMA.

La majorité des essais de pressage à chaud a été effectuée à une température comprise entre 80 et 140°C car la plupart des précurseurs étudiés réticulent aux plus hautes températures de cette plage, alors que le PMMA aura tendance à se ramollir comme discuté précédemment. En ce qui concerne la pression, divers essais ont été menés en appliquant une masse de 1, 3 ou 5 T, ce qui correspond respectivement à une pression de 74, 222 et 370 MPa, pour le moule de 13 mm de diamètre employé. Enfin, différents rapports massiques précurseur/PMMA ont été envisagés : de 10/90 à 50/50 (masse totale de 250 mg), rapport au-delà duquel les mousses ne sont plus assez poreuses et présentent une quantité accrue de pores fermés, ce qui n'est pas intéressant pour l'application visée.

En ce qui concerne le traitement thermique, il doit être adapté au précurseur ainsi qu'aux charges employées. En effet, la température de dégradation des charges organiques varie selon leur nature, leur taille et l'atmosphère de pyrolyse [74], [85], [130], [133], [143], [144], [168], [177], [242], [243]. De plus, le précurseur doit être suffisamment réticulé lors de l'élimination des charges, pour conserver sa mise en forme et éviter

un effondrement de la structure poreuse (précurseur infusible). Cependant, il doit conserver une certaine réactivité pour pouvoir absorber les contraintes subies jusqu'à la fin de la pyrolyse [74], [85], [211], [242], [243].

Ce traitement thermique est relativement long car les vitesses de chauffe doivent rester faibles, notamment dans le domaine de température où les charges organiques se dégradent massivement ; il est d'ailleurs préférable d'effectuer un palier autour de cette température. En effet, cela permet de limiter les contraintes (et donc les fissures) provoquées par la volatilisation de la grande quantité de gaz de décomposition de cette phase sacrificielle (auxquels s'ajoutent les gaz inhérent à la transformation du précurseur en céramique) en étalant la formation de gaz sur plus de temps [85], [143], [166], [168], [242]. Le traitement thermique appliqué a donc été optimisé après quelques essais initiaux.

Le programme est le suivant : la montée en température s'effectue à une vitesse de 0,5°C.min^{-1}, un palier de 2 h est réalisé à 450°C puis un second, de 2 h également, à 1000°C (température finale de pyrolyse), enfin, le refroidissement jusqu'à la température ambiante s'effectue avec une vitesse de 1°C.min^{-1}. En effet, nous avons observé qu'une vitesse de montée de 1°C.min^{-1} était trop élevée pour limiter l'apparition de contraintes supplémentaires dans la pièce. Le palier à 450°C permet de s'assurer de la dégradation totale du PMMA ainsi que de la réticulation complète du précurseur, avant le début de sa minéralisation. La pyrolyse des mousses de SiBC est effectuée sous argon et celle des mousses SiBCN et SiAlCN sous azote.

Enfin la notation des mousses est la suivante : précurseur polymérique/charge sacrificielle employée = X/Y - température de pressage - masse appliquée lors du pressage ; X et Y représentant le rapport massique du précurseur et de la charge, respectivement. Par exemple une mousse issue du PSZB3,75, produite avec le PMMA300µ comme charge sacrificielle, dont le rapport massique est de 20/80 et pressée à 120°C sous 1 T sera notée : PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80 - 120°C - 1T. Cela dit, généralement un seul facteur est modifié, par partie de ce manuscrit (comme par exemple le rapport massique des constituants), les différentes mousses seront alors seulement désignées *via* ce paramètre, par souci de simplicité. Les autres paramètres, fixes, seront bien sûr indiqués en début de partie, d'autant plus si le protocole standard est modifié.

B-2. Essais préliminaires - PMMA25µ

B-2-1. PCSB + PMMA25µ

L'élaboration de mousses SiBC par pressage du mélange PCSB + PMMA25µ a déjà été démontrée dans le cadre de la thèse de Charlotte Durif [248].

A titre d'information, les mousses PCSB/PMMA25µ sont obtenues par pressage du mélange PCSB + PMMA25µ à 120°C sous 74 MPa (1 T) [248]. Les **figures V.19 et V.20** présentent respectivement, un cliché MEB ainsi que les résultats de porosimétrie mercure d'une mousse de ce type (rapport massique 20/80), après pyrolyse à 1000°C. Ces mousses présentent des pores sphériques

d'environ 15 à 20 µm de diamètre (cliché MEB) dont les fenêtres (interconnexion de deux cellules poreuses) ont des dimensions variées, d'environ 10 à 4 µm de diamètre, comme on peut le voir sur la courbe différentielle d'intrusion de mercure. Leur taux de porosité est de 71,8 % et leur volume poreux est de 1,41 $mL.g^{-1}$.

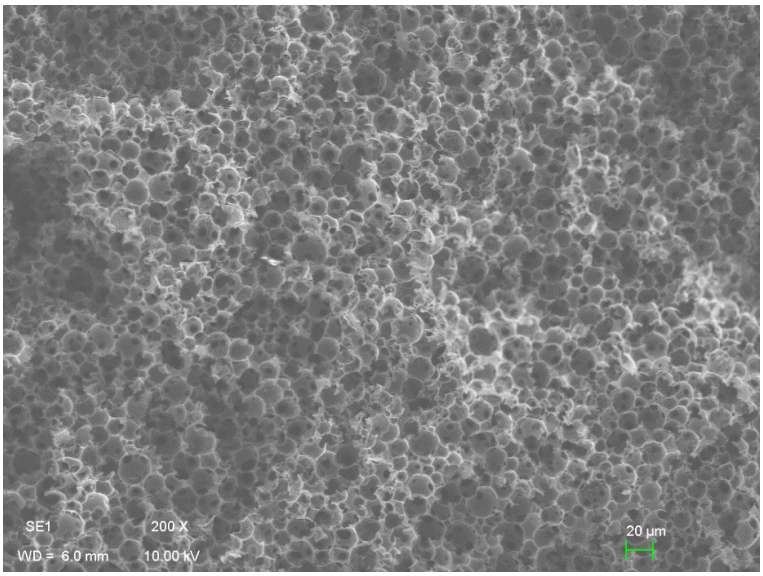


Figure V.19 : Cliché MEB d'une mousse PCSB/PMMA25µ = 20/80 - 120°C - 1T, grossissement x200.

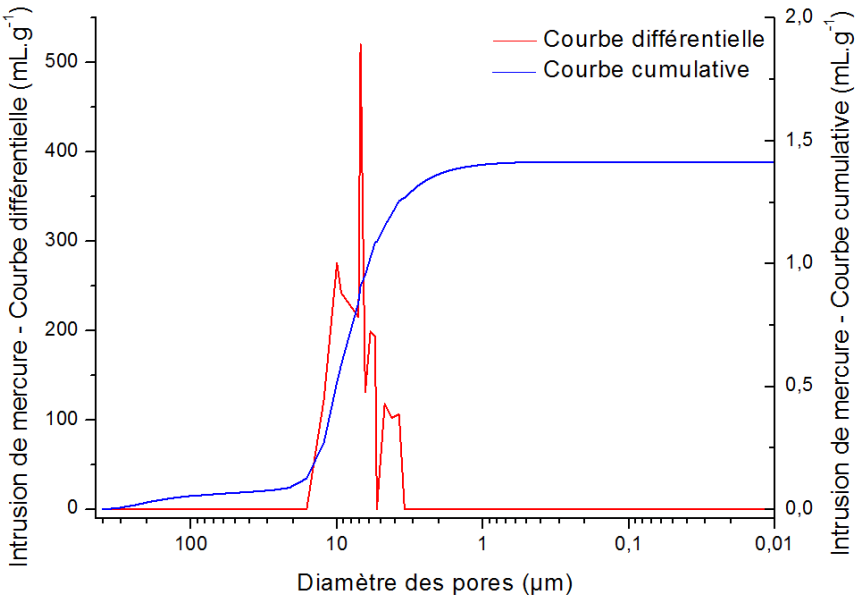


Figure V.20 : Courbes de porosimétrie Hg de mousses PCSB/PMMA25µ = 20/80 - 120°C - 1T.

B-2-2. PMBEZ + PMMA25µ

En raison de sa perte de masse conséquente (de l'ordre de 60 %) et de l'augmentation importante de la densité à l'issue de la pyrolyse, le précurseur PMEBZ conduit, la plupart du temps, à des mousses Si-B-C-N fissurées à la sortie du four ou présentant un aspect concave. En

effet, des retraits volumiques de 70 à 85 % ont ainsi été mesurés sur les mousses, à l'issue de la pyrolyse. Cette perte de la mise en forme à l'issue de la pyrolyse a été observée sur une large plage de paramètres expérimentaux (rapports de 10/90 à 30/70 et températures de pressage de 30 à 130°C, pression de 74 MPa) ; certaines de ces pastilles déformées sont présentées à la **figure V.21**. Par conséquent, notre étude ne s'est pas poursuivie avec ce précurseur.

Figure V.21 : Photographie de mousses déformées issues du PMEBZ : a) Mousse concave et b) Mousses explosées.

B-2-3. PSZBX + PMMA25µ

Étant donné les essais infructueux conduits à partir du précurseur PMEBZ, nous nous sommes consacrés à l'étude de la deuxième catégorie de précurseurs SiBCN, les polymères PSZB5, PSZB3,75 et PSZB2,5. Cependant, les mousses produites avec ces derniers dans les mêmes conditions de pressage et de préparation que le PMEBZ, en présence de PMMA25µ, se sont avérées très friables ; même en augmentant la température de pressage à 140°C sous une pression de 74 MPa, il ne nous a pas été possible de produire de mousses de qualité suffisante.

Les particules de ces précurseurs, difficiles à broyer manuellement, présentent une taille bien supérieure à celle du PMMA25µ empêchant une compaction optimale, un mélange homogène des deux phases et une réticulation inter-particulaire suffisante. Ces précurseurs ont donc été broyés mécaniquement (voir **Annexe**), malgré cela, la répartition des deux phases de ces composites (précurseur et PMMA25µ) n'est pas homogène, menant à la formation de grandes porosités (agglomérats de PMMA25µ) et de déformations sphériques, non interconnectées, à la surface des particules de céramique, à l'issue de la pyrolyse.

Il semblerait donc que le degré de réticulation très élevé de ce polymère ne permette pas une déformation plastique suffisante dans les domaines de température et de pression qui ont été appliqués pour le pressage du précurseur PMEBZ. Il est également probable que la différence de dimension entre les charges sacrificielles et les particules de précurseur, même après broyage, limite l'obtention d'un cru homogène après pressage.

Nous avons cependant obtenu des mousses d'une qualité suffisante en augmentant la pression, à la température de pressage qui a donné les meilleurs résultats (non montrés) sous une pression de 74 MPa : 120°C. Le PSZB3,75 a donc été mélangé au PMMA25µ selon un rapport massique de 20/80 avant un pressage à 120°C à une pression de 370 MPa (équivalent à une masse de 5 T). Cette mousse est présentée à la **figure V.22**.

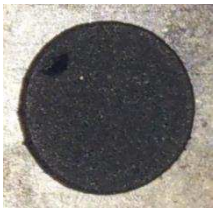


Figure V.22 : Photographie de la mousse PSZB3,75/PMMA25µ = 20/80 - 120°C - 5T, après pyrolyse.

Les clichés MEB (**figure V.23**) de la pièce obtenue après pyrolyse montrent que la porosité est répartie de façon homogène dans le volume du matériau. Cependant, ici encore, le PMMA25µ ne fait que déformer la surface des grains de polymère et les pores observés ne résultent que de l'élimination d'agglomérats de PMMA25µ, de diverses tailles. De ce fait, les pores obtenus ne présentent pas une taille homogène et il en va de même pour les interconnexions qu'ils forment.

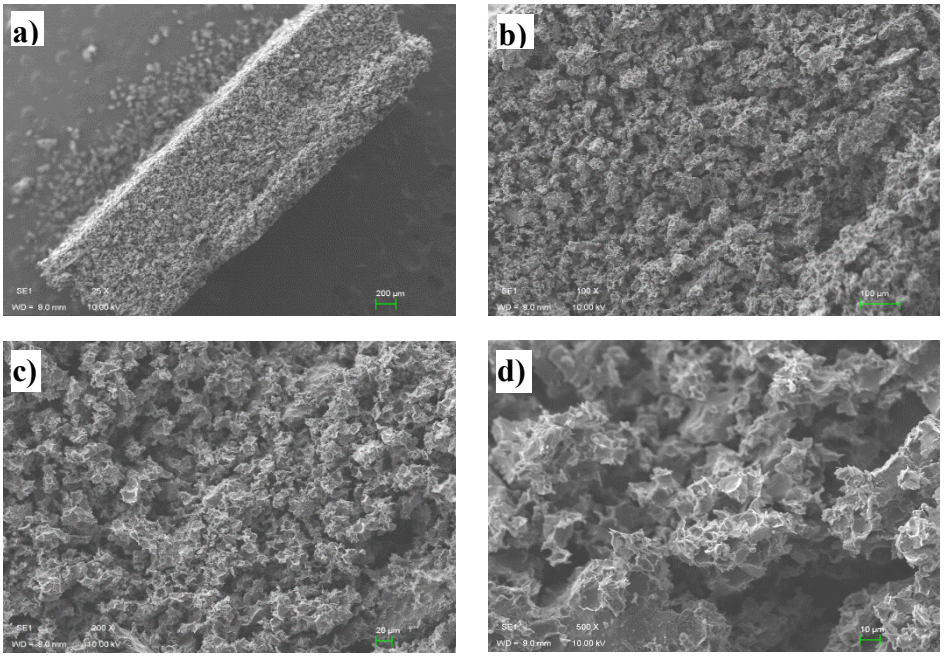


Figure V.23 : Clichés MEB de la tranche de la mousse PSZB3,75/PMMA25µ = 20/80 - 120°C - 5T : a) Grossissement x25, b) Grossissement x100, c) Grossissement x200 et d) Grossissement x500.

B-2-4. PSZAlX + PMMA25µ et PMVAZ + PMMA25µ

De l'étude du système Si-Al-C-N, il ressort que les précurseurs décrits dans la **partie V.A-3** ne sont pas adaptés à l'élaboration de mousses micro-cellulaires. Bien qu'il soit possible d'appliquer un pressage à chaud sur ces polymères, la pyrolyse a systématiquement conduit à l'effondrement de la pièce produite (et ce, même avec le PMMA300µ), comme on peut le voir sur la **figure V.24**.

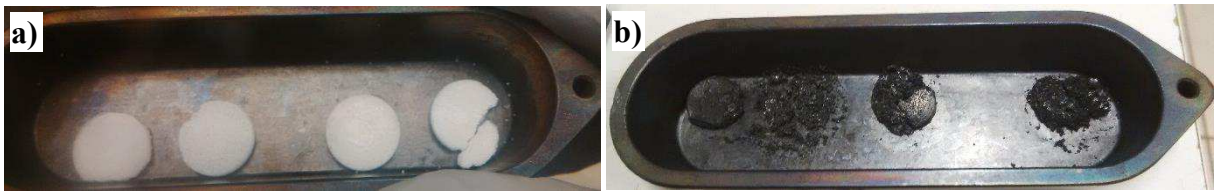


Figure V.24 : Photographie de mousses issues du PSZAl2,5 : a) Avant pyrolyse (précurseur + PMMA) et b) A l'issue de la pyrolyse.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons donc élaborer des mousses à partir des précurseurs SiBC, *i.e.* PCSB et SiBCN, *i.e.* PSZB3.75, en utilisant les billes de PMMA300µ.

B-3. Mousses élaborées avec le PMMA300µ

L'application visée dans ces travaux nécessite un support présentant de grands pores afin d'assurer l'activation du photo-catalyseur. Les polymères sélectionnés dans l'étude précédente ont donc été mélangés aux billes PMMA300µ pour élaborer des mousses à porosité plus importante, après pressage à chaud et pyrolyse.

B-3-1. PCSB + PMMA300µ

Divers rapports massiques précurseur/PMMA300µ ont été étudiés avec le PCSB. La température et la pression appliquées lors du pressage ont été fixées à 120°C et 74 MPa respectivement, selon les données issues de la thèse de Charlotte Durif [248] et l'étude préliminaire avec le PMMA25µ. La **figure V.25** présente les clichés MEB de ces mousses, obtenues avec un rapport de 10/90 à 50/50.

Toutes ces mousses SiBC présentent des pores répartis de façon homogène dans le volume, indiquant qu'un mélange manuel des différents composants est suffisant. La morphologie sphérique de la charge sacrificielle est bien conservée et la surface des mousses est très ouverte (de nombreux pores débouchent en surface). Enfin les parois sont denses, relativement lisses et épaisses.

D'après ces clichés MEB, la taille des pores est assez régulière et la majeure partie d'entre eux présente des connexions sphériques avec les pores voisins (fenêtres).

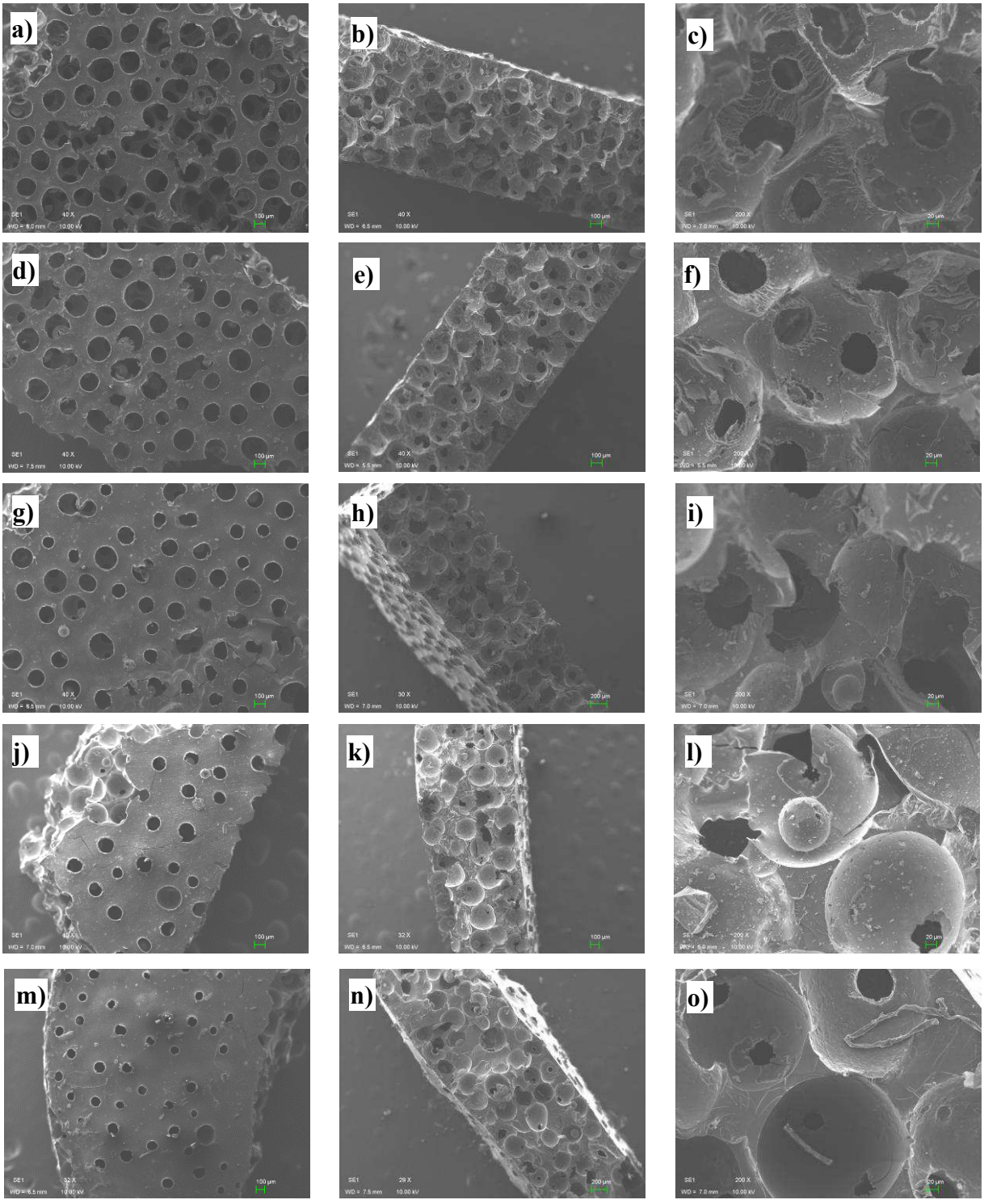


Figure V.25 : Clichés MEB de mousses PCSB/PMMA300µ - 120°C - 1T avec différents rapports massiques, de gauche à droite : surface puis tranche à un grossissement d'environ x40, la dernière est un cliché de la tranche à un grossissement de x200. a) à c) 10/90, d) à f) 20/80, g) à i) 30/70, j) à l) 40/60 et m) à o) 50/50.

Le **tableau V.1** présente les mesures de la taille des pores et des fenêtres, de ces différentes mousses, à partir des clichés MEB (30 à 115 mesures). La taille des pores (240 à 280 µm) correspond à ce qui peut être attendu avec l'emploi du PMMA300µ compte tenu du retrait volumique lors de la céramisation.

En toute logique, on observe que le nombre et la taille des fenêtres diminuent clairement avec l'augmentation de la teneur en précurseur, ce qui équivaut à une augmentation de la proportion de pores fermés. Plus la teneur en précurseur polymérique est élevée, plus les charges sacrificielles sont « diluées » dans les pastilles formées ; elles sont, de ce fait, moins en contact. De la même manière, la surface de ces mousses moins poreuses (haute teneur en précurseur) est moins ouverte.

En ce qui concerne la tenue à la manipulation, elle augmente sensiblement avec la teneur en précurseur.

Mousse (rapports)	Diamètre des pores (µm)				Diamètre des fenêtres (µm)			
	Tailles mesurées	Moyenne	Médiane	Mode	Tailles mesurées	Moyenne	Médiane	Mode
10/90	201-365,5	279,5	275	≈ 270	40,5-247	124	125,5	≈ 128
20/80	176,5-340,5	241	234	≈ 224	32-155,5	83,5	81	≈ 70
30/70	204-332	270,5	276	≈ 273	22-165	80,5	82	≈ 85
40/60	144,5-320	264	268	≈ 268	26,5-119,5	58	54,5	≈ 54
50/50	222,5-368	273	272	≈ 281	19-186,5	61	46	≈ 42

Tableau V.1 : Diamètres des pores et des fenêtres des mousses PCSB/PMMA300µ - 120°C - 1T, mesurés sur les clichés MEB.

Peu de fissures sont observées ; bien qu'elles puissent provenir de l'étape de découpe des pastilles pour l'observation MEB, leur nombre semble légèrement augmenter avec la quantité de précurseur employé pour la production des mousses. Avec seulement 10 %m de précurseur, la mousse formée est un peu fragile en raison d'un haut taux de porosité. A partir de 40 %m de précurseur, les pastilles sont quelque peu boursouflées (**figures V.25j, V.25k, V.25m et V.25n**). Cet effet est lié à la volatilisation de gaz durant la transformation en céramique. En effet, la quantité de gaz, issus du précurseur, à évacuer est supérieure dans ces pastilles et le chemin d'évacuation formé par les pores (issus de la dégradation du PMMA) est moins efficace (pores moins nombreux et moins interconnectés) ; il en résulte une accumulation de contraintes néfaste à la mise en forme. ***En revanche, la taille supérieure de ces charges sacrificielles ne provoque pas une fissuration critique (par augmentation des contraintes provoquées par leur élimination lors de la pyrolyse), ce qui est très encourageant.***

Ces mousses mesurent en moyenne 9,7 mm de diamètre pour une épaisseur de 1,3 mm. Selon le rapport massique fixé, elles présentent une masse de 24 à 90 mg. Ces mousses présentent toutes un retrait volumique de l'ordre de 55 %v. Une anisotropie des retraits linéaires sur le diamètre et sur l'épaisseur est observée (25 et 8,5 % respectivement), elle provient du pressage uniaxial [139].

Nous avons sélectionné les mousses élaborées à partir des rapports massiques de 20/80 et 30/70 pour les utiliser en tant que support photo-catalytique ; nous avons donc poursuivi les caractérisations de ces dernières. En effet, elles présentent une belle morphologie de pores et ceux-ci sont hautement interconnectés. Cela forme un réseau de larges pores ouverts, dans la masse de la mousse, qui débouche grandement en surface, indispensable pour l'application visée. De plus, leur tenue à la manipulation est très bonne.

La **figure V.26** présente une photographie d'une mousse SiBC : PCSB/PMMA300µ = 20/80 - 120°C - 1T.

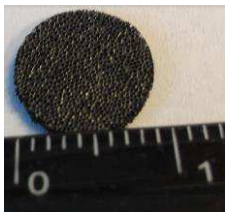


Figure V.26 : Photographie d'une mousse céramique de SiBC : PCSB/PMMA300µ = 20/80 - 120°C - 1T.

Les mousses avec un rapport de 20/80 pèsent environ 40 mg et 60 mg pour les 30/70 ; cela équivaut à une perte massique de l'ordre de 20 %m pour le précurseur, quel que soit le rapport employé. Cette perte de masse est supérieure à ce qui est observé par ATG (environ 10 %m - voir **figure V.3**), car les programmes de ces deux traitements thermiques (ATG et pyrolyse) sont différents. Lors de la pyrolyse, les réactions de réticulation et de minéralisation s'effectuent de façon plus complète. En effet, il a été montré que la vitesse de chauffe ou la présence éventuelle de paliers de température modifiaient les aspects cinétiques inhérents à la transformation en céramique (vitesse de réaction, temps d'incubation de la cristallisation, vitesse de diffusion des gaz produits…) [3], [5], [37], [38], [91], [121]. Cela est également vérifié en fonction de la forme du polymère au cours de sa transformation en céramique (pièce dense ou poreuse, poudre…) et donc de la surface exposée [60], [104], [181], [183], [217], [256]. Ces aspects cinétiques de la pyrolyse impactent, de manière plus ou moins importante, le rendement céramique, la composition et la microstructure de la céramique finale [6], [31], [37], [49], [57], [60], [61], [64], [70], [79], [84], [86], [89]–[91], [138], [150], [181], [183], [217], [223], [256].

La **figure V.27**, ci-dessous, présente les résultats de mesure de porosimétrie par intrusion de mercure, des mousses obtenues avec un rapport massique de 20/80. ***Le diamètre des fenêtres de ces mousses est élevé : entre 50 et 300 µm avec quelques fenêtres plus petites (minimum 7 µm). Le diamètre médian des fenêtres est d'environ 128 µm*** ; cela est légèrement plus élevé que ce qui est observé sur les clichés MEB (mesures sur une petite portion d'une pastille donc moins représentative de la mousse entière). ***La porosimétrie par intrusion de mercure délivre un taux de porosité de 78,8 % (en accord avec ce qui est attendu) et le volume poreux s'élève à 1,55 mL.g^{-1}. La mousse présente une densité relative de 0,51 et cette céramique SiBC a une densité squelettique de 2,41.*** Des mesures de pycnométrie hélium ont confirmé ces résultats de densité squelettique, on obtient, par cette mesure, une masse volumique de 2,44 g.cm^{-3}.

D'après la courbe cumulative, on observe que la majeure partie du volume poreux est fournie par les cellules issues de l'élimination du PMMA300µ (interconnexions d'un diamètre de 150 à 90 µm).

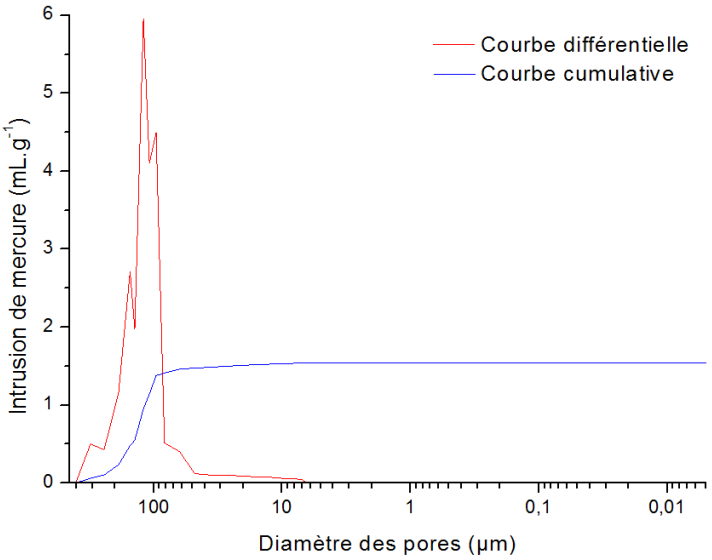


Figure V.27 : Courbes de porosimétrie Hg des mousses PCSB/PMMA300µ = 20/80 - 120°C - 1T.

La surface spécifique B.E.T de ces mousses (20/80 et 30/70) a été mesurée par la méthode « un point ». On obtient des valeurs de 9 ± 0,9 $m^2.g^{-1}$ et 5 ± 0,9 $m^2.g^{-1}$ pour les mousses en 20/80 et 30/70 respectivement.

Quelques tests de compression ont été réalisés sur ces mousses afin d'évaluer leur tenue mécanique. Cependant, ces résultats ne sont que des estimations de la résistance à la compression et du module élastique, des différentes mousses réalisées au cours de ces travaux, permettant principalement leur comparaison. A titre d'exemple, une courbe de mesure de la résistance à la compression est présentée en **Annexe**.

En effet, le nombre de mousses adaptées à ces mesures inhabituelles (matériaux céramiques poreux) est relativement modéré (de 3 à 11 selon le type de mousse). Par ailleurs, les essais standards de compression se font généralement avec des éprouvettes d'au moins 1 cm de haut pour observer une fracture suffisamment éloignée de la sollicitation mécanique [168] ; nos mousses présentent une épaisseur de l'ordre de 1,5 mm. Enfin, les faces des pastilles ne sont pas toujours strictement parallèles et leurs dimensions ne permettent pas un polissage adéquat. Des erreurs de mesure (ainsi que des écarts-types élevés) concernant la résistance à la compression calculée (= force de rupture / surface sollicitée) et le module élastique peuvent donc apparaître car la surface sur laquelle la force est réellement appliquée ne peut être déterminée avec précision. Il est important de noter que la surface étant le plus souvent surestimée, la résistance à la compression obtenue est très certainement inférieure à la résistance réelle de la pièce.

Nous avons déterminé des valeurs de résistance à la compression et des modules d'élasticité de l'ordre de 4,92 MPa (11 mesures, écart-type de 1,01 MPa) et un module élastique de 14,03 MPa (écart-type de 1,45 MPa) respectivement pour les mousses PCSB/PMMA300µ = 20/80 - 120°C - 1T

et de 18,09 MPa (3 mesures, écart-type de 0,88 MPa) et de 20,82 MPa (écart-type de 3,22 MPa) respectivement pour les mêmes mousses avec un rapport de 30/70.

Ces valeurs de résistance à la compression relativement élevées sont comparables, à taux de porosité similaires, à ce qui se fait de mieux dans le système Si-O-C [55], [165], [166], [195], [207], [237]***. A notre connaissance, de telles valeurs n'ont jamais été reportées pour ce système céramique Si-B-C. D'autant plus que ces mousses présentent des pores de très grande dimensions et qu'il est généralement observé que l'augmentation de la taille des pores engendre une forte diminution des propriétés mécaniques*** [85], [168], [242]***.***

La stabilité thermique des mousses PCSB/PMMA300µ = 20/80 - 120°C - 1T, pyrolysées à 1000°C sous argon, a été investiguée par analyse thermogravimétrique jusqu'à 1500°C. La structure poreuse de ces pièces engendre une augmentation de la surface exposée du matériau, ce qui altère la stabilité thermique favorisant les réactions de décomposition [61], [84], [130], [152], [207]. Malgré cela, comme on peut le voir sur la **figure V.28**, cette mousse ne présente qu'une perte massique de 3,25 % à 1500°C.

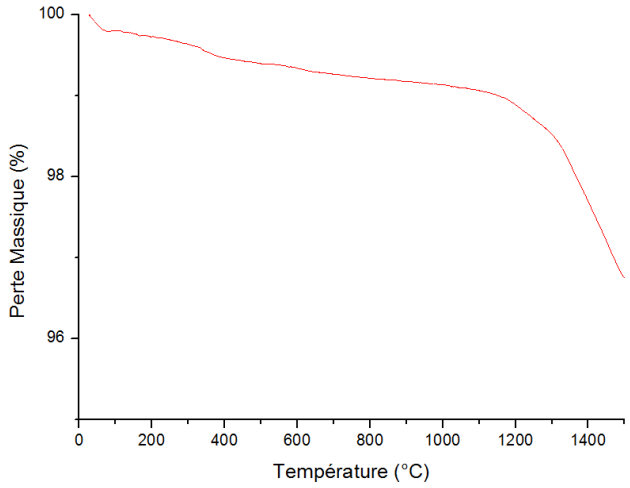


Figure V.28 : Courbe ATG HT d'une mousse de SiBC : PCSB/PMMA300µ = 20/80 - 120°C - 1T.

B-3-2. PSZB3,75 + PMMA300µ

Ayant identifié que les rapports massiques 20/80 et 30/70 étaient les plus probants pour la synthèse de mousses macro-cellulaires à partir de PCSB, ils ont été repris comme base pour la synthèse de mousses à partir de PSZB3,75 en employant le PMMA300µ. De même, une température de 120°C et une charge de 1T (74 MPa) ont été reprises. En effet, une température de 120°C a été déterminée, lors de l'étude préliminaire avec le PMMA25µ, comme étant la température optimale de pressage de ce précurseur PSZB3,75. En ce qui concerne la pression appliquée, une charge de 5T (370 MPa), ayant donné les meilleurs résultats avec le PMMA25µ, s'est avéré inadaptée pour la production de mousses avec le PMMA300µ. En effet, ces composites, alors trop densifiées, explosent durant la pyrolyse ; une pression de 74 MPa s'est, en revanche, avérée suffisante avec ces charges

sacrificielles d'une taille supérieure. La caractérisation des mousses obtenues est présentée dans cette partie.

La **figure V.29** présente une photographie d'une mousse SiBCN : PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70 - 120°C - 1T.

Figure V.29 : Photographie d'une mousse céramique de SiBCN : PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70 - 120°C - 1T.

La **figure V.30** présente les clichés MEB de ces mousses SiBCN (PSZB3,75/PMMA300µ - 120°C - 1T) fabriquées avec des rapports massiques de 20/80 et 30/70. ***Ces mousses présentent également des pores répartis de façon homogène que ce soit le long du diamètre ou sur l'épaisseur de la mousse. La morphologie sphérique des pores est relativement bien conservée et beaucoup de fenêtres (interconnexions) sont observables. De même, la surface des mousses est très ouverte et les parois sont denses, lisses et épaisses.***

Cependant, la texturation est légèrement torturée, par rapport aux mousses homologues en PCSB (particulièrement pour le rapport 20/80) ; cela est probablement dû à la perte massique supérieure constatée pour le PSZB3,75 (de l'ordre de 25 %m contre 20 %m pour les mousses de PCSB). En revanche, leur retrait volumique, à l'issue de la pyrolyse, n'est que de l'ordre de 40 %v, contre environ 55 %v pour les mousses en PCSB. De ce fait, ces mousses doivent présenter une densité squelettique plus faible, confirmée par la mesure de porosimétrie par intrusion de mercure, présentée plus bas. Le retrait linéaire sur le diamètre est d'environ 21 % et de l'ordre de 10 % sur l'épaisseur (anisotropie également due au pressage uniaxial), quel que soit le rapport massique employé.

Les mousses obtenues ont un diamètre d'environ 10,5 mm ; les masses des mousses avec un rapport de 20/80 et de 30/70 sont de l'ordre de 37 et 56 mg, pour une épaisseur moyenne de 1,4 et 1,6 mm, respectivement.

Avec peu de fissures, ces mousses présentent une très bonne tenue à la manipulation, légèrement plus faible que celle des mousses homologues issues du PCSB, particulièrement pour le rapport 20/80. Les mousses produites avec un rapport de 30/70 présentent une meilleure tenue.

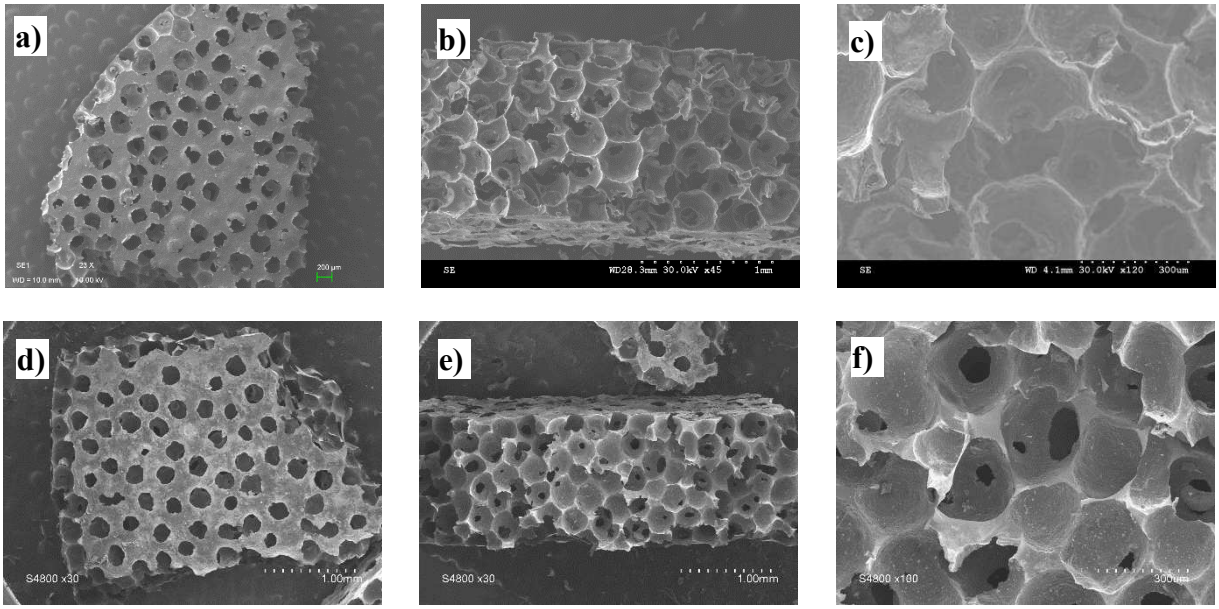


Figure V.30 : Clichés MEB de mousses PSZB3,75/PMMA300µ - 120°C - 1T avec différents rapports massiques, de gauche à droite : surface puis deux clichés de la tranche. a) à c) 20/80, grossissement x23, x45 et x120 respectivement, et d) à f) 30/70, grossissement x30, x30 et x100 respectivement.

Le **tableau V.2** donne la taille des pores et des fenêtres, de ces mousses, mesurées à partir des clichés MEB (55 à 85 mesures). On observe là encore une diminution de la taille des fenêtres avec l'augmentation de la quantité de précurseur. ***La taille moyenne des pores et des fenêtres est supérieure à ce qui est observé pour les mousses de PCSB du fait du plus faible retrait volumique.***

Mousse (rapport)	Diamètre des pores (µm)				Diamètre des fenêtres (µm)			
	Tailles mesurées	Moyenne	Médiane	Mode	Tailles mesurées	Moyenne	Médiane	Mode
20/80	218-389	301	296,5	≈ 290	26-199,5	95	96	≈ 77
30/70	205-354,5	293,5	292	≈ 302	18,5-189	88,6	82,5	≈ 70

Tableau V.2 : Diamètres des pores et des fenêtres des mousses PSZB3,75/PMMA300µ - 120°C - 1T, mesurés sur les clichés MEB.

Ces mousses ont été évaluées par porosimétrie mercure, les résultats sont présentés à **figure V.31** ci-après.

La porosimétrie relève des tailles de fenêtre relativement élevées, majoritairement comprises entre environ 300 et 80 µm pour le rapport 20/80 et jusqu'à 60 µm pour 30/70. Une faible quantité de fenêtres plus petites (jusqu'à 7 µm) est également présente. ***Le diamètre médian des fenêtres est de 127 et 102 µm pour les mousses de rapport massique 20/80 et 30/70 respectivement*** ; cela suit les tendances observées à partir des clichés MEB et le diamètre médian des mousses 20/80 est très proche des mousses équivalentes produites avec le PCSB (voir **partie V.B-3-1**).

Les mousses produites avec un rapport de 20/80 et 30/70 présentent un taux de porosité de 82,7 et 73,3 % respectivement, en accord avec la quantité de charge sacrificielle employée. Le taux de porosité des mousses 20/80 est légèrement supérieur à ce qui est observé pour les mousses SiBC.

Le volume poreux des mousses 20/80, également supérieur à leur homologue, s'élève à 1,95 mL.g^{-1} ; avec un rapport de 30/70, le volume poreux total est de 1,44 mL.g^{-1}. En observant les courbes d'intrusion cumulée, on remarque que la quasi-totalité du volume poreux est remplie en deux temps, pour ces mousses. La première moitié concerne les pores reliés par des fenêtres de 150 à 240 µm et 110 à 310 µm de diamètre, pour les mousses 20/80 et 30/70 respectivement. Le reste du volume poreux est constitué de pores reliés par des fenêtres de 90 à 150 µm et 80 à 110 µm de diamètre, respectivement pour les rapports 20/80 et 30/70.

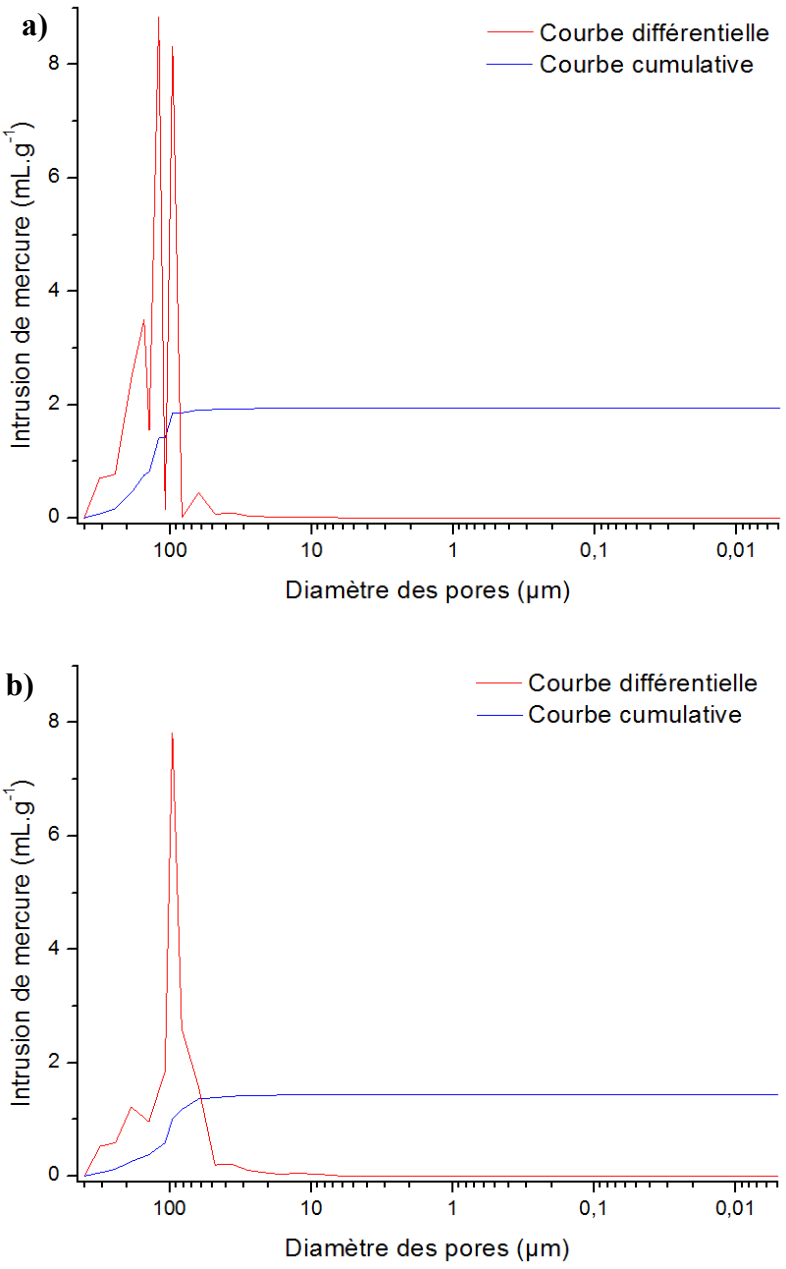


Figure V.31 : Courbes de porosimétrie Hg des mousses PSZB3,75/PMMA300µ - 120°C - 1T : a) Rapport 20/80 et b) Rapport 30/70.

La densité relative de ces mousses est de 0,42 et 0,51, pour les rapports 20/80 et 30/70 respectivement. La densité relative de la mousse issue d'un rapport 30/70 est la même que celle des mousses de PCSB obtenues avec un rapport de 20/80, malgré un taux de porosité supérieur de ces dernières. ***Cela s'explique par une densité squelettique inférieure des mousses issues du PSZB3,75 avec un rapport de 30/70, mesurée à 1,91 (contre 2,41 pour celles issues du PCSB).*** Cette densité squelettique a été confirmée par une mesure par pycnométrie hélium qui délivre également une masse volumique de 1,91 $g.cm^{-3}$. ***La densité squelettique des mousses de PSZB3,75, avec un rapport de 20/80, est mesurée à 1,94, par pycnométrie He, ce qui est du même ordre que ce qui a été observé pour l'autre mousse issue de ce précurseur.***

Les mousses PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70 - 120°C - 1T présentent une surface spécifique B.E.T. de 8,87 ± 0,96$m^2.g^{-1}$, ce qui, encore une fois, est plus proche des mousses PCSB/PMMA300µ avec un rapport de 20/80 que 30/70 (9,40 et 5,39 $m^2.g^{-1}$ respectivement).

Des tests de compression ont également été effectués sur ces mousses SiBCN (avec les mêmes inconvénients que ceux cités dans la **partie V.B-3-1**). ***Nous avons obtenu des valeurs de contrainte à la rupture en compression de 4,95 MPa (6 mesures, écart-type de 1,3 MPa) pour les mousses issues du rapport 30/70.*** Ici également, la valeur obtenue est très proche de celle des mousses SiBC PCSB/PMMA300µ = 20/80 - 120°C - 1T, à savoir, 5,57 MPa. Il est en effet connu que les propriétés mécaniques des mousses en céramique dépendent grandement de leur densité relative (voir **partie IV.E-1**) [55], [165], [166], [195], [207], [237], [242]. ***Les mousses SiBCN obtenues avec un rapport de 20/80 présentent une résistance à la compression plus faible : 1,40 MPa (4 mesures, écart-type de 0,33 MPa) confirmant la tenue inférieure, observée lors de la manipulation de ces mousses.***

En bilan, ces mousses produites à l'aide d'une charge sacrificielle d'un diamètre supérieur présentent une structure poreuse adaptée à une application comme support photo-catalytique.

Nous avons également souhaité investiguer la production de mousses à porosité mixte, à l'aide d'un mélange des deux types de charges sacrificielles employés dans ces travaux ; cela est présenté dans la partie suivante.

B-4. Mousses à porosité mixte

Une dernière voie expérimentée concerne la synthèse de mousses originales en employant un mélange des deux types de charges sacrificielles (jamais réalisé à ce jour, en voie solide, à notre connaissance). Nous avons donc produit différentes mousses « mixtes » à partir du PSCB et du PSZB3,75 en employant un mélange de PMMA25µ et de PMMA300µ ; ce qui permet d'ajuster plus

finement la structure poreuse ainsi que la surface spécifique de ces mousses. Ces mousses ont été observées au MEB. Les rapports massiques sont notés de la façon suivante : précurseur/PMMA25µ/PMMA300µ.

Quelques adaptations du protocole ont été nécessaire afins d'obtenir ces mousses à porosité « mixte ». D'une part, afin d'avoir un mélange à presser le plus homogène possible, le précurseur polymérique est d'abord mélangé au PMMA25µ, avant l'introduction du PMMA300µ. D'autre part, il est apparu qu'une durée de chauffage de 1h30, au lieu des 30 minutes habituelles, pour la production des pastilles avec le PSZB3,75, permettait de produire des mousses de meilleure qualité : tenue à la manipulation améliorée et répartition plus homogène du précurseur autour des charges.

B-4-1. PCSB + PMMA25µ + PMMA300µ

Différents rapports massiques PCSB/PMMA25µ/PMMA300µ ont été testés avec ce précurseur. Toutes les pastilles crues ont été obtenues par un pressage de 30 min à 120°C sous 74 MPa ; la pyrolyse a été effectuée selon le même programme que pour les mousses précédentes. Les clichés MEB de ces mousses sont rassemblés aux **figures V.32 à V.38**, selon leur rapport massique.

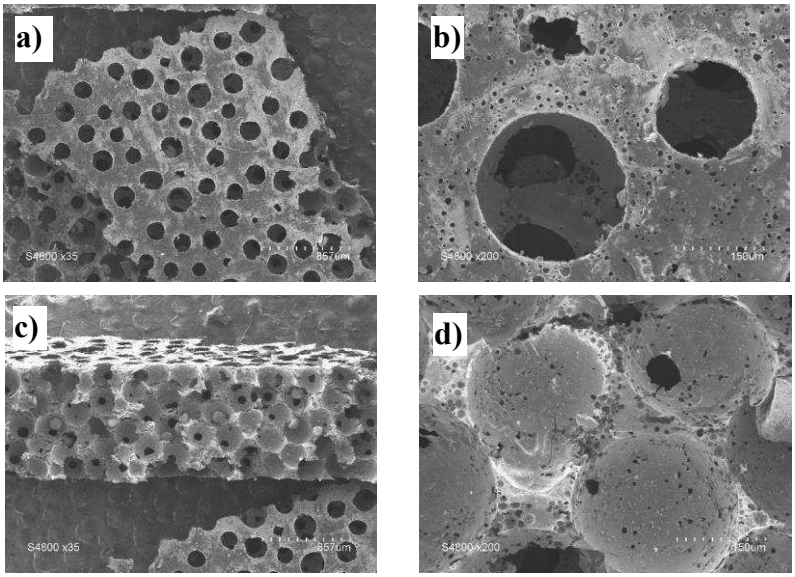


*Figure V.32 : Clichés MEB d'une mousse PCSB/PMMA25µ/PMMA300µ = **20/10/70** - 120°C - 1T : a) et b) Surface, grossissement x35 et x200 respectivement ; c) et d) Tranche, grossissement x35 et x200 respectivement.*

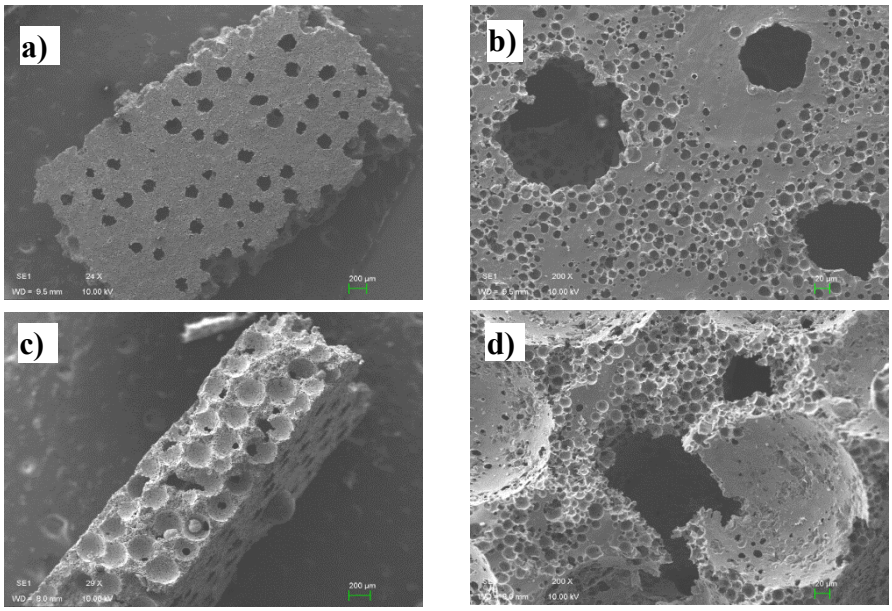


*Figure V.33 : Clichés MEB d'une mousse PCSB/PMMA25µ/PMMA300µ = **20/30/50** - 120°C - 1T : a) et b) Surface, grossissement x24 et x200 respectivement ; c) et d) Tranche, grossissement x29 et x200 respectivement.*

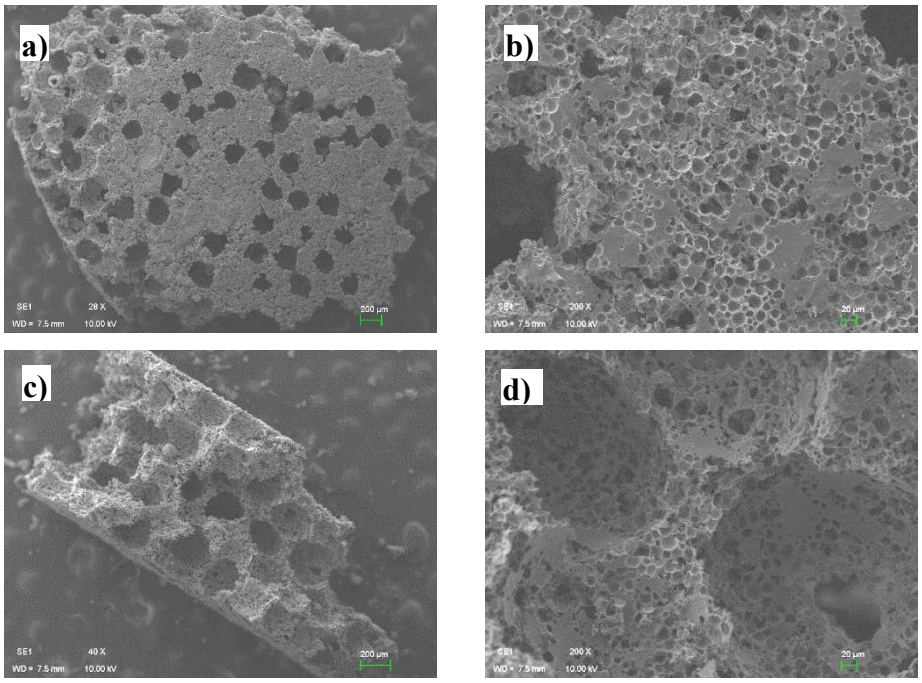


*Figure V.34 : Clichés MEB d'une mousse PCSB/PMMA25µ/PMMA300µ = **20/40/40** - 120°C - 1T : a) et b) Surface, grossissement x29 et x200 respectivement ; c) et d) Tranche, grossissement x40 et x200 respectivement.*

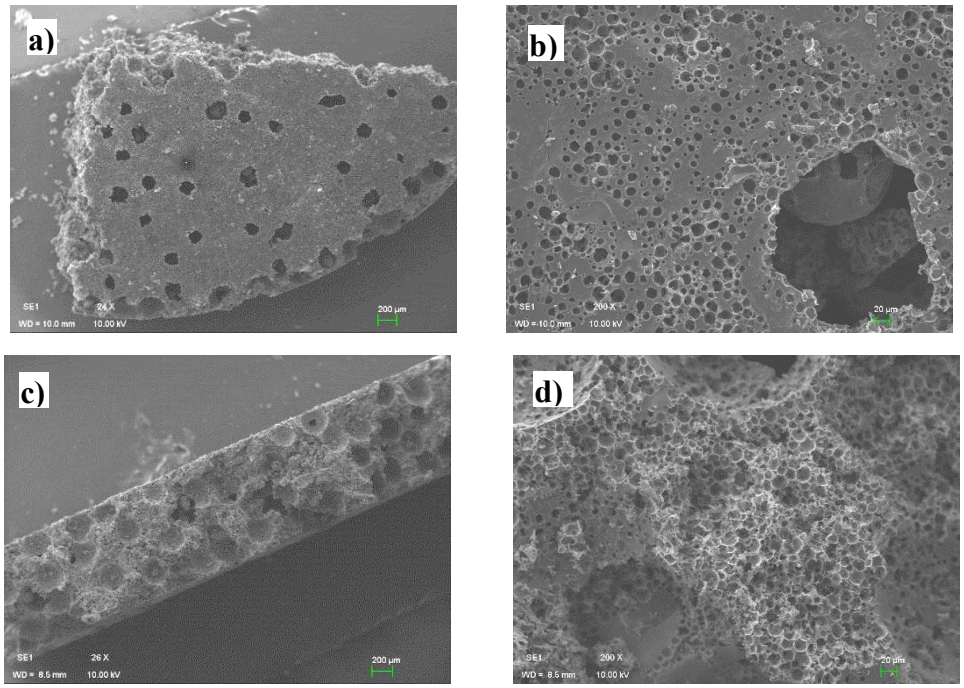


*Figure V.35 : Clichés MEB d'une mousse PCSB/PMMA25µ/PMMA300µ = **20/50/30** - 120°C - 1T : a) et b) Surface, grossissement x24 et x200 respectivement ; c) et d) Tranche, grossissement x26 et x200 respectivement.*

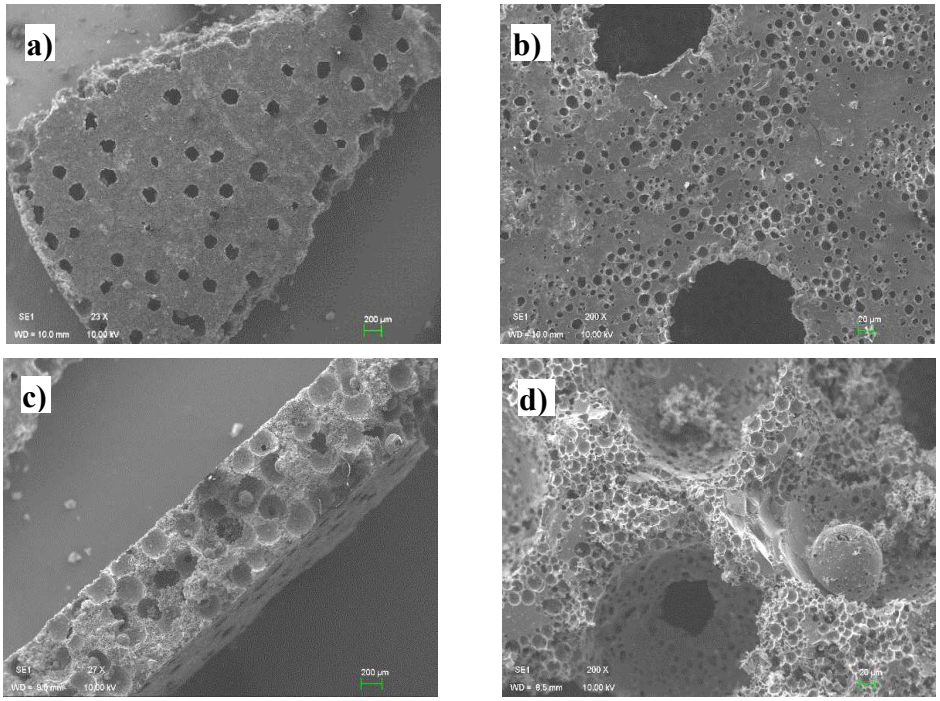


*Figure V.36 : Clichés MEB d'une mousse PCSB/PMMA25µ/PMMA300µ = **25/37,5/37,5** - 120°C - 1T : a) et b) Surface, grossissement x23 et x200 respectivement ; c) et d) Tranche, grossissement x27 et x200 respectivement.*

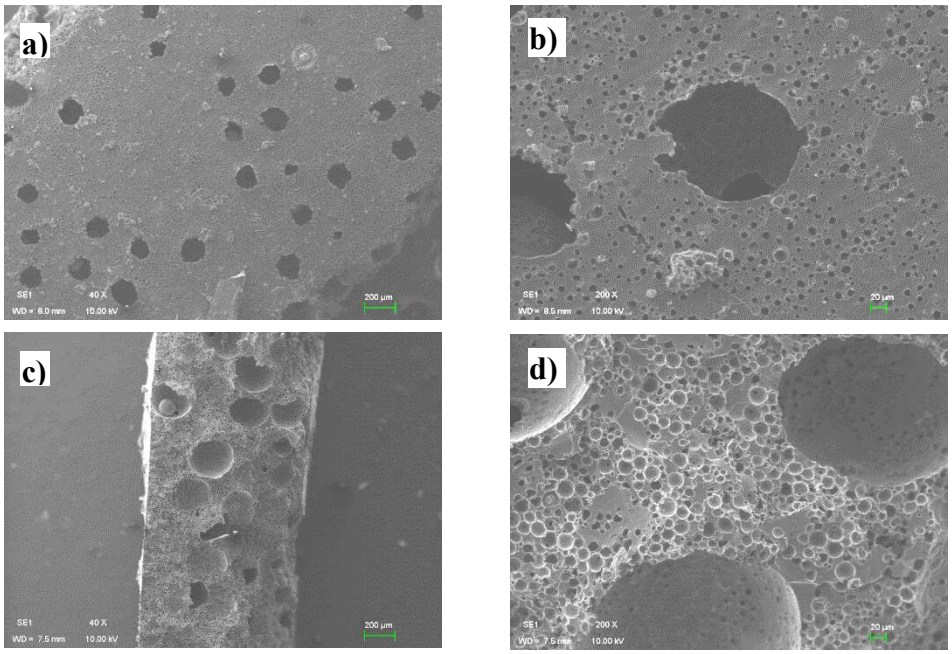


*Figure V.37 : Clichés MEB d'une mousse PCSB/PMMA25µ/PMMA300µ = **30/35/35** - 120°C - 1T : a) et b) Surface, grossissement x40 et x200 respectivement ; c) et d) Tranche, grossissement x40 et x200 respectivement.*

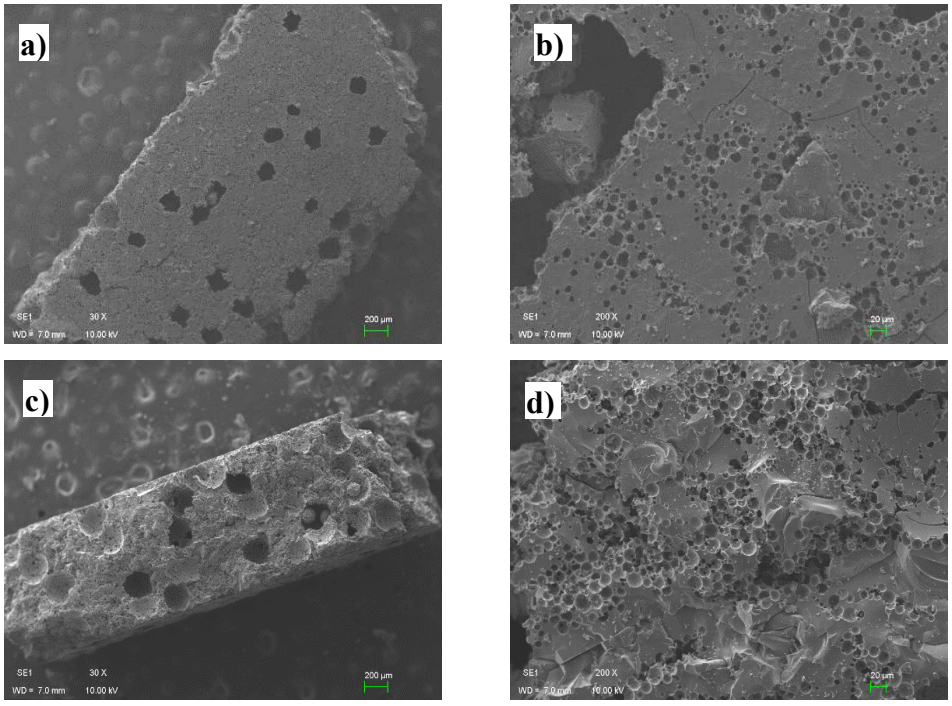


*Figure V.38 : Clichés MEB d'une mousse PCSB/PMMA25µ/PMMA300µ = **40/30/30** - 120°C - 1T : a) et b) Surface, grossissement x30 et x200 respectivement ; c) et d) Tranche, grossissement x30 et x200 respectivement.*

D'après ces clichés MEB, on observe que les mousses mixtes produites avec le PCSB peuvent présenter des structures poreuses très variées. En effet, il est possible d'obtenir :

- Des mousses présentant des pores larges et interconnectés, avec quelques inclusions sur la paroi des pores et dans les murs de la mousse, dues au PMMA25µ (mousse avec un rapport de 20/10/70 - figure V.32).

- Des mousses présentant, à l'inverse, de larges pores parsemés mais avec une pléiade de pores plus petits, répartis dans toute la mousse (mousses avec un rapport de 20/50/30 et de 40/30/30 - figures V.35 et V.38).

- Ou encore, un compromis, avec des mousses présentant un réseau de larges pores relativement bien connectés, avec tout de même de nombreux pores plus petits, au sein des murs de la mousses et dans les parois des larges pores (mousses avec un rapport de 20/30/50, 20/40/40, 25/37,5/37,5 et 30/35/35 - figures V.33, V.34, V.36 et V.37).

En observant ces différents clichés, on imagine aisément l'impact que peut avoir ces différentes structures poreuses sur la surface spécifique de ces mousses. De plus, les inclusions issues du PMMA25µ pourraient permettre une accroche plus importante d'un catalyseur sur ces supports par augmentation de la surface d'accroche et de la rugosité du support.

Les pores provenant du PMMA25µ et du PMMA300µ sont relativement bien répartis dans les différentes mousses comprenant 20 à 25 %m de précurseur. Pour des teneurs supérieures en précurseur, ce sont d'abord les pores du PMMA300µ qui souffrent d'une répartition moins homogène (mousse avec un rapport massique de 30/35/35). Ensuite, ce sont les pores issus du PMMA25µ qui se retrouvent mal répartis avec l'emploi d'une plus grande quantité de précurseur (rapport 40/30/30).

En toute logique, la surface des mousses est d'autant plus ouverte que la teneur en PMMA300µ est élevée.

Dans tous les cas la morphologie sphérique des deux types de charge sacrificielle est conservée.

Enfin, en ce qui concerne leur tenue à la manipulation, nous avons observé que plus la teneur en PMMA25µ augmente (pour une même teneur en précurseur), plus les mousses ont tendance à se fragiliser (fragilisation de leurs murs, alors très poreux). En revanche, plus la teneur en précurseur est élevée plus la mousse est solide et la mousse avec un rapport 40/30/30 a même été très difficile à découper pour l'observation MEB. Cependant, globalement, ces mousses présentent toutes une excellente tenue à la manipulation assurant une utilisation aisée de celles-ci.

B-4-2. PSZB3,75 + PMMA25µ + PMMA300µ

De la même manière, trois mousses « mixtes » ont été réalisées avec le PSZB3,75. A la différence de celles issues du PCSB, les pastilles crues de ce précurseur ont été pressées durant 1h30. Les clichés MEB de ces mousses sont présentés aux **figures V.39 à V.41**.

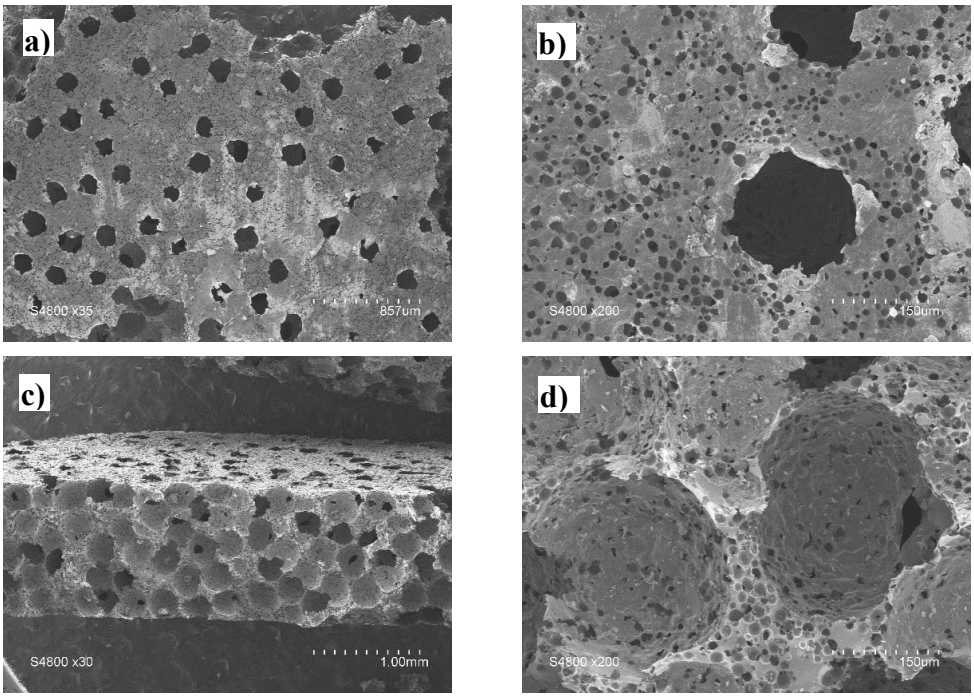


*Figure V.39 : Clichés MEB d'une mousse PSZB3,75/PMMA25µ/PMMA300µ = **20/20/60** - 120°C - 1T : a) et b) Surface, grossissement x35 et x200 respectivement ; c) et d) Tranche, grossissement x30 et x200 respectivement.*

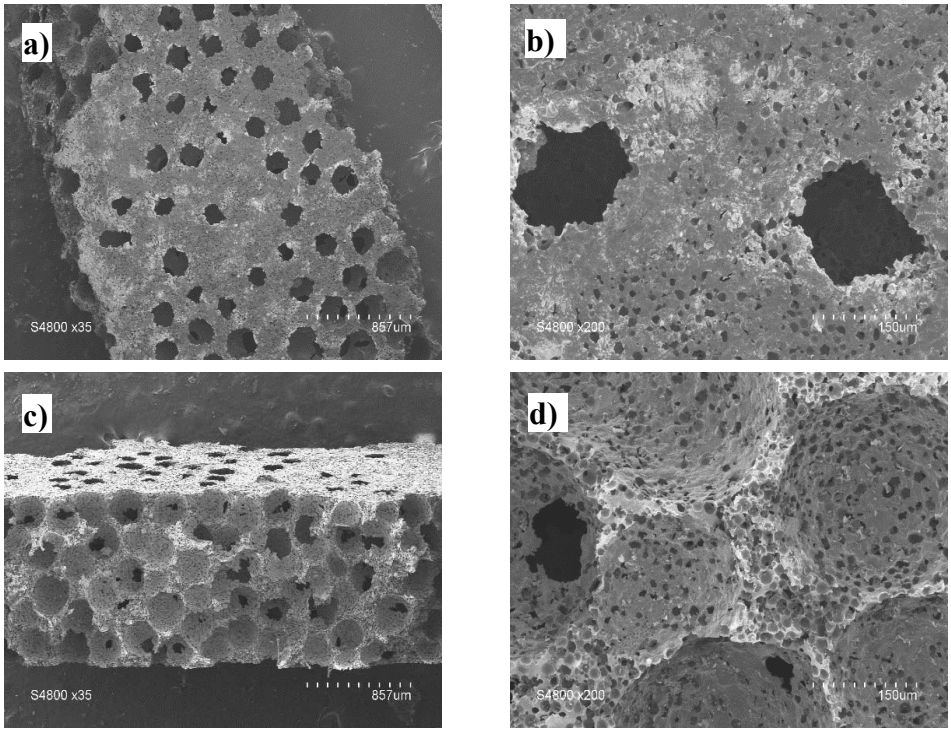


*Figure V.40 : Clichés MEB d'une mousse PSZB3,75/PMMA25µ/PMMA300µ = **20/30/50** - 120°C - 1T : a) et b) Surface, grossissement x35 et x200 respectivement ; c) et d) Tranche, grossissement x35 et x200 respectivement.*

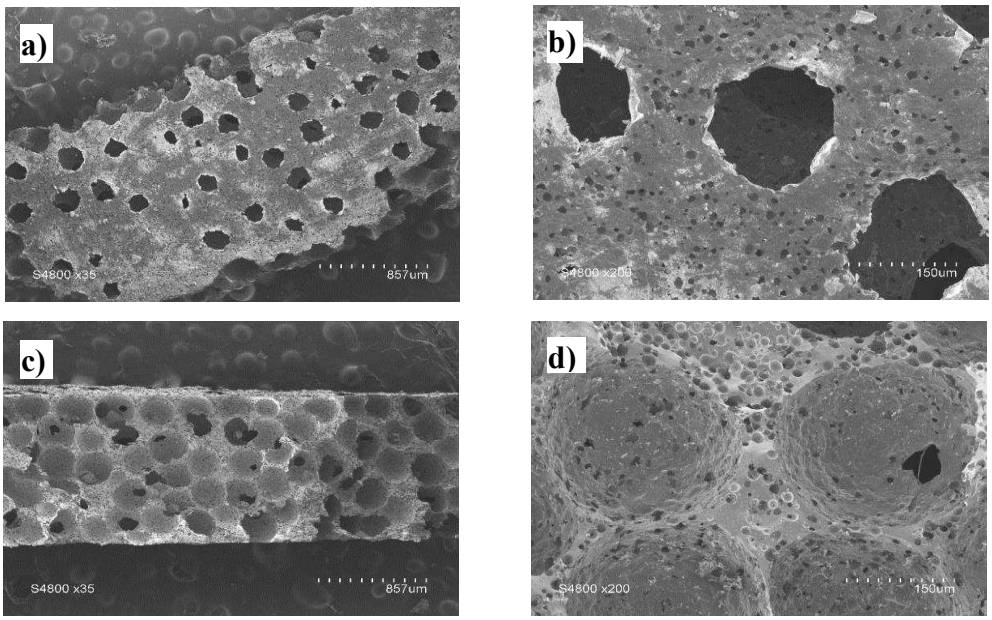


*Figure V.41 : Clichés MEB d'une mousse PSZB3,75/PMMA25µ/PMMA300µ = **30/20/50** - 120°C - 1T : a) et b) Surface, grossissement x35 et x200 respectivement ; c) et d) Tranche, grossissement x35 et x200 respectivement.*

Ces mousses présentent toutes un réseau relativement bien interconnecté de larges pores, qui sont parsemés de pores plus petits, issus de la décomposition du PMMA25µ. La répartition des deux types de porosité est homogène et la morphologie sphérique des charges est bien conservée. De surcroît, la surface de ces mousses est bien ouverte. Toutes ces mousses présentent une très bonne tenue à la manipulation. Ce type de mousse serait également bien adapté à une application en tant que support de photo-catalyseur. Nous n'avons réalisé que les mousses mixtes PSZB3,75/PMMA25µ/PMMA300µ présentées ci-dessus, mais l'obtention de mousses présentant de large pores isolés et de nombreux pores plus petits ou à l'inverse, quelques inclusions dans un réseau de large pores, comme ce qui a pu être produit avec le PCSB, semble tout à fait possible.

C. Conclusion

Ce chapitre a concerné la production de mousses céramiques par la voie des polymères précéramiques.

Plusieurs précurseurs solides, appartenant à différents systèmes céramiques (Si-B-C, Si-B-C-N et Si-Al-C-N), ont été investigués, à savoir :

- Le PCSB : un polycarbosilane commercial (AHPCS - allylhydridopolycarbosilane) modifié par du bore (voie polymérique).

- Le PMEBZ : un polyborosilazane synthétisé *via* la voie monomérique.

- Les PSZBX (X = 5, 3,75 ou 2,5) : un polysilazane commercial (HTT 1800) modifié par différents taux de bore ; ce qui correspond à une synthèse par la voie polymérique.

- Le PMVAZ : un polyaluminosilazane obtenue par la voie polymérique.

- Les PSZAlX (X = 5 ou 2,5) : un polysilazane commercial (HTT 1800) modifié par différents taux d'aluminium (voie polymérique).

Ces divers précurseurs polymériques, outre le fait de mener à différents systèmes céramiques (différents éléments présents), possèdent des structures polymériques (chaines linéaires, ramifiées, cycliques, longueur des chaines, degré de réticulation initial…) et des compositions (nature des substituants, réactivité latente…) distinctes, même lorsqu'ils appartiennent à un même système céramique. Ces divergences impactent les propriétés physico-chimiques du précurseur (températures de fusion, de transition vitreuse ou de ramollissement, température et possibilités de réticulation, plasticité, élasticité, teneur en groupement réactifs…) ainsi que, de ce fait, les mécanismes de transformation en céramique. Ces divergences mènent à des variations en termes de composition, de perte massique et de retrait volumique de la céramique finale. Cela impacte donc leur potentialité à être mis en forme *via* un procédé précis ainsi que les propriétés intrinsèques de la céramique obtenue et *a fortiori* celles de la pièce mise en forme.

Nous avons cependant démontré, dans cette partie, la faisabilité de produire de nombreuses mousses, présentant des structures poreuses variées, en utilisant certains de ces précurseurs précéramiques. Nous avons opté pour la stratégie des charges sacrificielles en voie solide car c'est une méthode simple et versatile ; elle est particulièrement adaptée à la synthèse de mousses, non-oxyde, résistantes et présentant de larges pores.

Quelques essais préliminaires ont montré la possibilité d'obtenir des mousses, selon le protocole déjà maîtrisé à l'IEM (pour d'autres précurseurs), en employant le PMMA25µ. Notamment dans le système Si-B-C-N en adaptant : la température de pressage, la masse appliquée, le programme de pyrolyse ou encore la méthode de broyage du précurseur. Ces mousses ne sont toutefois pas des supports potentiels de photo-catalyseurs car leur surface présente trop peu de pores pour permettre la diffusion du rayon lumineux, nécessaire à l'activation du photo-catalyseur. Elles constituent cependant de très bons candidats comme support de catalyseurs (généralement métalliques) pour des applications en catalyse hétérogène. Notamment pour des réactions nécessitant une température élevée, un transfert thermique efficace (réactions très exothermiques ou très endothermiques) ou des réactions dans un milieu chimique agressif (milieu oxydant, réducteur, pH élevé...). Citons, par exemple, le craquage et le reformage du pétrole, la production d'hydrogène, la synthèse de certains produits chimiques (méthanol, acide acrylique…) ou encore,, des systèmes basés sur la combustion catalytique (pots catalytiques, fours autonettoyants…) [2], [43], [61], [104], [167], [238], [245], [250], [257].

En effet, les céramiques non oxydes (SiCN notamment) se sont avérées très efficaces comme support catalytique, par rapport aux oxydes, tout particulièrement dans un environnement extrême [2], [31], [87], [257]. De plus, ces compositions du système Si-B-C-N sont très stables à haute température ; elles présentent, en outre, une résistance à la cristallisation, à la décomposition, au fluage et à l'oxydation [3],

[5], [58], [68], [69], [75], [96]–[101], [103], [250] ainsi que de bonnes propriétés mécaniques [68], [75], [81], [82] (**voir parties IV.A et IV.C**). Cela permet d'assurer le maintien de leur porosité et facilite les opérations de régénération du catalyseur, généralement réalisées par un traitement à haute température [43] (voir **partie II.C-2-7**). Par ailleurs, ces matériaux céramiques sont amorphes et composés de liaisons covalentes ce qui leur confère d'excellentes propriétés telles qu'une grande stabilité chimique, une très faible conductivité thermique, une haute résistance aux chocs thermiques ainsi qu'une faible densité squelettique [68], [74], [75], [82], [107]. Enfin, cette mise en forme assure une haute surface spécifique.

Nous avons produit des structures poreuses mieux adaptées à une application comme support de photo-catalyseur (en plus des applications catalytiques déjà citées) à l'aide de charges sacrificielles de plus grande taille, le PMMA300µ, à partir des précurseurs PCSB (SiBC) ou PSZB3,75 (SiBCN).

De nombreux pores débouchent à la surface de ces mousses permettant au rayonnement, nécessaire à l'activation du photo-catalyseur, d'y pénétrer. De plus, leurs cellules poreuses présentent de nombreuses connexions ce qui permet, du fait de leurs grandes dimensions, un passage aisé du fluide à traiter (pas de perte de charge) ainsi qu'une agitation de ce dernier, de par la tortuosité du chemin d'écoulement généré, facilitant l'occurrence des réactions. Ces mousses présentent également une très faible densité spécifique, propriété particulièrement recherchée dans le domaine du transport, ainsi que des dimensions macroscopiques, facilitant les opérations de maintenance et de mise en place [130], [238]. Enfin, comme discuté, les systèmes SiBC et particulièrement SiBCN présentent des propriétés intrinsèques très intéressantes permettant leur emploi dans des environnements classiques aussi bien qu'extrêmes. Par ailleurs, ces mousses présentent de très bonnes propriétés mécaniques (résistance à la compression).

Les mousses retenues pour l'application en tant que support de photo-catalyseur sont les mousses PCSB/PMMA300µ = 20/80 - 120°C - 1T (SiBC) et PSZB3,75/PMMA300µ - 120°C - 1T (SiBCN) conçues avec des rapports massiques de 20/80 et 30/70. A notre connaissance, c'est la première fois que des mousses appartenant à ces systèmes ont été obtenues avec des porosités aussi grandes et régulières, qui présentent, de surcroit, une très bonne résistance à la compression.

Pour aller plus loin, des mousses à porosité dite « mixte » ont également été produites, cette approche présente un potentiel très intéressant. En effet, les études préliminaires ont montré la versatilité de production qu'offre la synthèse de mousses en employant plusieurs types de charges sacrificielles.

Nous sommes ainsi en mesure d'adapter finement, et donc d'optimiser, pour une application spécifique, la structure poreuse des mousses, en termes de taille des pores, de surface spécifique, d'interconnexion (nature et répartition de la porosité) et de taux de porosité. De plus, des supports présentant diverses tailles de pores sont susceptibles d'améliorer les réactions de catalyse en offrant un

passage aisé du fluide à traiter tout en présentant une surface intéressante pour l'accroche du catalyseur ainsi que pour l'absorption et l'adsorption des réactifs [130], [145], [169], [178], [246].

Il est à noter que le traitement thermique de toutes ces mousses peut très certainement être optimisé (vitesse de chauffe plus rapide après le palier en température, refroidissement accéléré…) pour diminuer les coûts et la durée de ce traitement [168].

Par ailleurs, il est important de préciser que la modification des précurseurs avec du bore (ou de l'aluminium) a, en premier lieu, été réalisée pour obtenir un matériau aux propriétés adaptées à la stratégie employée (solide, viscosité adaptée, bon rendement céramique…), bien que cette modification apporte également des propriétés particulières aux céramiques formées, qui sont intéressantes.

Il aurait été possible de se contenter de réticuler thermiquement le précurseur avant sa mise en forme. ***Notre choix expérimental s'explique par le fait que la réticulation thermique peut s'avérer moins homogène et reproductible que ce qui est réalisé par pontage chimique des chaînes. De plus, cela ne permet pas d'augmenter nettement les rendements céramique ; or nous avons vu qu'un haut rendement céramique est crucial pour la production de mousses de qualité.*** Appuyant cela, des mousses ont été obtenues à partir de HTT 1800, *via* une réticulation thermique, mais elles présentent toutes une fissuration importante [85]. Il en va de même pour des mousses à partir d'AHPCS et de billes de PMMA de 180µ qui s'effondrent au-delà de 65 %m de charge sacrificielle [133].

La modification de ces précurseurs avec du bore a donc permis la production de mousses sur de plus grandes plages en termes de taux de porosité et de taille des pores. Dans notre cas, la pureté de la mousse est également supérieure, car la réticulation thermique est généralement assistée de catalyseurs. Le degré de réticulation est, en outre, très reproductible et aisément adaptable car il dépend directement de la quantité de bore introduite. Par ailleurs, malgré un pontage (réticulation des chaînes) conséquent, le nombre de groupements latents n'est pas drastiquement réduit *via* l'introduction de groupements BH, ce qui assure un très bon rendement céramique. Enfin, la réticulation et la pyrolyse des mousses produites à partir des polymères modifiés sont réalisées en une seule étape, contrairement à celles issues de précurseurs liquides.

Pour conclure, nous avons produit des mousses céramiques par la voie PDC, via un procédé simple (précurseurs commerciaux faciles à se procurer, pas de filtration nécessaire lors de la synthèse…) et peu coûteux (que ce soit en matériel ou en énergie) par rapport à une production traditionnelle (céramique réticulée) ou à certaines autres stratégies propres aux PDC. La structure de la porosité des mousses obtenues ainsi que leur composition sont, de surcroît, aisément modifiables. Par ailleurs, il est possible, *via* cette méthode, de produire des pièces de grandes dimensions et de morphologie variée, en s'affranchissant de contraintes rencontrées, pour la production de pièces denses par la voie PDC [133]. ***L'emploi des PDC est donc une solution très avantageuse comparée aux procédés***

classiques de mise en forme et permet d'augmenter la plage d'application actuelle des mousses céramiques non-oxydes.

La synthèse et la caractérisation des supports photo-catalytiques étant décrites, la partie suivante concerne l'intégration de la phase photo-catalytique dans ces supports céramiques macroporeux.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE B

[1] A. Müller, P. Gerstel, E. Butchereit, K. G. Nickel, et F. Aldinger, « Si/B/C/N/Al precursor-derived ceramics: Synthesis, high temperature behaviour and oxidation resistance », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 12, p. 3409‑3417, janv. 2004.

[2] O. Majoulet *et al.*, « Preparation, Characterization, and Surface Modification of Periodic Mesoporous Silicon–Aluminum–Carbon–Nitrogen Frameworks », *Chem. Mater.*, vol. 25, n° 20, p. 3957‑3970, oct. 2013.

[3] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, et F. Aldinger, « A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2,000°C », *Nature*, vol. 382, n° 6594, p. 796‑798, août 1996.

[4] M. Weinmann, T. W. Kamphowe, P. Fischer, et F. Aldinger, « Tris(hydridosilylethyl)boranes: highly reactive synthons for polymeric silicon compounds », *J. Organomet. Chem.*, vol. 592, n° 1, p. 115‑127, déc. 1999.

[5] M. Weinmann *et al.*, « Synthesis and Thermal Behavior of Novel Si-B-C-N Ceramic Precursors », *Chem. Mater.*, vol. 12, n° 3, p. 623‑632, mars 2000.

[6] Z.-C. Wang *et al.*, « Effects of polymer thermolysis on composition, structure and high-temperature stability of amorphous silicoboron carbonitride ceramics », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 19, n° 19, p. 1701‑1704, 2000.

[7] M. Weinmann, R. Haug, J. Bill, F. Aldinger, J. Schuhmacher, et K. Müller, « Boron-containing polysilylcarbodi-imides: A new class of molecular precursors for Si-B-C-N ceramics », *J. Organomet. Chem.*, vol. 541, n° 1‑2, p. 345‑353, août 1997.

[8] M. Weinmann, R. Haug, J. Bill, M. De Guire, et F. Aldinger, « Boron-modified polysilylcarbodi-imides as precursors for Si-B-C-N ceramics: Synthesis, plastic-forming and high-temperature behavior », *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 12, n° 10‑11, p. 725‑734, oct. 1998.

[9] M. Weinmann, S. Nast, F. Berger, G. Kaiser, K. Müller, et F. Aldinger, « Dehydrocoupling of tris(hydridosilylethyl)boranes with ammonia or amines: a novel route to Si-B-C-N preceramic polymers: Dehydrocoupling of tris(hydridosilylethyl)boranes », *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 15, n° 10, p. 867‑878, oct. 2001.

[10] M. Weinmann, M. Hörz, F. Berger, A. Müller, K. Müller, et F. Aldinger, « Dehydrocoupling of tris(hydridosilylethyl)boranes and cyanamide: a novel access to boron-containing polysilylcarbodiimides », *J. Organomet. Chem.*, vol. 659, n° 1‑2, p. 29‑42, oct. 2002.

[11] A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill, et F. Aldinger, « Correlation of boron content and high temperature stability in Si-B-C-N ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 14‑15, p. 2655‑2659, déc. 2000.

[12] A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill, et F. Aldinger, « Correlation of boron content and high temperature stability in Si-B-C-N ceramics II », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, n° 12, p. 2171‑2177, oct. 2001.

[13] F. Berger, M. Weinmann, F. Aldinger, et K. Müller, « Solid-State NMR Studies of the Preparation of Si−Al−C−N Ceramics from Aluminum-Modified Polysilazanes and Polysilylcarbodiimides », *Chem. Mater.*, vol. 16, n° 5, p. 919‑929, mars 2004.

[14] R. Toyoda, S. Kitaoka, et Y. Sugahara, « Modification of perhydropolysilazane with aluminum hydride: Preparation of poly(aluminasilazane)s and their conversion into Si-Al-N-C ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, n° 1, p. 271‑277, janv. 2008.

[15] G. Verdecia, K. L. O'Brien, W. R. Schmidt, et T. M. Apple, « Aluminum-27 and silicon-29 solid-state nuclear magnetic resonance study of silicon carbide/aluminum nitride systems: effect of silicon/aluminum ratio and pyrolysis temperature », *Chem. Mater.*, vol. 10, n° 4, p. 1003–1009, 1998.

[16] D. Seyferth, G. Brodt, et B. Boury, « Polymeric aluminasilazane precursors for aluminosilicon nitride », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 15, n° 4, p. 348–349, 1996.
[17] J. Löffelholz et M. Jansen, « Novel access to polyboro-and polyalumosilazanes suitable as precursors for ternary nitride ceramics », *Adv. Mater.*, vol. 7, n° 3, p. 289–292, 1995.
[18] A. Dhamne *et al.*, « Polymer-Ceramic Conversion of Liquid Polyaluminasilazanes for SiAlCN Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, n° 9, p. 2415‑2419, sept. 2005.
[19] U. Fooken, M. A. Khan, et R. J. Wehmschulte, « Novel Aluminum Hydride Derivatives from the Reaction of H3Al·NMe3 with the Cyclosilazanes [Me2SiNH]3 and [Me2SiNH]4 », *Inorg. Chem.*, vol. 40, n° 6, p. 1316‑1322, mars 2001.
[20] A. R. Puerta, E. E. Remsen, M. G. Bradley, W. Sherwood, et L. G. Sneddon, « Synthesis and Ceramic Conversion Reactions of 9-BBN-Modified Allylhydridopolycarbosilane: A New Single-Source Precursor to Boron-Modified Silicon Carbide », *Chem. Mater.*, vol. 15, n° 2, p. 478‑485, janv. 2003.
[21] D. H. Stutz, S. Prochazka, et J. Lorenz, « Sintering and Microstructure Formation of beta-Silicon Carbide », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 68, n° 9, p. 479‑482, sept. 1985.
[22] R. Riedel, A. Kienzle, V. Szabo, et J. Mayer, « Hydroboration of polymethylvinylsilane - a novel route to silicon boron carbide ceramics », *J. Mater. Sci.*, vol. 28, n° 14, p. 3931–3938, 1993.
[23] A. R. Brunner, D. R. Bujalski, E. S. Moyer, K. Su, et L. G. Sneddon, « Synthesis and Ceramic Conversion Reactions of Pinacolborane- and Diethylborazine-Modified Poly(vinylsiloxane)s. The Development of a Processable Single-Source Polymeric Precursor to Boron-Modified Silicon Carbide », *Chem. Mater.*, vol. 12, n° 9, p. 2770‑2780, sept. 2000.
[24] M.-T. S. Hsu, T. S. Chen, et S. R. Riccitiello, « Preceramic organoboron–silicon polymers », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 42, n° 3, p. 851–861, 1991.
[25] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, et G. D. Sorarù, « Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, n° 7, p. 1805‑1837, juin 2010.
[26] W. Verbeek et Bayer Aktiengesellschaft, « Production of shaped articles of homogeneous mixtures of silicon carbide and nitride », US3853567, 12-oct-1974.
[27] A. Müller, A. Zern, P. Gerstel, J. Bill, et F. Aldinger, « Boron-modified poly(propenylsilazane)-derived Si-B-C-N ceramics: preparation and high temperature properties », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, n° 9‑10, p. 1631‑1643, sept. 2002.
[28] Y.-W. Kim, S.-H. Kim, H.-D. Kim, et C. B. Park, « Processing of closed-cell silicon oxycarbide foams from a preceramic polymer », *J. Mater. Sci.*, vol. 39, n° 18, p. 5647‑5652, sept. 2004.
[29] E. Ionescu *et al.*, « Phase separation of a hafnium alkoxide-modified polysilazane upon polymer-to-ceramic transformation?A case study », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 9, p. 1873‑1881, juill. 2012.
[30] M. Narisawa *et al.*, « Synthesis and Ceramization of Polymethylsilane Precursors Modified with Metal Chlorides », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 114, n° 1330, p. 558‑562, 2006.
[31] M. Monthioux et O. Delverdier, « Thermal behavior of (organosilicon) polymer-derived ceramics. V: Main facts and trends », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, n° 7, p. 721‑737, janv. 1996.
[32] N. S. Choong Kwet Yive, R. Corriu, D. Leclercq, H. Mutin, et A. Vioux, « Polyvinylsilazane: a novel precursor to silicon carbonitride », *New J. Chem.*, vol. 15, n° 1, p. 85‑92, 1991.
[33] M. Hojamberdiev *et al.*, « Template-free synthesis of polymer-derived mesoporous SiOC/TiO2 and SiOC/N-doped TiO2 ceramic composites for application in the removal of organic dyes from contaminated water », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 115‑116, p. 303‑313, avr. 2012.
[34] J. Li, S. Yu, Y. Zhou, M. Ge, Y. Qian, et W. Zhang, « Phase separation in pre-ceramic polymers blends and its influence on the microstructure of ZrC/SiC ceramic derivatives », *Mater. Lett.*, vol. 156, p. 72‑75, oct. 2015.
[35] H. Wang, B. Gao, X. Chen, J. Wang, S. Chen, et Y. Gou, « Synthesis and pyrolysis of a novel preceramic polymer PZMS from PMS to fabricate high-temperature-resistant ZrC/SiC ceramic

composite: A novel precursor-derived ZrC/SiC ceramic composite », *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 27, n° 3, p. 166‑173, mars 2013.
[36] C. Konetschny, D. Galusek, S. Reschke, C. Fasel, et R. Riedel, « Dense silicon carbonitride ceramics by pyrolysis of cross-linked and warm pressed polysilazane powders », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, n° 16, p. 2789‑2796, déc. 1999.
[37] J. Bill *et al.*, « Structure Analysis and Properties of Si-C-N Ceramics Derived from Polysilazanes », *Phys. Status Solidi A*, vol. 166, n° 1, p. 269‑296, mars 1998.
[38] A. Lavedrine *et al.*, « Pyrolysis of polyvinylsilazane precursors to silicon carbonitride », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 8, n° 4, p. 221‑227, janv. 1991.
[39] Y. Iwamoto, W. Völger, E. Kroke, R. Riedel, T. Saitou, et K. Matsunaga, « Crystallization Behavior of Amorphous Silicon Carbonitride Ceramics Derived from Organometallic Precursors », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, n° 10, p. 2170‑2178, 2001.
[40] R. Riedel, H.-J. Kleebe, H. Schönfelder, et F. Aldinger, « A covalent micro/nano-composite resistant to high-temperature oxidation », *Nature*, vol. 374, n° 6522, p. 526‑528, avr. 1995.
[41] A. Saha, R. Raj, D. L. Williamson, et H.-J. Kleebe, « Characterization of Nanodomains in Polymer-Derived SiCN Ceramics Employing Multiple Techniques », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, n° 1, p. 232‑234, 2005.
[42] R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder, et R. J. Brook, « Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures », *Nature*, vol. 355, n° 6362, p. 714‑717, févr. 1992.
[43] M. Zaheer, T. Schmalz, G. Motz, et R. Kempe, « Polymer derived non-oxide ceramics modified with late transition metals », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n° 15, p. 5102‑5116, 2012.
[44] M. J. MacLachlan *et al.*, « Shaped Ceramics with Tunable Magnetic Properties from Metal-Containing Polymers », *Science*, vol. 287, n° 5457, p. 1460‑1463, févr. 2000.
[45] K. Liu, S. Fournier-Bidoz, G. A. Ozin, et I. Manners, « Highly Ordered Magnetic Ceramic Nanorod Arrays from a Polyferrocenylsilane by Nanoimprint Lithography with Anodic Aluminum Oxide Templates », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 9, p. 1781‑1783, mai 2009.
[46] R. Riedel, M. Seher, J. Mayer, et D. V. Szabo, « Polymer-derived Si-based bulk ceramics, part I: Preparation, processing and properties », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, n° 8, p. 703‑715, janv. 1995.
[47] J. Mayer, D. V. Szabo, M. Rühle, M. Seher, et R. Riedel, « Polymer-derived Si-based bulk ceramics, part II: Microstructural characterisation by electron spectroscopic imaging », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, n° 8, p. 717‑727, janv. 1995.
[48] S. Hampshire, « Nitride Ceramics », in *Materials Science and Technology*, R. W. Cahn, P. Haasen, et E. J. Kramer, Éd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
[49] M. Weinmann, A. Zern, et F. Aldinger, « Stoichiometric Silicon Nitride/Silicon Carbide Composites from Polymeric Precursors », *Adv. Mater.*, vol. 13, n° 22, p. 1704‑1708, nov. 2001.
[50] M. Herrmann, C. Schuber, A. Rendtel, et H. Hübner, « Silicon Nitride/Silicon Carbide Nanocomposite Materials: I, Fabrication and Mechanical Properties at Room Temperature », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n° 5, p. 1095‑1108, 1998.
[51] S. Bernard *et al.*, « Polymetallosilazane for preparing nanocomposites having decorative properties, which can be provided in the form of solid objects », EP 2513122 A1, 24-oct-2012.
[52] S. Bernard *et al.*, « Précurseurs du type metalloborazine, procédé et matériaux obtenus à partir de tels précurseurs », WO 2011/121225 A1, 06-oct-2011.
[53] T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hisayuki, et K. Okamura, « Development of a new continuous Si-Ti-C-O fibre using an organometallic polymer precursor », *J. Mater. Sci.*, vol. 23, n° 7, p. 2589‑2594, juill. 1988.
[54] J.-M. Haussonne, *Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration*, vol. 16, 20 vol. PPUR presses polytechniques, 2005.
[55] P. Colombo et J. Hellmann, « Ceramic foams from preceramic polymers », *Mater. Res. Innov.*, vol. 6, n° 5‑6, p. 260‑272, déc. 2002.

[56] R. Riedel, J. Bill, et A. Kienzle, « Boron-modified Inorganic Polymers - Precursors for the Synthesis of Multicomponent Ceramics », *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 10, n° 3‑4, p. 241‑256, avr. 1996.
[57] A. Zern, J. Mayer, N. Janakiraman, M. Weinmann, J. Bill, et M. Rühle, « Quantitative EFTEM study of precursor-derived Si–B–C–N ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, n° 9‑10, p. 1621‑1629, sept. 2002.
[58] R. Riedel, L. M. Ruswisch, L. An, et R. Raj, « Amorphous Silicoboron Carbonitride Ceramic with Very High Viscosity at Temperatures above 1500°C », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n° 12, p. 3341‑3344, déc. 1998.
[59] H. J. Seifert, H. L. Lukas, et F. Aldinger, « Development of Si-B-C-N ceramics supported by phase diagrams and thermochemistry », *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 102, n° 9, p. 1309‑1313, sept. 1998.
[60] J. Bill *et al.*, « Precursor-derived Si-(B-)C-N ceramics: thermolysis, amorphous state and crystallization », *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 15, n° 10, p. 777‑793, oct. 2001.
[61] X.-B. Yan *et al.*, « Ordered Mesoporous Silicoboron Carbonitride Materials via Preceramic Polymer Nanocasting », *Chem. Mater.*, vol. 20, n° 20, p. 6325‑6334, oct. 2008.
[62] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, et K. Okamura, « Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength », *Nature*, vol. 261, n° 5562, p. 683‑685, juin 1976.
[63] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, et A. Klonczynski, « Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications-A Review: Dedicated to Prof. Dr. Fritz Aldinger on the occasion of his 65th birthday », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 114, n° 6, p. 425‑444, 2006.
[64] L. An, R. Riedel, C. Konetschny, H.-J. Kleebe, et R. Raj, « Newtonian Viscosity of Amorphous Silicon Carbonitride at High Temperature », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n° 5, p. 1349‑1352, 1998.
[65] E. Ionescu, G. Mera, et R. Riedel, « Chapter 7 Polymer-Derived Ceramics (PDCs): Materials Design towards Applications at UltrahighTemperatures and in Extreme Environments », in *MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments*, Hershey, PA: Engineering Science Reference, an imprint of IGI Global, 2013.
[66] G. M. Renlund, S. Prochazka, et R. H. Doremus, « Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties », *J. Mater. Res.*, vol. 6, n° 12, p. 2723‑2734, déc. 1991.
[67] G. Mera, M. Gallei, S. Bernard, et E. Ionescu, « Ceramic Nanocomposites from Tailor-Made Preceramic Polymers », *Nanomaterials*, vol. 5, n° 2, p. 468‑540, avr. 2015.
[68] P. Baldus, M. Jansen, et D. Sporn, « Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-Temperature Engine Applications », *Science*, vol. 285, n° 5428, p. 699‑703, juill. 1999.
[69] N. V. Ravi Kumar, R. Mager, Y. Cai, A. Zimmermann, et F. Aldinger, « High temperature deformation behaviour of crystallized Si-B-C-N ceramics obtained from a boron modified poly(vinyl)silazane polymeric precursor », *Scr. Mater.*, vol. 51, n° 1, p. 65‑69, juill. 2004.
[70] G. Ziegler, H.-J. Kleebe, G. Motz, H. Müller, S. Trassl, et W. Weibelzahl, « Synthesis, microstructure and properties of SiCN ceramics prepared from tailored polymers », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 61, n° 1, p. 55‑63, sept. 1999.
[71] H. T. Chiu, T. Sukachonmakul, M. T. Kuo, Y. H. Wang, et K. Wattanakul, « Surface modification of aluminum nitride by polysilazane and its polymer-derived amorphous silicon oxycarbide ceramic for the enhancement of thermal conductivity in silicone rubber composite », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 292, p. 928‑936, févr. 2014.
[72] Z. L. Sun *et al.*, « Mechanical and thermal physical properties of amorphous SiCN(O) ceramic bulks prepared by hot-press sintering », *Mater. Lett.*, vol. 72, p. 57‑59, avr. 2012.
[73] G. Mera et E. Ionescu, « Silicon-Containing Preceramic Polymers », in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

[74] A. B. Kousaalya, R. Kumar, et B. T. N. Sridhar, « Thermal conductivity of precursor derived Si-B-C-N ceramic foams using Metroxylon sagu as sacrificial template », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 1, p. 1163‑1170, janv. 2015.
[75] H.-P. Baldus et M. Jansen, « Novel High-Performance Ceramics - Amorphous Inorganic Networks from Molecular Precursors », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 36, n° 4, p. 328‑343, mars 1997.
[76] D. Su, X. Yan, et F. Hou, « Fabrication of Macroporous SiCN Ceramics from Mixed Polysilazanes », *Key Eng. Mater.*, vol. 602‑603, p. 384‑387, mars 2014.
[77] D. Seyferth, « Preceramic Polymers: Past, Present and Future - Office of Naval Reaserch, Technical Report n°37 ». 1992.
[78] Y. Li, Y. X. Yu, H. San, Y. Chen, D. Guo, et X. Wu, « Full Dense SiCN Ceramics Derived from Polysilazane », *Adv. Mater. Res.*, vol. 631‑632, p. 303‑305, janv. 2013.
[79] L. Gottardo *et al.*, « Chemistry, structure and processability of boron-modified polysilazanes as tailored precursors of ceramic fibers », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 16, p. 7739‑7750, 2012.
[80] S. Bernard, M. Weinmann, D. Cornu, et P. Miele, « A New Generation of Boron-Based Ceramic Fibers: Design, Processing and Properties of SilicoBoron CarboNitride (SiBCN) Fibers from Boron-Modified Polyvinylsilazanes », *Adv. Sci. Technol.*, vol. 50, p. 9‑16, 2006.
[81] M. C. Bechelany *et al.*, « Preparation of polymer-derived Si-B-C-N monoliths by spark plasma sintering technique », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, n° 5, p. 1361‑1374, mai 2015.
[82] J. Sudagar, M. G. Ramnath, et R. Kumar, « Stress induced environmental damage in precursor derived SiBCN ceramics », *Ceram. Int.*, vol. 42, n° 6, p. 6692‑6700, mai 2016.
[83] H. Yang, P. Deschatelets, S. T. Brittain, et G. M. Whitesides, « Fabrication of High Performance Ceramic Microstructures from a Polymeric Precursor Using Soft Lithography », *Adv. Mater.*, vol. 13, n° 1, p. 54‑58, janv. 2001.
[84] N. Janakiraman *et al.*, « Thermal Stability, Phase Evolution, and Crystallization in Si-B-C-N Ceramics Derived from a Polyborosilazane Precursor », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 7, p. 1807‑1814, 2002.
[85] T. Konegger, L. F. Williams, et R. K. Bordia, « Planar, Polysilazane-Derived Porous Ceramic Supports for Membrane and Catalysis Applications », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, n° 10, p. 3047‑3053, oct. 2015.
[86] S. Trassl, G. Motz, E. Rössler, et G. Ziegler, « Characterization of the Free-Carbon Phase in Precursor-Derived Si-C-N Ceramics: I, Spectroscopic Methods », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 1, p. 239‑244, 2002.
[87] D. Mocaer *et al.*, « Si-C-N ceramics with a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursors: Part I The organic/inorganic transition », *J. Mater. Sci.*, vol. 28, n° 10, p. 2615‑2631, 1993.
[88] Z. C. Eckel, C. Zhou, J. H. Martin, A. J. Jacobsen, W. B. Carter, et T. Schaedler, « Additive manufacturing of polymer-derived ceramics », *Science*, vol. 351, n° 6268, p. 58‑62, janv. 2016.
[89] D. Bahloul, M. Pereira, et P. Goursat, « Silicon carbonitride derived from an organometallic precursor: Influence of the microstructure on the oxidation behaviour », *Ceram. Int.*, vol. 18, n° 1, p. 1‑9, janv. 1992.
[90] D. Bahloul, P. Goursat, et A. Lavedrine, « Influence of microstructural changes on the oxidation resistance of silicon carbonitrides derived from a polyvinylsilazane », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 11, n° 1, p. 63‑68, janv. 1993.
[91] D. Bahloul, M. Pereira, et P. Goursat, « Preparation of Silicon Carbonitrides from an Organosilicon Polymer: II, Thermal Behavior at High Temperatures under Argon », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, n° 5, p. 1163‑1168, mai 1993.
[92] R. Raj, « Fundamental Research in Structural Ceramics for Service Near 2000°C », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, n° 9, p. 2147‑2174, sept. 1993.

[93] L. An *et al.*, « Silicoaluminum Carbonitride with Anomalously High Resistance to Oxidation and Hot Corrosion », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, n° 5, p. 337‑340, mai 2004.
[94] Y. Wang, Y. Fan, L. Zhang, W. Zhang, et L. An, « Polymer-derived SiAlCN ceramics resist oxidation at 1400°C », *Scr. Mater.*, vol. 55, n° 4, p. 295‑297, août 2006.
[95] Y. Wang, L. An, Y. Fan, L. Zhang, S. Burton, et Z. Gan, « Oxidation of Polymer-Derived SiAlCN Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, n° 11, p. 3075‑3080, nov. 2005.
[96] H.-P. Baldus, O. Wagner, et M. Jansen, « Synthesis of Advanced Ceramics in the Systems Si-B-N and Si-B-N-C Employing Novel Precursor Compounds », *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 271, p. 821‑826, janv. 1992.
[97] H.-P. Baldus, M. Jansen, et O. Wagner, « New Materials in the System Si-(N,C)-B and Their Characterization », *Key Eng. Mater.*, vol. 89‑91, p. 75‑80, 1994.
[98] E. Butchereit et K. G. Nickel, « Oxidation Kinetics of Precursor Derived Si-(B)-C-N- Ceramics ». 11-janv-2016.
[99] M. Weinmann, T. W. Kamphowe, J. Schuhmacher, K. Müller, et F. Aldinger, « Design of Polymeric Si-B-C-N Ceramic Precursors for Application in Fiber-Reinforced Composite Materials », *Chem. Mater.*, vol. 12, n° 8, p. 2112‑2122, août 2000.
[100] B. Liang *et al.*, « Amorphous silicoboron carbonitride monoliths resistant to flowing air up to 1800°C », *Corros. Sci.*, vol. 109, p. 162‑173, août 2016.
[101] R. Hauser, S. Nahar-BORCHARD, R. Riedel, Y. H. Ikuhara, et Y. Iwamoto, « Polymer-Derived SiBCN Ceramic and their Potential Application for High Temperature Membranes », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 114, n° 6, p. 524‑528, 2006.
[102] E. Butchereit et K. G. Nickel, « Oxidation Behavior of Precursor Dervied Ceramics in the System Si-(B)-C-N », *Key Eng. Mater.*, vol. 175‑176, p. 69‑78, 2000.
[103] E. Butchereit, K. G. Nickel, et A. Müller, « Precursor-Derived Si-B-C-N Ceramics: Oxidation Kinetics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, n° 10, p. 2184‑2188, 2001.
[104] F. Sandra *et al.*, « Polymer-Derived Silicoboron Carbonitride Foams for CO2 Capture: From Design to Application as Scaffolds for the in Situ Growth of Metal-Organic Frameworks », *Chem. - Eur. J.*, vol. 22, n° 24, p. 8346‑8357, juin 2016.
[105] D. Seyferth, G. H. Wiseman, et C. Prud'Homme, « A Liquid Silazane Precursor To Silicon Nitride », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, n° 1, 1983.
[106] Y. Wang, W. Fei, et L. An, « Oxidation/Corrosion of Polymer-Derived SiAlCN Ceramics in Water Vapor », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 3, p. 1079‑1082, mars 2006.
[107] S. Mann, D. Geilenber, J. A. C. Broekaert, et M. Jansen, « Digestion Methods for Advanced Ceramic Materials and Subsequent Determination of Silicon and Boron by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 12, n° 9, p. 975‑979, 1997.
[108] P. Greil, « Polymer Derived Engineering Ceramics », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 2, n° 6, p. 339‑348, juin 2000.
[109] S. Trassl, H.-J. Kleebe, H. Störmer, G. Motz, E. Rössler, et G. Ziegler, « Characterization of the Free-Carbon Phase in Si-C-N Ceramics: Part II, Comparison of Different Polysilazane Precursors », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 5, p. 1268‑1274, 2002.
[110] P. A. Ramakrishnan *et al.*, « Silicoboron-carbonitride ceramics: A class of high-temperature, dopable electronic materials », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, n° 20, p. 3076‑3078, mai 2001.
[111] A. M. Hermann *et al.*, « Structure and Electronic Transport Properties of Si-(B)-C-N Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, n° 10, p. 2260‑2264, 2001.
[112] R. Riedel, L. Toma, E. Janssen, J. Nuffer, T. Melz, et H. Hanselka, « Piezoresistive Effect in SiOC Ceramics for Integrated Pressure Sensors », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, n° 4, p. 920‑924, avr. 2010.
[113] L. Zhang *et al.*, « A Silicon Carbonitride Ceramic with Anomalously High Piezoresistivity », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, n° 4, p. 1346‑1349, avr. 2008.

[114] K. Terauds, P. E. Sanchez-Jimenez, R. Raj, C. Vakifahmetoglu, et P. Colombo, « Giant piezoresistivity of polymer-derived ceramics at high temperatures », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, n° 11, p. 2203‑2207, août 2010.
[115] E. Bernardo, L. Fiocco, G. Parcianello, E. Storti, et P. Colombo, « Advanced Ceramics from Preceramic Polymers Modified at the Nano-Scale: A Review », *Materials*, vol. 7, n° 3, p. 1927‑1956, mars 2014.
[116] I. CERAMIC, « Advanced Ceramics' It's All in the Polymer », *http://www.ceramicindustry.com/articles/85269-advanced-ceramics-8212-it-8217-s-all-in-the-polymer*, 01-janv-2002. .
[117] M. A. Kmets et United Technologies Corporation, « Preceramic silazane polymer for ceramic materials », US 7,842,774 B2, 30-oct-2010.
[118] R. Harshe, C. Balan, et R. Riedel, « Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 12, p. 3471‑3482, janv. 2004.
[119] R. M. Prasad, Y. Iwamoto, R. Riedel, et A. Gurlo, « Multilayer Amorphous-Si-B-C-N/γ-Al2O3/α-Al2O3 Membranes for Hydrogen Purification », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 12, n° 6, p. 522‑528, juin 2010.
[120] A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill, et F. Aldinger, « Si-B-C-N Ceramic Precursors Derived from Dichlorodivinylsilane and Chlorotrivinylsilane. 1. Precursor Synthesis », *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 8, p. 3398‑3405, août 2002.
[121] J. Lücke, J. Hacker, D. Suttor, et G. Ziegler, « Synthesis and Characterization of Silazane-Based Polymers as Precursors for Ceramic Matrix Composites », *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 11, n° 2, p. 181‑194, févr. 1997.
[122] H.-J. Kleebe, H. Störmer, S. Trassl, et G. Ziegler, « Thermal stability of SiCN ceramics studied by spectroscopy and electron microscopy: Thermal stability of SiCN ceramics », *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 15, n° 10, p. 858‑866, oct. 2001.
[123] M. Weinmann, E. Ionescu, R. Riedel, et F. Aldinger, « Precursor-Derived Ceramics », in *Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier, 2013, p. 1025‑1101.
[124] S. Yajima, J. Hayashi, et M. Omori, « Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength », *Chem. Lett.*, vol. 4, n° 9, p. 931‑934, 1975.
[125] K. Shiina et M. Kumada, « Thermal Rearrangement of Hexamethyldisilane to Trimethyl(dimethylsilylmethyl)silane », *J. Org. Chem.*, vol. 23, n° 1, p. 139‑139, janv. 1958.
[126] C. K. Whitmarsh, L. Interrante, et Rensselaer Polytechnic Institute, « Carbosilane Plolymer Precursors To Silicon Carbide Ceramic », US 5,153,295, 06-oct-1992.
[127] L. V. Interrante, J. M. Jacobs, W. Sherwood, et C. W. Whitmarsh, « Fabrication and Properties of Fiber- and Particulate-Reinforced SiC Matrix Composites Obtained with (A)HPCS as the Matrix Source », *Key Eng. Mater.*, vol. 127‑131, p. 271‑278, 1997.
[128] L. V. Interrante, K. Moraes, Q. Liu, N. Lu, A. Puerta, et L. G. Sneddon, « Silicon-based ceramics from polymer precursors », *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, n° 11, p. 2111‑2117, janv. 2002.
[129] R. Sreeja, B. Swaminathan, A. Painuly, T. V. Sebastian, et S. Packirisamy, « Allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) as matrix resin for C/SiC ceramic matrix composites », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 168, n° 1‑3, p. 204‑207, avr. 2010.
[130] I.-K. Sung, Christian, M. Mitchell, D.-P. Kim, et P. J. A. Kenis, « Tailored Macroporous SiCN and SiC Structures for High-Temperature Fuel Reforming », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, n° 8, p. 1336‑1342, août 2005.
[131] T. Konegger, R. Patidar, et R. K. Bordia, « A novel processing approach for free-standing porous non-oxide ceramic supports from polycarbosilane and polysilazane precursors », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, n° 9, p. 2679‑2683, sept. 2015.
[132] S. Kaur, G. Mera, R. Riedel, et E. Ionescu, « Effect of boron incorporation on the phase composition and high-temperature behavior of polymer-derived silicon carbide », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 4, p. 967‑977, mars 2016.

[133] M. Kotani, K. Nishiyabu, S. Matsuzaki, et S. Tanaka, « Processing of polymer-derived porous SiC body using allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) and PMMA microbeads », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 119, n° 7, p. 563–569, 2011.
[134] Starfire Systems, « StarPCS™ SMP-10 Technical Data Sheet ». .
[135] A. E. Abel, T. A. Kruger, et Clariant Finance (BVI) Limited, « Method for preparing silazane and/or polysilazane compounds », EP 1 232 162 B1, 26-févr-2011.
[136] N. S. Choong Kwet Yive, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, et A. Vioux, « Silicon Carbonitride from Polymeric Precursors: Thermal Cross-Linking and Pyrolysis of Oligosilazane Model Compounds », *Chem. Mater.*, vol. 4, n° 1, p. 141‑146, janv. 1992.
[137] L. M. Ruwisch, P. Dürichen, et R. Riedel, « Synthesis of silyl substituted organoboranes by hydroboration of vinylsilanes », *Polyhedron*, vol. 19, n° 3, p. 323‑330, févr. 2000.
[138] T. Wideman, K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, et L. G. Sneddon, « Synthesis, Characterization, and Ceramic Conversion Reactions of Borazine/Silazane Copolymers: New Polymeric Precursors to SiNCB Ceramics », *Chem. Mater.*, vol. 7, n° 11, p. 2203‑2212, nov. 1995.
[139] E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, et R. Riedel, « Silazane derived ceramics and related materials », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 26, n° 4‑6, p. 97‑199, avr. 2000.
[140] O. Flores, T. Schmalz, W. Krenkel, L. Heymann, et G. Motz, « Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 48, p. 15406, 2013.
[141] S. A. C. Abarca *et al.*, « Synthesis and Thermal Characterization of Silicon-based Hybrid Polymer », *Chem. Eng. Trans.*, vol. 32, p. 1621‑1626, 2013.
[142] B. Papendorf, K. Nonnenmacher, E. Ionescu, H.-J. Kleebe, et R. Riedel, « Strong Influence of Polymer Architecture on the Microstructural Evolution of Hafnium-Alkoxide-Modified Silazanes upon Ceramization », *Small*, vol. 7, n° 7, p. 970‑978, avr. 2011.
[143] J.-K. Ewert, C. Denner, M. Friedrich, G. Motz, et R. Kempe, « Meso-Structuring of SiCN Ceramics by Polystyrene Templates », *Nanomaterials*, vol. 5, n° 2, p. 425‑435, mars 2015.
[144] J. Yan, L.-Y. Hong, A. Wang, et D.-P. Kim, « Facile Synthesis of SiCN Ceramic Foam via Self-Sacrificial Template Method », *Solid State Phenom.*, vol. 124‑126, p. 727‑730, 2007.
[145] S. Schwarz, M. Friedrich, G. Motz, et R. Kempe, « Synthesis of Hierarchically Porous SiCN Materials and Pd Catalysts based on it for the Oxidation of Methane », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 641, n° 12‑13, p. 2266‑2271, oct. 2015.
[146] Clariant, « KiON HTT 1800 Technical Information ». 30-nov-2011.
[147] KDT KiON Defense Technologies Inc., « KDT HTT 1800 Technical Data ». .
[148] Y. D. Blum, K. B. Schwartz, et R. M. Laine, « Preceramic polymer pyrolysis: Part 1 Pyrolytic properties of polysilazanes », *J. Mater. Sci.*, vol. 24, n° 5, p. 1707‑1718, mai 1989.
[149] D. Seyferth et H. Plenio, « Borasilazane Polymeric Precursors for Borosilicon Nitride », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, n° 7, p. 2131‑2133, juill. 1990.
[150] A. Müller, J. Peng, H. J. Seifert, J. Bill, et F. Aldinger, « Si–B–C–N Ceramic Precursors Derived from Dichlorodivinylsilane and Chlorotrivinylsilane. 2. Ceramization of Polymers and High-Temperature Behavior of Ceramic Materials », *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 8, p. 3406‑3412, août 2002.
[151] S. Bernard, M. Weinmann, D. Cornu, P. Miele, et F. Aldinger, « Preparation of high-temperature stable Si-B-C-N fibers from tailored single source polyborosilazanes », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, n° 2‑3, p. 251‑256, janv. 2005.
[152] O. Majoulet *et al.*, « Ordered mesoporous silicoboron carbonitride ceramics from boron-modified polysilazanes: Polymer synthesis, processing and properties », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 140, n° 1‑3, p. 40‑50, avr. 2011.
[153] L. Gottardo, S. Bernard, C. Gervais, M. Weinmann, et P. Miele, « Study of the intermediate pyrolysis steps and mechanism identification of polymer-derived SiBCN ceramics », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 34, p. 17923‑17933, 2012.

[154] I. L. Rushkin et L. V. Interrante, « Synthesis of Poly(silylenemethylenes) through Reactions Carried Out on Preformed Polymers. 2. Investigation of the Hydrosilation Route to Substituted Poly(silylenemethylenes) », *Macromolecules*, vol. 29, n° 18, p. 5784‑5787, janv. 1996.
[155] L. V. Interrante, Q. Liu, I. Rushkin, et Q. Shen, « Poly(silylenemethylenes) — a novel class of organosilicon polymers », *J. Organomet. Chem.*, vol. 521, n° 1‑2, p. 1‑10, août 1996.
[156] S. Sarkar, Z. Gan, L. An, et L. Zhai, « Structural Evolution of Polymer-Derived Amorphous SiBCN Ceramics at High Temperature », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 50, p. 24993‑25000, déc. 2011.
[157] J. Bill, M. Friess, F. Aldinger, et R. Riedel, « Doped Silicon Carbonitride: Synthesis, Characterization and Properties », *Materila Res. Symp. Proc.*, vol. 346, p. 605‑610, janv. 1994.
[158] P. Gerstel, A. Müller, J. Bill, et F. Aldinger, « Synthesis and High-Temperature Behavior of Si/B/C/N Precursor-Derived Ceramics without “Free Carbon” », *Chem. Mater.*, vol. 15, n° 26, p. 4980‑4986, déc. 2003.
[159] W.-H. Li, J. Wang, Z.-F. Xie, et H. Wang, « A novel polyborosilazane for high-temperature amorphous Si-B-N-C ceramic fibres », *Ceram. Int.*, vol. 38, n° 8, p. 6321‑6326, déc. 2012.
[160] D. Suttor, H.-J. Kleebe, et G. Ziegler, « Formation of Mullite from Filled Siloxanes », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 10, p. 2541‑2548, 1997.
[161] D. Seyferth, N. Bryson, D. P. Workman, et C. A. Sobon, « Preceramic Polymers as “Reagents” in the Preparation of Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, n° 10, p. 2687‑2689, oct. 1991.
[162] P. Greil, « Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, n° 13, p. 1905‑1914, nov. 1998.
[163] R. Riedel, K. Strecker, et G. Petzow, « In Situ Polysilane-Derived Silicon Carbide Particulates Dispersed in Silicon Nitride Composite », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, n° 11, p. 2071‑2077, nov. 1989.
[164] P. Colombo, « In Praise of Pores », *Science*, vol. 322, n° 5900, p. 381‑383, 2008.
[165] C. Vakifahmetoglu, D. Zeydanli, et P. Colombo, « Porous polymer derived ceramics », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 106, p. 1‑30, août 2016.
[166] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, et L. J. Gauckler, « Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 6, p. 1771‑1789, juin 2006.
[167] Christian, M. Mitchell, D.-P. Kim, et P. J. A. Kenis, « Ceramic microreactors for on-site hydrogen production », *J. Catal.*, vol. 241, n° 2, p. 235‑242, juill. 2006.
[168] C. Vakifahmetoglu *et al.*, « Highly porous macro- and micro-cellular ceramics from a polysilazane precursor », *Ceram. Int.*, vol. 35, n° 8, p. 3281‑3290, déc. 2009.
[169] Z. Xiao, A. Wang, et D.-P. Kim, « 3D macroporous SiCN ceramic patterns tailored by thermally-induced deformation of template », *J. Mater. Chem.*, vol. 20, n° 14, p. 2853‑2857, 2010.
[170] A. Schütz, M. Günthner, G. Motz, O. Greißl, et U. Glatzel, « Characterisation of novel precursor-derived ceramic coatings with glass filler particles on steel substrates », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 207, p. 319‑327, août 2012.
[171] J. Cordelair et P. Greil, « Electrical Characterization of Polymethylsiloxane/MoSi2-Derived Composite Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, n° 10, p. 2256‑2259, 2001.
[172] A. Saha, S. R. Shah, R. Raj, et S. E. Russek, « Polymer-derived SiCN composites with magnetic properties », *J. Mater. Res.*, vol. 18, n° 11, p. 2549‑2551, nov. 2003.
[173] D.-H. Jang, Y.-W. Kim, I.-H. Song, H.-D. Kim, et C. B. Park, « Processing of Highly Porous, Open-Cell, Microcellular Silicon Carbide Ceramics by Expansion Method Using Expandable Microspheres », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 114, n° 6, p. 549‑553, 2006.
[174] M. R. Nangrejo, X. Bao, et M. J. Edirisinghe, « Preparation of silicon carbide–silicon nitride composite foams from pre-ceramic polymers », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 11, p. 1777–1785, 2000.
[175] M. R. Nangrejo et M. J. Edirisinghe, « Porosity and strength of silicon carbide foams prepared using preceramic polymers », *J. Porous Mater.*, vol. 9, n° 2, p. 131–140, 2002.

[176] H. Zhang, P. D'Angelo Nunes, M. Wilhelm, et K. Rezwan, « Hierarchically ordered micro/meso/macroporous polymer-derived ceramic monoliths fabricated by freeze-casting », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 1, p. 51‑58, janv. 2016.
[177] T. Schmalz *et al.*, « Analysis of polyethylene-particle filled SiCN precursor and the resulting porous ceramics with emphasis on using micro computed tomography », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 119, n° 6, p. 477–482, 2011.
[178] M. Kamperman *et al.*, « Integrating Structure Control over Multiple Length Scales in Porous High Temperature Ceramics with Functional Platinum Nanoparticles », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 7, p. 2756‑2762, juill. 2009.
[179] D. Seyferth et G. H. Wiseman, « High-Yield Synthesis of Si3N4/SiC Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Polyorganosilazane », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, n° 7, p. C-132-C-133, 1984.
[180] H. Störmer, H.-J. Kleebe, et G. Ziegler, « Metastable SiCN glass matrices studied by energy-filtered electron diffraction pattern analysis », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 353, n° 30‑31, p. 2867‑2877, oct. 2007.
[181] R. Kumar, Y. Cai, P. Gerstel, G. Rixecker, et F. Aldinger, « Processing, crystallization and characterization of polymer derived nano-crystalline Si-B-C-N ceramics », *J. Mater. Sci.*, vol. 41, n° 21, p. 7088‑7095, nov. 2006.
[182] A. Jalowiecki, J. Bill, F. Aldinger, et J. Mayer, « Interface characterization of nanosized B-doped Si3N4/SiC ceramics », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 27A, n° 9, p. 717‑721, janv. 1996.
[183] S. Trassl, D. Suttor, G. Motz, E. Rössler, et G. Ziegler, « Structural characterisation of silicon carbonitride ceramics derived from polymeric precursors », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 2, p. 215‑225, févr. 2000.
[184] C. Wang, J. Wang, C. B. Park, et Y.-W. Kim, « Cross-linking behavior of a polysiloxane in preceramic foam processing », *J. Mater. Sci.*, vol. 39, n° 15, p. 4913–4915, 2004.
[185] T. Ouyang, L. Gottardo, S. Bernard, R. Chiriac, C. Balan, et P. Miele, « Evaluation of the processability of boron-containing organosilazane polymers based on shear rheology », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, n° 1, p. 248‑257, 2012.
[186] S. Widgeon, G. Mera, Y. Gao, S. Sen, A. Navrotsky, et R. Riedel, « Effect of Precursor on Speciation and Nanostructure of SiBCN Polymer-Derived Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, n° 5, p. 1651‑1659, mai 2013.
[187] F. Aldinger, M. Weinmann, et J. Bill, « Precursor-derived Si-B-C-N ceramics », *Pure Appl. Chem.*, vol. 70, n° 2, p. 439‑448, janv. 1998.
[188] S. Bernard, O. Majoulet, F. Sandra, A. Malchere, et P. Miele, « Direct Synthesis of Periodic Mesoporous SilicoBoron CarboNitride Frameworks via the Nanocasting from Ordered Mesoporous Silica with Boron-Modified Polycarbosilazane », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 15, n° 3, p. 134‑140, mars 2013.
[189] A. H. Tavakoli, P. Gerstel, J. A. Golczewski, et J. Bill, « Kinetic effect of boron on the crystallization of Si3N4 in Si-B-C-N polymer-derived ceramics », *J. Mater. Res.*, vol. 26, n° 04, p. 600‑608, févr. 2011.
[190] D. Seyferth et G. H. Wiseman, « A Novel Polymeric Organosilizane Precursor to Si3N4/SiC Ceramics - Office of Naval Reaserch, Technical Report n°16 ». 06-févr-1985.
[191] R. Haug, M. Weinmann, J. Bill, et F. Aldinger, « Plastic forming of preceramic polymers », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, n° 1, p. 1‑6, janv. 1999.
[192] S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, et T. Matsuzawa, « Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor », *Nature*, vol. 273, n° 5663, p. 525‑527, juin 1978.
[193] M. Narisawa, R.-I. Sumimoto, K.-I. Kita, H. Kado, H. Mabuchi, et Y.-W. Kim, « Melt spinning and metal chloride vapor curing process on polymethylsilsesquioxane as Si-O-C fiber precursor », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 114, n° 5, p. 2600‑2607, déc. 2009.

[194] F. Wolff, B. Ceron Nicolat, T. Fey, P. Greil, et H. Münstedt, « Extrusion Foaming of a Preceramic Silicone Resin with a Variety of Profiles and Morphologies », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 14, n° 12, p. 1110‑1115, déc. 2012.
[195] B. Ceron-Nicolat, F. Wolff, A. Dakkouri-Baldauf, T. Fey, H. Münstedt, et P. Greil, « Graded Cellular Ceramics from Continuous Foam Extrusion », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 14, n° 12, p. 1097‑1103, déc. 2012.
[196] B. M. Eick et J. P. Youngblood, « SiC nanofibers by pyrolysis of electrospun preceramic polymers », *J. Mater. Sci.*, vol. 44, n° 1, p. 160‑165, janv. 2009.
[197] D.-G. Shin, D.-H. Riu, et H.-E. Kim, « Web-type silicon carbide fibers prepared by the electrospinning of polycarbosilanes », *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 9, n° 2, p. 209‑214, 2008.
[198] D. T. Welna, J. D. Bender, X. Wei, L. G. Sneddon, et H. R. Allcock, « Preparation of Boron-Carbide/Carbon Nanofibers from a Poly(norbornenyldecaborane) Single-Source Precursor via Electrostatic Spinning », *Adv. Mater.*, vol. 17, n° 7, p. 859‑862, avr. 2005.
[199] S. Sarkar, A. Chunder, W. Fei, L. An, et L. Zhai, « Superhydrophobic Mats of Polymer-Derived Ceramic Fibers », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, n° 8, p. 2751‑2755, août 2008.
[200] T. D. Xiao, K. E. Gonsalves, P. R. Strutt, et P. G. Klemens, « Synthesis of Si(N,C) nanostructured powders from an organometallic aerosol using a hot-wall reactor », *J. Mater. Sci.*, vol. 28, n° 5, p. 1334‑1340, mars 1993.
[201] T. Liu, O. Sakurai, N. Kieda, M. Kato, et N. Mizutani, « Preparation of Spherical Si3N4 Particles from Polysilazane by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 97, n° 10, p. 1321‑1325, 1989.
[202] M. Günthner, T. Kraus, A. Dierdorf, D. Decker, W. Krenkel, et G. Motz, « Advanced coatings on the basis of Si(C)N precursors for protection of steel against oxidation », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, n° 10, p. 2061‑2068, juill. 2009.
[203] M. Günthner *et al.*, « High performance environmental barrier coatings, Part I: Passive filler loaded SiCN system for steel », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, n° 15, p. 3003‑3010, déc. 2011.
[204] F. Kern et R. Gadow, « Liquid phase coating process for protective ceramic layers on carbon fibers », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 151‑152, p. 418‑423, mars 2002.
[205] T. Cross, Li-Anne Liew, V. M. Bright, M. L. Dunn, J. W. Daily, et R. Raj, « Fabrication process for ultra high aspect ratio polysilazane-derived MEMS », présenté à MEMS 2002 IEEE International Conference. Fifteenth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, Las Vegas, NV, USA, 2002, p. 172‑175.
[206] S. Martínez-Crespiera *et al.*, « Fabrication of silicon oxycarbide-based microcomponents via photolithographic and soft lithography approaches », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 169, n° 1, p. 242‑249, sept. 2011.
[207] P. Colombo, J. R. Hellmann, et D. L. Shelleman, « Mechanical properties of silicon oxycarbide ceramic foams », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, n° 10, p. 2245–2251, 2001.
[208] E. Zanchetta *et al.*, « Stereolithography of SiOC Ceramic Microcomponents », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 2, p. 370‑376, janv. 2016.
[209] G. Pierin, C. Grotta, P. Colombo, et C. Mattevi, « Direct Ink Writing of micrometric SiOC ceramic structures using a preceramic polymer », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 7, p. 1589‑1594, juin 2016.
[210] N. Bunjes, A. Müller, W. Sigle, et F. Aldinger, « Crystallization of polymer-derived SiC/BN/C composites investigated by TEM », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 353, n° 16‑17, p. 1567‑1576, juin 2007.
[211] L. Yang, J. Zou, Y. Zhang, G. Shao, C. Wang, et L. An, « Template-free synthesis of hierarchically porous SiBCN monolith from organic gel precursors », *Ceram. Int.*, vol. 42, n° 10, p. 12323‑12329, août 2016.
[212] W. R. Schmidt, D. M. Narsavage-Heald, D. M. Jones, P. S. Marchetti, D. Raker, et G. E. Maciel, « Poly(borosilazane) Precursors to Ceramic Nanocomposites », *Chem. Mater.*, vol. 11, n° 6, p. 1455‑1464, juin 1999.

[213] Y.-L. Li, E. Kroke, R. Riedel, C. Fasel, C. Gervais, et F. Babonneau, « Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly(ureamethylvinyl)silazanes to silicon-based ceramics », *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 15, n° 10, p. 820‑832, oct. 2001.
[214] F. Berger, A. Müller, F. Aldinger, et K. Müller, « Solid-state NMR Investigations on Si-B-C-N Ceramics derived from Boron-Modified Poly(allylmethylsilazane) », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 631, n° 2‑3, p. 355‑363, févr. 2005.
[215] M. Sugimoto, T. Shimoo, K. Okamura, et T. Seguchi, « Reaction Mechanisms of Silicon Carbide Fiber Synthesis by Heat Treatment of Polycarbosilane Fibers Cured by Radiation: II, Free Radical Reaction », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, n° 7, p. 1849‑1852, juill. 1995.
[216] P. Le Coustumer, M. Monthioux, et A. Oberlin, « Understanding Nicalon® fibre », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 11, n° 2, p. 95‑103, janv. 1993.
[217] H. J. Seifert, J. Peng, H. L. Lukas, et F. Aldinger, « Phase equilibria and thermal analysis of Si-C-N ceramics », *J. Alloys Compd.*, vol. 320, n° 2, p. 251‑261, mai 2001.
[218] Q. D. Nghiem, D. Kim, et D.-P. Kim, « Synthesis of Inorganic-Organic Diblock Copolymers as a Precursor of Ordered Mesoporous SiCN Ceramic », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 17, p. 2351‑2354, sept. 2007.
[219] M. Seifollahi Bazrajani, Y. Gao, et A. Gurlo, « Deutsches Elektronen-Synchrotron photon science annual report : SAXS study of nanodomains in polymer derived ceramics ». 2012.
[220] S. Zhu, S. Ding, H. ’an Xi, et R. Wang, « Low-temperature fabrication of porous SiC ceramics by preceramic polymer reaction bonding », *Mater. Lett.*, vol. 59, n° 5, p. 595‑597, févr. 2005.
[221] J. Schuhmacher, F. Berger, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, et K. Müller, « Solid-state NMR and FT IR studies of the preparation of Si-B-C-N ceramics from boron-modified polysilazanes », *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 15, n° 10, p. 809‑819, oct. 2001.
[222] A. H. Tavakoli, P. Gerstel, J. A. Golczewski, et J. Bill, « Effect of boron on the crystallization of amorphous Si-(B-)C-N polymer-derived ceramics », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, n° 48‑49, p. 2381‑2389, nov. 2009.
[223] R. Riedel et M. Seher, « Crystallization behaviour of amorphous silicon nitride », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 7, n° 1, p. 21‑25, janv. 1991.
[224] M. Friess *et al.*, « Crystallization of Polymer-Derived Silicon Carbonitride at 1873 K under Nitrogen Overpressure », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 10, p. 2587‑2589, oct. 2002.
[225] K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, et L. G. Sneddon, « Synthesis, characterization, and ceramic conversion reactions of borazine-modified hydridopolysilazanes: new polymeric precursors to silicon nitride carbide boride (SiNCB) ceramic composites », *Chem. Mater.*, vol. 5, n° 4, p. 547‑556, avr. 1993.
[226] T. Wideman, K. Su, E. E. Remsen, G. A. Zank, et L. G. Sneddon, « New Polymer Precursors To SiNCB Materials », *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 410, p. 185‑190, 1996.
[227] H. J. Seifert, J. Peng, J. Golczewski, et F. Aldinger, « Phase equilibria of precursor-derived Si-(B-)C-N ceramics », *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 15, n° 10, p. 794‑808, oct. 2001.
[228] H. Suzuki et T. Hase, « Boron Transport and Change of Lattice Parameter During Sintering of β-SiC », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 63, n° 5‑6, p. 349‑350, mai 1980.
[229] K. Negita, « Effective Sintering Aids for Silicon Carbide Ceramics: Reactivities of Silicon Carbide with Various Additives », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, n° 12, p. C-308-C-310, déc. 1986.
[230] Z.-C. Wang, F. Aldinger, et R. Riedel, « Novel Silicon-Boron-Carbon-Nitrogen Materials Thermally Stable up to 2200°C », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, n° 10, p. 2179‑2183, 2001.
[231] P. R. Jones et J. K. Myers, « The hydroboration of methylchlorosilylalkenes », *J. Organomet. Chem.*, vol. 34, n° 1, p. C9‑C11, janv. 1972.
[232] C. Gervais, F. Babonneau, L. Ruwisch, R. Hauser, et R. Riedel, « Solid-state NMR investigations of the polymer route to SiBCN ceramics », *Can. J. Chem.*, vol. 81, n° 11, p. 1359‑1369, nov. 2003.

[233] K. Yamamoto *et al.*, « Local structure and defects in ultrahigh-temperature materials of borosilicon carbonitride », *J. Mater. Res.*, vol. 23, n° 06, p. 1642‑1646, juin 2008.
[234] A. H. Tavakoli, J. A. Golczewski, J. Bill, et A. Navrotsky, « Effect of boron on the thermodynamic stability of amorphous polymer-derived Si(B)CN ceramics », *Acta Mater.*, vol. 60, n° 11, p. 4514‑4522, juin 2012.
[235] O. Majoulet *et al.*, « Silicon–boron–carbon–nitrogen monoliths with high, interconnected and hierarchical porosity », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 36, p. 10991‑11000, 2013.
[236] Q. D. Nghiem, H.-I. Ryoo, et D.-P. Kim, « Preparation of Mesoporous SiCBN Ceramic Templated by Mesoporous Carbon », *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 44, n° 7, p. 358‑361, juill. 2007.
[237] P. Colombo et M. Modesti, « Silicon oxycarbide ceramic foams from a preceramic polymer », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 3, p. 573–578, 1999.
[238] M. V. Twigg et J. T. Richardson, « Fundamentals and Applications of Structured Ceramic Foam Catalysts », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n° 12, p. 4166‑4177, juin 2007.
[239] X. Bao, M. R. Nangrejo, et M. J. Edirisinghe, « Preparation of silicon carbide foams using polymeric precursor solutions », *J. Mater. Sci.*, vol. 35, n° 17, p. 4365–4372, 2000.
[240] M. R. Nangrejo, X. Bao, et M. J. Edirisinghe, « The structure of ceramic foams produced using polymeric precursors », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 19, n° 9, p. 787–789, 2000.
[241] M. Fukushima et P. Colombo, « Silicon carbide-based foams from direct blowing of polycarbosilane », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 2, p. 503‑510, févr. 2012.
[242] P. Colombo et E. Bernardo, « Macro- and micro-cellular porous ceramics from preceramic polymers », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, n° 16, p. 2353‑2359, déc. 2003.
[243] P. Colombo, E. Bernardo, et L. Biasetto, « Novel microcellular ceramics from a silicone resin », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, n° 1, p. 152–154, 2004.
[244] H. Wang, S.-Y. Zheng, X.-D. Li, et D.-P. Kim, « Preparation of three-dimensional ordered macroporous SiCN ceramic using sacrificing template method », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 80, n° 1‑3, p. 357‑362, mai 2005.
[245] P. Colombo, « Ceramic Foams: Fabrication, Properties and Applications », *Key Eng. Mater.*, vol. 206‑213, p. 1913‑1918, 2002.
[246] L. Meng, X. Zhang, Y. Tang, K. Su, et J. Kong, « Hierarchically porous silicon-carbon-nitrogen hybrid materials towards highly efficient and selective adsorption of organic dyes », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 1, p. 1‑16, juill. 2015.
[247] B. D. Flinn, R. K. Bordia, A. Zimmermann, et J. Rödel, « Evolution of defect size and strength of porous alumina during sintering », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 14‑15, p. 2561‑2568, déc. 2000.
[248] C. Durif, « Elaboration de membranes non-oxydes de type SiBC pour la maîtrise de la contamination dans les réacteurs à eau pressurisée », Doctorat, Université Montpellier 2, Montpellier, 2017.
[249] O. Majoulet, « Elaboration de céramiques poreuses ordonnées à base de carbure de silicium », Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, Lyon, 2012.
[250] F. Sandra, « Elaboration de matériaux céramiques poreux à base de SiC pour la filtration et la dépollution », Doctorat, Université Montpellier 2, Montpellier, 2014.
[251] A. Viard, « Structure, élaboration, propriétés et modification de surface de fibres creuses non-oxydes à partir de polymères pré-céramiques pour des applications membranaires », Doctorat, Université Montpellier 2, Montpellier, 2016.
[252] A. Viard *et al.*, « Molecular Chemistry and Engineering of Boron-Modified Polyorganosilazanes as New Processable and Functional SiBCN Precursors », *Chem. - Eur. J.*, vol. Accepted article to be published, 2017.
[253] C. Salameh, « Synthèse de matériaux nitrures fonctionnels à base de bore ou d'aluminium pour des applications en énergie (production et stockage de l'hydrogène) », Doctorat, Université Montpellier 2, Montpellier, 2014.

[254] C. Kexin, J. Haibo, Z. Heping, et J. M. F. Ferreira, « Combustion synthesis of AlN–SiC solid solution particles », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 14, p. 2601–2606, 2000.
[255] M. Miura, T. Yogo, et S.-I. Hirano, « Phase separation and toughening of SiC-AIN solid-solution ceramics », *J. Mater. Sci.*, vol. 28, n° 14, p. 3859–3865, 1993.
[256] H. Schmidt, G. Borchardt, A. Müller, et J. Bill, « Formation kinetics of crystalline Si3N4/SiC composites from amorphous Si-C-N ceramics », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 341, n° 1‑3, p. 133‑140, août 2004.
[257] C. Salameh, A. Bruma, S. Malo, U. B. Demirci, P. Miele, et S. Bernard, « Monodisperse platinum nanoparticles supported on highly ordered mesoporous silicon nitride nanoblocks: superior catalytic activity for hydrogen generation from sodium borohydride », *R. Soc. Chem. Adv.*, vol. 5, n° 72, p. 58943‑58951, 2015.

PARTIE C

LES PHOTO-CATALYSEURS SUPPORTÉS

Chapitre VI. État de l'art sur les photo-catalyseurs supportés

Chapitre VII. Élaboration de photo-catalyseurs supportés

SOMMAIRE DE LA PARTIE C

Chapitre VI. État de l'art sur les photo-catalyseurs supportés 257

A. Généralités 257

B. Les supports macroscopiques 258

C. Méthodes d'intégration du photo-catalyseur dans un support monolithique structuré 261

D. Mousses de TiO_2 262

E. Conclusion 263

Chapitre VII. Élaboration de photo-catalyseurs supportés 267

A. Réalisation des essais 267

A-1. Matériaux sélectionnés 267

A-1-1. Choix des solutions 267

A-1-2. Choix des supports 268

A-2. Protocole 268

B. Description de quelques photo-catalyseurs supportés 269

B-1. Étude des photo-catalyseurs supportés 270

B-1-1. Quantité et répartition du TiO_2 - Analyse EDS 270

B-1-2. Conformation du revêtement de TiO_2 et morphologie des particules 272

Formulation HO0/0 272

Formulation AF2 273

Formulation P10 274

Formulation E50 276

B-1-3. Tenue mécanique des photo-catalyseurs supportés et photo-dégradation 278

C. Nature de la poudre intégrée 279

C-1. Analyses Raman sur les photo-catalyseurs supportés 279

C-2. Comparaison des photo-catalyseurs synthétisés avec et sans support 282

C-2-1. Analyses de diffraction des rayons X 282

C-2-2. Observation de la morphologie - MEB 284

C-2-3. Masse volumique et taux de cristallinité 287

C-2-4. Surface spécifique : méthode B.E.T. « un point » 288

C-2-5. Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM) 289
D. Essais de dépôt par enduction 289
D-1. Protocole 290
D-2. Résultats 290
E. Conclusion 298

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE C 301

Chapitre VI. État de l'art sur les photo-catalyseurs supportés

Après les généralités concernant l'emploi d'un support et les conséquences pour le système photo-catalytique, ce chapitre sera axé sur la description des supports macroscopiques employés ainsi que des principales voies d'intégration du photo-catalyseur sur des supports monolithiques structurés. Enfin, une dernière partie traitera des mousses de TiO_2.

A. Généralités

Lors d'essais en laboratoire concernant la dépollution d'un liquide, le photo-catalyseur est généralement en suspension [1]–[9]. Cependant, même si cela assure de meilleures performances photo-catalytiques, dues à une grande surface exposée et une grande mobilité des réactifs et des produits, cette implantation est peu pratique. En effet, cela complique grandement l'extraction de la phase catalytique (généralement par sédimentation ou filtration), pour les traitements de régénération ou les opérations de maintenance, ce qui génère alors un coût de mise en œuvre important [10]–[12]. De plus, l'agglomération des particules en suspension est difficile à éviter, pour de hautes teneurs en photo-catalyseur, et cette voie pulvérulente ne peut pas être employée pour le traitement d'un gaz [13]–[17]. La solution la plus viable économiquement est donc de fixer le photo-catalyseur sur un support.

Les matériaux couramment employés sont les verres à base de silice (SiO_2), le quartz ainsi que les métaux (acier, aluminium) [14], [15], [17]–[28] ; on trouve également quelques exemples concernant les céramiques comme le carbure de silicium (SiC) ou la cordiérite ($Al_3Mg_2AlSi_5O_{18}$) [29], [30].

L'emploi d'un support permet de produire des géométries variées comme des massifs poreux [29], [31], [32], des plaques (ou le revêtement de surfaces) [6], [14], [15], [17]–[19], [26], [32], [33], des fibres [34], [35], des billes [19], [23], [25] ou encore des granules [20]…). De plus, le support peut apporter une fonction protectrice, en plus de la structuration du photo-catalyseur. L'emploi de support est également un bon moyen d'assurer la dispersion du photo-catalyseur [13]–[17], [21] et d'améliorer la tenue mécanique du système [23]. En outre, l'immobilisation du photo-catalyseur permet d'augmenter la quantité de TiO_2 introduite en s'affranchissant des problèmes liés à l'augmentation de la turbidité de la solution ou à la perte d'efficacité, par diffusion du rayonnement incident [11]. Enfin, un photo-catalyseur supporté sur un support macroscopique peut être employé dans un réacteur de photo-catalyse continu qui est un des systèmes les plus économiques et rapides ; dans ce cas, le support doit minimiser les pertes de charges et peut avoir un rôle de mélangeur statique [29].

Cela dit, la fixation du photo-catalyseur sur un support présente tout de même quelques inconvénients, résultant en une baisse de l'activité photo-catalytique, par rapport au photo-catalyseur en suspension [10], [12], [24], [32], [33], [36]. Six causes ont été identifiées :

- L'immobilisation réduit la surface active [23]–[25], [33].
- Le transfert des réactifs peut être limité par le support [10], [12], [26], [27], [33].
- Le procédé de fixation peut apporter des impuretés au niveau du photo-catalyseur (nocives pour l'activité photo-catalytique) [13].
- Les zones de support non recouvertes peuvent constituer des sites d'adsorption inactifs [10].
- La géométrie du support et du dispositif employés peut conduire à un éclairement partiel des particules de semi-conducteur [12], [22], [29].
- Le photo-catalyseur peut se décrocher du support à cause d'une turbulence importante [14].

Le support doit également être inerte dans les conditions de l'application visée et les opérations de régénération du photo-catalyseur (résistance chimique aux radicaux formés lors de la photo-catalyse, aux polluants, à la nature du milieu - acide ou basique-, résistance thermique…). Il doit avoir des propriétés mécaniques suffisantes (dureté, résistance au passage du fluide, résistance à la manipulation…). Enfin, la surface spécifique et la porosité du support doivent être en accord avec le type de dispositif employé [21]. Lorsqu'il s'agit d'un massif, il doit être transparent aux longueurs d'ondes incidentes ou permettre la diffusion de la lumière dans sa structure.

B. Les supports macroscopiques

Les matériaux de grande surface spécifique, tels que les zéolites ou le charbon actif, appartenant à la classe des supports pulvérulents, ou les supports macroscopiques non structurés (billes, granules ou fibres [14], [20]) présentent, généralement, de faibles dimensions (de l'ordre du micromètre). De ce fait, leur utilisation dans un réacteur continu est délicate. En conséquence, les études se portent également vers les supports macroscopiques monolithiques. En effet, l'emploi de matériaux monolithiques simplifie la mise en œuvre de la photo-catalyse car ils sont facilement manipulables et les opérations de maintenance en sont facilitées.

La morphologie la plus courante consiste à revêtir un support plan (plaque de verre ou d'acier généralement) [6], [14], [17]–[19] ou, de manière analogue, à revêtir les parois du réacteur de photo-catalyse, par le semi-conducteur [15], [24], [27]. Cependant, ces morphologies n'offrent qu'une faible surface de contact pour la réaction photo-catalytique, ne permettant pas une utilisation optimale du volume du réacteur.

Les supports monolithiques structurés ont alors été étudiés pour permettre d'augmenter le contact entre le fluide et le photo-catalyseur. Il s'agit généralement de géométries cellulaires telles que les structures multicanaux, en nid d'abeille (canaux parallèles à section carrée ou hexagonaux, respectivement - **figure VI.1a**), ou encore de mousses alvéolaires (**figure VI.1b**) [28], [30], [37], [38].

Les structures multicanaux ont le désavantage de présenter une mauvaise diffusion de la lumière, la longueur de tels supports est donc limitée [30].

Les mousses alvéolaires sont mieux adaptées comme support de photo-catalyse car elles offrent une meilleure diffusion de la lumière (fenêtres de quelques dixièmes de millimètre à plusieurs millimètres), de faibles pertes de charge (dues à la structure très ouverte) et un bon transfert de matière (par effet de mélangeur statique) [12], [38]–[42]. Elles sont encore relativement peu employées comme support photo-catalytique ; cependant, leur développement est en cours car elles offrent notamment, une plus grande surface de réaction (une fois revêtues de TiO_2), par rapport aux supports plans plus conventionnels [36], [40], [41]. Il est à noter que l'intensité lumineuse transmise au travers de mousses alvéolaires diminue grandement avec leur épaisseur, d'autant plus que le diamètre des pores est petit, ce qui diminue par la même l'activité photo-catalytique [41]–[43]. L'augmentation de la taille des pores facilite les transferts de matière mais laisse moins de surface d'accroche au TiO_2 [42].

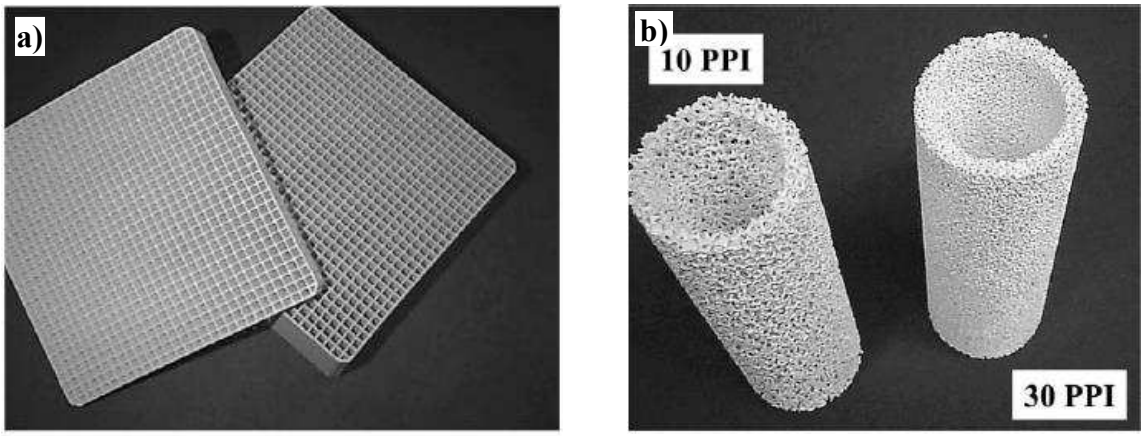


Figure VI.1 : Supports monolithiques structurés : a) Structure multicanaux à section carrée, en cordiérite et b) Mousse alvéolaire, en alumine (ppi = pores per inch) [30].

Ces mousses alvéolaires peuvent être produites à partir de polymères (polyuréthane notamment) [39], de métaux (aluminium, nickel,…) [36], [38] , de carbone [41] ou de céramiques (carbure de silicium, alumine, cordiérite,…) [11], [12], [29], [32], [40], [42]–[45].

Les mousses alvéolaires polymériques sont faciles à mettre en forme mais souffrent d'une résistance thermique et chimique faible. Il est donc délicat d'y déposer le photo-catalyseur (étape qui nécessite souvent un traitement thermique) et de le régénérer. La structure peut également être dégradée par les espèces réactives formées lors des réactions de photo-catalyse ; un revêtement protecteur peut cependant être appliqué [39]. Les mousses métalliques présentent des résistances thermiques et chimiques supérieures mais souffrent d'une faible surface spécifique et sont sensibles aux milieux corrosifs ou

oxydants. Enfin, les mousses céramiques présentent généralement des résistances thermique, mécanique et chimique bien supérieures aux autres matériaux mais leur surface spécifique est réduite (de 0,2 à maximum 20-30 $m^2.g^{-1}$) en raison de leur consolidation à haute température [11], [12], [32], [45]. Les mousses en carbone présentent l'inconvénient de s'oxyder à haute température, limitant les méthodes de dépôt du photo-catalyseur (voir plus bas) et les options de régénération.

La production de mousses alvéolaires céramiques, également nommées céramiques réticulées, est réalisée *via* la technique de réplication d'une mousse polymérique. Cette méthode, bien établie, est simple et flexible (de nombreux matériaux peuvent être employés) [46]–[48].

Typiquement, une préforme en polymère organique (généralement en polyuréthane) est imprégnée par enduction-trempage dans une suspension de poudre céramique (barbotine). Cette suspension comporte généralement des additifs afin de stabiliser la dispersion, d'adapter sa viscosité et de faciliter l'étape de frittage ; ce qui peut nuire à la pureté de la céramique [48], [49]. L'excédent de barbotine est ensuite retiré (par un passage de la préforme entre des rouleaux ou par soufflage), formant un revêtement fin sur le support polymérique. Le matériau est ensuite séché et la préforme est éliminée (entre 300 et 800°C) par traitement thermique. Enfin, la structure est calcinée à haute température (1100 à 1700°C) pour densifier la céramique [12], [42], [43], [45]–[56]. On obtient ainsi une réplique positive de la préforme [49]. Par ailleurs, il est aisé de produire une pièce macroscopique ayant la morphologie souhaitée (cylindres, barreaux, tores…) par usinage de la préforme ou de la préforme enduite et séchée [49].

Les mousses céramiques sont donc les plus intéressantes. En effet, elles peuvent être employées dans des milieux extrêmes (haute température, environnement corrosif) ou biologiques, du fait de leur excellente stabilité par rapport aux métaux (corrosion, sensibilité chimique), au carbone seul (oxydation en température) ou aux polymères organiques (mauvaise tenue en température, résistance chimique variable) [46]–[48], [51], [57], [58]. Cependant, ces mousses alvéolaires, obtenues par la méthode de réplication d'une préforme macro-poreuse, présentent l'inconvénient (outre une petite surface spécifique) d'une faible résistance à la fatigue thermique ainsi qu'à la compression, ou aux chocs [46], [51]. En effet, les traverses (ou parois) de ces mousses céramiques sont creuses (**figure VI.2**) et présentent souvent des fissures dues aux contraintes subies lors de la mise en forme [46], [48], [51]. Elles forment de plus des angles proéminents et peuvent comporter des pores (ouverts et/ou fermés). Ces défauts impactent très négativement leur tenue mécanique [46], [59]–[62]. De plus, il a été observé qu'une porosité périodique apporte généralement une meilleure résistance mécanique qu'une porosité aléatoire [61]–[63] ; ce qui est le cas de ces mousses, qui présentent des tailles de cellules et de fenêtres très dispersées [52]–[55]. Enfin, le taux de porosité élevé de ces mousses impacte leur résistance mécanique qui diminue grandement avec la diminution de la densité relative de la pièce [46], [51], [59]–[62], [64], [65].

Pour illustrer cela, Rodriguez et al. [32] ont observé une attrition (perte de matière) de leur support catalytique, placé dans une solution sous agitation.

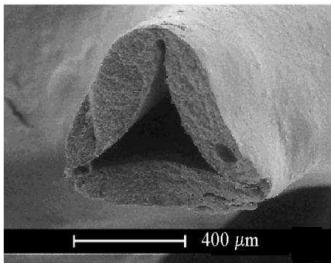


Figure VI.2 : Coupe d'une traverse, creuse, d'une mousse alvéolaire en alumine [46].

C. Méthodes d'intégration du photo-catalyseur dans un support monolithique structuré

Du fait de leur géométrie complexe, l'intégration du photo-catalyseur dans les mousses alvéolaires s'effectue généralement *via* des méthodes d'enduction : par « dip coating » (enduction par trempage), le plus souvent [12], [24], [25], [27]–[29], [32], [38], [41], [43]–[45], ainsi que parfois, par « spray coating » (pulvérisation d'une suspension) [11].

Le dip-coating peut être réalisé à partir d'une suspension de TiO_2 (généralement dans l'eau, l'alcool ou un mélange de ces derniers) avec des teneurs en poudre comprises entre 10 et 375 $g.L^{-1}$ [28], [29], [32], [38], [41], [42], [44], [45], ou à partir d'une formulation sol-gel [12], [29], [43], [45]. Le procédé consiste à simplement tremper la pièce dans la solution puis à la sécher pour éliminer le solvant (température ambiante à 150°C). Plusieurs trempages-séchages peuvent être réalisés afin d'augmenter l'épaisseur de la couche [28], [29]. S'en suit une étape de calcination (de 300 à 700°C), elle est nécessaire à la cristallisation du semi-conducteur pour la voie sol-gel [12], [29], [43], [45] et permet également d'assurer l'adhésion du dépôt (à partir d'une suspension ou d'une solution sol-gel) [28], [29], [32], [45].

Des revêtements de quelques dixièmes de micromètres à 30 µm sont ainsi obtenus [32], [42], [45] et une large plage, en termes de teneur en TiO_2 du matériau final, est accessible (de 0,2 à 66 %m) [29], [32], [41], [43], [45]. Lorsque l'information est donnée, ces mousses revêtues présentent une surface spécifique de 0,25 à 23 $m^2.g^{-1}$ [32], [38].

L'épaisseur du dépôt dépend de la viscosité de la solution et donc de la teneur en matière sèche, dans le cas d'une suspension [32]. L'accroche du revêtement sur le support peut également être impactée, selon qu'il s'agisse d'une solution sol-gel ou d'une suspension, ainsi qu'en fonction de la teneur en matière sèche de cette dernière [12], [32]. De plus, lors de l'emploi d'une suspension, la masse accrochée semble augmenter avec la taille des agglomérats de la poudre de TiO_2 (ou des particules sol-gel) [29], [45]. Enfin, selon l'épaisseur du dépôt et la taille des agglomérats, la surface du revêtement peut être rugueuse ou lisse [41], [45] ; à noter qu'une texture rugueuse semble mieux adaptée à la photo-catalyse car cela développe la surface du revêtement.

Une surface poreuse ou rugueuse facilite l'accroche du TiO_2 [45]. Cependant, afin de nettement promouvoir l'accroche du photo-catalyseur sur un substrat céramique ou métallique, deux approches sont possible et peuvent être cumulées [12], [28], [32], [36].

La première, consiste en un traitement thermique oxydant, la couche d'oxyde ainsi formée améliore l'adhésion des oxydes métalliques employés pour la photo-catalyse. Il peut également s'agir d'un traitement chimique, généralement avec un acide, préparant la surface du substrat.

La seconde approche consiste à ajouter un revêtement liant entre le support et le photo-catalyseur [36], [38], [39]. Ce liant facilite l'accroche du photo-catalyseur mais il peut également protéger le support des espèces actives, formées lors de la photo-catalyse, en l'isolant ; il s'agit en général d'un liant inorganique comme le SiO_2 [36], [66]. Un problème survenant parfois lors de l'ajout d'un liant est la partielle encapsulation des particules de photo-catalyseur limitant l'activité photo-catalytique.

Un inconvénient de cette méthode d'intégration par trempage est que le traitement thermique, nécessaire à l'accroche et à la cristallisation du TiO_2 (dans le cas de l'emploi d'une solution sol-gel), a pour conséquence de diminuer la surface spécifique et la porosité de ce revêtement (frittage) ainsi que d'augmenter la taille des cristallites, ce qui est nuisible à l'activité photo-catalytique [11], [29], [32], [45]. Cela engendre également des fissures au sein du revêtement qui peuvent provoquer un décrochement de ce dernier [29], [38], [45] ; les fissures sont d'autant plus nombreuses que l'épaisseur de la couche déposée augmente [32]. Il est également impossible d'utiliser un support qui ne résiste pas à ces hautes températures. Enfin, ce traitement thermique peut induire un changement de phase du TiO_2 (transformation anatase-rutile par exemple) ce qui peut également impacter l'activité photo-catalytique.

D. Mousses de TiO_2

Une autre approche consiste à produire directement des mousses de TiO_2. La technique de réplication d'une préforme peut également être employée avec des poudres de TiO_2 [56]. Cependant, les mousses souffrent alors des mêmes inconvénients, à savoir : une faible surface spécifique et une probable transition de phase, dues au frittage de la poudre à plus de 1100°C [11], [45] ainsi qu'une possible contamination du TiO_2 liée à l'emploi d'additif et une très faible résistance mécanique.

D'autres méthodes ont été employées, à partir de précurseurs moléculaires, comme le moussage , couplé ou non à la microémulsion [67], [68] (voir les références de la **partie IV.E** pour des descriptions plus complètes de cette stratégie de mise en forme) ainsi que l'extrusion d'une barbotine [37].

Les mousses issues de la méthode de moussage sont également relativement fragiles du fait de l'existence de porosités au sein des murs de la mousse et/ou de la très faible épaisseur de ses parois (voir **figure VI.3**). Cette voie nécessite, en outre, l'élaboration et l'optimisation d'une solution complexe (présence d'agents moussants, de surfactants, de composés sacrificiels…) pour aboutir à la mousse désirée [48], [67], [68]. Cela nuit à la pureté du TiO_2 et peut impacter son efficacité photo-catalytique. De

plus, la structuration de la porosité (taille des pores, leur organisation, portion de porosité fermée, taux de porosité…) est difficilement maîtrisable [69], [70] : la densité de la mousse diminue linéairement avec l'augmentation de la taille des pores [46], [59], [60] et les pores sont distribués de façon homogène dans la mousse mais présentent une forte dispersion en taille. Par contre, la surface spécifique de ces mousses est très élevée (65 à 400 $m^2.g^{-1}$).

En ce qui concerne les mousses obtenues par extrusion d'une barbotine et frittage, la formulation de la suspension est également complexe et peut nuire à la pureté du matériau [37]. De plus, la tenue mécanique et la surface spécifique de ces mousses sont très faibles.

Pour toutes ces raisons, il paraît difficile de produire des mousses de TiO_2 présentant des propriétés physiques bien adaptées à un emploi industriel.

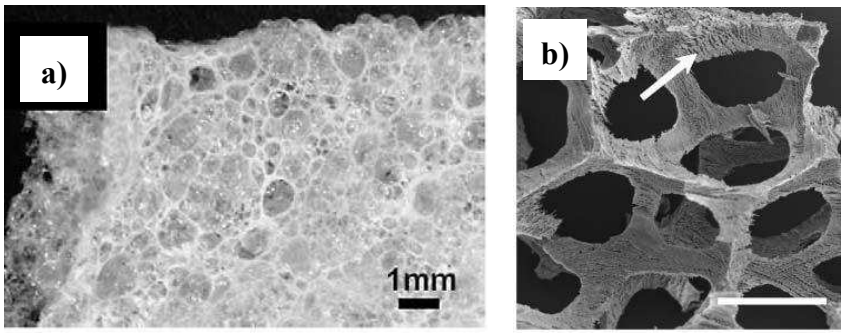


Figure VI.3 : Mousses de TiO_2 obtenues via la stratégie du moussage a) Parois fines [68] et b) Parois poreuses [67].

E. Conclusion

L'emploi de supports macroporeux semble donc être une bonne solution aux problématiques techniques de la photo-catalyse. Il est cependant préférable que le support soit en céramique afin de résister aux conditions extrêmes des réactions photo-catalytiques (radicaux libres, milieu très oxydant, conditions acides ou basiques,…) ainsi qu'aux opérations de revêtement et de maintenance (régénération nécessitant un traitement à haute température - voir partie **II.C-2-7**).

Comme nous l'avons vu dans le Ch.V, nous avons produit des mousses SiBCN et SiBC via la voie des PDC. Nous avons choisi ces systèmes, pour la formation de supports non-oxydes amorphes, car ils présentent une haute résistance aux chocs thermiques [46], une faible conductivité thermique ainsi qu'un faible coefficient de dilatation thermique [71]–[77]. Ces propriétés peuvent permettre d'assurer la protection du TiO_2 vis-à-vis des phénomènes (transition de phase et/ou croissance cristalline) qui peuvent se produire lors des opérations de maintenance, ou si le réacteur photo-catalytique subit une variation de température, intense mais de courte durée, durant son fonctionnement [58], [78]–[80]. Ces propriétés thermiques permettent également d'assurer l'intégrité du support, contrairement à une structure en carbone qui se dégrade vers 500°C, ou au verre qui flue vers 800°C [58]. La couverture du support par les particules de TiO_2 pourrait également avoir un rôle protecteur vis-à-vis de sa corrosion

hydrothermale, comme cela a été observé pour des composites Si(Zr/Hf)OC [81]. De plus, l'excellente stabilité chimique des céramiques non oxydes permettent leur emploi dans les milieux extrêmes de photo-dégradation, dans lesquels les oxydes pourraient se dissoudre [80], [82]. Enfin, la voie PDC (voir **Ch.IV**) permet une mise en forme aisée et une répartition homogène des éléments dans la céramique, améliorant la tenue mécanique ainsi que la résistance à l'oxydation et à la cristallisation ; phénomènes pouvant nuire aux propriétés mécaniques et diminuer la surface spécifique des mousses. De plus, pour rappel, la voie PDC et la nature amorphe de la céramique obtenue permettent d'obtenir une pièce très légère tout en assurant de bonnes propriétés mécaniques en employant la stratégie de mise en forme utilisant des charges sacrificielles (contrairement à la voie conventionnelle de réplication d'une préforme). Ces avantages couplés à l'excellente stabilité thermique permettent, en outre, de viser des applications dans le domaine de l'automobile et de l'aéronautique. Un dernier avantage de la voie PDC réside dans les températures de traitement thermique relativement faibles, comparé à la voie conventionnelle, permettant de diminuer le coût de traitement thermique.

Nous avons choisi d'investiguer une méthode de cristallisation in-situ et d'intégration de la phase photo-catalytique, en une seule étape, via la voie hydrothermale. Le choix de cette voie, contrairement à la méthode classique de dépôt par enduction, a été effectué dans le but de limiter les dépenses énergétiques (calcination des dépôts issus d'une enduction) et de réduire le temps de production (une seule étape). Pour cela, il est également nécessaire que les supports résistent aux conditions hydrothermales qui sont, par nature, très agressives (pH acide ou basique, corrosion hydrothermale, pression…). ***C'est aussi dans cette optique que les systèmes Si-B-C-N et Si-B-C ont été choisis comme support.*** Cependant, la voie hydrothermale peut s'avérer moins efficace qu'une calcination en ce qui concerne l'accroche du TiO_2 sur le support, d'autant plus qu'il s'agit de céramiques non-oxydes [28], [29], [32], [45]. En revanche, la voie hydrothermale, contrairement au procédé d'enduction qui nécessite généralement une calcination pour la cristallisation et l'accroche du dépôt, permet de rester dans le domaine de la chimie douce et de ne pas affecter la surface spécifique ou la nature des sites surfaciques du TiO_2 [11], [29], [32], [45], [79]. La calcination peut également entraîner une croissance des grains pouvant induire une diminution de la température de transition en rutile [11], [13], [29], [32], [45]. Ces phénomènes sont connus pour diminuer l'activité photo-catalytique (voir **Ch.II**). Bien que peu employée, cette méthode a déjà été utilisée pour revêtir des supports plans en verre [6], mais jamais, à notre connaissance, pour intégrer un photo-catalyseur dans une mousse céramique.

Enfin, la structure poreuse des supports produits n'est pas aussi ouverte que les supports photo-catalytiques issus de la réplication d'une préforme (voir **partie VI.C**) ; la structure poreuse de ces mousses, bien que laissant passer la lumière sur une faible épaisseur (les rayons UV n'atteignent, principalement, que les pores situés près de la surface), ne serait pas adaptée à un support d'une taille bien supérieure. Cela provient du fait que le savoir-faire de l'IEM se situait dans la synthèse de mousses

dont les pores avoisinaient au maximum quelques dizaines de micromètres. ***Nous avions donc besoin de réaliser une étude préliminaire pour faire évoluer ce processus de mise en forme vers la confection de mousses très ouvertes et présentant des pores d'un diamètre bien supérieur. De ce fait, dans ces travaux de thèse, nous voulons simplement étudier l'accroche du TiO_2, produit par voie hydrothermale, dans des structures à porosité tortueuse présentant une taille de pores supérieure (≈ 300 µm). Cette thèse consiste donc en une étude de concept, permettant d'ouvrir la voie aux photo-catalyseurs supportés par des monolithes macro-poreux amorphes (issus de la voie PDC), élaborés par traitement hydrothermal.*** En effet, si le TiO_2 revêt les mousses étudiées ici, le revêtement d'une structure plus ouverte ne devrait pas poser de problème. En revanche, contrairement aux mousses issues de la réplication d'une préforme constituées de traverses, nos supports offrent une surface plus importante pour le dépôt de TiO_2 car les pores sont délimités par des murs sphériques [46]. Il restera donc à trouver un compromis entre la pénétration de la lumière et la surface disponible pour le dépôt de TiO_2. Toutefois, ces mousses peuvent tout de même être employées, en l'état, dans un réacteur constitué de plaques de photo-catalyseur supporté, peu épaisses et illuminées de chaque côté ; la présence de pores permettant de nettement augmenter la surface éclairée.

Chapitre VII. Élaboration de photo-catalyseurs supportés

Cette partie présente les essais préliminaires concernant la production de photo-catalyseurs supportés à base de SiBCN ou SiBC revêtu de TiO_2 *via* la voie hydrothermale. La première partie concerne la réalisation des essais, à savoir : la sélection des formulations de TiO_2 et des supports ainsi que la présentation des variations dans le protocole. La deuxième partie décrit quelques-uns des photo-catalyseurs produits *via* cette voie hydrothermale et les conclusions que nous pouvons en tirer. La troisième partie compare l'excédent de phase photo-catalytique, synthétisée en présence d'un support, avec la poudre issue de la même formulation mais produite en l'absence de support. Enfin, une dernière partie présente des essais d'intégration de la phase photo-catalytique dans ces supports *via* la méthode classique d'enduction.

A. Réalisation des essais

A-1. Matériaux sélectionnés

A-1-1. Choix des solutions

L'étude de diverses formulations pour la synthèse de TiO_2, par voie hydrothermale (**Ch.III**), nous a permis de sélectionner les formulations pour les essais d'intégration de TiO_2 dans nos mousses (supports).

Nous avons effectué cette sélection selon plusieurs critères concernant la poudre, à savoir :

- Une bonne cristallisation (≥ 90%).
- Une surface spécifique au moins égale à celle du TiO_2 **P25** (≥ 50 $m^2.g^{-1}$).
- Une bonne efficacité photo-catalytique (EPR ≤ 2, avec le RO13).

Enfin, nous avons privilégié les formulations qui mènent à de hauts rendements massiques.

Ces critères nous ont permis de sélectionner trois poudres : **P10**, **HO0/0** et **AF2**, dont les propriétés sont rappelées dans le **tableau VII.1**. Nous avons également investigué la formulation **E50** (dont les propriétés figurent dans le **tableau VII.1** également) car cette poudre, à défaut de mener rapidement à une photo-dégradation totale, présente l'avantage d'adsorber promptement (et donc d'immobiliser) le polluant et que l'oxyde hydraté de titane, formé par cette formulation, se présente sous une morphologie particulière (en « oursin »), que nous espérions reproduire au sein des mousses.

Formulation	P10	HO0/0	AF2	E50
Composition	A	79% A + 21% B	A	B > H
Taux de cristallinité (%)	95	91	89	/
Surface spécifique B.E.T. ($m^2.g^{-1}$)	71	127	128	43
EPR « Reactive orange 13 »	2,1	1,36	1,25	/
EPR bleu de méthylène	1,19	1,19	2,03	/
pH de la solution	6	5	3	12

Tableau VII.1 : Propriétés des poudres sélectionnées ; A = anatase, B = brookite et H = oxyde hydraté de titane.

Les quatre formulations choisies mettent en jeu une large gamme de pH (de pH = 3 à pH = 12), susceptible de mettre en avant un impact du pH sur l'efficacité de l'intégration du TiO_2 et/ou la tenue de la mousse au traitement hydrothermal. Il est à noter que la désignation « TiO_2 » sera employée dans cette partie pour désigner la phase intégrée dans les mousses, bien que **E50** se compose également d'oxyde hydraté de titane. En effet, les formulations choisies couvrent les trois phases d'oxyde de titane obtenues durant ces travaux.

A-1-2. Choix des supports

Trois mousses céramiques ont été sélectionnées suite à l'étude présentée au **Ch.V**. Il s'agit des mousses PCSB/PMMA300µ = 20/80 - 120°C - 1T (SiBC), PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80 - 120°C - 1T (SiBCN) et PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70 - 120°C - 1T (SiBCN). Certaines propriétés de ces supports sont présentées dans le **tableau VII.2**.

Mousse	PCSB/PMMA 300µ = 20/80	PSZB3,75/PMMA 300µ = 20/80	PSZB3,75/PMMA 300µ = 30/70
Diamètre des cellules (µm)	234	297	292
Diamètre des fenêtres (µm)	128	127	102
Volume poreux ($mL.g^{-1}$)	1,55	1,95	1,44
Taux de porosité (%)	78,8	82,7	73,3
Surface spécifique B.E.T. ($m^2.g^{-1}$)	9,4	/	8,87
Contrainte à la rupture, en compression (MPa)	4.92	1,40	4,95

Tableau VII.2 : Propriétés des supports sélectionnées.

A-2. Protocole

Le protocole d'élaboration des photo-catalyseurs supportés comporte trois étapes: le lavage des mousses, la préparation et le traitement (en présence du support) de la solution de titane ainsi que la récupération des poudres et le lavage des photo-catalyseurs supportés.

Le lavage des mousses est présenté en **Annexe**.

Les solutions « précurseur de TiO_2 » sont préparées selon la méthode décrite dans le **Ch.III** et en **Annexe**. Une fois la solution transférée dans la chemise de l'autoclave, la mousse y est introduite et l'autoclave est refermé pour réaliser le traitement hydrothermal (160°C durant 48h pour les formulations choisies).

A l'issue du traitement hydrothermal, les poudres formées en solution, hors du support (excédent), sont récupérées selon la méthode établie pour la synthèse des poudres seules (voir **Ch.III** et **Annexe**), afin de les caractériser (voir **partie VII.C**). Les photo-catalyseurs supportés subissent, quant à eux, un lavage intensif pour que n'y subsiste que le TiO_2 fortement lié au sein des pores et à la surface de la mousse. En premier lieu, les mousses sont complètement balayées par un jet d'eau (pissette) afin d'éliminer les particules non liées au support [11], [29], [38]. Elles sont ensuite déposées dans un fond d'eau et placées dans une étuve à 120°C. L'ébullition de l'eau permet alors de décoller les plaques épaisses

d'oxyde de titane, qui se forment parfois à la surface des mousses (probablement du fait de l'absence d'agitation au sein de l'autoclave), bloquant intégralement l'accès au réseau de pores (voir **figure VII.1**). Cette étape peut être renouvelée selon les cas. Enfin la mousse est rincée à l'acétone et séchée, au moins 2h, à 120°C.

Certaines mousses ont ensuite été plongées dans un bain à ultra-sons afin de vérifier l'efficacité de ce lavage et donc la tenue des particules de photo-catalyseur restantes [32], [41]. Aucune particule n'a été observée dans le solvant de lavage, durant ces traitements aux ultra-sons, et la pesée différentielle n'a révélé aucune perte de masse ; confirmant l'efficacité du cycle de lavage entrepris.

Figure VII.1 : Photographies de supports présentant une plaque épaisse de TiO_2 sur l'une de leurs faces, masquant les pores.

B. Description de quelques photo-catalyseurs supportés

L'évaluation du taux d'intégration de TiO_2 dans les mousses (ainsi qu'*a fortiori* la comparaison des différents échantillons) s'est avérée relativement complexe. En effet, les seules méthodes d'évaluation de la teneur en TiO_2, des photo-catalyseurs supportés produits, dont nous disposions sont :

- La pesée différentielle.
- L'imagerie au microscope électronique à balayage sur la tranche et la surface du photo-catalyseur supporté. Généralement, l'observation est réalisée sur tout le diamètre et toute l'épaisseur de la pastille pour la tranche et sur la moitié d'une (ou des deux) surfaces.
- L'analyse chimique par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Cette dernière est réalisée sur une à deux zones de la surface et de la tranche. Lorsque deux mesures sont réalisées sur la tranche ou la surface, ces dernières sont moyennées. La zone analysée est une surface de 9000 µm² à 3 mm² selon la taille de l'échantillon ; elle se situe généralement entre 1,2 et 2,1 mm².

Aucune de ces méthodes n'a pu fournir d'informations quantitatives fiables sur la teneur de la phase photo-catalytique au sein des mousses.

Tout d'abord, la reproductibilité des résultats de pesée différentielle peut être nuancée pour diverses raisons : la masse des mousses vierges n'est que de l'ordre de quelques dizaines de milligrammes et la masse de TiO_2 intégrée est également de l'ordre de quelques milligrammes tout au plus. Enfin, certaines mousses ont subi une corrosion hydrothermale (voir **partie VII.B-1-3**), plus ou moins importante, durant le procédé d'intégration, ce qui a induit une perte massique. En conséquence,

les résultats de pesées différentielles obtenus sont des valeurs négatives, pour la majeure partie des échantillons.

En ce qui concerne l'analyse EDS, la surface des échantillons, que ce soit sur la tranche d'une mousse ou sur sa surface, n'est pas plane par définition. De ce fait, une proportion (variable selon les échantillons) de la zone observée n'est pas analysée. En effet, les rayons X émis par certaines zones du matériau (du fait de son interaction avec les électrons incidents) sont bloqués (absorbés) par les aspérités de la surface analysée et ne sont donc pas détectés par le capteur de l'appareil. Par ailleurs, le dépôt de TiO_2 n'est généralement pas homogène dans toute la pastille (zones exemptes de TiO_2, présences d'agglomérats…). De ce fait, malgré l'attention apportée pour mesurer une zone représentative de l'échantillon, la mesure d'agglomérats augmente significativement la quantité de TiO_2 détecté, sans que pour autant, l'intégralité de la surface (interne et externe) soit bien recouverte de TiO_2. Ainsi, l'analyse EDS d'une mousse dont la surface est quasiment entièrement recouverte de TiO_2 pourra mener à une teneur en titanium détectée inférieure à celle d'une mousse sur laquelle sont déposés quelques agglomérats. Notre objectif initial est de viser un revêtement complet et continu de la mousse, bien que la répartition en agglomérats ne soit pas inintéressante. Enfin, pour sonder une portion conséquente de la pastille de photo-catalyseur supporté, l'analyse chimique par EDS a ses limites car elle demeure une analyse locale.

Enfin, tout comme pour l'EDS, l'observation de nos mousses au MEB permet une estimation qualitative de la quantité de TiO_2 intégrée mais la proportion de pastille sondée reste relativement faible.

Pour toutes ces raisons, il a été très délicat de comparer précisément les différents photo-catalyseurs supportés produits. Ainsi, nous ne présenterons que les résultats les plus marquants concernant les photo-catalyseurs supportés obtenus.

B-1. Étude des photo-catalyseurs supportés

Divers essais ont été réalisés avec les quatre formulations et les trois mousses présentées à la **partie VII.A-1**.

B-1-1. Quantité et répartition du TiO_2 - Analyse EDS

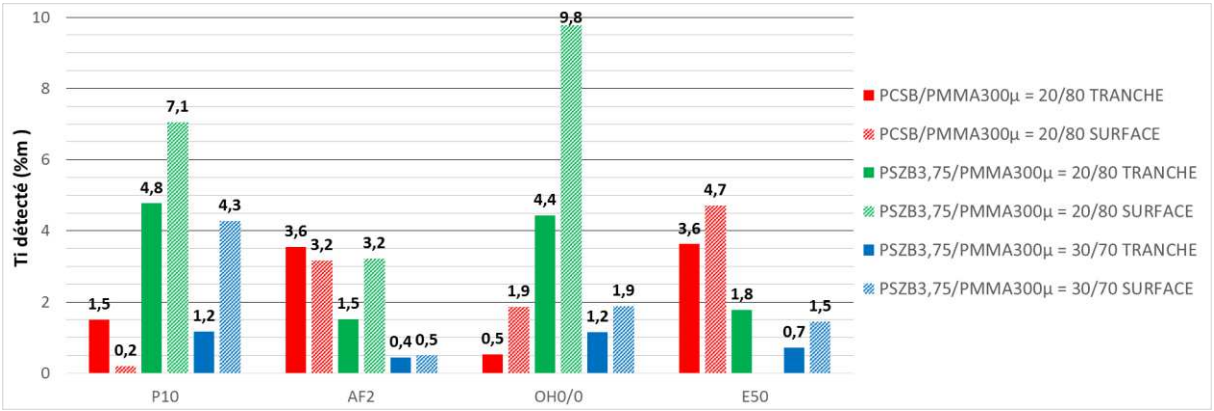
Les résultats d'analyse EDS (%m de Ti) de ces photo-catalyseurs supportés sont présentés dans le **graphique VII.1**.

Le premier constat est que l'on détecte plus de Ti en surface que dans la tranche des pastilles. Les précurseurs de TiO_2 ont, en effet, plus de facilité à atteindre la surface qu'à pénétrer au cœur de la mousse, ce qui est d'autant plus marqué du fait de l'absence d'agitation de la solution durant le traitement hydrothermal.

Par ailleurs, la capacité moyenne d'enrichissement des mousses en TiO_2 dépend de la nature de la matrice étudiée. On constate une aptitude des mousses à fixer le TiO_2 qui suit l'ordre suivant : PSZB3,75/PMMA300µ (20/80) > PCSB/PMMA300µ (20/80) > PSZB3,75/PMMA300µ (30/70). ***Nous avons également confirmé que la diminution globale de la quantité de TiO_2 intégrée au sein des mousses suit la diminution de leur taux de porosité (voir tableau VII.2).***

Selon la composition de la matrice choisie, certaines formulations sont plus adaptées pour optimiser la quantité d'oxyde intégré. Ainsi les formulations **AF2** et **E50** amènent plus de TiO_2 au sein des mousses SiBC (PCSB/PMMA300µ = 20/80) alors que ce sont les formulations **P10** et **HO0/0** pour les mousses du système SiBCN (PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80 et 30/70). Cependant, la formulation **E50** est celle qui donne les meilleurs résultats lorsque l'on considère tous les types de support (quantité intégrée moyenne pour tous les types de mousse).

Afin de déterminer si cela pouvait être lié au pH de la solution ou à la présence de brookite, nous avons réalisé des essais, non présentés ici, avec la formulation **E0,5** (brookite seule, pH = 12) et les mousses PCSB/PMMA300µ = 20/80 et PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70. ***Il semblerait que ce soit, en fait, la présence de la phase hydratée qui facilite l'intégration car ces essais, réalisés avec une formulation menant uniquement à la brookite ont mené à des échantillons présentant très peu de TiO_2 intégré (moins de 2 %m de Ti détecté) quel que soit le support.***



Graphique VII.1 : Résultats des analyses EDS (%massique de Ti).

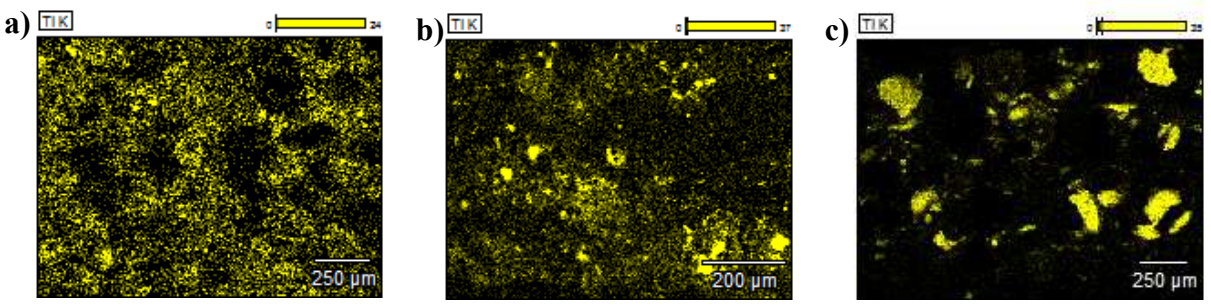


*Figure VII.2 : Cartographies EDS du titane : a) Répartition homogène (tranche de **OH0/0** - PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80), b) et c) Répartition inhomogène (tranches de **P10** - PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80 et **E50** - PCSB/PMMA300µ = 20/80, respectivement).*

La répartition du TiO_2 au sein ou à la surface de la mousse est parfois relativement homogène (bien que cette phase ne couvre généralement pas entièrement la mousse), mais elle est parfois inhomogène, comme l'illustrent les cartographies EDS du titane, présentées à la figure VII.2. Par ailleurs, on détecte plus de Ti, pour certains échantillons, près d'une des faces de la pastille, indiquant une mauvaise pénétration de la solution au sein du réseau poreux. Cette mauvaise répartition de l'oxyde est probablement une conséquence directe du manque d'agitation durant le traitement hydrothermal.

B-1-2. Conformation du revêtement de TiO_2 et morphologie des particules

La nature du support ne semble pas impacter la conformation des particules de TiO_2 dans ce dernier, ni leur morphologie ; seule la teneur en TiO_2 varie avec la nature de la mousse. Cette partie présente donc les constats généraux sur la morphologie des particules, au sein et à la surface des mousses, ainsi que la conformation de ce revêtement au sein du support, en fonction de la formulation testée.

Formulation HO0/0

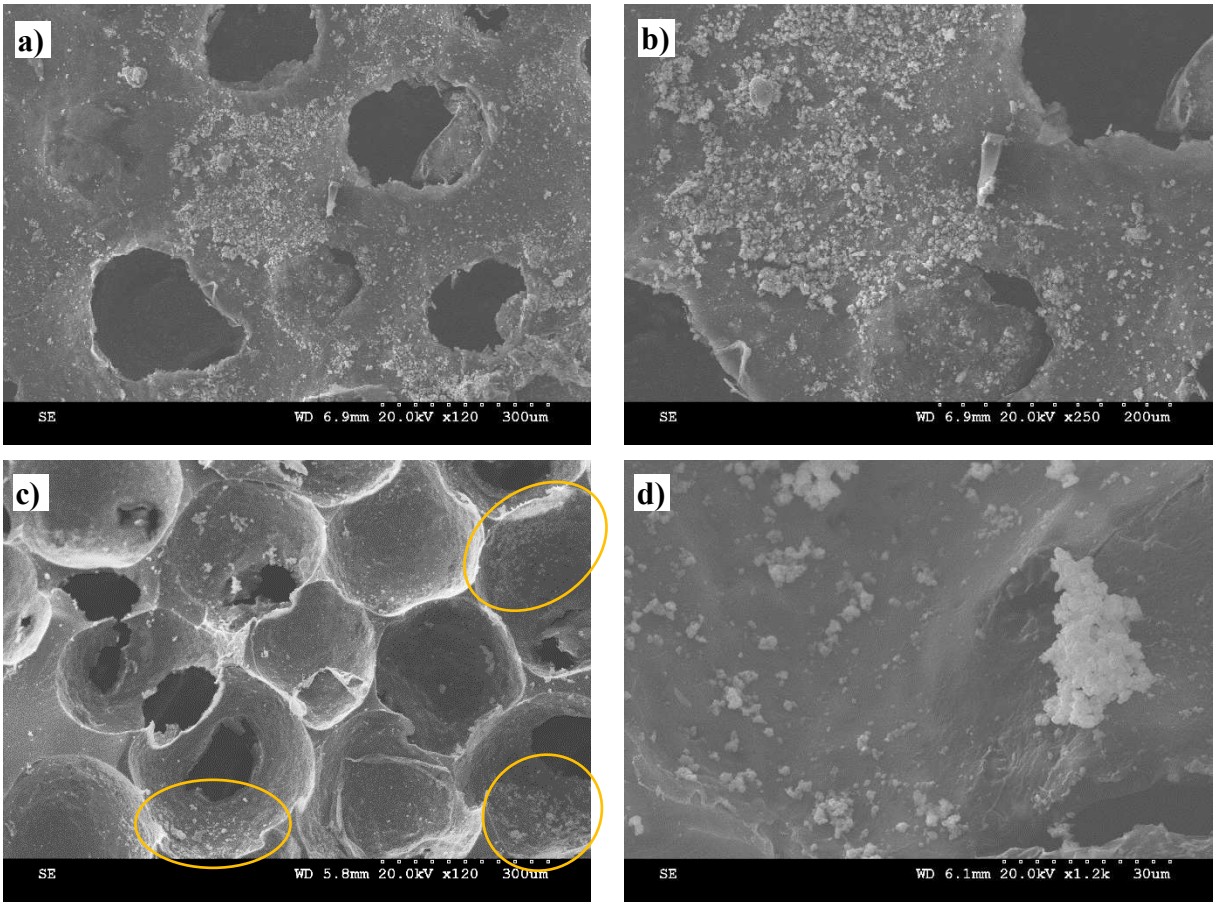


Figure VII.3 : Clichés MEB représentatifs des photo-catalyseurs supportés, synthétisés à partir de la formulation HO0/0 (mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70) : a) et b) Surface (x120 et x250 respectivement), c) Tranche (x120) et d) Zoom sur les particules de TiO_2 (x1 200).

Les clichés MEB représentatifs des photo-catalyseurs supportés, synthétisés à partir de la formulation **HO0/0** sont présentés à la **figure VII.3** ; les particules de TiO_2 apparaissent plus claires sur ces clichés. On observe que la surface (**figures VII.3a et VII.3b**) est parsemée de particules qui se répartissent de façon plus ou moins dense selon les zones. Ces particules, isolées ou agglomérées (**figure VII.3d**), n'ont pas de morphologie spécifique et présentent des dimensions variables (environ ≤ 1 µm). La **figure VII.3c** est un cliché d'une tranche où le TiO_2 est réparti sur toute l'épaisseur de la pastille (= hauteur du cliché) : on retrouve également des zones plus riches que d'autres (voir cercles jaunes - **figure VII.3c**).

Formulation AF2

La **figure VII.4** présente les clichés représentatifs des photo-catalyseurs supportés, synthétisés à partir de la formulation **AF2**.

Les particules de TiO_2 sont également réparties sur toute la surface et la tranche de la mousse (**figures VII.4a et VII.4c**) sous la forme de particules isolées et d'agglomérats de ces dernières. La répartition est plus homogène et moins dense que pour **HO0/0**, avec une dispersion en taille des particules relativement élevée. Ces particules ne présentent pas de morphologie spécifique et une taille généralement inférieure à 1 µm (**figure VII.4e**). Avec cette formulation **AF2**, on observe également, par endroits, la formation de couches de particules de TiO_2 qui recouvrent complètement la surface. Cela est visible sur les **figures VII.4b et VII.4d** : le « voile » gris clair constitue la couche de TiO_2 et les zones gris foncé correspondent à la mousse SiBCN. Ces couches sont constituées de nombreuses particules quasi-sphériques de l'ordre de 50 nm (**figure VII.4f**).

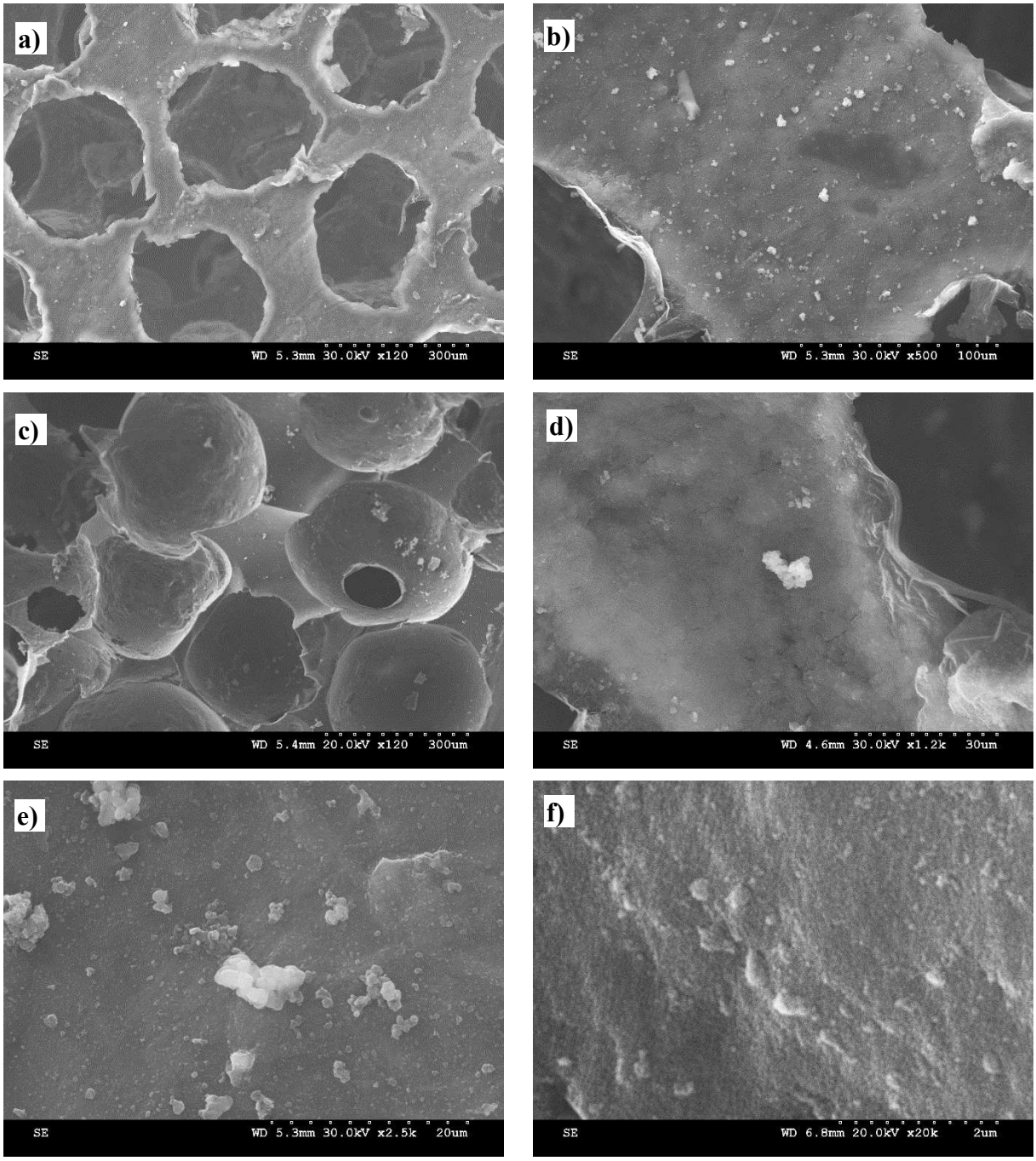


*Figure VII.4 : Clichés MEB représentatifs des photo-catalyseurs supportés, synthétisés à partir de la formulation **AF2** : a) et b) Surface (mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80, x120 et x500 respectivement), c) et d) Tranche (mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70, x120 et mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80, x1 200, respectivement), e) Zoom sur les particules de TiO_2 (mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80, x2 500) et f) Zoom sur une couche de particules (mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70, x20 000).*

Formulation P10

Les clichés MEB représentatifs des photo-catalyseurs supportés, synthétisés à partir de la formulation **P10,** sont présentés à la **figure VII.5**. La **figure VII.6** présente des clichés MEB Haute Résolution de ces échantillons.

Ces photo-catalyseurs supportés présentent également des particules de TiO_2 isolées ou agglomérées, à la surface et au sein des pores de la mousse. Comme pour les autres formulations, ces

particules ne présentent pas une morphologie particulière et exhibent une grande dispersion en taille (**figure VII.5b**). Ces supports présentent de nombreuses zones (**figures VII.5a, VII.5c, VII.5d et VII.6**) recouvertes d'une couche de TiO_2 (plus clair sur les clichés). Ces couches, relativement homogènes, ne recouvrent pas uniformément la mousse, mais seule une faible portion de cette dernière demeure découverte. Comme présentées à la **figure VII.5d**, ces couches sont composées de particules légèrement allongées d'une taille relativement uniforme de l'ordre de 20 x 50 nm.

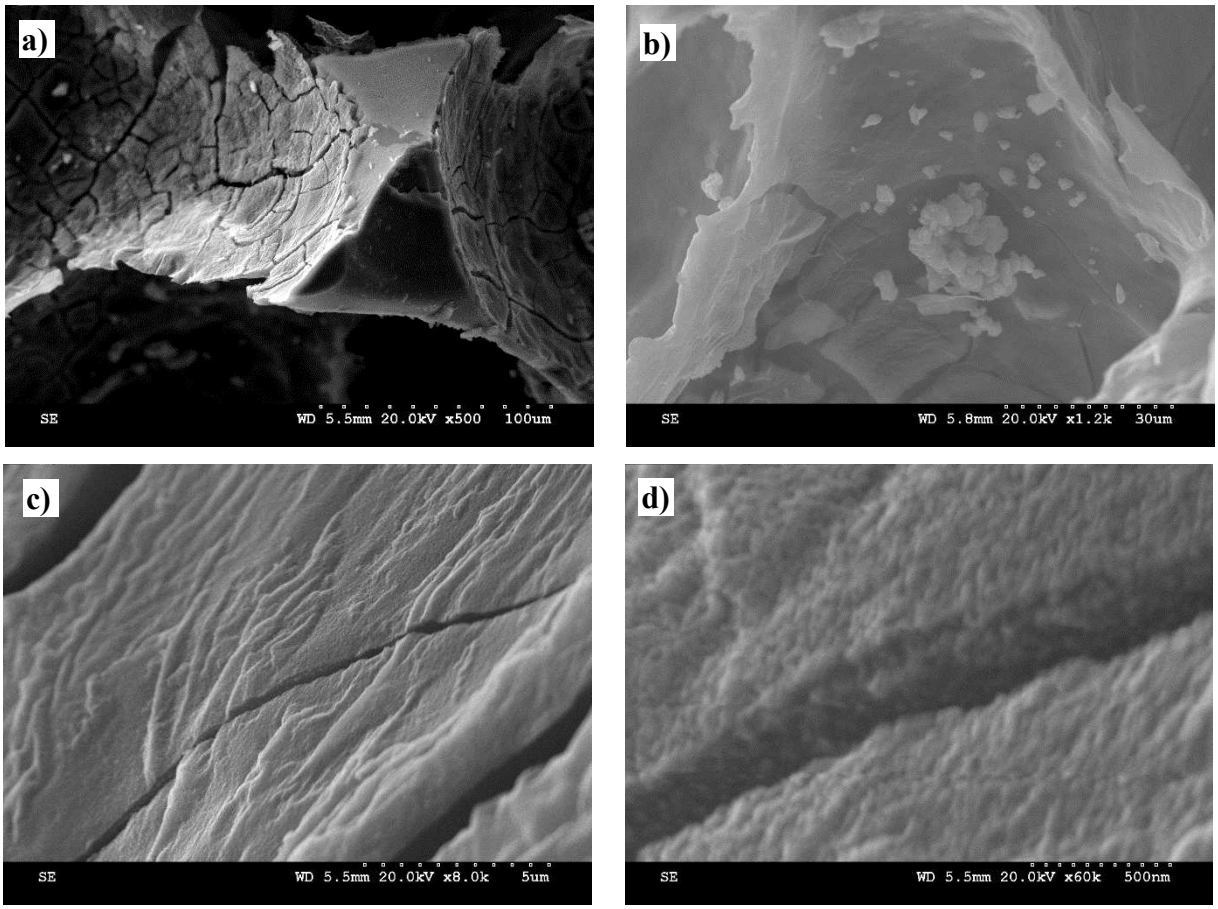


*Figure VII.5 : Clichés MEB représentatifs des photo-catalyseurs supportés, synthétisés à partir de la formulation **P10** (mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70) : a) Surface, x500, b) Zoom sur les particules de TiO_2, x1 200, c) et d) Zoom sur une couche de particules (x8 000 et x60 000, respectivement).*

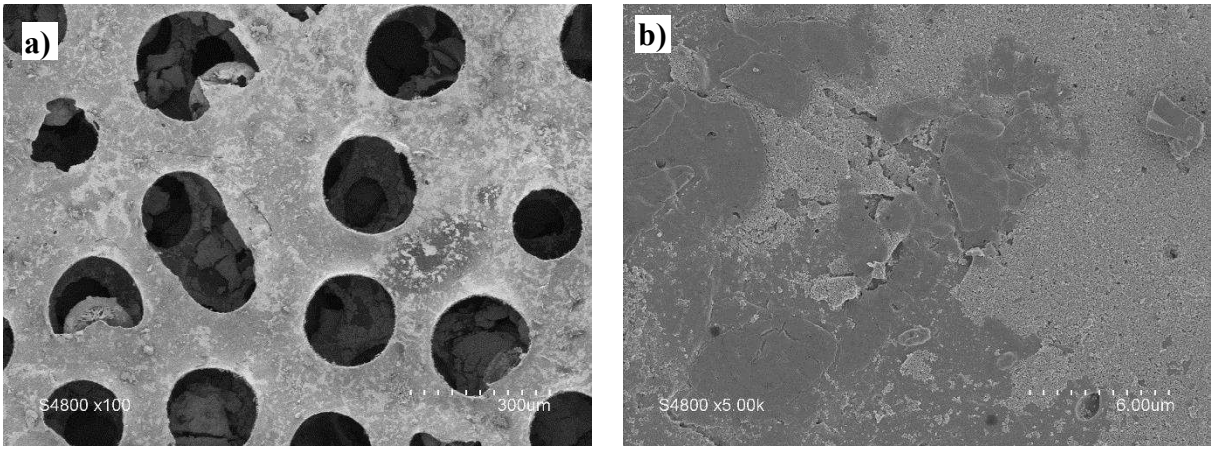


*Figure VII.6 : Clichés MEB Haute Résolution représentatifs des photo-catalyseurs supportés, synthétisés à partir de la formulation **P10** (mousse PCSB/PMMA300µ = 20/80) : a) Surface, x100 et b) Zoom sur une couche de particules (x5 000).*

En comparant ces observations avec celles des autres formulations, il semblerait que, lorsque les formulations produisent des nanoparticules de morphologie régulière, lors de la synthèse de poudre seule (voir Ch.III), ces particules ont tendance à se déposer sur la mousse, sous la forme de couches, comme observé avec les formulations AF2 et P10, contrairement aux formulations qui mènent à des particules de morphologie irrégulière (HO0/0 et E50).

Formulation E50

La **figure VII.7** présente les clichés représentatifs des photo-catalyseurs supportés, synthétisés à partir de la formulation **E50**.

Cette formulation mène également à la présence de particules isolées et d'agglomérats de ces dernières, au sein des pores et à la surface des mousses (**figures VII.7a, VII.7b, VII.7e et VII.7f**) ; cependant, la morphologie et la taille de ces particules est très variée. On y observe (haut de la **figure VII.7f**) des particules de grande taille sans morphologie spécifique et des agglomérats sphériques de nano-fils (d'environ 40 x 150 nm en moyenne) désignés sous le nom d'« oursins » dans le **Ch.III**, attribués à de l'oxyde hydraté de titane. Enfin, des nanoparticules de forme allongée sont également visibles au bas de la **figure VII.7f** ; elles sont très certainement constituées de brookite. Ces particules ont des dimensions de 30 à 70 x 100 à 200 nm (50 x 105 en général).

Un phénomène intéressant est que les « oursins » s'agrègent au sein de nombreux pores pour former des sphères d'une dimension proche de celle des pores (figures VII.7a et VII.7b). Ces agrégats sont alors très poreux et développent certainement une haute surface spécifique. Intéressant pour l'adsorption d'un polluant, ils peuvent permettre son immobilisation avant sa dégradation par photo-catalyse sur les particules de brookite (il est également envisageable d'effectuer une autre opération de dépôt pour y introduire de l'anatase, par exemple). En effet, nous avons vu dans les **Ch. II et III** que cette phase d'oxyde hydraté de titane, de par sa configuration en strates est un adsorbant efficace, et donc, également un absorbant, dans cette configuration.

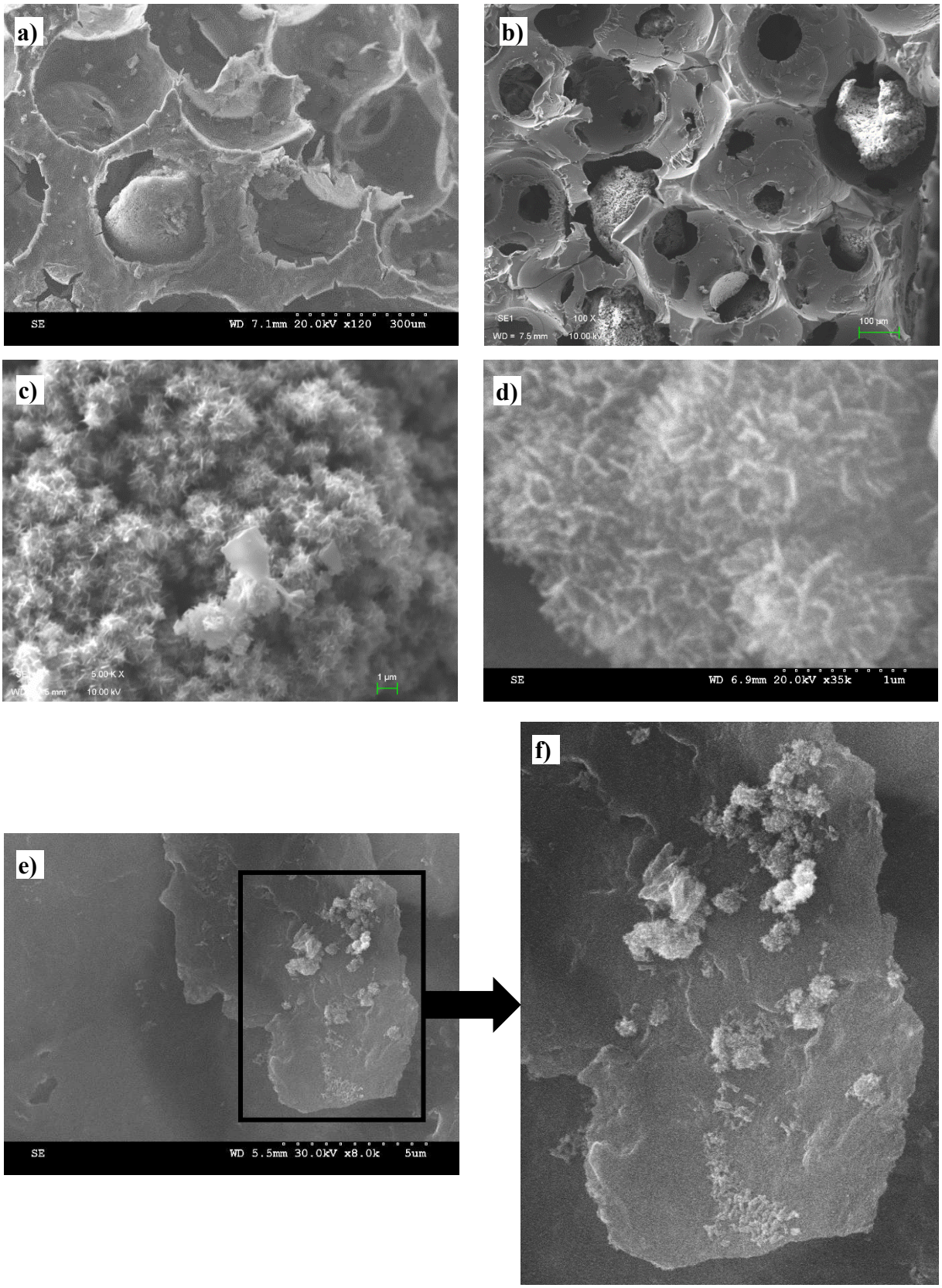


*Figure VII.7 : Clichés MEB représentatifs des photo-catalyseurs supportés, synthétisés à partir de la formulation **E50** : a) Surface (mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70, x120), b) Tranche (mousse PCSB/PMMA300µ = 20/80, x100), c) et d) Zoom sur les agglomérats sphériques (mousses PCSB/PMMA300µ = 20/80, x5 000 et PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70, x35 000, respectivement), e) Zoom sur des particules (mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70, x8 000) et f) Agrandissement de la zone encadrée de la figure e).*

B-1-3. Tenue mécanique des photo-catalyseurs supportés et photo-dégradation

Tout d'abord, la photographie d'un des photo-catalyseurs supportés synthétisés est présentée à la **figure VII.8** ci-dessous, à titre d'exemple.

Figure VII.8 : Photographie de la mousse PCSB/PMMA300µ = 20/80 recouverte de E50.

Nous avons observé que les mousses céramiques SiBCN et SiBC étaient impactées par un traitement hydrothermal dans une solution comportant des ions hydroxydes (formulations P10 et E50 ; formulations de pH 6 et 12 respectivement). En effet, certains supports se sont avérés très fragiles à l'issue du traitement hydrothermal du fait de leur corrosion par les ions hydroxydes. ***Il s'agit principalement des mousses PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80 - 120°C - 1T qui présentent, à l'origine, des propriétés mécaniques relativement faibles en raison de leur taux de porosité, qui est le plus élevé des trois supports étudiés (voir partie VII.A-1-2).*** Les mousses PCSB/PMMA300µ = 20/80 - 120°C - 1T et PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70 - 120°C - 1T se sont également avérées un peu plus friables à l'issue du traitement hydrothermal en milieu fortement basique (formulation **E50**). ***Les synthèses en milieu acide ou neutre, en revanche, ne détériorent pas ces mousses.***

Des essais visuels de dégradation photo-catalytique ont été réalisés sur ces photo-catalyseurs supportés (excepté ceux produits avec les mousses PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80, faute d'une quantité suffisante d'échantillon), en employant le « Reactive Orange 13 » pour les formulations **P10**, **AF2** et **HO0/0** et le bleu de méthylène pour **E50**. La méthode est similaire à celle présentée dans la **partie III.J-1-1 et en Annexe**, mis à part qu'au lieu de former une suspension de TiO_2, la mousse est simplement déposée dans 5 mL d'eau distillée avant l'ajout de colorant. Cependant, les résultats ne peuvent être énoncés en termes d'EPR (efficacité photo-catalytique relative au **P25** de Degussa) car nous ne connaissons pas la teneur exacte en TiO_2 de ces photo-catalyseurs supportés. Par ailleurs, comme discuté dans le **Ch.VI**, l'immobilisation du photo-catalyseur sur un support diminue l'activité photo-catalytique (voir **partie VII.D-2**). Il n'est donc pas rigoureux de comparer le temps nécessaire pour que ces mousses dégradent un polluant avec celui d'une suspension de **P25**.

Expérimentalement, certains photo-catalyseurs supportés ont décoloré la solution test à l'issue de 120 heures d'irradiation. Il s'agit des photo-catalyseurs supportés :

- **P10** - PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70 (SiBCN).
- **HO0/0** - PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70 (SiBCN).
- **P10** - PCSB/PMMA300µ = 20/80 (SiBC).

Les autres échantillons testés n'ont pas (ou que partiellement) décoloré la solution à l'issue du test photo-catalytique (≈ 250h).

Un phénomène original se produit avec le photo-catalyseur supporté formé par une mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70 (SiBCN) et la formulation **E50**. ***En effet, comme attendu, cet échantillon adsorbe une grande partie des molécules de bleu de méthylène en solution, ce qui a pour effet de le colorer (voir III.J-1-2) mais le « bleu de méthylène » (qui a peut-être subi une transformation chimique) restant en solution s'est ensuite aggloméré.*** Le flacon test contient alors une solution limpide dans laquelle de petites particules bleues sont en suspension, comme présenté à la **figure VII.9**. Cela ne se produit pas lorsqu'une mousse vierge est déposée dans une solution de BM soumise aux UV. ***Ce phénomène pourrait s'avérer intéressant pour filtrer plus aisément des fluides, contaminés par ce colorant, ou par des molécules similaires, placées au contact de ce photo-catalyseur supporté.***

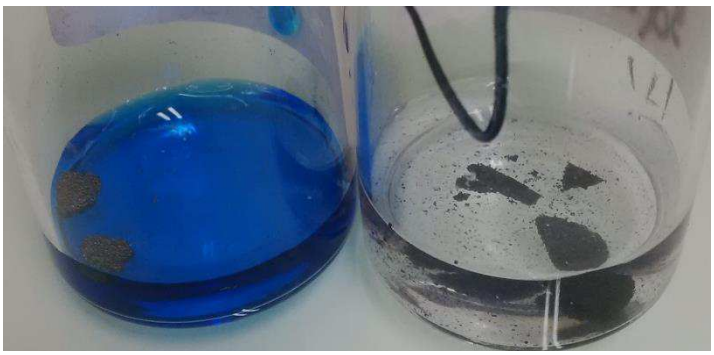


*Figure VII.9 : Photographie de solutions de test photo-catalytique : à gauche, une mousse vierge, à droite, la mousse dans laquelle nous avons intégré la formulation **E50** ; le bleu de méthylène n'est plus en solution, formant des particules visibles à l'œil nu.*

C. Nature de la poudre intégrée

Compte tenu de la faible teneur en phase photo-catalytique, seule l'analyse Raman a pu être employée pour déterminer la nature cristallographique de l'oxyde de titane intégré dans les mousses. De ce fait, la poudre obtenue en excès lors de la synthèse de ces photo-catalyseurs supportés (poudre formée en solution hors de la mousse) a été comparée avec la poudre produite par la même formulation, en l'absence de support (voir **Ch.III**) de façon à estimer la nature de la poudre présente dans les supports.

C-1. Analyses Raman sur les photo-catalyseurs supportés

Les spectres Raman de photo-catalyseurs supportés synthétisés avec les formulations **HO0/0**, **AF2** et **P10** sont présentés à la **figure VII.10**. Ils ont été réalisés par Andreja Gajović de l'Institut Ruđer Bošković (Croatie).

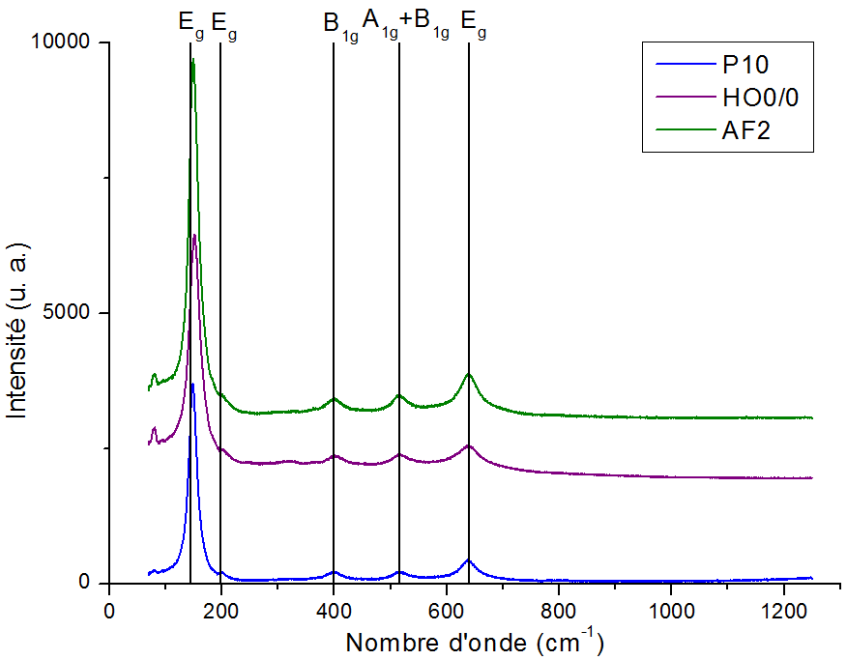


*Figure VII.10 : Spectres Raman de photo-catalyseurs supportés (SiBC : mousses PCSB/PMMA300µ = 20/80) produits avec les formulations **HO0/0**, AF2 et **P10**. Les positions standard des pics correspondant aux modes de vibrations de l'anatase sont indiquées.*

Les spectres Raman obtenus correspondent tous à l'anatase. On observe effectivement les vibrations du mode E_g vers 144, 197 et 639 cm^{-1}, le mode B_{1g} vers 399 cm^{-1} et un pic vers 516 cm^{-1} issu de la vibration des modes A_{1g} et B_{1g} (513 et 519 cm^{-1} respectivement) [83]. Le décalage des pics du mode E_g (148 à 151 cm^{-1} au lieu de 144 cm^{-1}) et la largeur à mi-hauteur relativement élevée ($\geq$ 17 cm^{-1}) de ces derniers peuvent être causés par la faible taille de ces particules (nanométriques) ainsi que la présence de lacunes d'oxygène [84].

Le spectre Raman d'un photo-catalyseur supporté issu de la formulation **E50** est présenté à la **figure VII.11**. Comme on peut le voir, ce spectre est beaucoup plus complexe. Les positions théoriques des pics de vibration de la brookite [85] sont indiquées sur le spectre. A ces longueurs d'onde, on retrouve principalement des épaulements de pics ; c'est-à-dire vers 127, 158, 172, 196, 244, 324, 395, 411, 585 et 640 cm^{-1}. Cela indique une faible proportion de la phase brookite dans la zone sondée.

Les oxydes hydratés de titane sont relativement peu étudiés, de ce fait nous ne disposons pas de positions théoriques pour les pics des différents modes de vibration de cette phase. Cependant, la comparaison avec les résultats expérimentaux d'autres auteurs [86], [87] nous permet d'attribuer la plupart de nos pics à cette phase. Cette comparaison est rapportée dans le **tableau VII.3**.

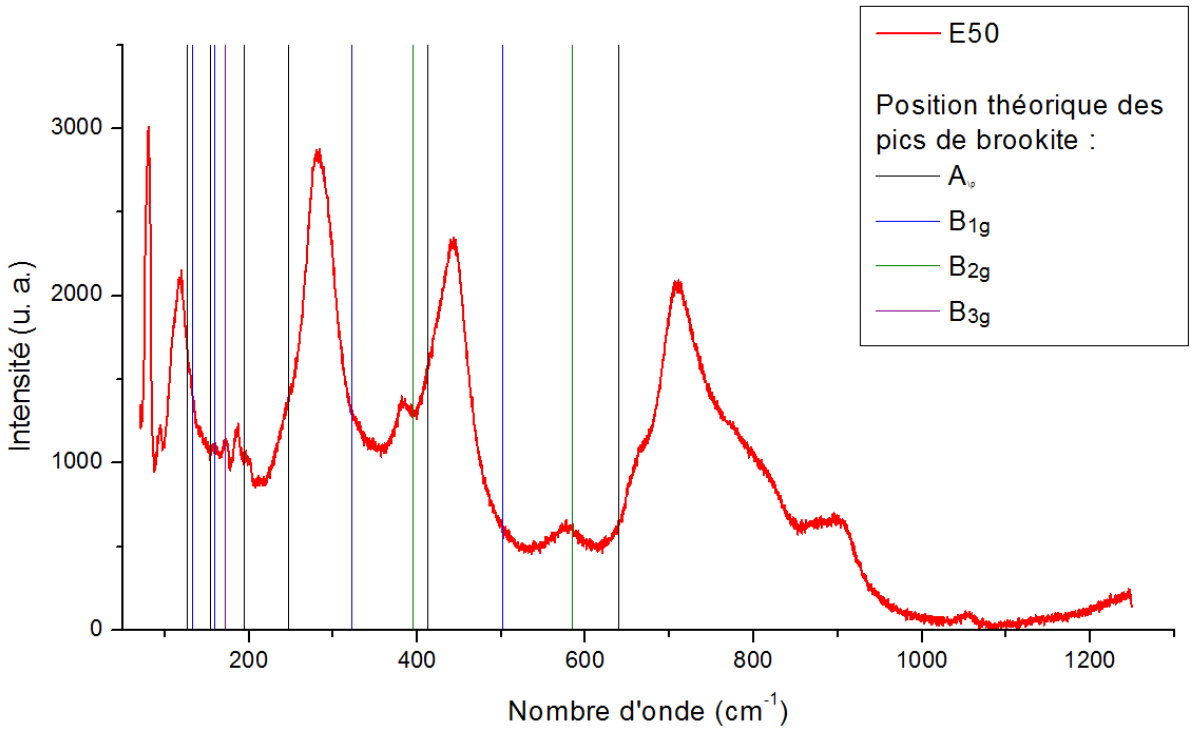


*Figure VII.11 : Spectre Raman d'un photo-catalyseur supporté (SiBC : mousses PCSB/PMMA300µ = 20/80) produit avec la formulation **E50**. Les positions théoriques des pics correspondant aux modes de vibrations de la brookite sont indiquées.*

Position du pic de vibration (cm^{-1}) / description du pic			Position du pic de vibration (cm^{-1}) / description du pic		
E50	[87]	[86]	**E50**	[87]	[86]
81 / s, f			324 / w, sh		
95 / w, sh			383 / m, sh	≈ 380 / m, l	≈ 375 / m, l
119 / s, l	≈ 120 / m, l		443 / s, l	≈ 450 / s, l	≈ 460 / s, l
140 / sh			578 / w, l		≈ 595 / w, l
158 / w	≈ 150 / w, l		665 / m, sh	≈ 660 / m, l	≈ 660 / s, l
172 / w, f			709 / s, l	≈ 705 / m, l	≈ 705 / m, l
186 / m, f	≈ 190 / w, l	≈ 180 / s, l	773 / m, sh		≈ 760 / w, l
196 / w, sh	≈ 190 / w, l	≈ 200 / s, l	813 / m, sh		
212 / w			901 / m, l		
244 / m, sh	≈ 245 / w, sh	≈ 250 / s, l	1054 / w, l		
282 / s, l	≈ 275 / s, l et ≈ 295 / s, sh	≈ 280 / s, l			

*Tableau VII.3 : Comparaison de la position des pics du spectre Raman de notre photo-catalyseur supporté (SiBC) produit avec la formulation **E50** et de valeurs mesurées dans les références [86], [87]. s = intense (strong), m = moyen (medium),w = peu intense (weak), sh = épaulement (shoulder), l = large et f = fin.*

Ces analyses Raman nous permettent de vérifier que les phases cristallines de TiO_2 (ou d'oxyde hydraté) formées au sein des mousses sont bien les mêmes que celles qui se forment lors de la synthèse de ces mêmes poudres en l'absence de support (voir **Ch.III**).

C-2. Comparaison des photo-catalyseurs synthétisés avec et sans support

Dans le but d'estimer les caractéristiques des poudres de photo-catalyseur intégrées dans les supports, nous avons caractérisé les excédents de poudre (poudre située hors de la mousse) résultant de ces synthèses. Nous comparons donc ici, ces résultats de caractérisation avec les résultats obtenus lors de l'étude des poudres synthétisées sans support, présentés dans le **Ch.III**.

C-2-1. Analyses de diffraction des rayons X

La **figure VII.12** présente les diffractogrammes des poudres en excédent, lors de la production des photo-catalyseurs supportés, ainsi que ceux de la poudre synthétisée sans support, pour les formulations **HO0/0**, **AF2** et **P10**.

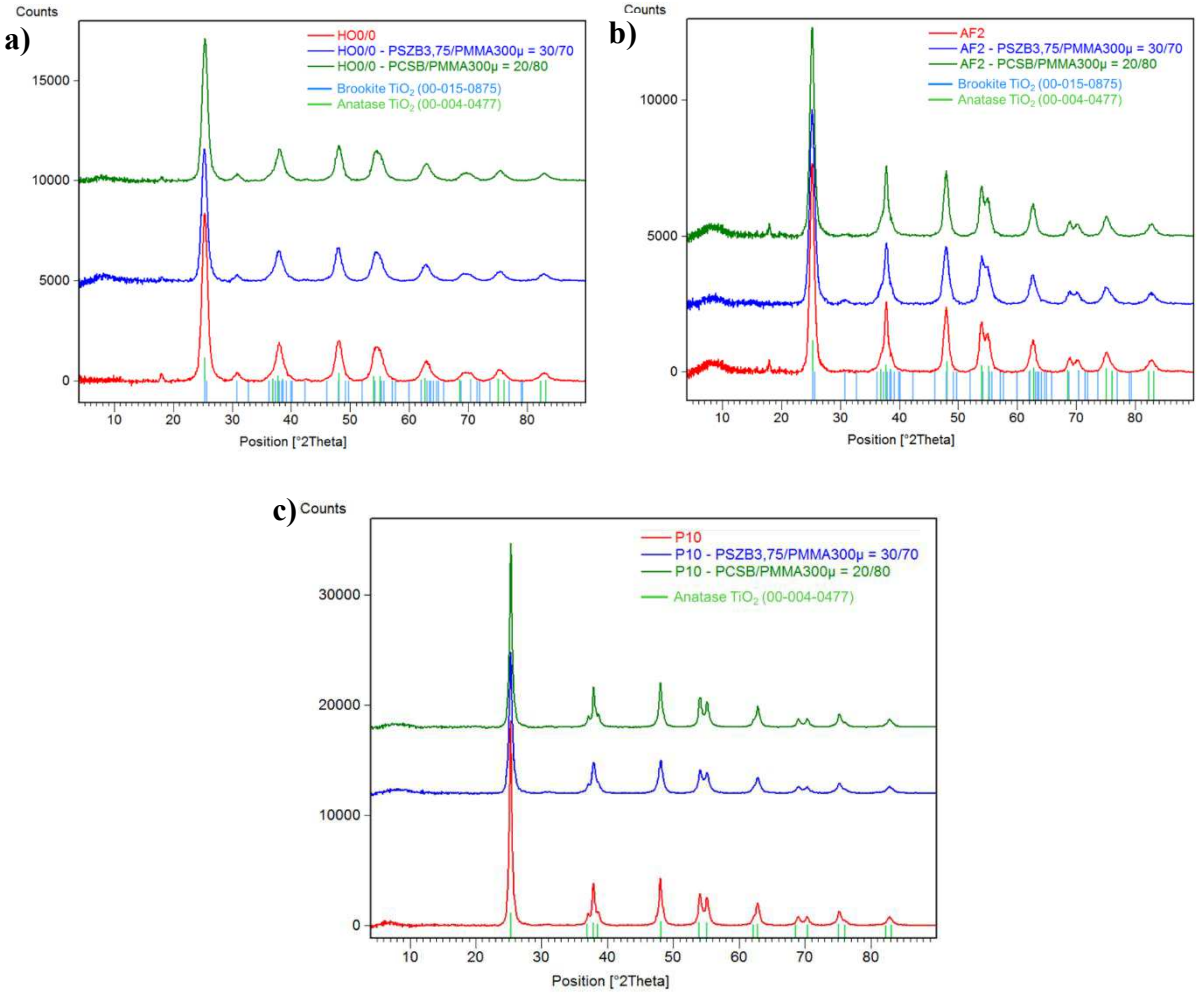


*Figure VII.12 : Diffractogrammes des poudres de TiO_2 obtenues en présence de support (PSZB/PMMA300µ = 30/70 et PCSB/PMMA300µ = 20/80) et sans support : a) Formulation **HO0/0**, b) Formulation **AF2** et c) Formulation **P10**.*

Pour ces formulations, les diffractogrammes des poudres seules et des excédents de la synthèse de photo-catalyseurs sont similaires, indiquant que la mousse n'a pas eu d'impact sur la phase

cristalline formée. Seule une très faible proportion de brookite semble apparaître dans les diffractogrammes des poudres **AF2** synthétisées en présence d'un support (très faible pic vers 30,7 °2θ).

Ces diffractogrammes ont également été affinés par la méthode de Rietveld ; les résultats sont présentés dans le **tableau VII.4**. Les diffractogrammes issus des formulations **HO0/0** sont toujours délicats à simuler (voir **partie III.E-2**), ce qui explique les incertitudes sur la composition et la taille des cristallites de brookite.

Formulation	Support	Composition (%m)		Diamètre moyen des cristallites (nm)		Masse volumique théorique ($g.cm^{-3}$)
		Anatase	Brookite	Anatase	Brookite	
HO0/0	Aucun	≈ 79	≈ 21	12	≈ 35	3,94
HO0/0	SiBCN 30/70	≈ 65	≈ 35	14	≈ 23	3,97
HO0/0	SiBC 20/80	≈ 76	≈ 24	13	≈ 34	3,95
AF2	Aucun	100	0	16	/	3,89
AF2	SiBCN 30/70	≈ 100	0	14	/	3,89
AF2	SiBC 20/80	≈ 100	0	16	/	3,89
P10	Aucun	100	0	27	/	3,89
P10	SiBCN 30/70	100	0	27	/	3,89
P10	SiBC 20/80	100	0	22	/	3,89

*Tableau VII.4 : Composition et taille moyenne des cri*stallites. *SiBCN = PSZB3,75/PMMA300µ, SiBC = PCSB/PMMA300µ.*

Les résultats de composition et de taille moyenne des cristallites sont très proches lorsque la poudre est synthétisée seule ou en présence d'un support SiBC (mousse PCSB/PMMA300µ = 20/80). Si de légères variations sont observables dans le cas d'un support SiBCN (mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70), cet impact est généralement très faible. Il est délicat de statuer dans le cas de la formulation **HO0/0** du fait des incertitudes concernant les résultats de l'affinement.

La **figure VII.13a** présente les diffractogrammes des poudres issues de la formulation **E50**, avec un support SiBCN (mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70) et sans support.

La poudre issue de la synthèse du photo-catalyseur supporté avec la mousse PCSB/PMMA300µ = 20/80 a été analysée avec une source dont la cible est en cobalt (au lieu d'une cible en cuivre pour tous les autres diffractogrammes) ; ce diffractogramme est présenté à part à la **figure VII.13b**.

Pour cette formulation E50, on observe une grande différence quant à la nature des phases cristallines formées. En effet, la poudre **E50**, produite sans support, est un mélange de brookite (majoritaire) et d'oxyde hydraté de titane (voir **partie III.D-2**). En revanche, les poudres en excédent lors de la synthèse des photo-catalyseurs supportés sont très majoritairement constituées d'oxyde hydraté. Lors de l'emploi d'un support en SiBCN, la quantité de brookite formée est notamment très faible (petits pics visibles vers 25 et 30,7°2θ). La teneur en brookite est un peu plus élevée dans le cas de l'emploi d'un support en SiBC, mais le rapport entre le pic d'oxyde hydraté (vers 11°2θ - Co) et le

pic principal de la brookite (vers 29°2θ - Co) indique une proportion de brookite tout de même bien plus faible que dans l'échantillon synthétisé en l'absence de support.

Ces observations confirment l'observation des spectres Raman (**partie VII.C-1**) ainsi que l'observation des clichés MEB (voir **partie VII.B-1-2**), à savoir : que la phase de brookite est peu présente dans ces échantillons. ***Il semble donc que la formation de la phase d'oxyde hydratée soit favorisée par la présence d'un support, particulièrement lorsqu'il s'agit d'un support SiBCN.***

Nous avons vérifié que ces supports ne freinaient pas la cristallisation de la brookite en analysant l'excédent de poudre (non montré) issu des photo-catalyseurs synthétisés à partir de la formulation **E0,5** (voir **partie III.D**). Ces poudres sont constituées de brookite pure, comme lorsque la synthèse est réalisée sans support. ***Les supports ne semblent donc pas entraver la formation de brookite mais simplement favoriser l'obtention de phase hydratée.***

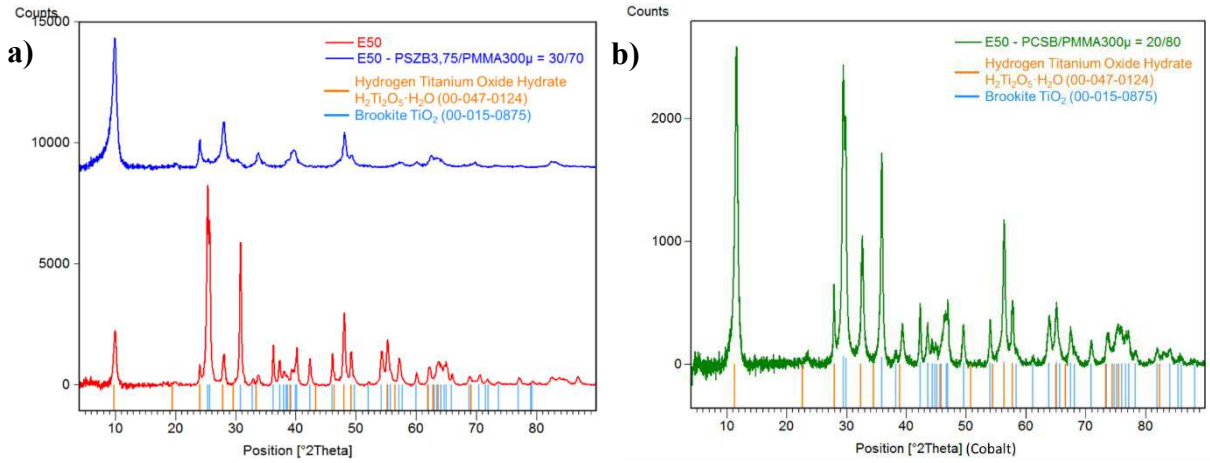


*Figure VII.13 : Diffractogrammes des poudres issues de la formulation **E50** : a) Synthétisées avec une mousse SiBCN et sans support (source en cuivre) et b) Synthétisé avec une mousse SiBC (source en cobalt).*

C-2-2. Observation de la morphologie - MEB

Les clichés représentatifs des poudres synthétisées, avec ou sans support, des formulations **HO0/0**, **AF2**, **P10** et **E50** sont présentés aux **figures VII.14 à VII.17**.

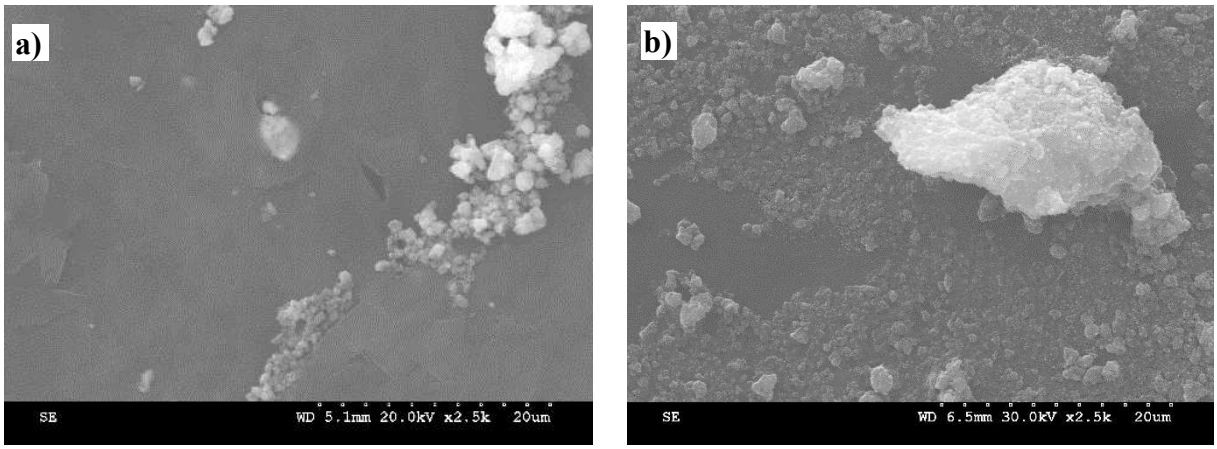


*Figure VII.14 : Clichés MEB de la formulation **HO0/0** (x2 500): a) Synthétisée sans support et b) Synthétisée avec une mousse PCSB/PMMA300µ = 20/80, représentatif de la poudre synthétisée avec la mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70.*

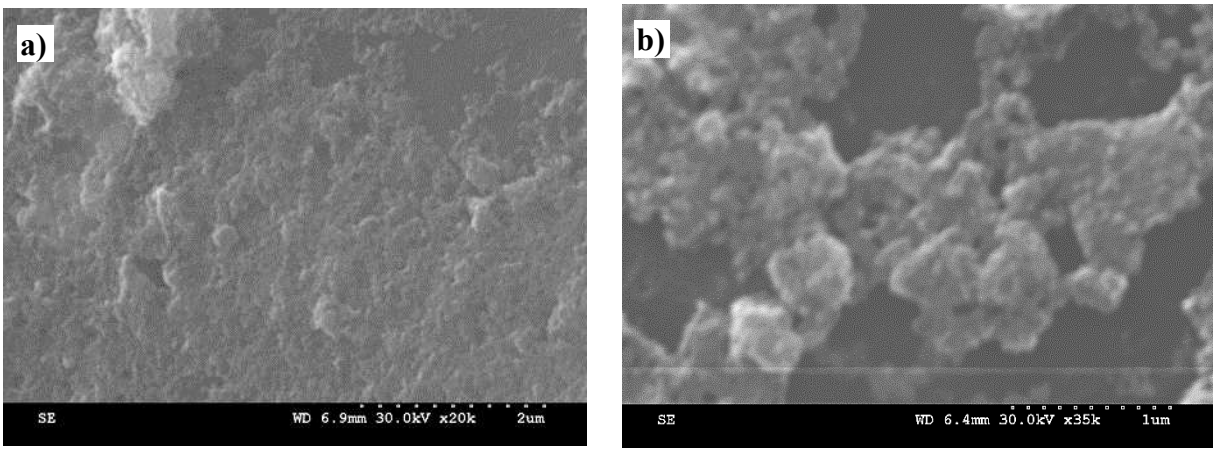


Figure VII.15 : Clichés MEB de la formulation AF2 : a) Synthétisée sans support (x20 000) et b) Synthétisée avec une mousse PCSB/PMMA300µ = 20/80, représentatif de la poudre synthétisée avec la mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70 (x35 000).

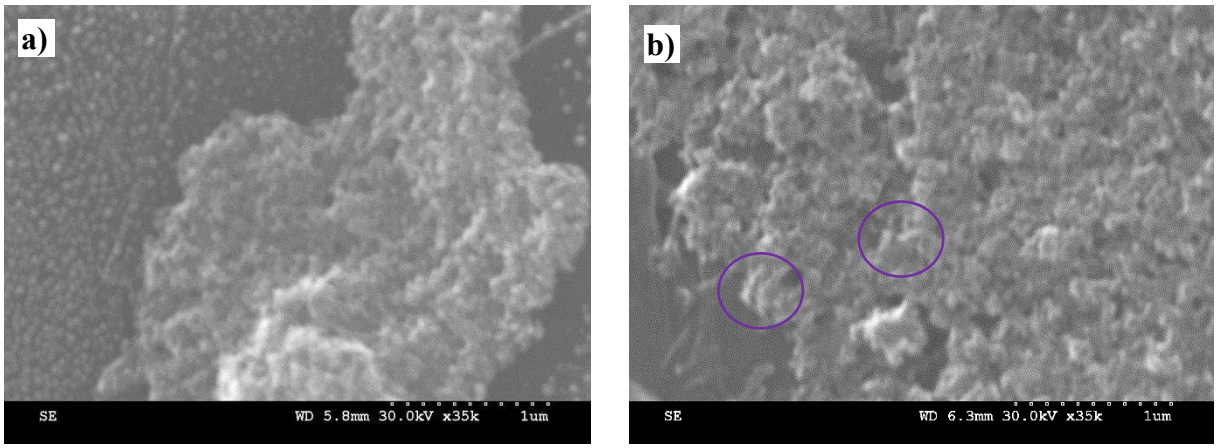


Figure VII.16 : Clichés MEB de la formulation P10 (x35 000) : a) Synthétisée sans support et b) Synthétisée avec une mousse PCSB/PMMA300µ = 20/80, représentatif de la poudre synthétisée avec la mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70.

La figure VII.14 nous indique que la morphologie des particules issues de la formulation HO0/0 n'est pas impactée par la présence du support ou par sa nature chimique.

La formulation AF2 ne mène pas non plus à des particules dont la morphologie est modifiée lorsqu'elle est synthétisée en présence d'un support (figure VII.15). Il semble cependant, que les poudres synthétisées en présence d'une mousse présentent légèrement plus d'agglomérats. Les nanoparticules formées sont quasi-sphériques.

La morphologie des poudres issues de la formulation P10 (figure VII.16) n'est pas trop impactée par la présence d'une mousse si ce n'est qu'il semble que quelques particules allongées se forment (voir cercles violets à la figure VII.16b), particulièrement avec une mousse en SiBC (PCSB/PMMA300µ = 20/80) ; elles sont également visibles au sein des photo-catalyseurs supportés (partie VII.B-1-2). Ces particules, peu nombreuses, ont des dimensions d'environ 140 x 40 nm. La majeure partie des particules sont quasi-sphériques.

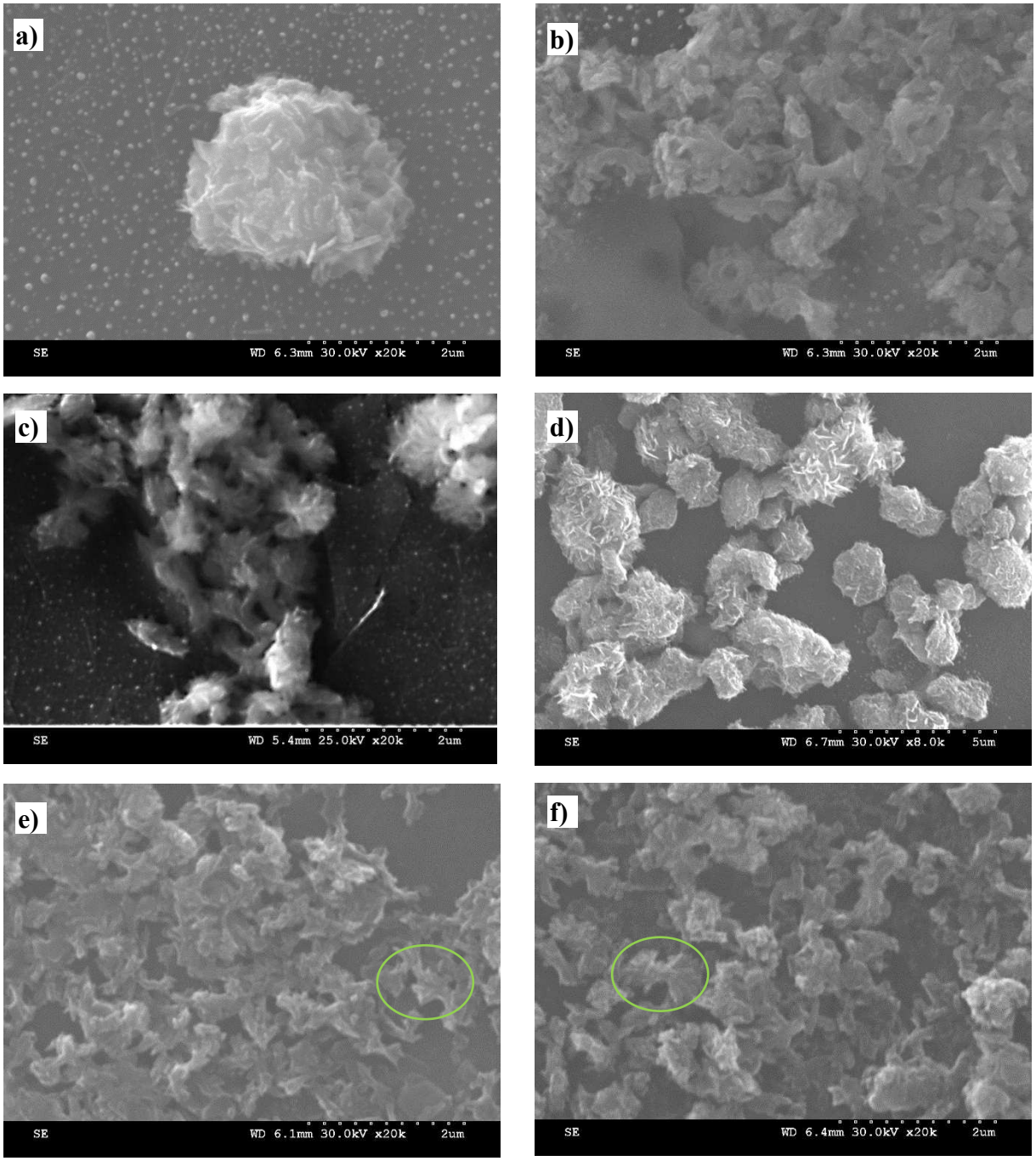


*Figure VII.17 : Clichés MEB de la formulation **E50** : a)-c) Synthétisée sans support (x20 000), d) Synthétisée avec une mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70, représentatif de la poudre synthétisée avec la mousse PCSB/PMMA300µ = 20/80 (x8 000) et e) et f) Synthétisée avec une mousse PCSB/PMMA300µ = 20/80, représentatif de la poudre synthétisée avec la mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70 (x20 000).*

En revanche, on observe quelques différences sur les caractéristiques morphologiques des poudres issues de la formulation E50, synthétisées avec ou sans support (figure VII.17). La poudre synthétisée sans support est composée de diverses particules (voir **partie III.D-2**) :

- Des agglomérats constituées de nano-feuillets (oxyde hydraté - **figure VII.17a**).

- Des particules isolées relativement allongées, de morphologie irrégulière, ainsi que des « fagots » de ces dernières (brookite - **figure VII.17b**).

- Des agglomérats sphériques de nano-aiguilles en « oursins » (oxyde hydraté - **figure VII.17c**).

L'échantillon synthétisé en présence d'une mousse SiBCN (PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70) est, quant à lui, principalement composé de particules qui semblent constituées d'une agglomération de nano-feuillets et « d'oursins » (**figures VII.17d**), très peu de particules isolées sont observées.

Enfin, l'échantillon synthétisé en présence d'une mousse SiBC (PCSB/PMMA300µ = 20/80) est également constitué « d'oursins » et d'agglomérats de nano-feuillets. Cependant, il présente également un plus grand nombre de particules sous forme de feuillets isolés (**figures VII.17e et VII.17f**), composés d'oxyde hydraté (voir **partie III.D-2**), ainsi que de particules isolées et fagots de ces dernières (cercles verts aux **figures VII.17e et VII.17f**) probablement composés de brookite.

L'observation au MEB des poudres issues de la formulation **E50** confirme les observations Raman et DRX, à savoir que la présence du support semble favoriser la formation d'oxyde hydraté de titane au détriment de la brookite. Cet effet est plus marqué lorsque la mousse appartient au système SiBCN, pour laquelle peu de particules de brookite sont détectées.

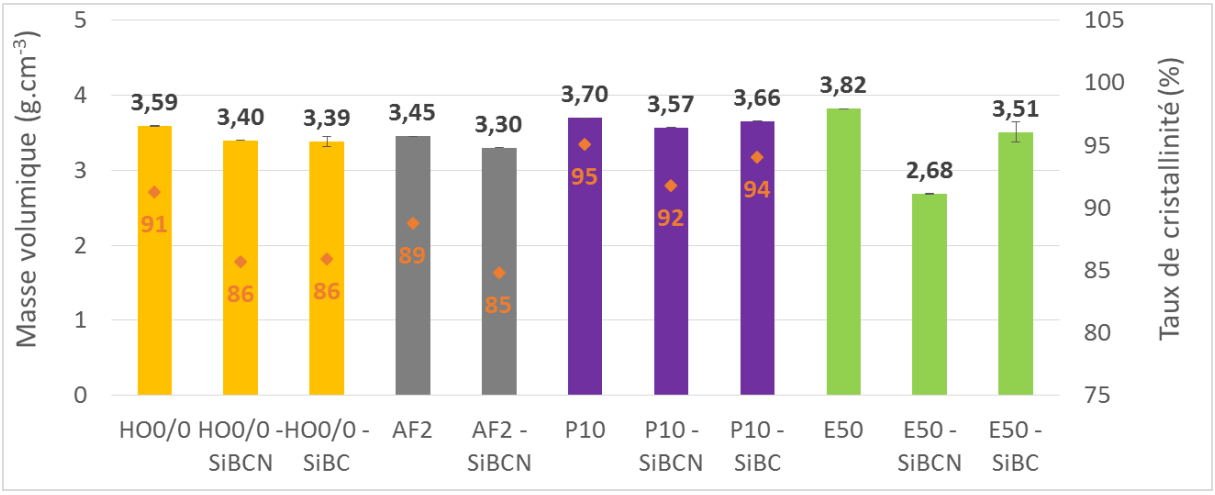
Le **tableau VII.5** ci-dessous fournit la taille des particules des différentes poudres issues des formulations **AF2** et **P10**, mesurées à partir des clichés MEB. ***Ces résultats confirment le très faible impact de la présence d'un support sur la morphologie des particules car les dimensions des particules issues d'une même formulation sont très proches.***

Formulation	Support	Tailles mesurées (nm)	Moyenne (nm)	Médiane (nm)	Mode (nm)
AF2	Aucun	40-95	60	60	≈ 65
AF2	SiBCN 30/70	30-95	55	50	≈ 40
AF2	SiBC 20/80	40-110	65	65	≈ 70
P10	Aucun	30-120	55	55	≈ 50
P10	SiBCN 30/70	40-85	55	55	≈ 50
P10	SiBC 20/80	40-70	55	50	≈ 50

Tableau VII.5 : Résultats de mesure de la taille des particules à partir des clichés MEB (19 à 41 mesures). SiBCN = PSZB3,75/PMMA300µ, SiBC = PCSB/PMMA300µ.

C-2-3. Masse volumique et taux de cristallinité

Les excédents de poudres issus de la synthèse de photo-catalyseurs supportés ont été mesurés par pycnométrie hélium. Le taux de cristallinité de ces poudres a ensuite été déterminé en fonction de la masse volumique théorique attendue (voir **partie VII.C-2-1**). Le **graphique VII.2** présente les résultats obtenus pour les formulations **HO0/0**, **AF2**, **P10** et **E50**. La poudre issue de la synthèse du photo-catalyseur supporté à partir de la formulation **AF2** et d'une mousse PCSB/PMMA300 = 20/80 (**AF2** - SiBC), n'a pu être mesurée du fait d'une quantité disponible trop faible.



*Graphique VII.2 : Les histogrammes jaunes représentent les masses volumiques mesurées pour les échantillons **HO0/0**, les gris pour **AF2**, les violets pour **P10** et les verts pour **E50**. Les losanges orange (ainsi que les chiffres de la même couleur) représentent les taux de cristallinité calculés. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure. Les notations SiBC et SiBCN correspondent aux mousses PCSB/PMMA300 = 20/80 et PSZ3,75/PMMA300 = 30/70, respectivement.*

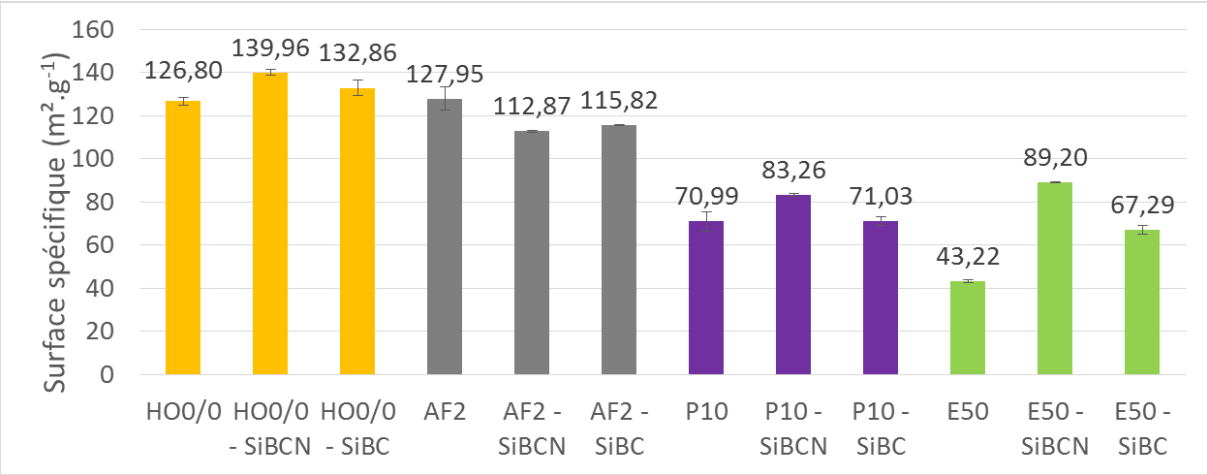
Ces résultats de mesure de la masse volumique des poudres permettent de constater que la présence d'un support, lors de la synthèse de poudres de TiO_2, impacte légèrement la masse volumique de la poudre obtenue. En conséquence, ces poudres présentent un taux de cristallinité légèrement inférieur : jusqu'à 5% d'écart concernant le taux de cristallinité, des formulations **HO0/0**, **AF2** et **P10**.

En ce qui concerne la formulation **E50**, nous avons vu que la teneur en brookite est inférieure lorsqu'un support en SiBC (mousse PCSB/PMMA300 = 20/80) est présent et que cette phase cristalline est quasiment absente en présence d'un support en SiBCN (mousse PSZ3,75/PMMA300 = 30/70). De ce fait, la masse volumique des poudres issues de cette formulation est bien inférieure lorsqu'elles sont synthétisées en présence d'un support.

C-2-4. Surface spécifique : méthode B.E.T. « un point »

Les valeurs de surface spécifique, mesurées sur les poudres issues des formulations **HO0/0**, **AF2**, **P10** et **E50**, synthétisées avec et sans support, sont présentées dans le **graphique VII.3**.

Pour une même formulation, les surfaces spécifiques des poudres sont du même ordre qu'un support soit présent lors du traitement hydrothermal ou non, excepté, pour la formulation E50, dont les poudres résultantes n'ont pas la même composition lorsqu'un support est présent et selon sa nature (SiBC ou SiBCN). La valeur de la surface spécifique augmente en fonction de la teneur en phase hydratée de l'échantillon, ce qui est logique car cette phase, lorsqu'elle est bien cristallisée, présente une surface spécifique élevée (voir **Ch.III**).



*Graphique VII.3 : Les histogrammes jaunes représentent les surfaces spécifiques des échantillons **HO0/0**, les gris pour **AF2**, les violets pour **P10** et les verts pour **E50**. Les barres d'erreur représentent les écarts-types de mesure. Les notations SiBC et SiBCN correspondent aux mousses PCSB/PMMA300 = 20/80 et PSZ3,75/PMMA300 = 30/70, respectivement.*

C-2-5. Dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène (BM)

Quelques essais de photo-dégradation ont été réalisés avec les excédents de poudre, issus des formulations **AF2** et **P10** afin de s'assurer que, même si aucune différence notable n'est observée *via* les caractérisations précédemment discutées, l'activité photo-catalytique (APC) n'est pas impactée par l'introduction d'un support lors de la synthèse.

Ces essais ont été réalisés selon le protocole employé lors de l'étude des poudres synthétisées sans support, présenté dans la **partie III.J-1-1 et en Annexe**.

Le **tableau VII.6** compare les résultats obtenus.

Formulation	Support	EPR BM
AF2	Aucun	2,03
AF2	SiBCN 30/70	2,33
P10	Aucun	1,19
P10	SiBCN 30/70	1,19
P10	SiBC 20/80	1,54

*Tableau VII.6 : Résultats de l'étude photo-catalytique des formulations **AF2** et **P10**.* SiBCN = PSZB3,75/PMMA300µ, SiBC = PCSB/PMMA300µ.

Comme on peut le voir, la présence d'un support n'a qu'un faible impact sur l'APC des poudres issues d'une même formulation, en ne diminuant que légèrement leur efficacité photo-catalytique (augmentation de l'EPR). Cette diminution est probablement due à la légère diminution du taux de cristallinité de ces poudres, lorsqu'elles sont synthétisées en présence d'une mousse, facteur ayant un fort impact sur l'APC comme discuté dans la **partie II.C-1-2**.

D. Essais de dépôt par enduction

Des photo-catalyseurs supportés ont également été produits par la voie conventionnelle d'enduction. Cette courte étude a été menée dans le but d'intégrer une plus grande quantité de TiO_2 au

sein des supports et d'observer l'impact de l'immobilisation de la phase active sur son activité photo-catalytique (masse déposée connue). Par ailleurs, cette étude constitue une voie de vérification de la compatibilité chimique entre les supports (SiBCN ou SiBC) et les poudres de TiO_2. En effet, l'accroche du TiO_2 sur un matériau non-oxyde est a priori moins facile que sur un matériau oxyde, du fait de l'absence d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxydes terminaux [41].

Pour cela, une poudre d'anatase et une poudre principalement constituée de brookite ont été étudiées : les poudres issues des formulations **P5** et **E5**. Les formulations employées sont différentes de celles étudiées pour l'intégration durant le traitement hydrothermal car une quantité importante de poudre est nécessaire pour réaliser la suspension pour l'enduction (voir **partie VII.D-1 et Annexe**). Le **P25** de Degussa a également été employé à titre de comparaison. Enfin, nous avons employé les mousses PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80 (SiBCN) et PCSB/PMMA300µ = 20/80 (SiBC) comme supports.

Le **tableau VII.7** présente les caractéristiques de ces poudres (décrites dans le **Ch.III**) et du **P25**.

Formulation	P5	E5	P25
Composition	A	80% B + 20% A	≈ 80%A + 20%R
Taux de cristallinité (%)	93	97	97
Surface spécifique B.E.T. ($m^2.g^{-1}$)	83	43,5	48,8
EPR « Reactive Orange 13 »	2,83	4,44	1
EPR bleu de méthylène	1,54	1,54	1

Tableau VII.7 : Récapitulatif des propriétés des poudres sélectionnées (A = anatase, B = brookite et R = rutile).

D-1. Protocole

Les supports sont préalablement lavés dans l'acétone selon la méthode présentée en **Annexe**. Les supports ayant des dimensions trop faibles pour être montés sur un appareil d'enduction, nous avons effectué cette opération à la main. La poudre de TiO_2 est mise en suspension (voir **Annexe**) et les mousses sont simplement déposées dans la suspension de TiO_2 appropriée. Elles en sont retirées (à l'aide d'une spatule) après 2 minutes d'imprégnation. Les mousses remplies de suspension sont alors épongées avec un papier buvard puis séchées (1h à 120°C). Cette opération peut ensuite être répétée jusqu'à six fois afin d'atteindre une teneur en TiO_2 de l'ordre de 40 %m (soit ≈ 20 mg de TiO_2 par mousse). Après la dernière opération d'enduction, le photo-catalyseur supporté est lavé (voir **Annexe**).

D-2. Résultats

La **figure VII.18** présente des photographies de ces photo-catalyseurs supportés produits par enduction. La répartition du TiO_2 n'y est pas toujours homogène, sur une même face ou en comparant les deux faces. Cela est probablement dû à notre protocole qui ne nous permet pas d'insérer et de retirer, à une vitesse constante, les supports, ni de maintenir les solutions sous agitation durant la trempe (décantation et/ou agglomération possible du TiO_2 en suspension).

*Figure VII.18 : Photographies des deux faces d'un photo-catalyseur supporté (enduction avec une suspension de **P25** de Degussa d'une mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80.*

Les graphiques de la **figure VII.19** présentent, pour chaque type de support, la quantité de TiO_2 intégré en fonction de la nature de la poudre employée et du nombre d'opérations d'enductions. La « masse du photo-catalyseur supporté » au point 0 correspond à la masse du support seul.

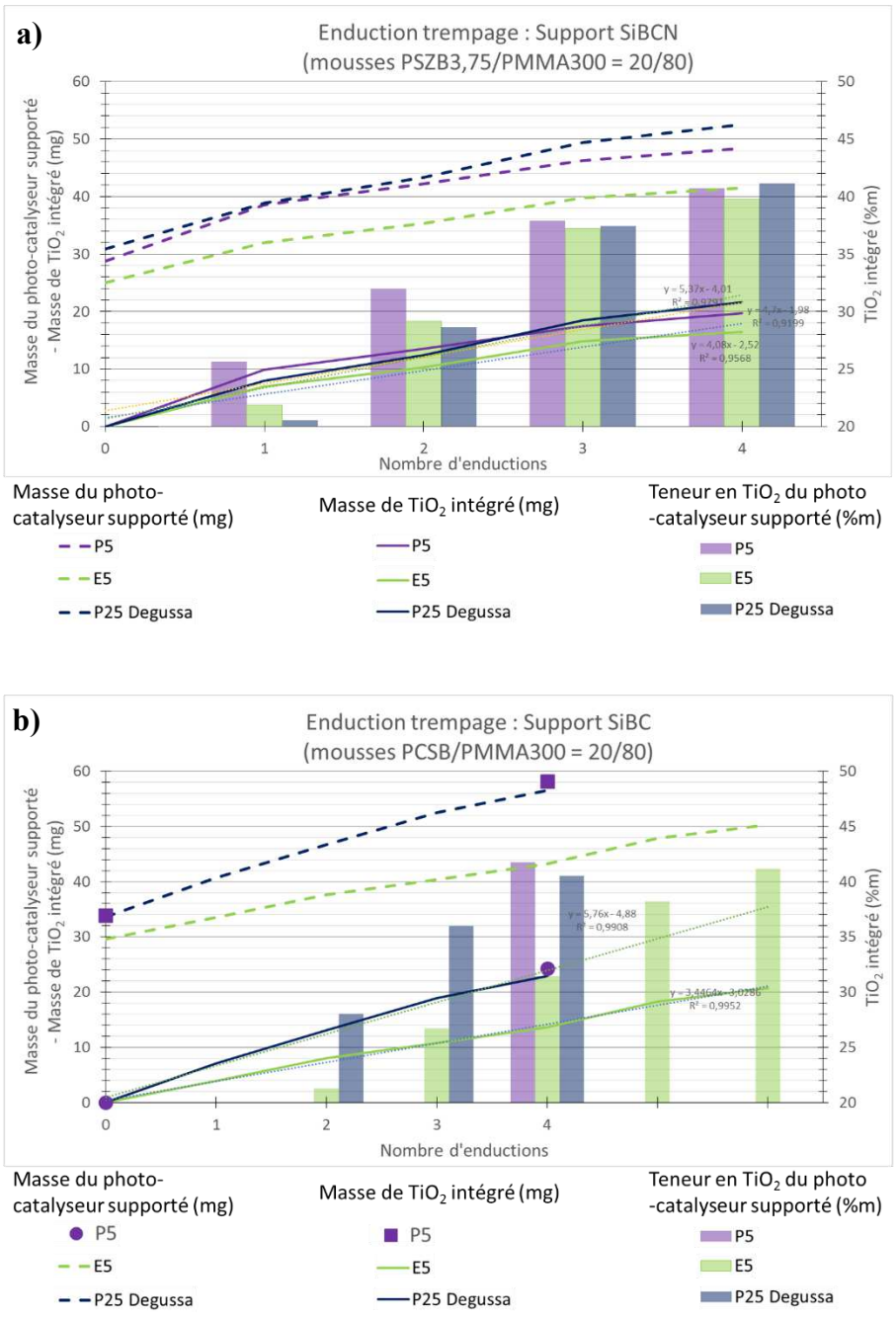


Figure VII.19 : Évolution de la quantité de TiO_2 intégré en fonction du nombre d'opérations d'enduction et de la nature de la poudre de TiO_2 employée : a) Dans un support SiBCN (mousses PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80) et b) Dans un support SiBC (mousses PCSB/PMMA300µ = 20/80).

Comme on peut le voir à la figure VII.19, la quantité de TiO_2 intégré (pour un même nombre d'opérations d'enduction) varie sensiblement d'une mousse à l'autre et d'une solution à l'autre.

On observe que quatre opérations d'enduction sont nécessaires pour obtenir un photo-catalyseur supporté présentant 40 %m de TiO_2. Seul l'essai réalisé avec la mousse SiBC et la poudre **E5** a nécessité 6 opérations ; cela peut provenir d'un réseau poreux moins propice à l'imprégnation de la mousse (tortuosité supérieure, surface moins ouverte et/ou pores moins interconnectés).

Un autre constat est que la masse de TiO_2 intégré lors des essais avec la poudre E5 (quelle que soit la mousse) est inférieure à celles des essais avec P10 ou P25, qui présentent entre eux des gains de masse similaires.

Ces gains de masse augmentent de façon quasi linéaire avec le nombre d'opérations d'enduction.

Nos poudres, issues d'une synthèse hydrothermale, présentent l'avantage de se déposer facilement sur les mousses sans qu'une calcination soit nécessaire pour une bonne accroche. En effet, nous avons observé une perte massique, lors du dernier lavage du photo-catalyseur supporté, bien supérieure dans le cas des mousses revêtues de **P25** de Degussa (≈ 4% de la quantité totale de poudre intégrée), par rapport aux échantillons produits avec **E5** ou **P10** (≤ 0,5%). Cette perte massique relativement élevée a déjà été observée lors de la formation de revêtements à partir du **P25** de Degussa, sans calcination [29].

Ces photo-catalyseurs supportés ont été observés au MEB ; les **figures VII.20 à VII.22** présentent les clichés représentatifs de ces échantillons.

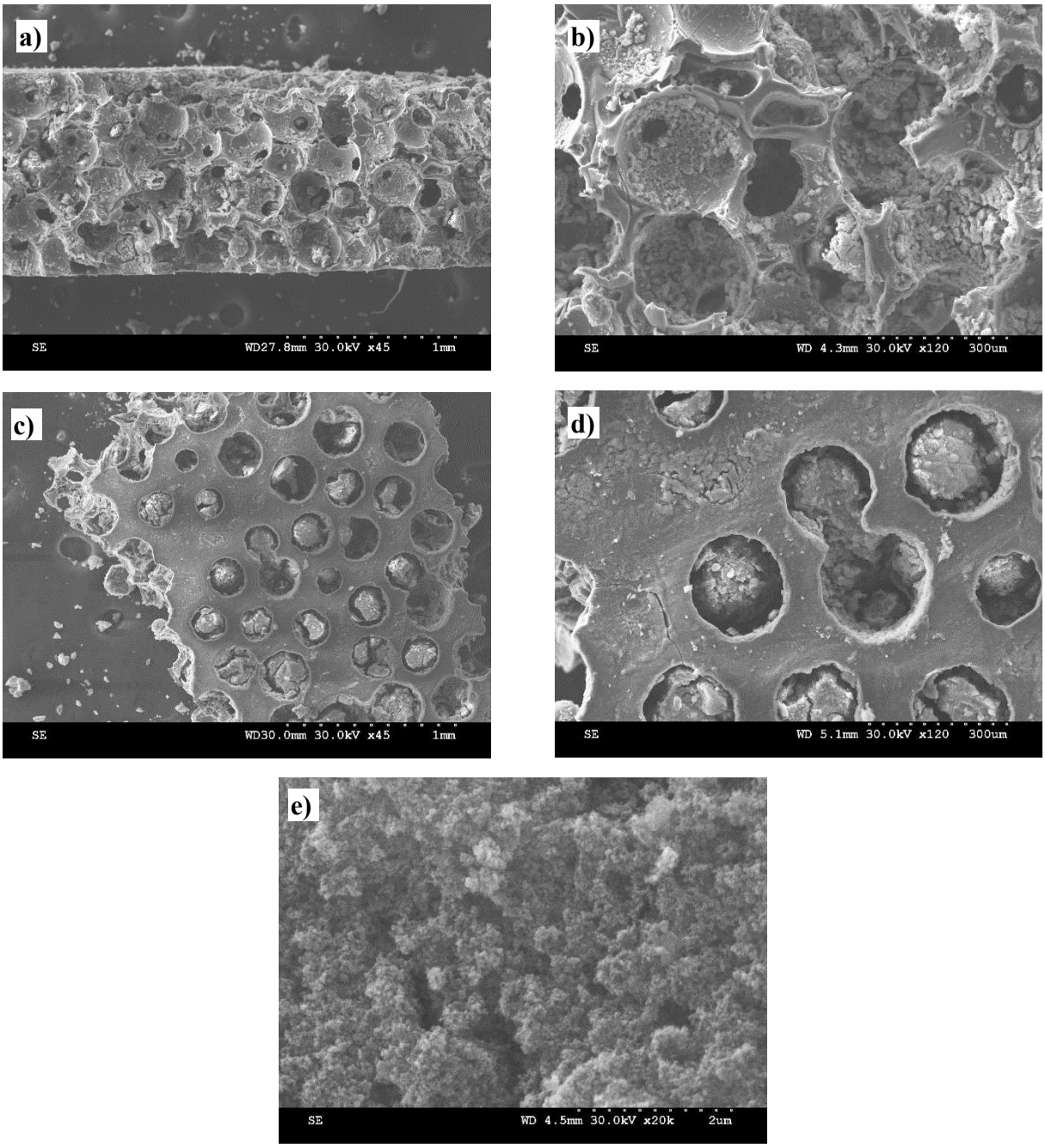


*Figure VII.20 : Clichés MEB du photo-catalyseur supporté à base de **P25** de Degussa, sur une mousse PCSB/PMMA300µ = 20/80 (représentatifs du photo-catalyseur supporté produit avec une mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80, a) et b) Tranche, x45 et x120 respectivement, c) et d) Surface, x45 et x120 respectivement et e) Poudre déposée, x20 000.*

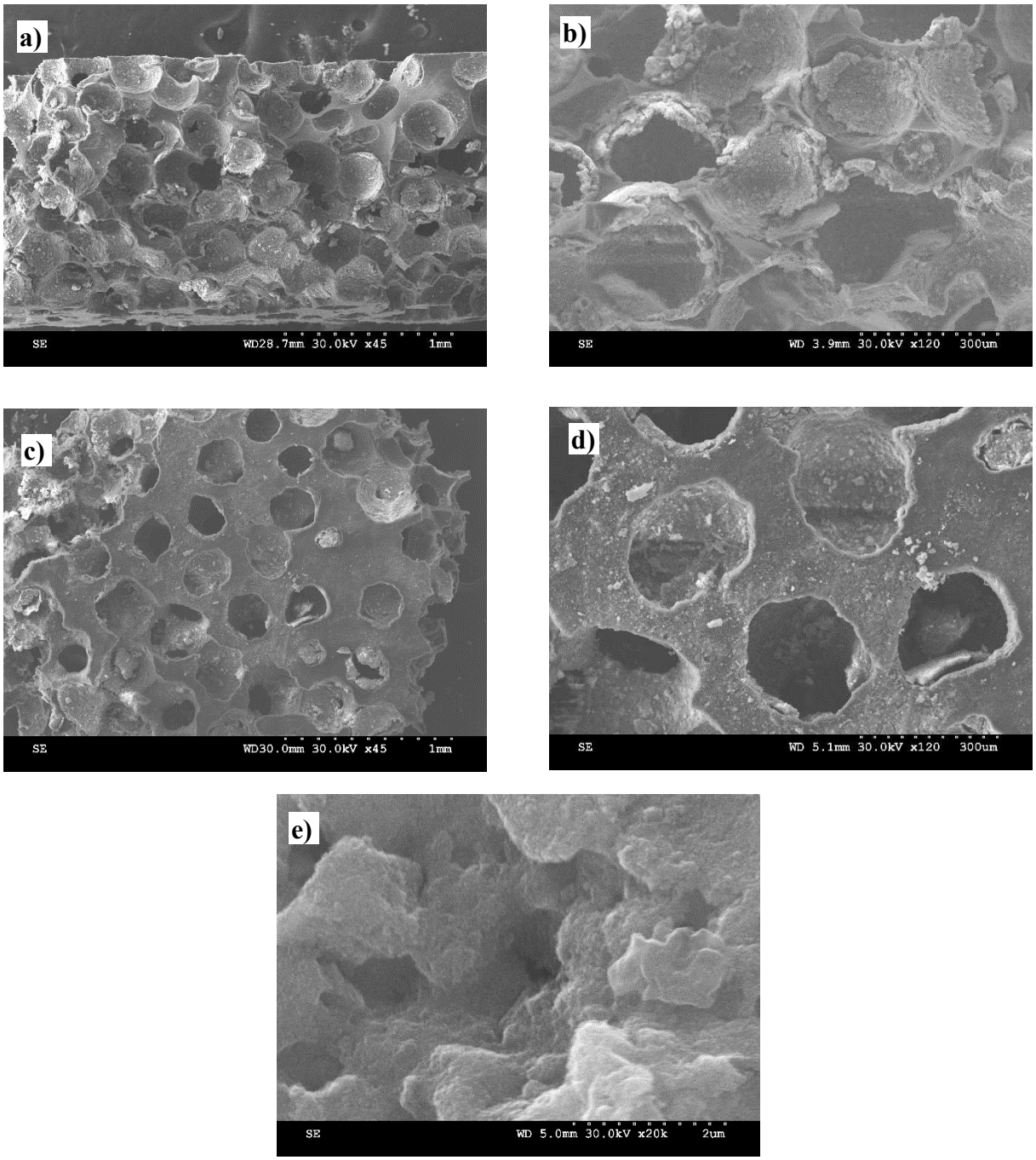


*Figure VII.21 : Clichés MEB du photo-catalyseur supporté à base de **P5**, sur une mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80 (représentatifs du photo-catalyseur supporté produit avec une mousse PCSB/PMMA300µ = 20/80, a) et b) Tranche, x45 et x120 respectivement, c) et d) Surface, x45 et x120 respectivement et e) Poudre déposée, x20 000*

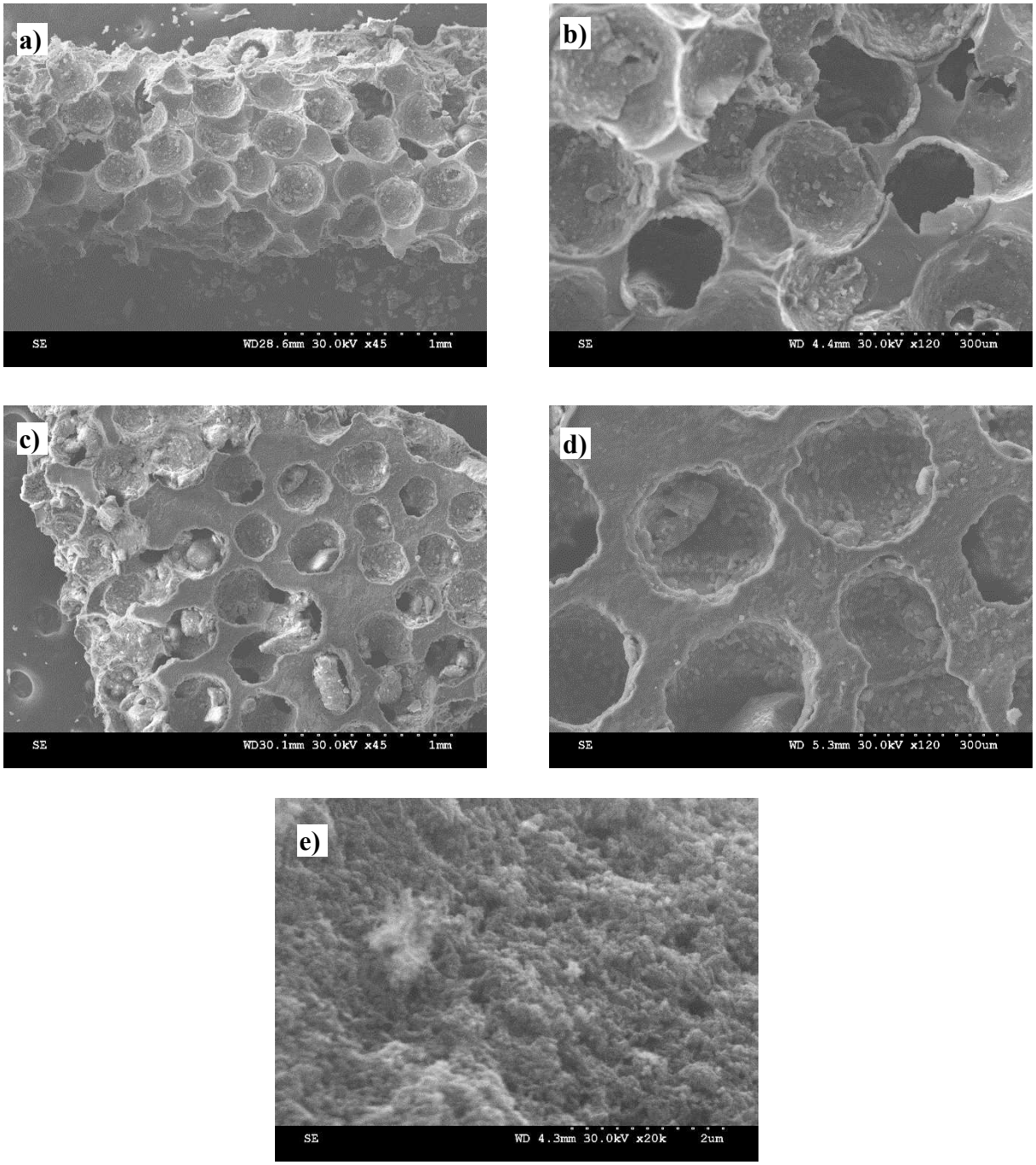


Figure VII.22 : Clichés MEB du photo-catalyseur supporté à base de E5, sur une mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80 (représentatifs du photo-catalyseur supporté produit avec une mousse PCSB/PMMA300µ = 20/80, a) et b) Tranche, x45 et x120 respectivement, c) et d) Surface, x45 et x120 respectivement et e) Poudre déposée, x20 000.

Comme ces clichés le montrent, le support ou le type de poudre de TiO_2 employé impactent peu le mode d'intégration de la phase photo-catalytique au sein des mousses. En effet, tous les échantillons présentent une majorité de pores recouverts d'une couche relativement épaisse de particules de TiO_2 (figures VII.20a, VII.20b, VII.21a, VII.21b, VII.22a et VII.22b). Ce revêtement est parfois fissuré, notamment lors de l'emploi du **P25**. La surface de ces mousses est également recouverte d'une couche de TiO_2, généralement plus fine, ainsi que de quelques particules isolées (**figures VII.20c, VII.20d, VII.21c, VII.21d, VII.22c et VII.22d**).

Le dépôt semble relativement homogène que ce soit au cœur des mousses ou à leur surface. Cependant, les surfaces présentent parfois une coloration inhomogène qui résulte d'une variation dans l'épaisseur du dépôt, comme nous avons pu le constater avec la figure VII.18. Ce critère d'épaisseur peut être un frein pour le bon déroulement de la photo-dégradation car un revêtement trop épais masque les pores de ces supports et limite voire empêche les UV ou les fluides d'y pénétrer (**figure VII.23**).

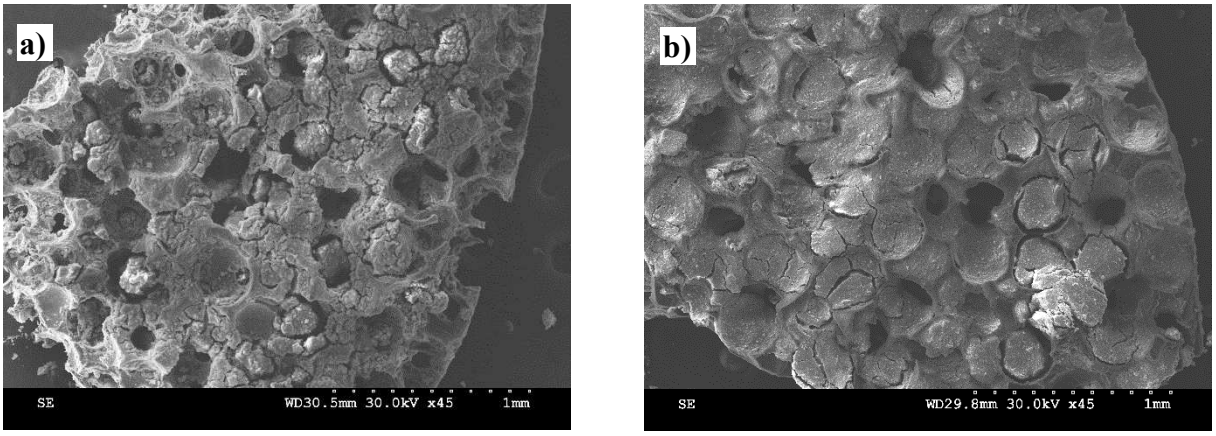


*Figure VII.23 : Clichés MEB (x45) de zones de la surface de photo-catalyseurs supportés dont le dépôt de TiO_2, trop important, bouche partiellement l'accès au réseau poreux : a) Poudre **P25** de Degussa déposée sur une mousse PCSB/PMMA300µ = 20/80 et b) Poudre **P5** déposée sur une mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80.*

L'activité photo-catalytique de ces photo-catalyseurs supportés, produits par enduction, a également été investiguée *via* la décoloration d'une solution de BM ($4{,}2.10^{-3}$ $g.L^{-1}$), selon le protocole employé pour les échantillons issus d'une intégration par voie hydrothermale (voir **partie VII.B-1-2**). Pour ces essais, seule une partie de la mousse était disponible, l'autre ayant servi aux observations MEB. Nous avons donc calculé la quantité de TiO_2 dans la portion restante, en fonction de la teneur en TiO_2 de chaque mousse (**figure VII.19**) ; les résultats sont présentés dans le **tableau VII.8**.

Formulation	Support	Masse d'échantillon (mg)	Teneur massique en TiO_2 (%m)	Masse de TiO_2 testée (mg)	Teneur en TiO_2 de la solution test ($g.L^{-1}$)
E5	SiBCN 20/80	26,9	39,76	10,7	1,65
E5	SiBC 20/80	29,1	41,15	12,0	1,85
P5	SiBCN 20/80	12,0	40,7	4,9	0,75
P5	SiBC 20/80	33,7	41,75	14,1	2,17
P25	SiBCN 20/80	15,3	41,14	6,3	0,97
P25	SiBC 20/80	30,6	40,53	12,4	1,91

Tableau VII.8 : Quantité de TiO_2 dans la solution photo-catalytique. SiBCN = PSZB3,75/PMMA300µ et SiBC = PCSB/PMMA300µ.

Afin de comparer les résultats de photo-catalyse, les temps de dégradation de chaque échantillon doivent être corrigés en fonction de la masse de TiO_2 présente lors du test. Nous avons choisi de prendre comme base l'échantillon présentant le moins de TiO_2 (**P5** - SiBCN 20/80), le détail du calcul est fourni

en **Annexe**. L'EPR_m, c'est-à-dire le rapport entre le temps de décoloration d'un photo-catalyseur supporté et celui mis par le **P25** déposé sur le même type de support, a ensuite été calculé dans le but de comparer ces photo-catalyseurs supportés avec ceux issus du **P25**. Le **tableau VII.9** présente ces résultats.

Formulation	Support	Masse de TiO_2 en solution (mg)	Temps de dégradation (min)	Temps de dégradation corrigé (min)	EPR_m
E5	SiBCN 20/80	10,7	2379	5195	3
E5	SiBC 20/80	12	2379	5826	1,71
P5	SiBCN 20/80	4,9	2379	2379	1,38
P5	SiBC 20/80	14,1	1898	5462	1,61
P25	SiBCN 20/80	6,3	1343	1727	
P25	SiBC 20/80	12,4	1343	3399	

Tableau VII.9 : Résultat de photo-catalyse des photo-catalyseurs supportés produits par enduction. SiBCN = PSZB3,75/PMMA300µ et SiBC = PCSB/PMMA300µ.

On observe que les temps de dégradation non corrigés sont généralement les mêmes, pour une même formulation, peu importe la masse de TiO_2. ***L'intégralité du TiO_2 déposé n'est donc que partiellement active.*** La lumière et les molécules à dégrader n'atteignent donc pas les particules les plus éloignées, de la surface de revêtements épais (voir **partie II.C-1-3**) voire de la surface des supports.

En tenant compte de la quantité de TiO_2 présente (temps de dégradation corrigé), les photo-catalyseurs supportés sur une mousse SiBCN sont les plus efficaces, probablement de par le taux de porosité supérieur de ces mousses, qui facilite les transferts massiques et la pénétration du rayonnement (voir partie V.B-3).

Les EPR_m (calculés à partir du temps de dégradation corrigé) sont relativement proches des EPR de ces formulations, obtenues lors de l'étude des poudres en suspension (voir **partie III.J-1-3**). ***Cela indique un faible impact du support sur l'efficacité relative de la poudre.*** En revanche, nous avons également calculé les $EPR_{m/s}$ de ces photo-catalyseurs supportés, qui correspondent au rapport des temps de dégradation corrigés du photo-catalyseur supporté et de la même poudre en suspension (voir **Annexe**). ***Tous les échantillons présentent une efficacité environ 30 fois moins élevée lorsque le photo-catalyseur est immobilisé.*** Cette baisse d'activité due à l'immobilisation du photo-catalyseur est un phénomène connu (voir **Ch.VI**). Dans notre cas, il est également probable qu'une quantité intégrée trop élevée obstrue certains pores en surface, limitant les transferts massiques ainsi que la pénétration des UV.

Cette étude de dépôt par enduction-trempage nous permet de constater qu'il n'y a pas, a priori, d'interaction néfaste entre les particules de TiO_2 et les supports, empêchant la formation d'un revêtement continu. Les photo-catalyseurs supportés présentent une EPR semblable aux mêmes poudres en suspension, indiquant que leur immobilisation et la nature support n'impactent pas négativement

l'efficacité relative (par rapport au **P25**) de ces poudres. En revanche, leur immobilisation diminue significativement leur activité photo-catalytique par rapport aux mêmes poudres en suspension.

E. Conclusion

La synthèse de photo-catalyseurs supportés via la voie hydrothermale permet un gain de temps en synthétisant et déposant la phase photo-catalytique en une seule étape. Cependant, pour qu'elle soit applicable, le support envisagé doit résister au traitement hydrothermal (milieu corrosif, pression autogène…) justifiant notre choix pour les systèmes Si-B-C et Si-B-C-N réputés pour leur résistance chimique élevée.

D'après des essais d'intégration de la phase photo-catalytique, *via* une méthode classique d'enduction-trempage, les différentes phases cristallines du TiO_2 semblent présenter une bonne aptitude à revêtir les supports envisagés. ***Ces essais nous ont également indiqué que les poudres issues de la synthèse hydrothermale semblaient mieux se fixer au support, dans le cadre de notre protocole de revêtement par trempage, que la poudre commerciale de référence : P25 de Degussa. Une calcination de ces photo-catalyseurs supportés ne semble pas nécessaire pour une bonne accroche du TiO_2, particulièrement avec les poudres synthétisées par voie hydrothermale.*** Enfin, la présence du support ne semble pas impacter l'efficacité relative des poudres. En revanche, un support plus poreux améliore les temps de dégradation par l'amélioration des transferts massiques (diffusion plus aisée des réactifs et produits de dégradation au sein de matériau) et de la pénétration des UV.

Nous avons donc sélectionné des formulations (étudiées dans le **Ch.III**) selon divers critères tels qu'une bonne activité photo-catalytique et un rendement de synthèse élevé, en visant à représenter une large gamme de pH de la solution hydrothermale ainsi que diverses compositions phasiques d'oxyde de titane. Nous avons ainsi étudié les formulations **HO0/0**, **AF2**, **P10** et **E50**. L'échantillon **E50**, n'a pas une bonne activité photo-catalytique (voir **partie III.J**) mais nous l'avons sélectionné car il est composé d'un mélange d'oxyde hydraté de titane et de brookite avec une morphologie particulière de la phase hydratée.

Les essais d'intégration via le traitement hydrothermal ont mis en avant que certaines formulations amènent davantage de phase photo-catalytique dans certains types de mousses : AF2 et E50 pour SiBC et P10 et HO0/0 pour SiBCN. Nous avons également observé que l'oxyde hydraté de titane (E50) adhère particulièrement bien aux deux types de mousses.

Nous pouvons affirmer que plus la mousse est poreuse, plus la quantité d'oxyde intégré est grande. Cependant, globalement, relativement peu d'oxyde de titane se retrouve intégré dans les mousses *via* cette méthode, comparativement à plusieurs opérations d'enduction par trempage. De plus, la répartition du revêtement (ou particules isolées) n'est pas toujours homogène, probablement du fait d'une absence d'agitation au sein de l'autoclave.

Globalement les mousses résistent bien au traitement hydrothermal, même si la présence d'ions hydroxydes semble les fragiliser (formulations **P10** et **E50**) particulièrement dans le cas de la mousse PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80 qui est la plus poreuse et qui présente donc une surface de contact supérieure avec le fluide corrosif.

En ce qui concerne l'arrangement de l'oxyde de titane au sein des pores de la structure, nous avons constaté que les formulations menant à la formation de nanoparticules, lors d'une synthèse sans support, avaient tendance à former des couches denses à la surface du support (P10 et AF2). Pour la formulation E50, nous avons observé que l'oxyde de titane formé s'agrégeait au sein des pores pour former des macro-sphères, de la taille des pores, composées de particules de type « oursin » (agglomérats sphériques de nano-aiguilles). Cette conformation, que l'on imagine très poreuse, peut s'avérer très intéressante dans le domaine de l'adsorption.

Afin d'évaluer les caractéristiques de la poudre présente au sein des mousses, après avoir déterminé leur structure cristalline par spectroscopie Raman (dont la nature correspond à ce qui est attendu), nous avons étudié les excédents de poudres issus des opérations de synthèse des photo-catalyseurs supportés. ***Nous avons constaté que la présence d'un support, lors du traitement hydrothermal, n'avait que peu d'impact sur les formulations HO0/0, AF2 et P10 menant principalement à de l'anatase. En revanche, la formulation E50, qui mène à une poudre mixte composée d'oxyde hydraté de titane et de brookite, lors d'une synthèse en l'absence de support, est fortement sensible à la présence d'une mousse.*** En effet, nous avons constaté que la présence d'un support favorisait, pour cette formulation, la formation de la phase d'oxyde hydraté de titane, particulièrement lors de l'emploi d'une mousse en SiBCN ; dans ce cas, la brookite a quasiment disparu.

Du fait de la faible quantité de photo-catalyseur et de son immobilisation sur les mousses céramiques, l'activité photo-catalytique de ces échantillons est beaucoup plus faible que l'activité photo-catalytique de ces mêmes poudres en suspension. Cependant, nous avons tout de même observé la décoloration totale d'une solution de « Reactive Orange 13 » par les mousses de PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70 (SiBCN) recouvertes de poudre de **HO0/0** et de **P10** ainsi que par la mousse de PCSB/PMMA300µ = 20/80 (SiBC) recouverte de la poudre **P10**.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE C

[1] A. Sclafani et J. M. Herrmann, « Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 32, p. 13655–13661, 1996.

[2] R. R. Bacsa et J. Kiwi, « Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 16, n° 1, p. 19–29, 1998.

[3] T. Ohno, K. Sarukawa, et M. Matsumura, « Photocatalytic Activities of Pure Rutile Particles Isolated from TiO2 Powder by Dissolving the Anatase Component in HF Solution », *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, n° 12, p. 2417‑2420, mars 2001.

[4] T. A. Egerton et J. A. Mattinson, « The influence of platinum on UV and “visible” photocatalysis by rutile and Degussa P25 », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 194, n° 2‑3, p. 283‑289, févr. 2008.

[5] T. A. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert, et D. W. Bahnemann, « Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts », *Chem. Mater.*, vol. 22, n° 6, p. 2050‑2060, mars 2010.

[6] Y. Liao, W. Que, Q. Jia, Y. He, J. Zhang, et P. Zhong, « Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO2 nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 16, p. 7937‑7944, 2012.

[7] L. Gai *et al.*, « One-pot synthesis of nitrogen-doped TiO2 nanorods with anatase/brookite structures and enhanced photocatalytic activity », *CrystEngComm*, vol. 14, n° 22, p. 7662, 2012.

[8] T. A. Kandiel, L. Robben, A. Alkaim, et D. Bahnemann, « Brookite versus anatase TiO2 photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities », *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 12, n° 4, p. 602‑609, 2013.

[9] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, et J. Yu, « New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO2 », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 38, p. 20382‑20386, août 2014.

[10] K. Rajeshwar, « Photoelectrochemistry and the environment », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 25, n° 12, p. 1067‑1082, 1995.

[11] I. J. Ochuma *et al.*, « Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification », *Catal. Today*, vol. 128, n° 1‑2, p. 100‑107, oct. 2007.

[12] N. A. Kouamé, D. Robert, V. Keller, N. Keller, C. Pham, et P. Nguyen, « Preliminary study of the use of β-SiC foam as a photocatalytic support for water treatment », *Catal. Today*, vol. 161, n° 1, p. 3‑7, mars 2011.

[13] O. Carp, C. L. Huisman, et Reller, « Photoinduced reactivity of titanium dioxide », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, n° 1‑2, p. 33‑177, 2004.

[14] G. Balasubramanian, D. Dionysiou, M. Suidan, I. Baudin, et J. Laine, « Evaluating the activities of immobilized TiO2 powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, n° 2, p. 73‑84, janv. 2004.

[15] J. Sabate, M. A. Anderson, H. Kikkawa, M. Edwards, et C. G. Hill, « A kinetic study of the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid over TiO2 membranes supported on glass », *J. Catal.*, vol. 127, n° 1, p. 167–177, 1991.

[16] J.-M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems », *Catal. Today*, vol. 24, n° 1‑2, p. 157–164, 1995.

[17] J. C. Simon, B. Dauby, et S. Nonet, « Evaluation de l’efficacité de l’oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO2 sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) », *Rev. Sci. ISILF*, n° 22, 2008.

[18] T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii, et S. Ito, « A Patterned TiO2(Anatase)/TiO2(Rutile) Bilayer-Type Photocatalyst: Effect of the Anatase/Rutile Junction on the Photocatalytic Activity », *Angew. Chem.*, vol. 114, n° 15, p. 2935‑2937, 2002.
[19] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, et K. Hashimoto, « Quantum yields of active oxidative species formed on TiO2 photocatalyst », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 134, n° 1‑2, p. 139‑142, 2000.
[20] T. A. Westrich, K. A. Dahlberg, M. Kaviany, et J. W. Schwank, « High-Temperature Photocatalytic Ethylene Oxidation over TiO2 », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 33, p. 16537‑16543, août 2011.
[21] C. Perego et P. Villa, « Catalyst preparation methods », *Catal. Today*, vol. 34, n° 3‑4, p. 281–305, 1997.
[22] R. L. Pozzo, M. A. Baltanas, et A. E. Cassano, « Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art », *Catal. Today*, vol. 39, n° 3, p. 219–231, 1997.
[23] L. J. Alemany, M. A. Banares, E. Pardo, F. Martin, M. Galan-Fereres, et J. M. Blasco, « Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 13, n° 3‑4, p. 289–297, 1997.
[24] J. Sabate, M. A. Anderson, M. A. Aguado, J. Giménez, S. Cervera-March, et C. G. Hill Jr., « Comparison of Ti02 powder suspensions and TiOa ceramic membranes supported on glass as photocatalytic systems in the reduction of chromium(VI) », *J. Mol. Catal.*, vol. 71, n° 1, p. 57‑68, 1992.
[25] M. Galan-Fereres, L. J. Alemany, R. Mariscal, M. A. Banares, J. A. Anderson, et J. L. G. Fierro, « Surface Acidity and Properties of Titania-Silica Catalysts », *Chem. Mater.*, vol. 7, n° 7, p. 1342‑1348, 1995.
[26] A. K. Ray et A. A. C. M. Beenackers, « Novel Swirl-Flow Reactor for Kinetic Studies of Semiconductor Photocatalysis », *Environ. Energy Eng.*, vol. 43, n° 10, p. 2571‑2578, 1997.
[27] M. F. J. Dijkstra, A. Michorius, H. Buwalda, H. J. Panneman, J. G. M. Winkelman, et A. A. C. M. Beenackers, « Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation », *Catal. Today*, vol. 66, n° 2‑4, p. 487‑494, 2001.
[28] J. Taranto, D. Frochot, et P. Pichat, « Photocatalytic air purification: Comparative efficacy and pressure drop of a TiO2-coated thin mesh and a honeycomb monolith at high air velocities using a 0.4m3 close-loop reactor », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 67, n° 2, p. 187‑193, juin 2009.
[29] R. Masson, « Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de β-SiC : applications au traitement de l'air », Doctorat, Université de Strasbourg, Strasbourg, 2012.
[30] G. B. Raupp, A. Alexiadis, M. Hossain, et R. Changrani, « First-principles modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification », *Catal. Today*, vol. 69, n° 1‑4, p. 41‑49, 2001.
[31] F. Sandra, « Elaboration de matériaux céramiques poreux à base de SiC pour la filtration et la dépollution », Doctorat, Université Montpellier 2, Montpellier, 2014.
[32] P. Rodriguez, V. Meille, S. Pallier, et M. Ali Al Sawah, « Deposition and characterisation of TiO2 coatings on various supports for structured (photo)catalytic reactors », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 360, n° 2, p. 154‑162, juin 2009.
[33] R. W. Matthews, « Purification of water with near—UV illuminated suspensions of titanium dioxide », *Water Res.*, vol. 24, n° 5, p. 653–660, 1990.
[34] T. Ishikawa, « Strong photo-catalytic fiber and its wide application », *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 45, p. 57–71, 2010.
[35] T. Ishikawa, « Photocatalytic fiber with gradient surface structure produced from a polycarbosilane and its applications », *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 1, n° 1, p. 49–55, 2004.
[36] G. Plantard, F. Correia, et V. Goetz, « Kinetic and efficiency of TiO2-coated on foam or tissue and TiO2-suspension in a photocatalytic reactor applied to the degradation of the 2,4-dichlorophenol », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 222, n° 1, p. 111‑116, juill. 2011.

[37] P. Avila, A. Bahamonde, J. Blanco, B. Sanchez, A. I. Cardona, et M. Romero, « Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 17, n° 1‑2, p. 75‑88, 1998.
[38] S. Zhu, X. Yang, W. Yang, L. Zhang, J. Wang, et M. Huo, « Application of Porous Nickel-Coated TiO2 for the Photocatalytic Degradation of Aqueous Quinoline in an Internal Airlift Loop Reactor », *Int. J. Environ. Res. Public. Health*, vol. 9, n° 12, p. 548‑563, févr. 2012.
[39] S. Josset *et al.*, « UV-A photocatalytic treatment of Legionella pneumophila bacteria contaminated airflows through three-dimensional solid foam structured photocatalytic reactors », *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, n° 1‑3, p. 372‑381, mars 2010.
[40] M. Lacroix, P. Nguyen, D. Schweich, C. Pham Huu, S. Savin-Poncet, et D. Edouard, « Pressure drop measurements and modeling on SiC foams », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, n° 12, p. 3259‑3267, juin 2007.
[41] S. Hajiesmaili, S. Josset, D. Bégin, C. Pham-Huu, N. Keller, et V. Keller, « 3D solid carbon foam-based photocatalytic materials for vapor phase flow-through structured photoreactors », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 382, n° 1, p. 122‑130, juin 2010.
[42] G. Plesch, M. Gorbár, U. F. Vogt, K. Jesenák, et M. Vargová, « Reticulated macroporous ceramic foam supported TiO2 for photocatalytic applications », *Mater. Lett.*, vol. 63, n° 3‑4, p. 461‑463, févr. 2009.
[43] N. A. Kouamé, D. Robert, V. Keller, N. Keller, C. Pham, et P. Nguyen, « TiO2/β-SiC foam-structured photoreactor for continuous wastewater treatment », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 19, n° 9, p. 3727‑3734, nov. 2012.
[44] S. Qiu, S. Xu, F. Ma, et J. Yang, « The photocatalytic efficiency of the metal doped TiO2 with ceramic foam as catalyst carriers », *Powder Technol.*, vol. 210, n° 2, p. 83‑86, juin 2011.
[45] M. Vargova, G. Plesch, U. F. Vogt, M. Zahoran, M. Gorbar, et K. Jesenak, « TiO2 thick films supported on reticulated macroporous Al2O3 foams and their photoactivity in phenol mineralization », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 10, p. 4678‑4684, mars 2011.
[46] P. Colombo et J. Hellmann, « Ceramic foams from preceramic polymers », *Mater. Res. Innov.*, vol. 6, n° 5‑6, p. 260‑272, déc. 2002.
[47] P. Colombo, « In Praise of Pores », *Science*, vol. 322, n° 5900, p. 381‑383, 2008.
[48] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, et L. J. Gauckler, « Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 6, p. 1771‑1789, juin 2006.
[49] M. V. Twigg et J. T. Richardson, « Fundamentals and Applications of Structured Ceramic Foam Catalysts », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n° 12, p. 4166‑4177, juin 2007.
[50] C. Vakifahmetoglu, D. Zeydanli, et P. Colombo, « Porous polymer derived ceramics », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 106, p. 1‑30, août 2016.
[51] P. Colombo, « Ceramic Foams: Fabrication, Properties and Applications », *Key Eng. Mater.*, vol. 206‑213, p. 1913‑1918, 2002.
[52] X. Bao, M. R. Nangrejo, et M. J. Edirisinghe, « Preparation of silicon carbide foams using polymeric precursor solutions », *J. Mater. Sci.*, vol. 35, n° 17, p. 4365–4372, 2000.
[53] M. R. Nangrejo, X. Bao, et M. J. Edirisinghe, « The structure of ceramic foams produced using polymeric precursors », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 19, n° 9, p. 787–789, 2000.
[54] M. R. Nangrejo, X. Bao, et M. J. Edirisinghe, « Preparation of silicon carbide–silicon nitride composite foams from pre-ceramic polymers », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 11, p. 1777–1785, 2000.
[55] M. R. Nangrejo et M. J. Edirisinghe, « Porosity and strength of silicon carbide foams prepared using preceramic polymers », *J. Porous Mater.*, vol. 9, n° 2, p. 131–140, 2002.
[56] H. Haugen, J. Will, A. Köhler, U. Hopfner, J. Aigner, et E. Wintermantel, « Ceramic TiO2-foams: characterisation of a potential scaffold », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 4, p. 661‑668, avr. 2004.
[57] L. Meng, X. Zhang, Y. Tang, K. Su, et J. Kong, « Hierarchically porous silicon-carbon-nitrogen hybrid materials towards highly efficient and selective adsorption of organic dyes », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 1, p. 1‑16, juill. 2015.

[58] M. Kamperman *et al.*, « Integrating Structure Control over Multiple Length Scales in Porous High Temperature Ceramics with Functional Platinum Nanoparticles », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 7, p. 2756‑2762, juill. 2009.
[59] P. Colombo et E. Bernardo, « Macro- and micro-cellular porous ceramics from preceramic polymers », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, n° 16, p. 2353‑2359, déc. 2003.
[60] P. Colombo, J. R. Hellmann, et D. L. Shelleman, « Mechanical properties of silicon oxycarbide ceramic foams », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, n° 10, p. 2245–2251, 2001.
[61] C. Vakifahmetoglu *et al.*, « Highly porous macro- and micro-cellular ceramics from a polysilazane precursor », *Ceram. Int.*, vol. 35, n° 8, p. 3281‑3290, déc. 2009.
[62] Z. C. Eckel, C. Zhou, J. H. Martin, A. J. Jacobsen, W. B. Carter, et T. Schaedler, « Additive manufacturing of polymer-derived ceramics », *Science*, vol. 351, n° 6268, p. 58‑62, janv. 2016.
[63] G. Pierin, C. Grotta, P. Colombo, et C. Mattevi, « Direct Ink Writing of micrometric SiOC ceramic structures using a preceramic polymer », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 7, p. 1589‑1594, juin 2016.
[64] P. Colombo et M. Modesti, « Silicon oxycarbide ceramic foams from a preceramic polymer », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 3, p. 573–578, 1999.
[65] B. D. Flinn, R. K. Bordia, A. Zimmermann, et J. Rödel, « Evolution of defect size and strength of porous alumina during sintering », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 14‑15, p. 2561‑2568, déc. 2000.
[66] P. Escaffre, P. Girard, J. Dussaud, L. Bouvier, et Ahlstrom Paper Group Research And Competence Center, « Composition photocatalytique », WO 1999051345 A1, 14-oct-1999.
[67] F. Carn, M.-F. Achard, O. Babot, H. Deleuze, S. Reculusa, et R. Backov, « Syntheses and characterization of highly mesoporous crystalline TiO2 macrocellular foams », *J. Mater. Chem.*, vol. 15, n° 35‑36, p. 3887‑3895, 2005.
[68] A. Yamamoto et H. Imai, « Preparation of titania foams having an open cellular structure and their application to photocatalysis », *J. Catal.*, vol. 226, n° 2, p. 462‑465, sept. 2004.
[69] J. Wu, Y. Li, L. Chen, Z. Zhang, D. Wang, et C. Xu, « Simple fabrication of micro/nano-porous SiOC foam from polysiloxane », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 14, p. 6542‑6545, 2012.
[70] D. Su, X. Yan, et F. Hou, « Fabrication of Macroporous SiCN Ceramics from Mixed Polysilazanes », *Key Eng. Mater.*, vol. 602‑603, p. 384‑387, mars 2014.
[71] E. Ionescu, G. Mera, et R. Riedel, « Chapter 7 Polymer-Derived Ceramics (PDCs): Materials Design towards Applications at UltrahighTemperatures and in Extreme Environments », in *MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments*, Hershey, PA: Engineering Science Reference, an imprint of IGI Global, 2013.
[72] G. Ziegler, H.-J. Kleebe, G. Motz, H. Müller, S. Trassl, et W. Weibelzahl, « Synthesis, microstructure and properties of SiCN ceramics prepared from tailored polymers », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 61, n° 1, p. 55‑63, sept. 1999.
[73] G. Mera et E. Ionescu, « Silicon-Containing Preceramic Polymers », in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013.
[74] R. Riedel, L. M. Ruswisch, L. An, et R. Raj, « Amorphous Silicoboron Carbonitride Ceramic with Very High Viscosity at Temperatures above 1500°C », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n° 12, p. 3341‑3344, déc. 1998.
[75] H.-P. Baldus et M. Jansen, « Novel High-Performance Ceramics - Amorphous Inorganic Networks from Molecular Precursors », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 36, n° 4, p. 328‑343, mars 1997.
[76] P. Baldus, M. Jansen, et D. Sporn, « Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-Temperature Engine Applications », *Science*, vol. 285, n° 5428, p. 699‑703, juill. 1999.
[77] A. B. Kousaalya, R. Kumar, et B. T. N. Sridhar, « Thermal conductivity of precursor derived Si-B-C-N ceramic foams using Metroxylon sagu as sacrificial template », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 1, p. 1163‑1170, janv. 2015.

[78] I.-K. Sung, Christian, M. Mitchell, D.-P. Kim, et P. J. A. Kenis, « Tailored Macroporous SiCN and SiC Structures for High-Temperature Fuel Reforming », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, n° 8, p. 1336‑1342, août 2005.
[79] S. Schwarz, M. Friedrich, G. Motz, et R. Kempe, « Synthesis of Hierarchically Porous SiCN Materials and Pd Catalysts based on it for the Oxidation of Methane », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 641, n° 12‑13, p. 2266‑2271, oct. 2015.
[80] X.-B. Yan *et al.*, « Ordered Mesoporous Silicoboron Carbonitride Materials via Preceramic Polymer Nanocasting », *Chem. Mater.*, vol. 20, n° 20, p. 6325‑6334, oct. 2008.
[81] C. Linck *et al.*, « Corrosion behavior of silicon oxycarbide-based ceramic nanocomposites under hydrothermal conditions », *Int. J. Mater. Res.*, vol. 103, n° 1, p. 31‑39, janv. 2012.
[82] M. Zaheer, T. Schmalz, G. Motz, et R. Kempe, « Polymer derived non-oxide ceramics modified with late transition metals », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n° 15, p. 5102‑5116, 2012.
[83] T. Ohsaka, F. Izumi, et Y. Fujiki, « Raman spectrum of anatase, TiO2 », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 7, n° 6, p. 321–324, 1978.
[84] J. C. Parker et R. W. Siegel, « Raman microprobe study of nanophase TiO2 and oxidation-induced spectral changes », *J. Mater. Res.*, vol. 5, n° 6, p. 1246–1252, 1990.
[85] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, et J. M. Seakins, « The Raman spectrum of brookite, TiO2 (Pbca, Z= 8) », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 26, n° 1, p. 57–62, 1995.
[86] D. L. Morgan, H.-Y. Zhu, R. L. Frost, et E. R. Waclawik, « Determination of a Morphological Phase Diagram of Titania/Titanate Nanostructures from Alkaline Hydrothermal Treatment of Degussa P25 », *Chem. Mater.*, vol. 20, n° 12, p. 3800‑3802, juin 2008.
[87] B. Zhao, F. Chen, Y. Jiao, et J. Zhang, « Phase transition and morphological evolution of titania/titanate nanomaterials under alkalescent hydrothermal treatment », *J. Mater. Chem.*, vol. 20, n° 37, p. 7990‑7997, 2010.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de cette thèse était de réaliser une étude de concept afin d'élaborer un photo-catalyseur supporté *via* une méthode d'intégration originale : la voie hydrothermale. Ce photo-catalyseur supporté est composé de TiO_2, comme phase photo-catalytique, déposé sur une mousse céramique macro-poreuse en Si-B-C-N, Si-Al-C-N ou Si-B-C.

Ces travaux se sont divisés en trois étapes afin d'optimiser séparément les procédés de synthèse des différents constituants, avant de les réunir pour former le matériau final. Les conclusions de chacune de ces étapes sont reprises ci-après.

Synthèse hydrothermale de la phase photo-catalytique

Nous avons investigué la synthèse hydrothermale de dioxyde de titane, principalement en milieu basique et à une température relativement basse (160°C en général). En modifiant indépendamment plusieurs paramètres de synthèse, comme la concentration d'un des constituants de la solution précurseur (isopropoxyde de titane -TTIP-, éthanol, eau ou minéralisateurs), la nature des minéralisateurs (différents acides : CH_3COOH, HCOOH, et bases : NaOH, TMAOH, LiOH) ou encore les conditions de traitement hydrothermal (durée et température), nous sommes parvenus à synthétiser diverses poudres d'anatase, de brookite, d'oxyde hydraté de titane ($A_2Ti_2O_5 \bullet xH_2O$, $A = Na^+$, TMA^+, Li^+) ainsi que des mélanges de ces phases.

L'étude la plus complète s'est portée sur la catalyse basique à l'aide d'hydroxyde de sodium (NaOH) et/ou d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH). Les poudres de TiO_2 pur (anatase et/ou brookite), ainsi synthétisées, sont toutes très bien cristallisées (> 90%). L'anatase présente toujours une morphologie quasi-sphérique ; les nanoparticules ont des dimensions de l'ordre de 45 à 215 nm selon les formulations. Les particules de brookite, en revanche, sont allongées à ovoïdales, leurs dimensions s'étendent de 50 à 230 nm de large par 180 à 460 nm de long, en fonction des échantillons. Enfin, la surface spécifique de ces poudres de TiO_2 s'étend de 11 à près de 87 $m^2.g^{-1}$ (généralement autour de 50 $m^2.g^{-1}$).

Des échantillons constitué d'oxyde hydraté de titane (seul ou conjointement à de la brookite) du type $A_2Ti_2O_5 \bullet xH_2O$ ($A = Na^+$, TMA^+, Li^+) ont également été obtenus. Cet oxyde de titane forme des strates d'octaèdres de TiO_6 entre lesquelles s'insèrent des cations et des molécules d'eau (jusqu'à 20 %m de perte massique à 250°C). Leur morphologie peut être variée : on obtient généralement des particules relativement larges (> 1µm) à la surface rugueuse qui s'exfolient avec l'augmentation de la cristallinité de cette phase. Nous l'avons également observée sous forme de nano-feuillets, d'agglomérats de nano-aiguilles ou nano-feuillets ainsi que d'agglomérats de nano-aiguilles sphériques nommés « oursins ». La masse volumique de cette phase hydratée varie en fonction de sa cristallinité mais elle est généralement de l'ordre de 2,5 $g.cm^{-3}$. Il en va de même de la surface spécifique : cette

dernière est très faible lorsque la poudre est presque entièrement amorphe (< 5 $m^2.g^{-1}$) mais peut atteindre des valeurs élevées, de l'ordre de 100 $m^2.g^{-1}$, lorsque cette phase est bien cristallisée.

Le traitement hydrothermal étant réalisé à une température relativement faible, la composition de la solution précurseur joue un rôle crucial dans l'obtention de TiO_2. Nous avons ainsi conclu que pour obtenir de l'anatase et/ou de la brookite, les rapports molaires devaient être les suivants : $TTIP/Na^+ \geq 3,8$ et $H_2O/HO^- \geq 577$.

En ce qui concerne la nature des phases obtenues, il semblerait qu'elle soit fortement liée à la présence du cation Na^+. En effet, une présence élevée de ce cation, stabilise les strates d'oxyde hydraté, empêchant leur condensation en TiO_2. Lorsque sa teneur est trop faible, la condensation se produit, menant à l'anatase. Enfin, pour une certaine concentration, la condensation se produit également, mais elle est orientée par ces cations (réarrangement des octaèdres modifié, par rapport à la formation d'anatase), menant à la brookite.

Des essais complémentaires ont été réalisés, en présence de différents catalyseurs (LiOH, NaOH, TMAOH, NaOH/TMAOH, HCOOH, CH_3COOH et TMAOH/NaOH/HCOOH) ainsi que sans catalyseur. Nous avons ainsi observé l'impact d'une catalyse acide ou basique, de l'absence de catalyseur ainsi que de la nature du contre-ion, sur la nature cristallographique, la surface spécifique, la morphologie ainsi que le taux de cristallinité, des poudres formées. Nous pouvons en retenir qu'une présence suffisante de catalyseurs permet d'orienter la morphologie des particules et qu'une catalyse acide mène à des poudres légèrement moins cristallisées mais présentant une surface spécifique supérieure.

Activité photo-catalytique des poudres synthétisées

En ce qui concerne l'activité photo-catalytique de ces poudres, nous avons produit des échantillons présentant une performance proche de la poudre de référence, le **P25** de Degussa (évaluation visuelle), pour la dégradation de deux polluants de nature chimique différente (le « Reactive Orange 13 » et le bleu de méthylène). Nous n'observons que peu d'impact de la surface spécifique de la poudre par rapport à son taux de cristallinité et à sa composition.

Concernant les poudres mixtes anatase/brookite, nous ne mettons pas en évidence un effet synergétique systématique ou un rapport massique optimal. L'anatase est généralement la phase la plus performante mais la brookite se démarque pour la dégradation du bleu de méthylène. L'oxyde hydraté de titane présente une activité photo-catalytique négligeable mais cette phase peut présenter de grandes capacités d'adsorption.

L'étude cinétique menée a permis de vérifier les tendances couramment observées en photo-catalyse, à savoir : l'augmentation de la vitesse de dégradation avec l'augmentation de la teneur en TiO_2 ou avec la diminution de la concentration en polluant ainsi que le premier ordre (ou pseudo 1^{ier} ordre) de ces réactions photo-catalytiques. Cette étude a également validé la méthode visuelle de détermination

de l'efficacité relative des poudres pour effectuer un tri grossier de nos échantillons. Enfin, l'excellente performance d'un échantillon de brookite, pour la dégradation du bleu de méthylène, a été révélée.

Nous avons déterminé les conditions pour l'obtention de poudres d'anatase (voir poudres **H2018**, **H3018**, **P5**, **P10**, **AF2** et **AFB18** - **Ch.III**) et de brookite (voir poudres **E0,5** et **t72** - **Ch.III**) pures, à une température relativement basse, présentant une activité photo-catalytique proche (voire supérieure, dans certaines conditions) à la référence commerciale : le TiO_2 **P25** de Degussa. Cette voie de synthèse hydrothermale est moins énergivore et plus reproductible que celle employée pour la production du **P25**. Nous avons, en outre, produit de la brookite pure très bien cristallisée, à une température inférieure à ce qui est rapporté dans la littérature (≥ 180°C contre 160°C pour nos synthèses), ce qui est un point notable. Cette phase, peu étudiée, peut présenter dans certaines conditions, d'excellentes propriétés photo-catalytiques, meilleures que l'anatase ou le **P25**. Enfin, la production d'oxyde hydraté de titane n'était pas recherchée dans ces travaux ; cependant, cette phase semble très prometteuse pour des applications en tant qu'adsorbant ou échangeur d'ions.

Production des supports poreux

Pour la réalisation des supports, nous avons synthétisé huit précurseurs céramiques polymériques appartenant aux systèmes Si-B-C, Si-B-C-N ou Si-Al-C-N et employé des billes de PMMA d'environ 25 et/ou 300 µm de diamètre, comme charges sacrificielles.

Seuls les précurseurs PCSB (SiBC) et PSZB3,75 (SiBCN) avec les billes de PMMA300µ ou avec un mélange des deux types de charges sacrificielles ont permis la réalisation de monolithes macro-poreux. C'est, à notre connaissance, la première fois que des mousses avec des porosités aussi larges ont été obtenues dans les systèmes céramiques concernés. Avec des rapports massiques précurseur/charge sacrificielle de 20/80 et de 30/70, les mousses obtenues avec le PMMA300µ présentent une très bonne résistance à la compression et des pores ouverts et interconnectés répartis de façon homogène. Nous avons également démontré qu'il était possible de fabriquer des mousses à porosité « mixte » en employant deux types de charges sacrificielles (PMMA25µ et PMMA300µ). Cette stratégie permet d'adapter finement, la structure poreuse en termes de taille et de répartition des pores, de taux de porosité fermée ou ouverte ainsi que de degré d'interconnexion entre les pores, à une application particulière, tout en conservant une très bonne tenue mécanique.

Production des photo-catalyseurs supportés

Pour la fabrication des photo-catalyseurs supportés, nous avons retenu les formulations menant aux poudres de TiO_2 **HO0/0**, **AF2**, **P10**, majoritairement constituées d'anatase et **E50**. Cette dernière poudre n'a pas été choisie pour ses performances photo-catalytiques mais parce qu'elle mène à une poudre mixte brookite/oxyde hydraté d'une morphologie originale. En ce qui concerne les

supports, trois mousses des systèmes Si-B-C (PCSB/PMMA300µ = 20/80) et Si-B-C-N (PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80 et PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70) ont été employées.

Les essais de cristallisation et de dépôt de la phase photo-catalytique sur le support poreux, par voie hydrothermale ont été concluants puisque la phase photo-catalytique est effectivement déposée sur la surface et au sein du support. Nous avons constaté que la présence d'un support n'a que peu d'impact sur la nature et les caractéristiques de la poudre, mis à part pour la formulation **E50**, pour laquelle la présence d'un support (particulièrement en SiBCN) promeut la formation d'oxyde hydraté de titane. De plus, cette formulation **E50** mène à des photo-catalyseurs supportés dont la phase d'oxyde présente une morphologie très originale. En effet, les pores de ces mousses sont occupés par des agglomérats sphériques de particules d'oxyde hydraté de titane de type « oursin ». Ces agglomérats sont supposés très adsorbants, de par la nature de la phase qui les constitue ainsi que de par leur morphologie. Ce type de matériau, à défaut d'être un bon photo-catalyseur, pourrait s'avérer très intéressant dans le domaine de l'adsorption.

Malheureusement, il n'a pas été possible de quantifier la teneur en photo-catalyseur de ces matériaux mais nous avons tout de même pu constater quelques tendances :

- Certaines formulations semblent mieux s'intégrer dans un certain type de céramique : **AF2** et **E50** pour SiBC, **P10** et **HO0/0** pour SiBCN.

- L'oxyde hydraté de titane se dépose particulièrement bien, quel que soit le type de mousse.

- Plus la mousse est poreuse, plus la quantité d'oxyde de titane intégré semble élevée.

- Les mousses résistent bien au traitement hydrothermal en milieu acide et neutre. En revanche, un milieu basique semble légèrement attaquer les mousses, d'autant plus que leur porosité est grande.

- Les formulations menant à la formation de particules nanométriques lors d'une synthèse sans support (**P10** et **AF2**) tendent à former des couches denses, de nanoparticules de TiO_2, sur le support.

- Malgré la faible quantité de TiO_2 déposé, les photo-catalyseurs supportés **P10** - PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70, **HO0/0** - PSZB3,75/PMMA300µ = 30/70 et **P10** - PCSB/PMMA300µ = 20/80 ont mené à la décoloration complète d'une solution de « Reactive Orange 13 ».

Des essais comparatifs ont également été menés en réalisant un dépôt par enduction trempage d'une poudre d'anatase (**P5**), de brookite (**E5**) ou de **P25** de Degussa sur les supports PSZB3,75/PMMA300µ = 20/80 et PCSB/PMMA300µ = 20/80. Nous avons démontré que les poudres issues de nos synthèses hydrothermales semblent mieux adhérer au support que le **P25**.

En conclusion, notre étude de concept a permis d'ouvrir une nouvelle voie de fabrication de photo-catalyseurs supportés en utilisant des pièces céramiques, à porosité contrôlée, issues de la voie PDC et en adaptant la voie hydrothermale, comme méthode de synthèse et d'intégration de la phase photo-catalytique, en une seule étape. Ces photo-catalyseurs supportés, légers et résistants, peuvent, outre une application classique, s'avérer intéressants pour des applications de dépollution d'effluents

industriels corrosifs et/ou relativement chauds (sans nécessiter un refroidissement ou une dilution importante), ou encore pour des applications dans le domaine du transport.

Les matrices employées présentent une morphologie originale vis à vis des mousses obtenues par réplication : bien que moins ouvertes, elles disposent d'une plus grande surface disponible pour le dépôt de la phase active. Il reste donc à trouver un bon compromis entre ces deux paramètres. L'avantage de la stratégie des charges sacrificielles réside dans le contrôle aisé de la taille des pores formés ainsi que dans la possibilité de former des mousses à porosité « mixte ». La structure poreuse finale, modulable selon l'application visée, dépend principalement du choix initial des tailles de billes polymères à sacrifier. Pour améliorer l'efficacité de nos nouveaux matériaux, il peut donc être envisagé d'augmenter la taille des pores en vue d'améliorer l'ouverture du support ainsi que de former des inclusions poreuses plus petites pour favoriser l'accroche de la phase active au sein de la mousse.

Concernant les photo-catalyseurs supportés, une étude plus approfondie est nécessaire dans le but d'augmenter la teneur en TiO_2 au sein de nos supports, lors d'une intégration par voie hydrothermale. Une option serait d'appliquer un revêtement liant sur les mousses, avant le dépôt de la phase photo-catalytique ; ce revêtement pourrait être constitué d'oxyde hydraté de titane. En effet, nous avons vu que cette phase s'intègre très bien dans les deux types de céramiques étudiés. De plus, cela éviterait une contamination du TiO_2 (déposé par-dessus) par des hétéroélements, d'ordinaire nuisible pour l'activité photo-catalytique.

ANNEXE
Matériel, méthodes et techniques de caractérisation

SOMMAIRE DE L'ANNEXE

Annexe I. Matériel et Méthodes 316

A. Synthèse hydrothermale de TiO_2 316

A-1. Produits chimiques employés 316

A-2. Protocole détaillé 316

B. Études concernant l'activité photo-catalytique des poudres 317

B-1. Suivi visuel 318

B-2. Suivi cinétique 319

B-2-1. Étude de l'impact de la quantité de TiO_2 en solution 320

B-2-2. Étude de l'impact de la concentration initiale en polluant 320

C. Production de céramiques macroporeuses par la voie PDC 320

C-1. Produits chimiques 320

C-2. Synthèse des polymères précéramiques 321

C-2-1. Généralités 321

C-2-2. Synthèse du PCSB 321

C-2-3. Synthèse du PMEBZ 322

C-2-4. Synthèse du PSZBX 323

C-2-5. Synthèse du PMVAZ 325

C-2-6. Synthèse des PSZAlX 326

C-3. Pyrolyse 327

C-4. Mise en forme par la stratégie des charges sacrificielles 327

D. Production des photo-catalyseurs supportés 329

Annexe II. Techniques de caractérisation 331

A. Diffraction des rayons X (DRX) 332

B. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse EDS 335

C. Pycnométrie hélium 335

D. Adsorption/désorption de N_2 - Méthode B.E.T. « un point » 336

E. Granulométrie laser 336

F. Analyses thermiques 337

G. Analyse élémentaire 337

H. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier 337
I. Spectroscopie de résonnance magnétique nucléaire (RMN) liquide et solide 337
J. Spectroscopie Raman 338
K. Porosimétrie mercure 338
L. Banc de traction 338

Cette annexe présente le matériel employé, les protocoles détaillés des synthèses effectuées au cours de ces travaux ainsi que les appareils de caractérisation utilisés et les conditions de ces mesures.

Annexe I. Matériel et Méthodes

A. Synthèse hydrothermale de TiO_2

A-1. Produits chimiques employés

Les produits chimiques utilisés sont présentés ci-dessous :

- TTIP : isopropoxyde de titane à 97% dans l'isopropanol (Sigma-Aldrich).
- NaOH : hydroxyde de sodium en pastilles à 98% (Alpha Aesar). Une solution à 2 M dans l'eau distillée est employée pour ces synthèses.
- TMAOH : hydroxyde de tétraméthylammonium à 25 %m dans l'eau à 99,99% (Alpha Aesar). Cette solution est diluée dans l'eau distillée afin d'obtenir une solution à 10 %m, employée pour ces synthèses.
- LiOH : hydroxyde de lithium à 98% (Sigma-Aldrich). Une solution à 2 M dans l'eau distillée est employée pour ces synthèses.
- HCOOH : acide formique à 99% (Normapur, grade RP Prolabo).
- CH_3COOH : acide acétique glacial à 99,5% (Panreac).
- EtOH : éthanol absolu 99,9% (Normapur, grade AnalaR Prolabo).
- TiO_2 P25 de Degussa : Titanium IV oxide, Aeroxide P25 (ACROS Organics).

A-2. Protocole détaillé

Typiquement, cinq synthèses sont réalisées en parallèle.

Les solutions minéralisatrices et les solutions « précurseur » sont disposées dans des béchers de 100 mL et 250 mL, respectivement. Les différents réactifs sont prélevés à la micropipette (Ependorf 100-1000µL et 500-5000µL).

Les solutions « précurseur » sont préparées en boite à gant (fabriquée sur mesure, boitier de commande de Jacomex, N_2 99%) afin d'empêcher l'oxydation partielle du précurseur au contact de l'air.

A titre d'exemple, pour la formulation **P1** (autoclave de 100 mL), la solution précurseur comprend 3,222 mL de TTIP dilués dans 10,5 mL d'éthanol. Quant à la solution minéralisatrice, elle est composée de 2,355 mL de TMAOH (10 %m), de 1,312 mL de NaOH (2 M) et de 52,5 mL d'eau distillée.

Une fois les solutions préparées, tous les béchers sont recouverts de Parafilm M® afin d'empêcher l'évaporation du solvant au cours de l'étape suivante. Le Parafilm des béchers de solution précurseur est déposé lors de la préparation de la solution en boite à gants.

Les béchers de solution minéralisatrice et de la solution « précurseur » correspondante, sont reliés par un tube (Tygon S^3 E-3603 de Saint-Gobain Performance Plastics France, diamètre intérieur de 2,4 mm) enclenché dans la pompe péristaltique (Ole Dich Instrument Makers APS - 6 emplacements). La solution minéralisatrice est ajoutée à la solution précurseur (sous agitation), au goutte à goutte à une vitesse de 50 $\mu L.m^{-1}$ (soit environ 3 $mL.h^{-1}$) ; les solutions « précurseur », qui comportent un barreau aimanté, sont agitées simultanément sur un agitateur magnétique 6 poses (MultiStirrer Velp Scientifica - niveau 5 d'agitation).

Une fois le mélange effectué, la solution est placée dans la chemise d'un autoclave d'Autoclave Maxitech. Divers autoclaves sont employés, ils présentent différentes capacités : de 50 à 200mL et sont remplis à 70% en volume. Le volume de l'autoclave employé est choisi en fonction du rendement théorique de la formulation considérée, de façon à obtenir une quantité raisonnable de poudre.

Lorsque le traitement hydrothermal a été effectué, la filtration est réalisée grâce à une unité de filtration NBC (Nucléaire, Biologique, Chimique) pour liquide (Merck Millipore), équipée d'un filtre MF™ (Membrane Filters - VCWP 14250) 0,1 µm. L'unité de filtration est reliée à une fiole à vide de 2 L puis à une pompe à vide (VWR vaccum gas pump PM20404-82003). La chemise de l'autoclave est rincée avec environ 50 mL d'eau distillée afin de récupérer tout l'échantillon et la poudre est lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH neutre (mesuré à l'aide de papier pH : pH 1-14, Grosseron), typiquement 3 x 1 L.

La poudre recueillie est ensuite séchée sur filtre à 60°C durant 3h. Cette température a été fixée car un changement de la couleur de certaines poudres apparaît pour une température supérieure et nous ne voulions pas altérer le produit obtenu. Nous apprendrons par la suite que cette coloration provenait de la déshydratation de l'oxyde hydraté de titane. Une durée de 3h est suffisante pour sécher la poudre, du fait de la faible épaisseur du lit de poudre sur le filtre. La poudre est récupérée par grattage du filtre à l'aide d'une spatule. Elle est enfin légèrement broyée dans un mortier en agathe.

Les étuves employées pour le traitement hydrothermal et le séchage des poudres sont : l'étuve Venticell (MMM Group) et/ou l'étuve Ventiline (VWR). En général, le traitement hydrothermal est effectué dans l'étuve Venticell et le séchage dans l'étuve Ventiline.

B. Études concernant l'activité photo-catalytique des poudres

Les études de l'activité photo-catalytique des poudres de TiO_2 ont été menées à l'aide d'une lampe UV-A, soit 365 nm, EN-180L/FB de Spectroline (tube BLE-8T365, filtre 2F082). Cette lampe est placée à 30 cm de la surface des solutions étudiées, au-dessus d'une boite en carton, afin d'éliminer les rayonnements parasites provenant de l'extérieur.

Les colorants employés sont le bleu de méthylène (fourni par Sigma-Aldrich : 3,7-bis(dimethylamino)phenazathionium chloride, tetramethylthionine chloride) et le « Reactive Orange 13 » (fourni par Dystar).

Le colorant « Reactive Orange 13 », bien qu'utilisé dans l'industrie textile, n'est pas couramment employé dans les études de photo-catalyse. Nous l'avons choisi car, comme présenté dans la **partie III.J-1-3**, les suspensions de nos différentes poudres (particulièrement lorsqu'elles présentent de l'oxyde hydraté de titane) prennent des colorations diverses avec des colorants classiques comme le bleu de méthylène, le cristal violet ou encore le noir ériochrome T. Cet effet n'est pas observé avec le « Reactive Orange 13 », facilitant nos observations visuelles.

B-1. Suivi visuel

Les poudres considérées sont mises en suspension à hauteur de 0,4 $g.L^{-1}$ dans l'eau distillée. La suspension de poudre de TiO_2 est réalisée en pesant 10 mg (± 0,5 mg) de la poudre sur une balance de précision (Radwag AS220/X) et en y ajoutant 25 mL d'eau distillée, à l'aide d'une micropipette (Ependorf 500-5000µL). La suspension est ensuite soumise aux ultra-sons (Elma S50H d'Elmasonic - mode « sweep », 5 min).

5 mL de suspension (prélevés à l'aide d'une micropipette Ependorf 500-5000µL) sont ensuite transvasés dans un pot en plastique transparent (diamètre 3 cm), auxquels sont ajoutés 1,5 mL de solution aqueuse de colorant (également prélevés à l'aide d'une micropipette Ependorf 500-5000µL).

Pour le « Reactive Orange 13 », la solution mère a une concentration de 0,01 $g.L^{-1}$ menant à une concentration de $3{,}0.10^{-6}$ $mol.L^{-1}$ de RO13 et 0,308 $g.L^{-1}$ de TiO_2, dans la solution test. En ce qui concerne le bleu de méthylène, la solution mère a une concentration de $4{,}2.10^{-3}$ $g.L^{-1}$ menant également à une concentration finale de $3{,}0.10^{-6}$ $mol.L^{-1}$ de BM et 0,308 $g.L^{-1}$ de TiO_2.

La surface éclairée de chaque suspension est de 7 cm^2 et la hauteur de suspension est de 1 cm. Même si certaines poudres produisent des suspensions relativement turbides, en raison d'une très faible taille de particules, une hauteur de 1 cm permet d'éviter un écrantage trop important des UV et ainsi assurer une illumination optimale des particules d'oxyde de titane en suspension (voir **partie I.C-2-1**).

Les échantillons sont ensuite agités manuellement et placés dans l'enceinte (**figure III.33a partie III.J-1-1**). Ils sont alors irradiés par la lampe UV placée à 30 cm de la surface des échantillons. L'observation visuelle de l'avancement de la décoloration est alors effectuée aussi régulièrement que possible (typiquement toutes les demi-heures), jusqu'à la décoloration complète de la solution. Ce montage basique n'assure pas l'agitation des solutions qui peuvent alors décanter. De ce fait leur agitation est réalisée manuellement à chaque observation afin de maintenir l'homogénéité de la suspension.

Jusqu'à 20 échantillons peuvent ainsi être étudiés simultanément. Chaque étude comprend un échantillon « blanc » constitué de 5 mL d'eau distillée et de 1,5 mL de colorant, ainsi qu'un échantillon

témoin de la référence : le TiO_2 Degussa P25. L'échantillon blanc n'a jamais montré de décoloration lors des différentes campagnes d'étude de l'activité photo-catalytique, indiquant que les colorants employés ne sont pas aisément dégradés par les UV seuls.

B-2. Suivi cinétique

Le suivi cinétique de la décoloration d'une solution de bleu de méthylène, par certaines poudres sélectionnées, a été effectué grâce à des mesures d'absorbance UV, au cours du temps, des solutions testées. L'appareil employé est l'UV-1700 PharmaSpec de Shimadzu Corporation, avec des cuves en quartz STD 6030 UV To 10 mm de Hellma-HOQ. Pour le prélèvement, 2,5 mL de solution test sont centrifugés (Hermelz 320) et 1,5 mL de surnageant sont prélevés puis placés dans la cuve. L'absorbance maximale des solutions de bleu de méthylène se situe, dans notre cas, à une longueur d'onde de 662 nm.

La détermination de la concentration de la solution, à partir de la valeur d'absorbance mesurée a nécessité l'établissement d'une courbe d'étalonnage, obtenue par la mesure de l'absorbance à 662 nm de différentes solutions de bleu de méthylène de concentration connues (de 3,7 à 6,36 $mg.L^{-1}$). La courbe d'étalonnage obtenue est présentée à la **figure A.I.1**.

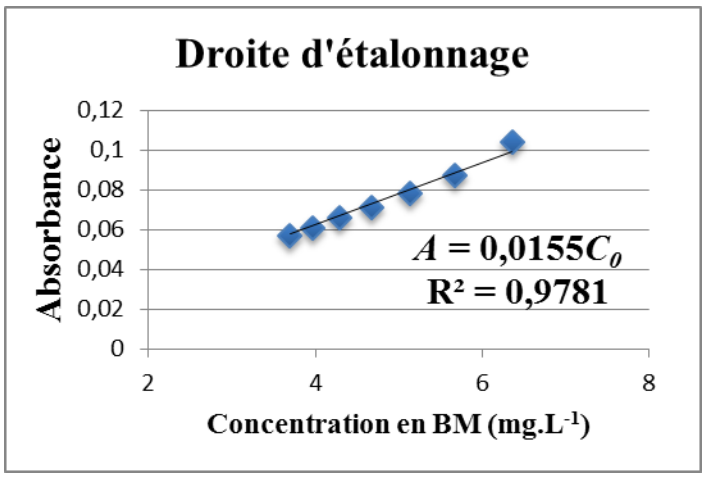


Fig A.I.1 : Courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène C_0.

La **figure A.I.1** confirme que la proportionnalité est respectée (R^2 = 0,978) entre l'absorbance mesurée A et la concentration de la solution en bleu de méthylène C_0, connue. L'équation de la droite d'étalonnage permet de déduire une concentration inconnue C' (en $mg.L^{-1}$), à partir d'une absorbance mesurée A, d'après l'**équation A.I.1**.

$$C' = A / 15{,}5.10^{-3} \qquad \text{(A.I.1)}$$

B-2-1. Étude de l'impact de la quantité de TiO_2 en solution

L'étude de l'impact de la quantité de TiO_2 en solution a été menée sur des solutions de 50 mL, placées dans des béchers de 100 mL. La surface éclairée est de l'ordre de 24 cm^2 et la hauteur de la solution avoisine les 2,1 cm.

Typiquement, 5 mL d'une solution mère de bleu de méthylène à 106 $mg.L^{-1}$ sont dilués dans 45 mL d'eau distillée, formant une solution de bleu de méthylène d'une concentration (C_0) de 10,6 $mg.L^{-1}$. Une masse déterminée de la poudre étudiée (de l'ordre de 10, 20, 30, 50 ou 80 mg) est ensuite insérée dans la solution de bleu de méthylène. Après agitation, cette suspension est placée dans le noir (environ 20 min), afin que les réactions d'adsorption-désorption atteignent l'équilibre. Le premier prélèvement est ensuite effectué pour déterminer la concentration C'_0 qui correspond à la concentration du bleu de méthylène en solution, juste avant l'exposition de la solution au rayonnement UV. La solution est ensuite placée sous la lampe UV et des mesures d'absorbance sont réalisées au cours du temps.

B-2-2. Étude de l'impact de la concentration initiale en polluant

L'étude de l'impact de la concentration initiale en bleu de méthylène a été menée sur des solutions de 25 mL, placées dans des béchers de 100 mL. La surface éclairée est de l'ordre de 24 cm^2 et la hauteur de la solution avoisine 1 cm.

Le suivi cinétique s'effectue de la même manière que pour l'étude de l'impact de la quantité de TiO_2 en solution, mis à part que la masse de TiO_2 en solution est de l'ordre de 10 mg. Les concentrations testées sont de 2,12, 6,36 et 10,6 $mg.L^{-1}$ de bleu de méthylène (0,5, 1,5 et 2,5 mL de solution mère rapportés à 25 mL avec de l'eau distillée).

C. Production de céramiques macroporeuses par la voie PDC

C-1. Produits chimiques

Les produits chimiques employés sont présentés ci-dessous :

- AHPCS : allylhydridopolycarbosilane (Starfire Systems, référence SMP-10).

- HTT 1800 : polysilazane commercial (Clariant Advanced Materials Gmbh, référence KDT-1034).

- DCMVS : dichlorométhylvinylsilane à 97% (Sigma-Aldrich). Il est purifié avant la synthèse (voir plus bas).

- $BH_3{\cdot}S(CH_3)_2$: diméthylsulfure de borane (DMSB) à 2 M dans du toluène (Sigma-Aldrich).

- $AlH_3{\cdot}C_2H_5N(CH_3)_2$: N,Ndiméthyléthylaminoalane à 0,5 M dans du toluène (Fluka, Sigma-Aldrich).

- $LiNH_2$: amidure de lithium à 95% (ACROS Organics).

- C_6H_5-CH_3 : toluène extra-sec, à 99,5% et sur tamis moléculaire (ArcoSeal®, ACROS Organics).

- $(C_2H_5)_2O$: éther diéthylique (ACROS Organics).

- NH_3 : ammoniac gazeux (Aldrich).

C-2. Synthèse des polymères précéramiques

C-2-1. Généralités

Comme discuté dans le **Ch.IV**, les précurseurs et les polymères formés sont sensibles à l'air et à l'humidité ; ils sont donc manipulés sous atmosphère inerte. Les synthèses sont ainsi réalisées à l'aide d'une rampe vide/argon et de verrerie de type Schlenk.

Afin d'éviter toute hydrolyse partielle des précurseurs, par l'eau ou l'oxygène adsorbée à la surface de la verrerie, diverses précautions sont nécessaires : la verrerie est lavée puis séchée au moins 24h dans une étuve à 80°C, puis le montage réalisé est dégazé 30 minutes sous vide primaire avant d'être balayé par un flux d'argon.

Les solvants et réactifs employés sont maintenus sous argon et le prélèvement des précurseurs monomériques ou polymériques s'effectue *via* la rampe vide/argon (placée sous une Sorbonne) ou en boite à gants. Après les étapes de synthèse ou de modification, la récupération des polymères s'effectue en boite à gants, dans laquelle ils sont stockés jusqu'à leur utilisation.

La mise sous vide de la rampe s'effectue avec une pompe Variant DS302 et l'argon (> 99,995%) est purifié grâce à un passage dans des colonnes successives comportant du pentoxyde de phosphore (P_4O_{10}), du siccapent™ et un catalyseur BTS (CuO).

A l'issue de la synthèse, toutes les manipulations, jusqu'à la pyrolyse des précurseurs sont effectuées dans une boite à gants (MB 200B de MBraun) sous argon, la teneur en oxygène et en eau est maintenue inférieure à 0,1 ppm.

Le DCMVS est purifié avant son emploi, afin d'éliminer toute trace d'oxygène. Pour cela, le DCMVS (liquide jaunâtre) et du magnésium (Aldrich) sont placés dans un ballon Schlenk, relié à un autre *via* un pont de distillation. Le mélange est alors porté à 117°C et le distillat, le DCMVS pur (transparent), est récupéré, puis placé au réfrigérateur (dans un ballon Schlenk), en vue de son utilisation future.

C-2-2. Synthèse du PCSB

Pour la synthèse du PCSB, le polysilazane commercial AHPCS, dilué dans du toluène, est placé au sein d'un Schlenk muni d'une ampoule d'addition. La quantité requise de DMSB (2M - toluène) est déposée dans l'ampoule d'addition puis ajoutée, goutte à goutte, à l'AHPCS dilué, maintenu sous agitation à 0°C (bain de glace). Après addition complète, la solution est agitée durant 3

jours, à température ambiante. Le solvant est alors extrait, sous vide ($1{,}5.10^{-1}$ mbar) à 60°C. On obtient le PCSB sous forme d'une poudre jaune.

Les quantités respectives des produits employés et de polymère récupéré sont présentées dans le **tableau A.I.1**.

Polymère	Quantité d'AHPCS (g - mol)	Volume de toluène (mL)	Quantité de DMSB (mL - mol)	Quantité de polymère modifié récupérée (g)
PCSB	11,8 - 0,245	100	4,1 - 0,0082	10,57

Tableau A.I.1 : Données de synthèse du précurseur PCSB.

Les résultats de caractérisation du PCSB sont donnés ci-dessous[1].

IRTF (KBr/cm^{-1}) : νCH 3030 à 2925 ; νSi-H 2120 ; δCH (Si-CH_2) 1375 ; νSi-CH_2-Si 1040 et 830.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$/ppm) : SiCH_3 0-0,4 ; C*H* et/ou CH_2 0,8-1,6 ; Si*H* 3,4-4,3.

RMN (solide) **^{13}C** (ppm) : Si*C*H_2 -10 ; Si*C*H_3 0 ; *C*H_2 18 ; *C*H_3 50.

^{29}Si (ppm) : *Si*$H_3(CH_2)$ -65 (-70 à -55); *Si*$H_2(CH_2)_2$ -35 (-42 à -28); *Si*$H(CH_2)_3$ -12 (-20 à 0) ; *Si*$(CH_2)_4$ 0 à 20.

Analyse élémentaire (% massique) : Si 52,6 ; B 0,7 ; C 35,5 ; H 8,8 ; O 3,0.

Composition : $Si_{1,00}B_{0,04}C_{1,60}H_{4,70}O_{0,10}$.

C-2-3. Synthèse du PMEBZ

Typiquement, le DCMVS (149,8 g - 1,062 mol) est dilué, avec 1L de toluène, dans un Schlenk 3 cols sur lequel est montée une ampoule d'addition. La solution est refroidie à 0°C grâce à un bain de glace puis le DMSB (180 mL - 0,36 mol) est placé dans l'ampoule d'addition. Il est ensuite ajouté goutte à goutte, sous agitation magnétique. Une fois l'addition terminée, la solution est naturellement réchauffée à la température ambiante et demeure sous agitation durant 3 jours. A la suite de cela, le solvant est évaporé sous vide ($1{,}5.10^{-1}$ mbar) à 60°C, menant au TDSB avec un rendement de synthèse de 90% (139,1 g).

Les résultats de caractérisation du TDSB sont donnés ci-dessous[2].

IRTF (KBr/cm^{-1}) : ν_{as}CH-CH_3 2967-2872 ; ν_{as}(C-)CH_3 1458 ; ν_s(C-CH_3) 1337 ; Si-CH_3 1260-1225 ; νC-B-C 1091 ; Si-Cl_2 534.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$/ppm) : C*H*-CH_3 2,06 ; Si-C*H*-CH_3 1,5 ; Si-CH_2-CH_2- 1,36 ; Si-CH_3 0,88.

[1] Charlotte Durif, « Elaboration de membranes non-oxydes de type SiBC pour la maîtrise de la contamination dans les réacteurs à eau pressurisée » (Doctorat, Université Montpellier 2, 2017).
[2] Fabien Sandra, « Elaboration de matériaux céramiques poreux à base de SiC pour la filtration et la dépollution » (Doctorat, Université Montpellier 2, 2014).

Ensuite, la poudre de $LiNH_2$ (12,0 g - 0,470 mol) est dissoute dans 600 mL d'éther diéthylique dans un Schlenk 3 cols équipé d'une ampoule d'addition. Le TDSB, $B(C_2H_4SiCH_3Cl_2)_3$ (31,6 g - 0,072 mol) est lentement ajouté à la solution, préalablement refroidie à 0°C, sous agitation magnétique. Le mélange est ensuite agité 3 jours à température ambiante. Le chlorure de lithium, sous-produit de la réaction de polycondensation, est séparé de la solution par filtration sur Célite. Le solvant du filtrat est distillé sous vide ($1{,}5.10^{-1}$ mbar) à température ambiante (solvant récupéré dans un piège d'azote liquide). On obtient une poudre blanche, le PMEBZ, $[B(C_2H_4SiCH_3NH)_3]_n$ (C_2H_4 = $CHCH_3$, CH_2CH_2), avec un rendement de 91% (17,8 g). L'emploi de $LiNH_2$ au lieu de NH_3 n'induit pas de différences notables quant à la structure et à la composition du polymère[3], par rapport au polymère synthétisé selon la méthode de Riedel et al.[4].

Les résultats de caractérisation du PMEBZ sont donnés ci-dessous[5].

IRTF (KBr/cm^{-1}) : νN-H 3375 ; νCH_3 2953 ; νCH_2 2902 ; νCH 2896 ; (N-)C-H 2725 ; δN-H 1602 ; $\delta N\text{-}CH_3$ 1458 ; B-N 1315 ; $\delta Si\text{-}CH_3$ 1247 ; C-B-C 1163 ; N-Si-N 910.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$/ppm) : $SiC\boldsymbol{H}_3$ 0 ; $SiC\boldsymbol{H}_2C\boldsymbol{H}_2B$ et $CH_3C\boldsymbol{H}B$ 1,72-1,09 (massif très large) ; $N\boldsymbol{H}$ 3,32.

RMN (solide) **^{11}B** (ppm) : gamme 70/35 ppm superposition des signaux correspondants à $\boldsymbol{B}CHCH_3$-Si, $\boldsymbol{B}$-CH_2CH_2-Si, $\boldsymbol{B}C_2N$; -8 ppm NH_2NCH_3-$\boldsymbol{B}$-$(CHCH_3Si)_2$.

^{13}C (ppm) : $Si(\boldsymbol{C}H_3)(NH)_2$ 3; superposition de $Si\boldsymbol{C}HCH_3B$, $Si\boldsymbol{C}H_2CH_2B$ et $SiCH_2\boldsymbol{C}H_2B$ 12.

^{29}Si (ppm) : C-$\boldsymbol{S}i(CH_3)(NH)_2$ -12.

Analyse élémentaire (% massique) : Si 28,22 ; B 3,99 ; C 29,32 ; N 5,58 ; H 5,95.

Composition : $Si_3B_{1,11}C_{7,29}N_{1,19}H_{17,63}$.

C-2-4. Synthèse du PSZBX

Typiquement, le polysilazane commercial HTT 1800, dilué dans le toluène, est placé au sein d'un Schlenk muni d'une ampoule d'addition (**figure A.I.2a**). La quantité désirée de DMSB (2M - toluène) est ajoutée goutte à goutte à la solution de HTT 1800, maintenue sous agitation et à 0°C (bain de glace). Après addition complète, la solution est agitée durant 3 jours à température

[3] Olivier Majoulet et al., « Ordered Mesoporous Silicoboron Carbonitride Ceramics from Boron-Modified Polysilazanes: Polymer Synthesis, Processing and Properties », *Microporous and Mesoporous Materials* 140, nº 1‑3 (avril 2011): 40‑50, doi:10.1016/j.micromeso.2010.09.008.

[4] Ralf Riedel, Joachim Bill, et Andreas Kienzle, « Boron-Modified Inorganic Polymers - Precursors for the Synthesis of Multicomponent Ceramics », *Applied Organometallic Chemistry* 10, nº 3‑4 (avril 1996): 241‑56, doi:10.1002/(SICI)1099-0739(199604)10:3/4<241::AID-AOC471>3.0.CO;2-W; Ralf Riedel et al., « A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2,000°C », *Nature* 382, nº 6594 (29 août 1996): 796‑98, doi:10.1038/382796a0.

[5] Sandra, « Elaboration de matériaux céramiques poreux à base de SiC pour la filtration et la dépollution »; Olivier Majoulet, « Elaboration de céramiques poreuses ordonnées à base de carbure de silicium » (Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2012).

ambiante. Le solvant est évaporé sous vide ($1{,}5.10^{-1}$ mbar) à 60°C et récupéré dans un piège à azote liquide (**figure A.I.2b**). On obtient alors une poudre blanche relativement vitreuse et translucide.

Les quantités respectives des produits employés et des quantités de polymère modifié récupérées sont présentées dans le **tableau A.I.2**. Les rendements expérimentaux sont moindres lorsque de petites quantités de réactifs sont employées : le solide obtenu, légèrement vitreux, reste accroché aux parois du Schlenk (difficultés de récupération). Le rendement en poudre récupérable est d'environ 65% (au lieu des 95% estimés dans le contenant).

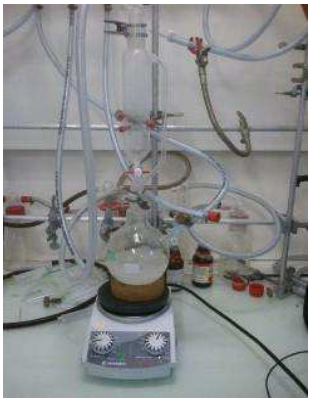
a)  **b)**

Figure A.I.2 : a) Montage d'addition, b) Montage d'extraction du solvant.

Polymère	Quantité de HTT1800 (g - mol)	Volume de toluène (mL)	Quantité de DMSB (mL - mol)	Quantité de polymère modifié récupérée (g)
PSZB5	15,65 - 0,242	70	24 - 0,048	11,88
PSZB3,75	16,1 - 0,249	70	33,6 - 0,067	10
PSZB2,5	13,91 - 0,215	45	43 - 0,086	6,91

Tableau A.I.2 : Données de synthèse des précurseurs PSZBX.

Les résultats de caractérisation des PSZBX sont donnés ci-dessous[6]. Les résultats de mesure par spectroscopies infra-rouge et RMN sont semblables pour les trois précurseurs, seules les intensités des différents pics peuvent varier significativement selon les polymères, les positions de ces derniers, varient peu. Ce sont les résultats du polymère PSZB3,75 qui sont présentés ici.

IRTF (KBr/cm^{-1}) : νN-H 3394 ; $\nu_{as}CH_3$ 2958 ; νCH_2 2917 ; νCH 2904 ; $\nu_s CH_3$ 2864 ; νB-H 2430 ; νSi-H 2137 ; νB-N 1500-1300 ; ν_{as}C-H (Si-CH_3) 1403 ; ν_sC-H ($SiCH_3$) 1258 ; δN-H 1156 ; νSi-N (Si-NH-Si) 902.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$/ppm) : SiCH_3 0,01-0,41 ; Si-N***H***-Si 0,41-1,15 ; Si***H*** 4,46.

[6] Antoine Viard, « Structure, élaboration, propriétés et modification de surface de fibres creuses non-oxydes à partir de polymères pré-céramiques pour des applications membranaires » (Doctorat, Université Montpellier 2, 2016).

RMN (solide) **^{11}B** (ppm) : ***B***N_3 et/ou ***B***N_2H 17-27 ; ***B***CN_2, ***B***CNH et/ou ***B***NH_2 27-40 ; ***B***C_2N 40-50.

^{13}C (ppm) : supperposition de Si***C***H_3, Si***C***H(B)CH_3 et Si***C***H_2CH_2B 3,5 ; SiCH_2***C***H_2B et SiCH(B)***C***H_3 8,9-25.

^{15}N (ppm) : ***N***HBSi et/ou ***N***B_3 -280 ; ***N***HSi_2 -328.

^{29}Si (ppm) : ***S***iC_2N_2 -5 ; ***S***iHCN_2 21,7 ; ***S***iN_3C 32.

Analyse élémentaire (% massique) :

PSZB3,75 : Si 39,11 ; B 3,92 ; C 27,99 ; N 20,51 ; H 7,45 ; O 1,02.

PSZB2,5 : Si 39,39 ; B 5,20 ; C 26,12 ; N 16,91 ; H 7,39 ; O 4,99.

Composition :

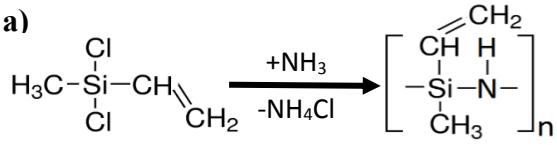
PSZB3,75 : $Si_3B_{0,79}C_{5,03}N_{3,11}H_{15,96}O_{0,15}$.

PSZB2,5 : $Si_3B_{1,03}C_{4,61}N_{2,58}H_{15,59}O_{0,71}$.

C-2-5. Synthèse du PMVAZ

Pour la synthèse du polysilazane, 27,4 g (0,249 mol) de DCMVS sont dilués dans 300 mL de toluène dans un Schlenck 3 cols, muni d'un plongeur et d'une colonne de refroidissement (voir **figure A.I.3b**). La solution est refroidie à -40°C à l'aide d'un cryostat et d'un bain de glace. L'ammoniac gazeux est introduit dans la solution, sous agitation vigoureuse, *via* le plongeur, et se liquéfie. La réaction est stoppée lorsque l'ammoniac, en excès, condense au niveau de la colonne de refroidissement. Le système est alors naturellement ramené à la température ambiante. Le sel (NH_4Cl) formé par la réaction de polycondensation du DCMVS est filtré sur Célite, puis le polymère est séché à température ambiante (récupération du solvant dans un piège à azote liquide sous $1,5.10^{-1}$ mbar). On obtient 12,5 g (0,145 mol) de polyméthylvinylsilazane (PMVZ), liquide transparent (rendement de synthèse de 58%). Le schéma de synthèse est présenté en **figure A.I.3a**.

a)



b)

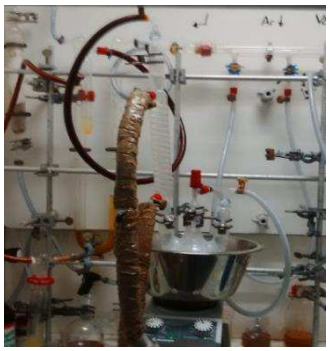


Figure A.I.3 : Synthèse du polyméthylvinylsilazane : a) Schéma réactionnel et b) Montage.

Pour la synthèse du polyméthylvinylaluminosilazane, 12,5g (0,145 mol) de PMVZ sont dilués dans 150 mL de toluène, dans un Schlenk équipé d'une ampoule d'addition. La solution, maintenue sous agitation magnétique, est ensuite refroidie à 0°C (bain de glace) pour y ajouter 99,5 mL (0,0497 mol) de N,Ndiméthyléthylamino alane ($AlH_3{\cdot}C_2H_5N(CH_3)_2$) à 0,5 M dans le toluène. Après 3 jours

d'agitation, le solvant est retiré sous vide à 60°C. On obtient alors 12,33 g de PMVAZ sous la forme d'une poudre blanche (rendement de plus de 90%).

Les résultats de caractérisation du PMVAZ sont donnés ci-dessous[7].

IRTF (KBr/cm^{-1}) : νN-H 3450 ; νCH 3100-2750 ; νAl-H 2100 ; νAl-N 1753 ; νC=C 1650-1600 ; $\delta_{as}CH_3$ 1450 ; $\delta_s CH_3$ 1375 ; νSi-N 1200-1190.

RMN (solide) **^{13}C** (ppm) : Si(***C***H$_3$)(NH)$_2$ 3; Al-***C***H, Al-***C***H$_2$, Si-***C***H et Si-***C***H$_2$ 10-30 ; N***C***H$_3$ 46 ; N-***C***H$_2$-CH$_3$ 53 ; ***C***=***C*** 115-150.

^{15}N (ppm) : Al-***N*** -320 ; SiC$_2$***N***$_2$ -350.

^{27}Al (ppm) : ***Al***X$_4$ (X = C, N) 40-140 (large) ; ***Al***N$_5$ 50 ; ***Al***N$_6$ 0.

^{29}Si (ppm) : ***S****i*C(CH)N$_2$ -2 ; ***Si***C=C -18.

Analyse élémentaire (% massique) : Si 27,6 ; Al 9,7 ; C 32,7 ; N 12,5 ; H 9,9 ; O 7,6.

Composition : $Si_{3,0}Al_{1,08}C_{8,3}N_{2,7}H_{30,0}O_{1,4}$.

C-2-6. Synthèse des PSZAlX

Ces polymères sont synthétisés de la même manière que les précurseurs PSZBX (voir **partie A.I.C-2-4**), mis à part que le borane est remplacé par le N,Ndiméthyléthylaminoalane (0,5 M - toluène).

Le **tableau A.I.3** présente les quantités utilisées pour obtenir ces précurseurs, en visant 60% des fonctions réactives du HTT 1800 (PSZAl5) ou toutes ses fonctions (120 %mol - PSZAl2,5). Les polymères sont obtenus sous forme de poudre blanche (rendement de l'ordre de 70%).

Polymère	Quantité de HTT1800 (g - mol)	Volume de toluène (mL)	Quantité de N,Ndiméthyléthylamino alane (mL - mol)	Quantité de polymère modifié récupéré (g)
PSZAl5	11,19 - 0,173	100	71 - 0,036	11,92
PSZAl2,5	7,03 - 0,109	100	91 - 0,046	7,2

Tableau A.I.3 : Données de synthèse des précurseurs PSZAlX.

La caractérisation du PSZAl2,5 est présenté ci-dessous[8].

IRTF (KBr/cm^{-1}) : νN-H 3375 ; νCH (C=C) 3044 ; νCH (CH$_3$) 2958, 2900, 2850 ; νSi-H 2117 ; νAl-H 1819 ; νC=C 1580 ; $\delta a_s CH_3$ 1466 ; $\delta_s CH_3$ 1386 ; νSi- CH$_3$ 1252.

RMN (solide) **^{13}C** (ppm) : Al-***C***H, Al-***C***H$_2$, Si-***C***H et Si-***C***H$_2$ -5 - 37 ; N***C***H$_3$ 37,5 ; N-***C***H$_2$-CH$_3$ 46,6 ; ***C***=***C*** 115-150.

^{27}Al (ppm) : ***Al***N$_2$C, ***Al***NC$_2$, ***Al***C$_3$, ***Al***N$_5$ et ***Al***N$_6$ 0-140 (large).

^{29}Si (ppm) : ***S***iC$_2$N$_2$ -40 à 0.

[7] Chrystelle Salameh, « Synthèse de Matériaux Nitrures Fonctionnels À Base de Bore Ou D'aluminium Pour Des Applications En Énergie (Production et Stockage de L'hydrogène) » (Doctorat, Université Montpellier 2, 2014).
[8] Ibid.

Analyse élémentaire (% massique) : Si 28,5 ; Al 10,5 ; C 30,4 ; N 18,15 ; H 7,75 ; O 1,54.
Composition : $Si_{3,0}Al_{1,15}C_{7,5}N_{3,8}H_{0,47}O_{0,28}$.

C-3. Pyrolyse

La pyrolyse de ces précurseurs est effectuée jusqu'à 1000°C, dans un four équipé d'un tube horizontal en quartz : modèle RS 80/500/11 de Nabertherm. Les échantillons, placés dans un creuset en alumine, y sont insérés sous flux d'argon. Une fois le four fermé, l'enceinte est placée sous vide durant 30 minutes puis de l'argon ou de l'azote (selon le précurseur pyrolysé), à plus de 99,99%, balaye l'enceinte durant le traitement thermique, à un débit de 200 $mL.min^{-1}$ (pression atmosphérique).

Lors de la pyrolyse de poudres de polymère (employées pour les caractérisations), le programme thermique comporte une rampe de chauffe et de refroidissement de $5°C.min^{-1}$ ainsi qu'un palier de 2h à la température désirée.

La pyrolyse des précurseurs mis en forme *via* la voie des charges sacrificielles, s'effectue avec une vitesse de chauffe de $0,5°C.min^{-1}$ et une vitesse de refroidissement de $1°C.min^{-1}$, jusqu'à la température ambiante. Deux paliers de 2h sont réalisés : le premier à 450°C et le dernier à 1000°C, température finale du traitement thermique.

Les poudres de céramiques, obtenues par la pyrolyse de poudres de polymère à 1000°C, ont également subi des traitements thermiques à plus haute température, afin d'observer l'évolution de la microstructure de ces matériaux. Jusqu'à 1700°C, le traitement thermique est réalisé dans un four HTK 8/18/GR 2G de Carbolite-Gero et dans un four RETTH-M-GR de Carbolite-Gero pour les traitements jusqu'à 2000°C. Les échantillons sont ici placés dans des creusets en graphite et, de la même manière, un vide de 30 min est appliqué dans l'enceinte avant de la balayer avec un gaz inerte. Le programme de température est le même que pour les poudres de polymère, mis à part pour la température finale, bien évidemment.

C-4. Mise en forme par la stratégie des charges sacrificielles

En ce qui concerne l'étape de mise en forme de ces précurseurs par la méthode des charges sacrificielles, les compléments au protocole présenté brièvement dans la **partie V.B-1**, sont indiqués ici.

Toutes les opérations décrites dans ce protocole (jusqu'à la pyrolyse des pièces) ont été effectuées en boite à gants : MB 200B de MBraun (sous argon) pour le montage des éléments de la presse et la récupération des pastilles et dans une boite à gants sur mesure (sous azote) pour l'opération de pressage.

Le PMMA300µ provient d'un lot de billes Diakon™ fourni par Lucite International qui a été tamisé avec des tamis de 400 µm puis 300 µm. On récupère ainsi les billes qui présentent un diamètre

compris entre 300 et 400 µm. Le PMMA25µ a été fourni par l'université de Padova dans le cadre d'une collaboration avec P. Colombo.

Les deux types de charges sacrificielles sont passivés avant leur emploi, afin d'éliminer l'eau et l'oxygène adsorbé à leur surface. Pour ce faire, les billes de PMMA sont déposées dans un ballon de type Schlenk relié à la rampe vide/argon. Le ballon est ensuite chauffé à 80°C sous vide dynamique ($1{,}5.10^{-1}$ mbar) durant 24h, sous agitation magnétique. Le montage est présenté à la **figure A.I.4**.

Figure A.I.4 : Passivation du PMMA.

Afin de produire des mousses *via* la méthode des charges sacrificielles, le précurseur est broyé manuellement à l'aide d'un pilon et d'un mortier en agate. Ensuite, la quantité désirée de ce précurseur broyé est prélevée et on y ajoute les charges sacrificielles selon un rapport massique fixé. Le tout est alors mélangé manuellement, avant d'être introduit dans le moule.

Le moule, présenté à la **figure A.I.5a**, est constitué d'un support en acier sur lequel on dépose deux bagues, la première, en acier, constitue les parois internes du moule, la seconde, en PTFE s'emboite dans la première pour adapter le diamètre du moule à celui du four de la presse. Deux pastilles en acier s'insèrent dans la première bague, le mélange à presser étant déposé entre celles-ci. Enfin, un piston surplombe le tout afin de transmettre la pression. Ce moule présente un diamètre de 13 mm et on y place 250 mg (± 5%) de mélange ce qui fournit des pièces crues d'environ 13 x 1,5 mm (l'épaisseur varie en fonction des conditions de pressage et de la nature du mélange).

Le moule rempli est ensuite inséré dans le four de la presse uniaxiale (**figure A.I.5b**) et une pression déterminée est appliquée. Le système est ensuite graduellement monté à la température désirée ; une fois la température atteinte, elle est appliquée durant 30 minutes. A la suite de cela, le moule est naturellement refroidi jusqu'à la température ambiante et la pression est retirée (environ 1h de refroidissement est nécessaire). La pastille crue peut alors être extraite du moule.

Les pièces crues peuvent enfin subir leur transformation en céramique. Pour cela, elles sont placées dans une nacelle en alumine qui est insérée dans un four tubulaire, préalablement mis sous vide puis balayé par un gaz inerte, afin de passiver son enceinte (**figure A.I.5c**). Les pastilles crues sont alors pyrolysées jusqu'à 1000°C sous atmosphère inerte, selon un programme de traitement thermique défini (voir **partie A.I.C-3**), menant à la mousse céramique.

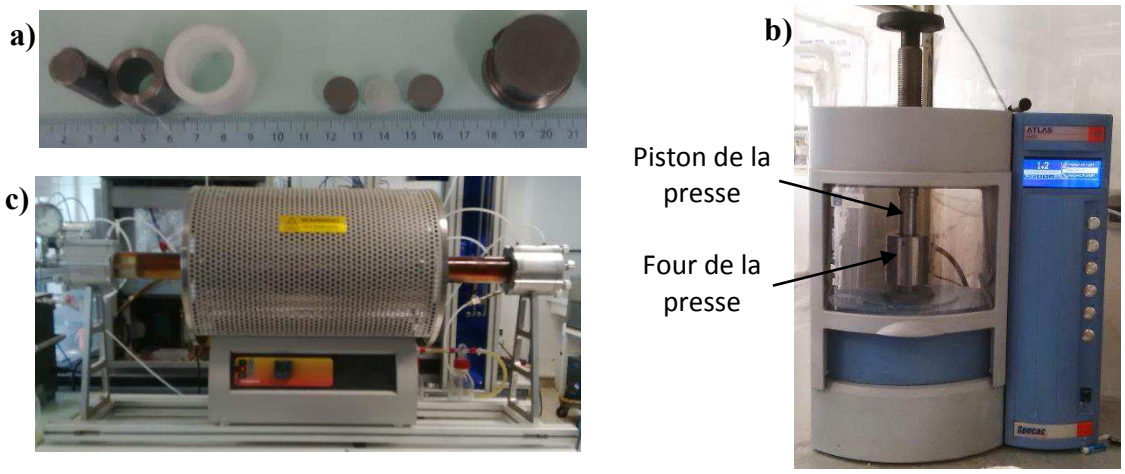


Figure A.I.5c : a) Eléments du moule, b) Presse uniaxiale et c) Four tubulaire.

Le précurseur PSZB3,75 a dû être broyé mécaniquement, cela a été réalisé à l'aide d'un broyeur planétaire à billes : le modèle PM100 de Retsch ; la poudre obtenue a ensuite été tamisée à 250 µm.

La presse uniaxiale employée est l'Atlas Auto T8 de Sepac.

D. Production des photo-catalyseurs supportés

Les produits, le matériel et les protocoles employés dans cette partie sont similaires à ceux précédemment décrits. Nous ne présentons donc ici que les informations manquantes.

Avant utilisation, toutes les mousses céramiques sont rincées abondamment à l'acétone puis séchées à l'étuve à 120°C pendant au moins 6 heures.

Concernant le procédé d'enduction par trempage, la poudre de TiO_2 est mise en suspension dans l'éthanol avec une charge de 150 $g.L^{-1}$; la suspension est alors agitée vigoureusement durant 12h avant d'effectuer le trempage. Le lavage de ces photo-catalyseurs supportés est d'abord effectué grâce à un jet de pissette d'eau distillée, afin d'éliminer le TiO_2 non lié au support[9]. Après séchage (1h - 120°C), l'échantillon est finalement lavé à l'acétone puis séché 1h à 120°C.

La balance et le bain à ultra-sons employés pour les expérimentations de cette partie sont les mêmes que ceux utilisés pour la mise en suspension des poudres de TiO_2. Les supports et les photo-catalyseurs supportés ont été séchés dans l'étuve Venticell (MMM Group).

[9] Idoko J. Ochuma et al., « Three-Phase Photocatalysis Using Suspended Titania and Titania Supported on a Reticulated Foam Monolith for Water Purification », *Catalysis Today* 128, nº 1‑2 (octobre 2007): 100‑107, doi:10.1016/j.cattod.2007.05.015; Romain Masson, « Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de β-SiC : applications au traitement de l'air » (Doctorat, Université de Strasbourg, 2012); Suiyi Zhu et al., « Application of Porous Nickel-Coated TiO2 for the Photocatalytic Degradation of Aqueous Quinoline in an Internal Airlift Loop Reactor », *International Journal of Environmental Research and Public Health* 9, nº 12 (15 février 2012): 548‑63, doi:10.3390/ijerph9020548.

L'efficacité photo-catalytique relative des photo-catalyseurs supportés (EPR_m), produits par enduction, a été calculée de la façon suivante (**équations A.I.2 et A.I.3**) :

$$EPR_m = \frac{t_i}{t_{P25}} \qquad \text{(A.I.2)}$$

$$t_i = t_{obs} + t_{obs}\frac{m_i - m_{min}}{m_{min}} \qquad \text{(A.I.3)}$$

t_i et t_{P25} sont les temps de dégradation totale corrigés, du photo-catalyseur supporté i et du photo-catalyseur supporté (avec le même support) avec la poudre **P25** (obtenus selon le même calcul : **équation A.I.3**), t_{obs} est le temps de dégradation totale observé, m_i est la masse de TiO_2 présent dans la solution test pour le photo-catalyseur supporté i et m_{min} est la masse de TiO_2 en solution, la plus faible de tous les photo-catalyseurs supportés testés (**P5**-SiBCN ici).

Le calcul est le même pour la détermination $EPR_{m/s}$ (temps de dégradation corrigé du photocatalyseur supporté divisé par le temps mis par la même poudre en suspension) mis à part que m_{min} correspond à la masse de catalyseur en suspension soit 2 mg. Le temps de dégradation (observation visuelle avec le bleu de méthylène) des poudres **E5** et **P5** est de 398 min, il est de 258 min pour le **P25**.

Annexe II. Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation employées ainsi que les informations apportées par ces analyses sont résumées dans les **tableaux A.II.1 à A.II.3** en fonction de la nature du matériau investigué. La préparation des précurseurs précéramiques polymériques, pour les différentes caractérisations, a été réalisée en boite à gants.

Phase photo-catalytique : oxydes de titane	
Technique de caractérisation	**Information apportée**
DRX	Estimation du taux de cristallinité, composition phasique et taille des cristallites
MEB	Morphologie et taille des particules
Pycnométrie hélium	Masse volumique de la poudre, estimation du taux de cristallinité
Adsorption/désorption d'azote	Surface spécifique (B.E.T. - « un point »)
Granulométrie laser	Répartition de la taille des particules
ATG/ATD	Comportement en température, estimation de la teneur en eau (libre et liée) et perte massique

Tableau A.II.1 : Techniques de caractérisation employées pour la caractérisation des photo-catalyseurs (oxydes de titane) et informations apportées.

Céramiques par la voie PDC		
Technique de caractérisation	**Matériau**	**Information apportée**
DRX	PC	Estimation de la température de cristallisation et nature des cristallites
MEB	MC	Morphologie, degré d'interconnexion, organisation et répartition des pores ; taille des pores et interconnexions
	PMMA	Taille et morphologie
Pycnométrie hélium	MC	Masse volumique de la céramique mise en forme
ATG	PP	Comportement du précurseur lors de la céramisation, plages de température présentant de fortes pertes massiques et rendement céramique
ATG - DSC	PMMA	Température de ramollissement et de décomposition
Adsorption/désorption d'azote	MC	Surface spécifique (B.E.T. - « un point »)
Porosimétrie mercure	MC	Taille et répartition en taille des interconnexions, volume poreux et masse volumique (relative et squelettique)
Analyse élémentaire	PP	Composition élémentaire
IRTF	PP	Nature des liaisons chimiques
RMN (liquide ou solide)	PP	Nature de l'environnement des atomes de B, Si, C, N et H
Banc de traction	MC	Résistance à la compression

Tableau A.II.2 : Techniques de caractérisation employées et informations apportées concernant la production de céramiques par la voie PDC. PP = précurseur céramique polymérique, PC = poudre céramique (issue de la pyrolyse du PP), MC = mousse céramique (support), PMMA = charge sacrificielle.

Photo-catalyseurs supportés	
Technique de caractérisation	**Information apportée**
MEB	Morphologie et répartition du dépôt
Analyse EDS	Indication sur la teneur en titane
Raman	Nature de la phase d'oxyde de titane au sein des mousses

Tableau A.II.3 : Techniques de caractérisation employées sur les photo-catalyseurs supportés et informations apportées.

Les paragraphes ci-dessous décrivent les conditions expérimentales des différentes techniques présentées dans ces tableaux.

A. Diffraction des rayons X (DRX)

Les mesures de DRX sur les poudres de photo-catalyseur ont été effectuées au LMCPA sur l'X'pert Pro de PanAnalytical (Philips) possédant un détecteur multicanaux (X'Celerator) ; la chambre de mesure présente une géométrie Bragg-Brentano θ-2θ.

Pour le tube de rayons X, une cible en cuivre (λ_{K_α} = 1,5405 Å) est employée pour toutes les mesures mis à part pour la poudre **E50** synthétisée en présence d'une mousse SiBC, pour laquelle une cible de cobalt a été utilisée (λ_{K_α} = 1,7891 Å). Le trajet optique est orienté par des collimateurs (fentes de Soller) de 0,04 rad (juste après la source et juste avant le détecteur), une fente de divergence de 0,5°, un masque de 10 mm ainsi qu'une fente d'anti-diffusion de 5°. L'échantillon est inséré dans un porte-échantillon par chargement arrière et mis en rotation durant la mesure. Enfin, la source est alimentée par une tension de 45 kV et un courant de 40 mA (40 kV et 45 mA pour la source de cobalt).

Les diffractogrammes ont été mesurés de 4 à 90 °2θ avec une vitesse de balayage de 0,0213 °2θ.s^{-1}. Ils ont été obtenus avec le programme Data Collector et la détermination des phases présentes a été réalisée à l'aide du programme X'Pert HighScore Plus à partir de la base de données (JCPDS) PDF4.

La détermination de la teneur en phase amorphe *via* la mesure de la diffraction des rayons X en employant la méthode de l'étalon interne n'a pas été possible, dans notre cas, du fait de la trop faible quantité de poudre disponible. L'emploi d'un étalon externe n'a pu être réalisé, également, du fait de l'impossibilité d'obtenir des poudres pures de brookite et d'oxyde hydraté de titane en grande quantité (poudres commerciales).

La **figure A.II.1** présente les diffractogrammes simulés, à partir des fiches JCPDS sélectionnées, pour l'anatase, la brookite et l'oxyde hydraté de titane.

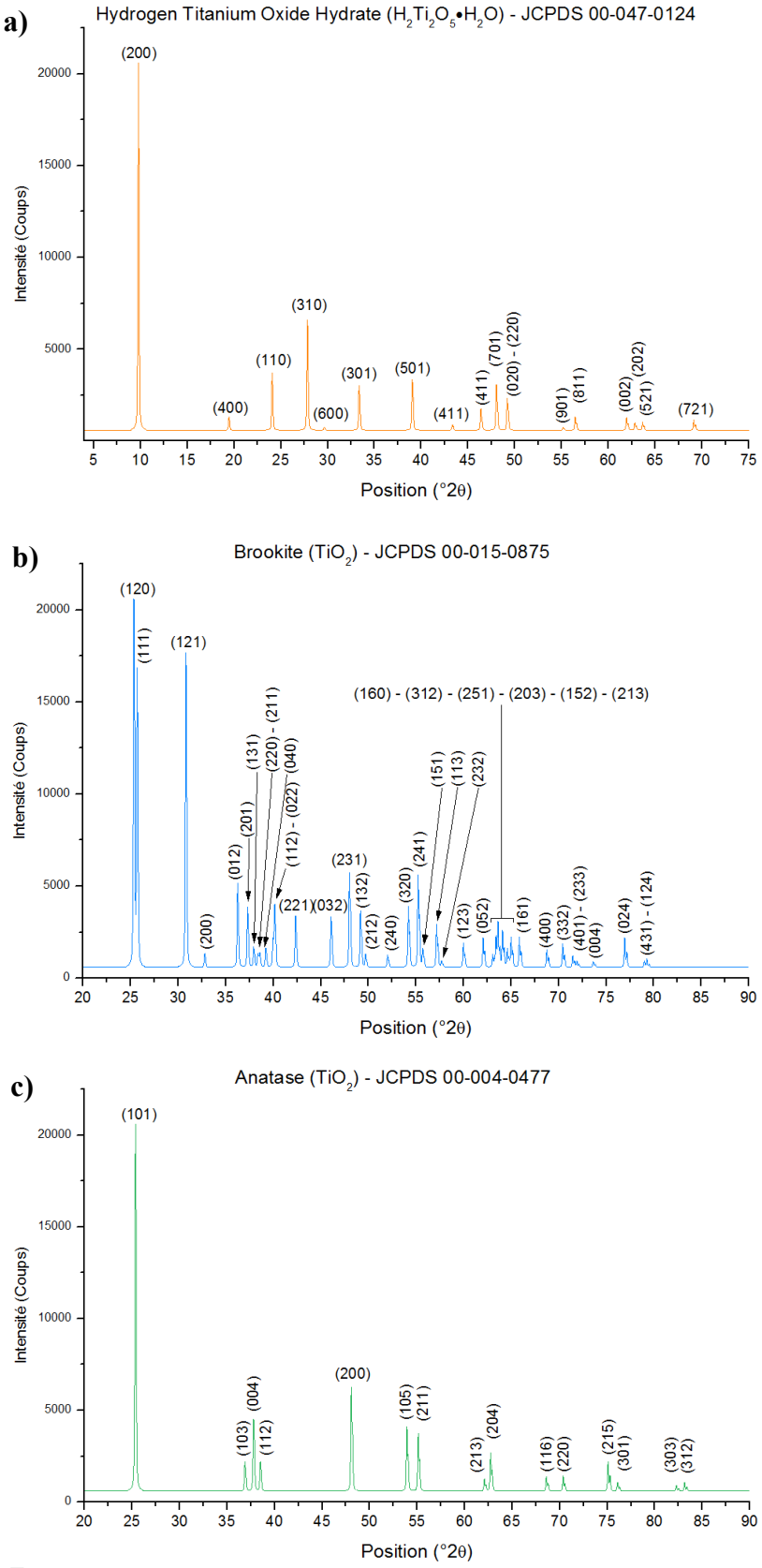


Figure A.II.1 : Diffractogrammes simulés à partir des fiches JCPDS : a) l'oxyde hydraté de titane (JCPDS n°00-047-0124), b) la brookite (JCPDS n°00-015-0875) et c) l'anatase (JCPDS n°00-004-0477).

L'affinement Rietveld des diffractogrammes des poudres cristallines a été réalisé à l'aide du programme MAUD. Pour cela, nous avons déterminé l'élargissement instrumental (détermination des coefficients de l'équation de Caglioti ainsi que de la gaussianité et de l'asymétrie des pics par rapport à une fonction pseudo-Voigt) à partir du diffractogramme d'une référence (silicium macro-cristallin), mesurée dans les mêmes conditions. Les diffractogrammes ont été simulés sur la plage de 20 à 90°2θ et la ligne de base a été simulée par une fonction polynomiale du cinquième degré. Le diffractogramme est d'abord simulé selon l'algorithme de Le Bail (ne prenant en compte que la position et la forme des raies) puis l'affinement a été réalisé en commençant par les paramètres de la ligne de base et le facteur d'échelle (entre le diffractogramme simulé et le diffractogramme expérimental), les paramètres de phase (paramètres de maille, taux d'occupation des sites atomiques), puis les paramètres de microstructure (taille des cristallites et micro-contraintes) et enfin, les paramètres de la structure cristalline (positions atomiques).

Nous obtenons ainsi les informations concernant la composition phasique et la taille des cristallites de chaque phase. Un exemple de résultat de simulation est donné à la **figure A.II.2**.

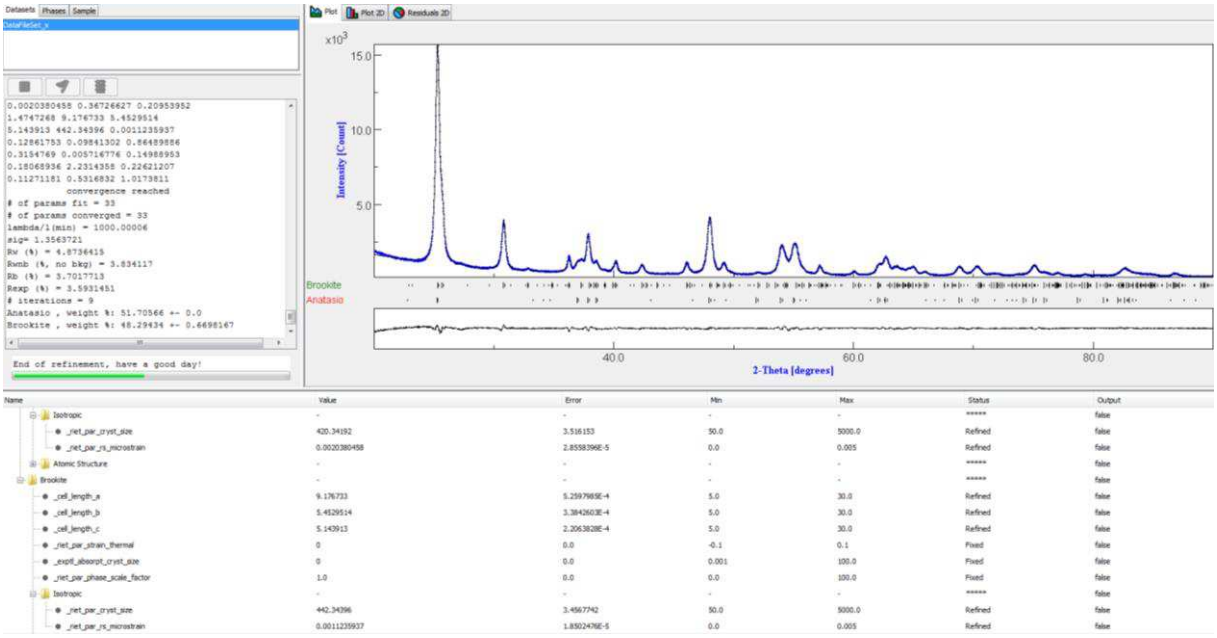


*Figure A.II.2 : Résultat de la simulation du diffractogramme de la poudre **H518**.*

En ce qui concerne les poudres céramiques, les diffractogrammes ont également été réalisés sur un appareil X'pert Pro, à l'IEM. La source employée présente une anti-cathode de cuivre, alimentée à 40 kV et 30 mA. Les diffractogrammes ont été mesurés sur la plage 10-90°2θ avec un balayage de 1,19 °2θ.s^{-1}.

B. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse EDS

L'observation des poudres de photo-catalyseur (**Ch.III**) et de la plupart des photo-catalyseurs supportés (**Ch.VII**) a été réalisée au LMCPA, avec le MEB S-3500N (Hitachi), généralement avec une tension d'accélération de 30 kV.

Les clichés aux **figures VII.7b et VII.7c** des photo-catalyseurs supportés synthétisés avec la formulation ***E50*** (**partie VII.B-1-2**) ont été réalisés à l'IEM sur un MEB EVO HD15 (Zeiss), tout comme les clichés des mousses céramiques (**Ch.V**).

Enfin, les clichés de MEB-HR, présentés à la **figure VII.6** (**partie VII.B-1-2**) ont été réalisés, à l'IEM, sur le MEB Haute Résolution S4800-FEG (Hitachi).

Les cartographies EDS ont été effectuées sur le MEB S-3500N équipé d'un détecteur EDS 4460A-1805-5N de Thermo Electron Corportation (devenu Thermo Fisher Scientific). Ces cartographies ont été réalisées avec une résolution de 256 x 192 pixels, un temps de comptage de 50s et 30 clichés sont moyennés pour une mesure. La distance de travail est de 15 mm et la tension d'accélération est de 20 kV.

En ce qui concerne la préparation des échantillons, les poudres de photo-catalyseur sont mises en suspension dans l'eau (environ 0,01 $g.L^{-1}$) et une goutte de suspension est déposée sur une feuille de graphite, après avoir soumis la suspension aux ultra-sons. La feuille de graphite est alors séchée à 60°C durant 1h. Les mousses et les photo-catalyseurs supportés sont simplement fixés sur le support à l'aide de scotch carbone.

Les échantillons ont été métallisés pour les observations au MEB. Les échantillons observés au LMCPA ont été métallisés à l'aide du SputterCoater S150B d'Edwards (argent). A l'IEM, l'SC7620 Mini Sputter Coater (Quorum Technologies) a été employé (platine).

C. Pycnométrie hélium

Les mesures de pycnométrie He sont réalisées sur l'Accupyc II 1340 de Micrometrics, à l'aide d'un insert de 1 cm^3 (cellule normale de 10 cm^3). L'hélium employé est pur à 99,999%. Le volume de l'échantillon (de masse connue précisément) est mesuré 10 fois.

Il a cependant été délicat de déterminer la masse volumique des poudres avec précision, du fait du faible volume de poudre disponible car l'emploi de l'insert diminue la précision de mesure.

La détermination de la masse volumique des poudres a permis de calculer le taux de cristallinité de ces dernières selon l'**équation A.II.1** :

$$\tau_c = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} x\ 100 \qquad \text{(A.II.1)}$$

τ_c représente le taux de cristallinité (%), ρ_{exp}, la masse volumique déterminée par pycnométrie He (g.cm^{-3}) et ρ_{th}, la masse volumique théorique, calculée en fonction de la composition phasique (déterminée par l'affinement des diffractogrammes) en g.cm^{-3}.

D. Adsorption/désorption de N_2 - Méthode B.E.T. « un point »

Les mesures d'adsorption/désorption de N_2 par la méthode « un point » ont été réalisées sur le FlowSorb III de Micrometrics avec un mélange de gaz : N_2/He = 30/70 (ce qui équivaut au point de pression relative $p/p_0 = 0,3$), concentration requise en N_2 pour la méthode « un point » qui suppose également que la constante reliée à l'enthalpie d'adsorption du matériau testé, vis-à-vis de l'azote, est très grande. L'hélium est employé comme gaz porteur. Les poudres sont dégazées 30 min à 120°C et les supports céramiques 2h à 200°C, avant la mesure. La différence de température et de temps de dégazage tient au fait que nous ne voulions pas déshydrater de façon conséquente les oxydes hydratés de titane.

Trois mesures, au minimum, sont réalisées pour chaque échantillon.

E. Granulométrie laser

Les mesures de granulométrie ont été réalisées sur le Mastersizer 3000 de Malvern, équipé d'un module Hydro EV. Les poudres sont mesurées en voie liquide après avoir formé une suspension dans l'eau (obscuration du laser de l'ordre de 5%). 5 min d'ultra-sons sont appliquées avant la mesure, durant laquelle la suspension est agitée à 2400 tr.min^{-1}. 10 mesures sont moyennées pour obtenir le résultat final. Nous avons fait l'approximation de particules quasi-sphériques ce qui implique des erreurs sur la détermination de la taille des particules de brookite, généralement allongées (voir **Ch.III**). Nous avons également dû faire des approximations concernant l'indice de réfraction et l'absorption lumineuse de nos poudres, les valeurs renseignées sont présentées dans le **tableau A.II.4**. Cette approximation est notamment effectuée concernant l'indice de réfraction des phases hydratées, pour lequel nous n'avons trouvé aucune référence. Une valeur intermédiaire entre ceux de la brookite et de l'anatase a été utilisée. Nous avons cependant testé diverses valeurs, sans observer d'incidence majeure sur les résultats obtenus.

Phase majoritaire de la poudre testée	Indice de réfraction	Absorption (%)	Masse volumique (g.cm^{-3})
Oxyde hydraté	2,6	0,1	2,5
Brookite	2,63	0,1	4,12
Anatase	2,56	0,1	3,89

Tableau A.II.4 : Valeurs prises pour les mesures de granulométrie laser, selon la nature de la poudre testée.

F. Analyses thermiques

Les analyses ATG/ATD (Analyse ThermoGravimétrique / Analyse ThermoDifférentielle) des poudres de photo-catalyseur ont été réalisées sur le LabsysEvo de Setaram Instrumentation. Environ 30 mg de poudre sont employés pour la mesure (creuset en alumine) qui s'effectue avec une rampe de chauffe de 10°C.min^{-1} jusqu'à 950°C, sous air (20 mL.min^{-1}).

En ce qui concerne les billes de PMMA, l'analyse DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage) est réalisée sur le DSC Q20 de TA Instruments. Environ 5 mg de PMMA sont insérés dans un creuset en aluminium puis la mesure est réalisée sous azote (50 mL.min^{-1}) jusqu'à 250°C (rampe de chauffe de 20°C.min^{-1}). Les mesures ATG sont réalisées sur le TGA Q20 de TA Instruments avec environ 35 mg de PMMA, dans un creuset en platine. Le programme consiste en une rampe de chauffe de 20°C.min^{-1} jusqu'à 350°C, sous balayage d'azote (60 mL.min^{-1}).

Enfin, l'analyse ATG des précurseurs précéramiques est réalisée sur le TGA Q20 de TA Instruments sous balayage d'azote (60 mL.min^{-1}). Environ 20 mg de précurseur sont insérés dans un creuset en platine qui est ensuite chauffé jusqu'à 800°C avec une rampe de 10°C.min^{-1}.

G. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire du précurseur précéramique PSZB3,75 a été effectuée par l'entreprise allemande Mikroanalytisches Labor Pascher. Diverses méthodes ont été employées telles que la décomposition thermique des poudres sous oxygène (mesure de la teneur en hydrogène et en carbone), la décomposition thermique sous atmosphère inerte (teneur en azote et en oxygène) ou encore par spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS de Thermo Fischer Scientific) pour le dosage du bore.

H. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier

L'analyse de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF) a été réalisée sur le Nicolet Nexus de Thermo Fischer Scientific. Les précurseurs précéramiques sont mélangés et pressés avec une poudre de KBr (environ 2 %m de précurseur), préalablement séchée à 120°C. Les pastilles formées sont ensuite analysées par transmission.

I. Spectroscopie de résonnance magnétique nucléaire (RMN) liquide et solide

Les spectres RMN du proton (^{1}H) ont été obtenus en phase liquide (dans du $CDCl_3$) sur l'Avance 300 de Bruker. L'acquisition est réalisée avec le logiciel Topspin. Le spectromètre RMN opère à 300 MHz et le TMS (tétraméthylsilane) est employé comme référence.

Les analyses de RMN en phase solide ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) par Christel Gervais. Les spectres RMN du carbone (^{13}C), de l'azote (^{15}N) et du silicium (^{29}Si) ont été enregistrés sur l'Avance 300 de Bruker. L'échantillon est inséré dans un rotor de 7 mm (de Bruker) avec une fréquence de rotation de 5 kHz. Pour le carbone et le silicium, le TMS a été employé comme référence ; il s'agit du CH_3NO_2 pour l'azote. Les spectres RMN du bore (^{11}B) ont été réalisés sur les spectromètres RMN Avance 300, Avance 500 et Avance 700 de Bruker. L'échantillon est inséré dans un rotor de 4 mm (de Bruker) avec une fréquence de rotation de 12 kHz. La référence employée dans ce cas est le BF_3•OEt_2.

J. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des photo-catalyseurs supportés ont été réalisés à l'Institut Ruđer Bošković (Croatie) par Andreja Gajović. L'appareil employé est le spectromètre Jobin-Yvon T64000 (Horiba) avec un laser de 532 nm (3 mW). Les spectres ont été collectés selon le mode micro-Raman avec un détecteur CCD multicanaux opérant à longue distance et avec un grossissement de x50.

K. Porosimétrie mercure

L'analyse de porosimétrie mercure (Hg) sur les mousses confectionnées a été réalisée sur l'AutoPore IV 9500 (Micromeritics) jusqu'à une pression d'intrusion de mercure de près de 4200 bars.

L. Banc de traction

Les essais de compression des mousses ont été réalisés sur le banc de traction Testometrics M250-3CT (capteur DBBMCTL-300kg) et l'acquisition a été effectuée avec le logiciel Wintest Analysis. La surface des échantillons a été mesurée à l'aide d'un pied à coulisse après une éventuelle légère rectification de leur planéité, à l'aide de papier SiC800 (rectification manuelle). La vitesse d'avance a été fixée à 0,1 $mm.min^{-1}$.

A titre d'exemple, une courbe de compression, obtenue pour une mousse de PCSB est présentée à la **figure A.II.3**.

Les **équations A.II.2 à A.II.4** ont été employées pour calculer les contraintes à la compression ainsi que les modules d'élasticité. Dans ces équations, σ représente la contrainte maximale à la rupture (MPa), F représente la force à la rupture (N), S la surface de l'échantillon (mm^2), E le module d'élasticité (MPa), ε la déformation (ou allongement relatif) de l'échantillon (sans unité), l l'épaisseur de l'échantillon au point donné et l_0 son épaisseur initiale.

$$\sigma = \frac{F}{S} \qquad \text{(A.II.2)}$$

$$\sigma = E\varepsilon \qquad \text{(A.II.3)}$$

$$\varepsilon = \left|\frac{l - l_0}{l_0}\right| \qquad \text{(A.II.4)}$$

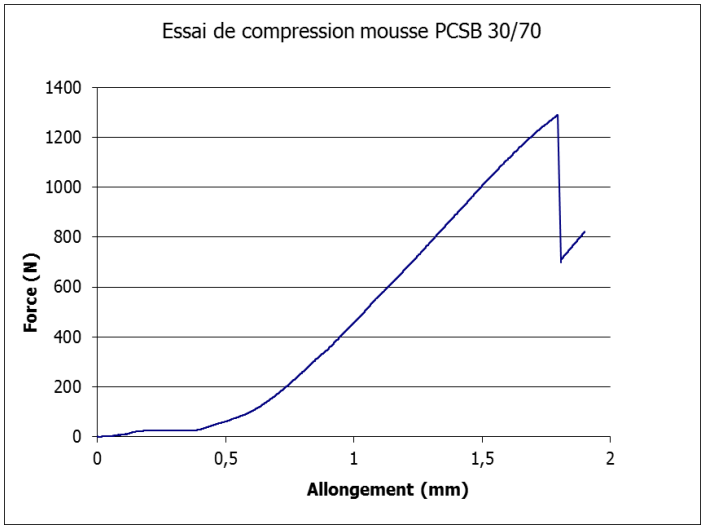


Figure A.II.3 : Courbe obtenue lors d'un essai de résistance à la compression pour une mousse de PCSB.

Synthèse de dioxyde de titane déposé sur des supports macro-poreux SiBC et SiBCN pour la photo-catalyse

La photo-catalyse est une voie très prisée pour la dépollution de l'eau ou de l'air. Le photo-catalyseur le plus employé est le dioxyde de titane (TiO_2) mais l'activité photo-catalytique peut fortement varier d'une poudre à l'autre. De plus, il est très avantageux, voire nécessaire, de le déposer sur un support, pour une manipulation aisée, notamment s'il s'agit d'un monolithe poreux. Le but de cette thèse, menée en collaboration entre le LMCPA et l'IEM, est de produire un photo-catalyseur supporté : une mousse céramique, issue de précurseurs céramiques polymériques (voie PDC), revêtue de TiO_2, tout en visant une cristallisation et une intégration du TiO_2 dans la mousse, en une seule étape, par voie hydrothermale. Nous avons étudié la synthèse de TiO_2 par voie hydrothermale formant ainsi des poudres de diverses natures (anatase, brookite, oxyde hydraté de titane et mélanges de ces phases) ; certaines présentent une activité photo-catalytique supérieure, dans certaines conditions, à celle de la référence commerciale le P25 de Degussa. Cette étude a également permis de produire de la brookite pure à une température relativement basse, bien plus performante que le P25 et l'anatase dans certaines conditions. Parallèlement, divers polymères précéramiques ont été investigués pour la confection de supports macro-poreux *via* la méthode des charges sacrificielles. Nous avons ainsi réalisé des mousses en céramique amorphe en SiBCN et SiBC, hautement poreuses, ouvertes et robustes. Enfin, les poudres de TiO_2 les plus efficaces ont été déposées sur les mousses, par la voie hydrothermale, pour former le photo-catalyseur supporté dont l'activité photo-catalytique a été évaluée.

Mots-clés : photo-catalyse, sol-gel, hydrothermal, polymères précéramiques, PDC, dioxyde de titane, SiBCN, SiBC, céramique macro-poreuse.

Synthesis of titanium dioxide coated on macroporous SiCB and SiBCN supports for photocatalysis

Photocatalysis is a method of choice for water and air depollution. Titanium dioxide (TiO_2) is the most used photocatalyst but photocatalytic activity can widely differ from one powder to another. Moreover, it is useful, or even necessary, to immobilize it on a support; in particular, a porous monolithic support for an easier handling. The purpose of this PhD thesis, consisting in a collaboration between the LMCPA and the IEM, is to produce a supported photocatalyst: an amorphous ceramic foam produced from polymeric ceramic precursors (PDC route) coated with TiO_2. The objective is also to target a one pot process the crystallization and the incorporation of the photocatalyst, in a single stage, through a hydrothermal treatment. We studied the hydrothermal synthesis of TiO_2 powders composed of various crystalline phases (anatase, brookite, titanium oxide hydrate and mixtures of thereof); some of them showed higher photocatalytic activity than the commercial reference, Degussa's P25. This study also lead to the synthesis of pure brookite, at a relatively low temperature, much more efficient than P25 and anatase under certain conditions. At the same time, various preceramic polymers were studied for the production of macroporous supports through the sacrificial filler technique. We were able to produce highly porous, opened and robust amorphous ceramic foams in the Si-B-C-N and Si-B-C systems. Lastly, the foams were coated with the most efficient TiO_2 powders in order to produce supported photocatalysts by the hydrothermal route; their photocatalytic activity was then evaluated.

Keywords: photocatalysis, sol-gel, hydrothermal, preceramic polymers, PDC, titanium dioxide, SiBCN, SiBC, macroporous ceramic.

LMCPA - Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés
Boulevard Charles de Gaulle 59600 Maubeuge, France.